

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN TAKVİYELİ CuO ANOT  
ELEKTROTLARININ TASARIMI VE Li-İYON PİL  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cansu KÖSE**

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

**Haziran 2021**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN TAKVİYELİ CuO ANOT  
ELEKTROTLARININ TASARIMI VE Li-İYON PİL  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cansu KÖSE**

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

**Bu tez 30/06/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile  
kabul edilmiştir.**

**Jüri Başkanı**

**Üye**

**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.

Cansu KÖSE

06.06.2021

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerimden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmamın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı'na (BİDEB) teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda Sakarya Üniversitesi Araştırma, Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne (SARGEM) ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Ecem BERBERİ ve Özge YANGEÇ'e, çalışma arkadaşlarım Aslıhan GÜLER, Deniz NALCI, Hatice GÜNGÖR, Engin ALKAN, Lütfullah ÖZDOĞAN ve Öğr. Gör. Mustafa Mahmut SİNGİL'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, bana güvenen, yol gösteren ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlıklarım annem Filiz KÖSE, babam Yaşar KÖSE ve kardeşim Burak KÖSE'ye teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLOLAR LİSTESİ .....	x
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER.....	5
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi .....	5
2.2. Önemli Parametreler .....	9
2.2.1. Hücre voltajı .....	9
2.2.2. Kolombik verimlilik .....	9
2.2.3. Enerji yoğunluğu .....	10
2.2.4. C-hızı .....	10
2.2.5. Çevrim ömrü.....	11
2.3. Anot Malzemeleri .....	11
2.3.1. Metalik lityum anot .....	11
2.3.2. Grafit ve diğer karbon destekli anotlar .....	11
2.3.3. Silisyum anotlar .....	13
2.3.4. Lityum titanat anotlar .....	15

2.3.5. Sn ve SnO <sub>2</sub> destekli anotlar .....	16
2.3.6. Diğer metal oksit anotlar .....	16
2.3.7. Titanyum dioksit anotlar .....	17
2.3.8. Manganez oksit anotlar .....	18
2.3.9. Demir oksit anotlar .....	18
2.3.10. Kobalt oksit anotlar .....	19
2.3.11. Nikel oksit anotlar .....	20
2.3.12. Bakır oksit anotlar .....	20
2.3.13. Çinko oksit anotlar .....	21
2.4. Katot Malzemeleri .....	22
2.4.1. Katot olarak kullanılan geçiş metal oksitleri .....	23
2.4.2. Vanadyum ve molibden oksitler .....	24
2.4.3. Lityum kobalt oksit .....	24
2.4.4. Lityum nikel oksit .....	25
2.4.5. Lityum manganez dioksit .....	26
2.4.6. Lityum nikel – manganez – kobalt oksit .....	26
2.4.7. Lityum-nikel-kobalt-alüminyum oksit .....	27
2.4.8. Lityum demir fosfat ve diğer olivinler .....	28
2.5. Elektrolitler .....	31
2.6. Katı Elektrolit İnterfaz Tabakası (SEI) .....	33
2.7. Seperatörler .....	33

### BÖLÜM 3.

GRAFENİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ .....	35
3.1. Giriş .....	35
3.2. Grafenin Yapısı .....	35
3.3. Grafenin Özellikleri .....	38

### BÖLÜM 4.

KARBON NANOTÜPLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ .....	41
4.1. Giriş .....	41
4.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı .....	41

4.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri .....	45
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>BAKIR (II) OKSİT YAPISI VE ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>48</b>
5.1. Bakır Oksidin Atomik Yapısı .....	48
5.2. Bant Yapısı .....	50
5.3. Elektriksel Özellikleri .....	52
5.4. Optik Özellikleri .....	52
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>53</b>
6.1. Grafen Sentezi .....	53
6.2. CuO Nano Çubuk Sentezi .....	54
6.3. Serbest Elektrot Üretimi .....	55
6.4. Pil Üretimi .....	55
6.5. Karakterizasyon Çalışmaları .....	55
6.5.1. X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	55
6.5.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu .....	57
6.5.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX) .....	59
6.5.4. Raman spektroskopisi .....	59
6.6. Elektrokimyasal Testler .....	61
6.6.1. Çevrimsel voltametri (CV) .....	61
6.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) .....	64
6.6.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri .....	67
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>	<b>71</b>
7.1. Karakterizasyon Teknikleri .....	71
7.1.1. X-ışınları difraksiyon analizleri.....	71
7.1.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu analizleri.....	72
7.1.3. Raman spektroskopisi.....	77

7.2. Elektrokimyasal Testler.....	79
7.2.1. Çevrimsel voltametri (CV).....	79
7.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	80
7.2.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri .....	82
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	85
8.1. Tartışma.....	85
8.2. Öneriler .....	87
KAYNAKLAR .....	89
ÖZGEÇMİŞ .....	112



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Cu <sub>2</sub> O	: Bakır oksit
CuO	: Bakır II oksit
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CV	: Çevrimsel Voltametri
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
KNT	: Karbon nanotüp
LiMnPO <sub>4</sub>	: Lityum mangan fosfat
LiFePO <sub>4</sub>	: Lityum demir fosfat
LiMnPO <sub>4</sub>	: Lityum mangan fosfat
LMO	: Lityum mangan oksit
LiCoO <sub>2</sub>	: Lityum kobalt oksit
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaNO <sub>3</sub>	: Sodyum nitrat
NMC	: Lityum Nikel – Mangan – Kobalt Oksit
NCA	: Lityum-Nikel-Kobalt-Alüminyum Oksit
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVA	: Polivinil alkol

rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEI	: Katı elektrolit interfaz tabakası
SHE	: Standart hidrojen elektrodu
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
XRD	: X-ışınları difraktometresi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir lityum iyon bataryanın şematik gösterimi .....	5
Şekil 2.2. Bir M-Li sistemi için şematik faz diyagramı ve voltaj eğrisi .....	8
Şekil 2.3. LiMO <sub>2</sub> kristal yapısının şematik gösterimi .....	23
Şekil 2.4. Tabaka tipi yapıların şematik gösterimi .....	27
Şekil 2.5. Olivin LiFePO <sub>4</sub> yapısının [001] yönünde gösterimi .....	28
Şekil 3.1. Grafen yüzeyindeki dalgalanma .....	36
Şekil 3.2. Grafenin hegzagonal kafesi .....	36
Şekil 3.3. Karbonun sp <sup>2</sup> hibridizasyonu .....	37
Şekil 3.4. Grafen şeritleri .....	38
Şekil 3.5. Grafenin enerji bandı .....	39
Şekil 4.1. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması .....	43
Şekil 4.2. Tek duvarlı karbon nanotüplerde görülen sarmallık örnekleri .....	44
Şekil 5.1. Bakır oksidin birim hücresi ve düzlemleri .....	48
Şekil 5.2. CuO'nun 1 eV dolaylı bant yapısını gösteren elektronik bant yapısı ....	51
Şekil 6.1. Yıkama aşamasından önce GO .....	55
Şekil 6.2. CuO nano çubuk üretim aşaması .....	55
Şekil 6.3. Kafes düzlemlerden kırınım için geometrik durum .....	57
Şekil 6.4. FE-SEM'in şematik gösterimi .....	59
Şekil 6.5. Raman Spektroskopisinin şematik gösterimi .....	61
Şekil 6.6. Potansiyel çevrim ve çevrimsel voltametri .....	62
Şekil 6.7. Çevrimsel voltametri .....	65
Şekil 6.8. Bir RC devresinin Nyquist grafiğinin çizimi .....	67
Şekil 6.9. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin örnek grafiği .....	68
Şekil 6.10. Sabit akım-sabit voltaj analizinin bir örneği .....	69
Şekil 6.11. Galvanostatik şarj/deşarj grafiğinin bir örneği .....	70

Şekil 7.1. Saf CuO nano çubuk, grafen / CuO nano çubuk ve KNT / grafen / CuO X-ışını .....	71
Şekil 7.2. Saf CuO nano çubukları FE-SEM görüntüleri.....	73
Şekil 7.3. CuO nano çubuk morfolojisine ait noktasal haritalama analizi ve EDS analizi.....	73
Şekil 7.4. Grafen /CuO nano çubuk anot elektroduna ait FE-SEM görüntüleri...	74
Şekil 7.5. Grafen/CuO nano çubuk anot elektroduna ait noktasal haritalama ve EDS analizleri.....	75
Şekil 7.6. KNT/Grafen/CuO nano çubuk morfolojisinin FE-SEM görüntüleri.....	76
Şekil 7.7. Grafen/KNT/CuO nano çubuk anot elektroduna ait noktasal haritalama ve EDS analizleri.....	77
Şekil 7.8. CuO, Grafen/CuO ve KNT/CuO/Grafen raman spektroskopisi sonuçları	78
Şekil 7.9. CuO nano çubukların CV eğrileri.....	80
Şekil 7.10. CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk hibrit kompozitlerin şarj / deşarj kinetik etkilerini araştırmak için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri.....	81
Şekil 7.11. CuO nano çubuk elektrodunun, Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun ve KNT / Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	83

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın lityum iyon katot materyallerinin karakteristikleri.....	30
Tablo 2.2. Bazı ticari Li-ion pil katotlarının avantaj ve dezavantajları.....	31
Tablo 5.1. CuO kristal yüzeylerin yüzey enerjisi ve çalışma fonksiyonu.....	47

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon pil, nano çubuk, Bakır (II) Oksit, Serbest Elektrot

Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları, uzun çevrim ömrü ve raf ömrü, geniş kullanım sıcaklık aralığı, hızlı şarj edilebilirlik, yüksek enerji verimliliği gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlar için son zamanlarda öne çıkan güç kaynaklarıdır. Günümüzün artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla, enerji yoğunluğunun daha da artırılması için, daha yüksek kapasiteli yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi kaçınılmazdır. Bugüne kadar, lityum iyon pillerde geleneksel anot malzemesi olarak grafit kullanılmıştır, ancak grafitin teorik kapasitesi (372 mAhg<sup>-1</sup>), LiC<sub>6</sub> oluşumu nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, şimdiye kadar karbon nano malzemeler, silikon malzemeler ve geçiş metali oksitler (MxOy, M = Fe, Co, Ni, Sn, Cu, vb.) dahil olmak üzere yüksek kapasiteli anotlar geliştirmek için çaba gösterilmiştir. Metal oksitler arasında CuO, bolluğu, düşük maliyeti, kimyasal stabilitesi, yüksek teorik kapasitesi (674 mAhg<sup>-1</sup>) ve çevre dostu olması nedeniyle umut verici bir adaydır. Bununla birlikte, saf CuO elektrotları, şarj / deşarj döngüleri sırasındaki yüksek C-hızlarında, yüksek hacim değişimlerinin sebep olduğu düşük iletkenlik ve morfolojik değişimlerden dolayı zayıf çevrimden ve düşük kapasiteden muzdariptir. Az miktarda yüksek kaliteli grafen ve karbon nanotüp, lityum iyon pillerin yüksek enerjili depolama kapasitesini korurken, gücünü ve döngüsel kararlılığını arttırabilmektedir. Grafen, yüksek yüzey alanlarına (2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> teorik değeri), şarj taşıyıcılarının hareketliliğine (200.000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) ve geniş elektrokimyasal pencereye sahip tek atom kalınlığında ve iki boyutlu sp<sup>2</sup> hibridizasyonu ile bağlanmış karbon katmanlarının eşsiz bir yapısını göstermektedir. Karbon nanotüpler ise anotların hem elektrik iletkenliğini arttırmaktadır hem de uzun süre kararlı bir şekilde çalışmasını sağlamaktadır. Bu özellikler grafeni ve karbon nanotüpü, lityum iyon pilde yüksek performans sunan aktif malzemeleri sabitlemek için kullanılan ideal iki boyutlu destekleyici bir malzeme haline getirmektedir.

Bu tez çalışmasında, nano çubuk formunda CuO nanopartikülleri sentezlenmiş ve elde edilen yapılar grafen ve karbon nanotüp ile takviye edilerek hibrit kompozit serbest elektrotlar üretilmiştir. Elde edilen serbest elektrotların kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiş ve elde edilen serbest elektrotların detaylı bir elektrokimyasal incelemesi yapılmıştır.

# DESIGN OF GRAPHEN REINFORCED CuO ANODE ELECTRODES AND APPLICATIONS OF LI-ION BATTERIES

## SUMMARY

Keywords: Li-ion battery, Nano çubuks, CuO, free electrode

Lithium ion batteries are one of the most prominent power supplies for portable electronic devices due to their high energy densities, long cycle life and shelf life, wide usage temperature range, fast recharging and high energy efficiency. In order to meet the increasing energy demand of today, it is inevitable to develop new electrode materials with higher capacity to further increase the energy density. To date, lithium ion batteries have used graphite as the traditional anode material, but the theoretical capacity of graphite ( $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) is limited due to the formation of  $\text{LiC}_6$ . For this reason, efforts have been made so far to develop high capacity anodes, including carbon nano materials, silicon materials and transition metal oxides ( $\text{MxOy}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{vb.}$ ). Among metal oxides, CuO is a promising candidate because of its abundance, low cost, chemical stability, high theoretical capacity ( $674 \text{ mAhg}^{-1}$ ) and environmental friendliness. However, pure CuO electrodes suffer from poor cycle and low capacity at high C-rate during charge / discharge cycles due to low conductivity and morphological changes caused by high volume changes. A small amount of high-quality graphene and carbon nanotubes can increase the strength and cyclic stability while maintaining the high-energy storage capacity of lithium-ion batteries. Graphene shows a unique structure of carbon layers bonded to two-dimensional  $\text{sp}^2$  hybridization and shows high surface areas ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  theoretical value), mobility of charge carriers ( $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and single atomic thickness with large electrochemical window. Carbon nanotubes, on the other hand, both increase the electrical conductivity of the anodes and ensure their stable operation for a long time. These properties make graphene and carbon nanotube an ideal two-dimensional supporting material used to fix active materials that offer high performance on lithium-ion batteries.

In this thesis, CuO nanoparticles were synthesized in nanorods form. The synthesized nanorods structures were reinforced with graphene and carbon nanotube and hybrid composite free electrodes were produced. The chemical, electrochemical and physical properties of the free electrodes were investigated in detail.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yakıt hücreleri, süper kapasitörler ve bataryalar gibi elektrokimyasal enerji sistemlerinden beklentiler, fosil yakıtların hızla tükenmesi ve geçtiğimiz birkaç on yılda, bu yakıtları kullanan çeşitli motorların yanma reaksiyonu nedeniyle oluşan kirlilik ve küresel iklim değişikliği nedeniyle daha da artmıştır [1-3]. Özellikle, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar gibi taşınabilir tüketici elektronik cihazlarında kullanımları nedeniyle, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip piller daha ilgi çekici hale gelmiştir. Bununla birlikte, ticari pillerin mevcut performansları, gelecekteki elektrikli araçlar gibi gelişmiş uygulamalarda doğru kullanımı için hala yeterli değildir. Elektrikli araçlarda kullanılacak olan pillerin, uzun seyahat mesafeleri için hızlı şarj, yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlamaları beklenmektedir. 1990'ların başında Sony tarafından ticari olarak kullanıma sunulmuştur. Bu tarihten itibaren, özellikle nikel-metal hidrür, nikel-kadmiyum ve kurşun-asit piller gibi diğer şarj edilebilir pil sistemlerine kıyasla güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu bakımından üstünlükleri nedeniyle batarya pazarının en önemli oyuncusu haline gelmiştir [4-6].

Süper kapasitörler ve lityum hava pilleri gibi bazı farklı elektrokimyasal enerji sistemleri sırasıyla güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu açısından daha avantajlı olsa da kendilerine has birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, süper kapasitörler düşük enerji yoğunluğu sunarken, lityum-hava pilleri ise düşük çevrim ömrü sunar, dolayısıyla lityum iyon piller hala popüler olmaya devam etmektedir [7-11].

Pillerin yüksek hücre potansiyeli ( $\sim 4V$ ) ve yüksek çalışma sıcaklıkları koşullarında çalışmasına izin vermesi sebebiyle, kullanılan sulu olmayan elektrolitler, lityum iyon pillerin popüler olmasının temelidir. Nispeten daha yüksek enerji yoğunluklarının yanı sıra, lityum iyon piller uzun çevrim ömrü sunarlar. Ayrıca, lityum iyon pillerde “hafıza etkisi” olmadığından kısmi şarj konusunda bir sınırlama da içermezler [1, 2, 4, 6].



Lityum iyon pillerde, anot malzemesi olarak lityum metali kullanılmaktadır. Fakat lityum metali düşük ergime sıcaklığına (181 °C) sahiptir ve hava ile temas ettiğinde hemen oksitlenmesi ve dendrit oluşturmaya elverişli olması nedeniyle uygulamalarda bazı sorunlara yol açmaktadır [12]. Bu sebepler yeni anot malzemeleri araştırma ihtiyacını beraberinde getirmiştir.

Son yıllarda, lityum iyon piller üzerine yapılan çalışmalarda katot malzemelerine yoğun bir ilginin olduğu açıkça görülmektedir. Buna bağlı olarak, anot malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde, ticarileşmiş lityum iyon pillerinin büyük kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit, uzun çevrim ömrü, kolay bulunabilirliği ve maliyetinin az olması sebebiyle ticari lityum iyon pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13, 14]. Ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerde anot olarak kullanılan grafit anot malzemesi, metalik lityumun sahip olduğu kapasitenin (3860 mAh/g) sadece %10'luk bir teorik kapasite değerine (372 mAh/g) sahiptir [12, 15]. Bir diğer yandan, grafit anot, düşük kapasiteye sahip olması ve lityum iyonunun, anodun yapısına girmesi ile ilişkili olarak güvenlik problemlerinin ortaya çıkması gibi dezavantajlara sahiptir [14]. Bu sebeplerden dolayı araştırmacılar, düşük maliyetli, yüksek enerji yoğunluklu, güvenlik problemi olmayan ve uzun çevrim sayısına sahip alternatif anot malzemeleri üzerinde yoğunlaşmıştır [13,14].

CuO iyi bilinen bir p-tipi yarıiletken malzemelere güzel bir örnektir. Düşük maliyeti, doğada bulunabilirliğinin yüksek olması, toksik olmaması, kimyasal stabilitesi, yüksek teorik kapasitesi (674 mAh/g) nedeniyle Li-iyon bataryalar alanında dikkat çekmektedir [15]. Bununla birlikte, saf CuO elektrotları, tıpkı diğer metal oksitler gibi düşük iletkenlikten ve şarj/deşarj döngüleri sırasındaki yüksek hacim değişimlerinden muzdariptir. Bu da şiddetli mekanik gerilmelere ve hızlı kapasite azalmasına yol açmaktadır. Mevcut çalışmalar, iletken karbon malzemeler ekleyerek elektrotların elektronik iletkenliğini artırmaya odaklanmıştır [15].

Karbonun iki boyutlu bir yapısı olan grafen, geniş yüzey alanı, üstün elektriksel iletkenliği, mükemmel kimyasal kararlılığı ve esnekliğin gibi üstün nitelikleri sebebi ile anot malzemelerin takviye edilmesinde iyi bir matris malzemesi olarak görülmektedir. Grafen, nihai malzemenin elektrokimyasal performansını arttırarak iletkenliği, elektron transferini ve mekanik özellikleri arttırabilmektedir. Bununla birlikte, hidrofobik bazal düzlemleri arasındaki güçlü van der waals etkileşimi, serbest elektrotları oluştururken nano yapıların yeniden paketlenmesini ve kümelenmesini sağlar. Böylelikle de yüzey alanının küçülmesi sağlanır [16]. Nanometre boyutunda çap ve mikrometre boyutunda uzunluğa (uzunluk/çap > 1000) sahip, boru şeklinde grafitten yapılmış bir karbon allotropu olan karbon nanotüper (KNT), benzersiz morfolojileri, yüksek gerilme mukavemetleri, yüksek iletkenlikleri ve kimyasal bozunmaya karşı dirençlerinden dolayı, lityum iyon pillerin kapasitesini arttırarak elektrotların tozlaşma riskini azaltmaktadır [17]. Grafenin ve KNT'lerin bu özellikleri, yeni elektrot yapılarının ve yeni lityum iyon pillerin geliştirilmesini teşvik etmektedir.

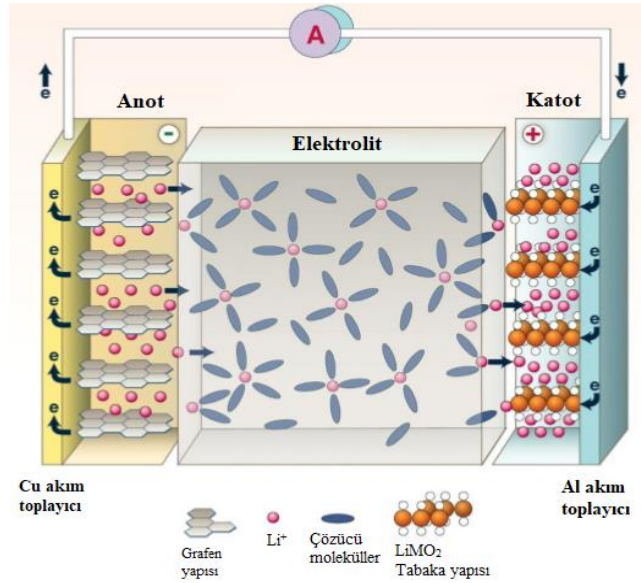
CuO nano çubukların, KNT ve grafen takviyesi ile lityum iyon piller için, saf CuO nano çubuklardan çok daha yüksek elektrokimyasal performans gösterdiği bildirilmiştir [18]. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) takviyesi ile CuO nano çubuk elektrotlarının daha iyi tersinir kapasite ve döngüsel performans gösterdiğini ve rGO tabakalarının, aktif maddeler ile yük toplayıcı arasında hızlı elektron transferi için iletken bir ağ oluşturduğu literatürde raporlanmıştır [18]. Ek olarak, gözenekli yapı, şarj/deşarj işlemleri sırasında hacim genişlemesi/daralması nedeniyle aktif malzemelerin ayrışmasını önlemek amacıyla tampon görevinde görebilmektedir [18]. KNT'ler akım toplayıcı ağı ile elektrik iletkenliğini arttırırken, hacim genişmesi sırasında meydana gelen gerilimi absorbe ederek elektrodun uzun süre kararlı bir şekilde çalışmasını sağlamaktadır. Ayrıca KNT'ler, katı elektrolit interfaz tabakasının (SEI) oluşumunu azaltmaya da yardımcı olmaktadır [19]. Hibrit kompozit nanomalzemelerin sentezi KNT esaslı elektrotların kapasitelerini daha da arttırabilir [17]. Grafeni ve karbon nanotüpü, lityum iyon pillerin depolama kapasitesini korurken, gücünü ve döngüsel kararlılığını arttırdığından dolayı, yüksek performans sunan aktif malzemeleri sabitlemek için kullanılan ideal iki boyutlu destekleyici bir malzeme haline getirmektedir.

Bu tez çalışmasında lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak CuO esaslı hibrit kompozit elektrotların sentezlenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. İlk olarak CuO tozları nano çubuk yapıda sentezlenmiştir. Elde edilen CuO nano çubuk yapılar Hummers yöntemi ile elde edilen grafen ve KNT ile takviye edilerek kağıt benzeri “Serbest Elektrot”lar üretilmiştir. Elde edilmiş elektrotlar sistematik bir biçimde elektrokimyasal testlere tabi tutulmasının yanı sıra Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD) gibi farklı analiz teknikleri ile de karakterize edilmiştir.

## BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

### 2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Lityum iyon piller, Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi, bir elektriksel yalıtkan ancak iyonik olarak iletken tabaka ile ayrılmış bir negatif elektrottan (anot) ve bir pozitif elektrottan (katot) oluşmaktadır. Geleneksel lityum iyon piller, negatif ve pozitif elektrotlar, toz formunda aktif malzeme, polimerik bağlayıcı ve iletken bir katkı maddesinden oluşan kompozit yapılardır. Bu parçacıklar arasındaki gözeneklilik elektrolit girişine izin verir, ayrıca iletken katkı maddesi aktif malzemelere elektronik erişim sağlamaktadır. Her elektrotla elektrik teması oluşturmak için metal akım toplayıcıları kullanılmaktadır. Elektrotlar arasındaki iyonik olarak iletken tabaka genellikle çözünmüş bir lityum tuzu içeren organik bir çözücü olan sıvı bir elektrolittir. Fiziksel teması önlemek için elektrotlar arasında gözenekli bir polimer seperatör bulunmaktadır [20].



Şekil 2.1. Bir lityum iyon bataryanın şematik gösterimi [21].

Şarj ve deşarj sırasında,  $\text{Li}^+$  iyonları elektrolitten geçmektedir ve elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği her elektrotla interkalasyon veya deinterkalasyon olayı meydana getirmektedir. Bu reaksiyonlar için itici güç, iki elektrot arasındaki Li'nin kimyasal potansiyelindeki fark veya başka bir deyişle reaksiyon molü başına standart Gibbs serbest enerji değişimi arasındaki farktır. Yüklü durumda,  $\text{Li}^+$ , kimyasal potansiyelinin yüksek olduğu negatif elektrottadır. Deşarj sırasında,  $\text{Li}^+$  kimyasal potansiyelinin daha düşük olduğu pozitif elektroda akmaktadır. Bu deşarj işleminde, negatif elektrotta oksidasyon olurken, pozitif elektrotta indirgenme meydana gelmektedir. Aynı zamanda, negatif elektrodun oksidasyonundan salınan elektronlar, pozitif elektrotta indirgeme yapmadan önce çalışabilecekleri harici bir devreden geçer. Batarya voltajı, her iki elektrodun kimyasal potansiyelindeki farkla ilgilidir [20]:

$$E = \frac{-(\mu_{\text{Li}}^{\text{pos}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{neg}})}{nF} = \frac{-\Delta G_r}{nF}, \quad (2.1)$$

Burada E hücrenin voltajıdır,  $\mu^{\text{pos}}$  pozitif elektrotta Li'nin kimyasal potansiyeli,  $\mu^{\text{neg}}$  negatif elektrotta Li'nin kimyasal potansiyeli,  $n$  elektrokimyasal reaksiyonda tüketilen elektron mol sayısıdır,  $F$  Faraday sabiti ve  $\Delta G_r$  Gibbs reaksiyonun serbest enerjisidir. Her elektrotta Li'nin kimyasal potansiyeli ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir [20];

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}^0 + RT \ln a_{\text{Li}} \quad (2.2)$$

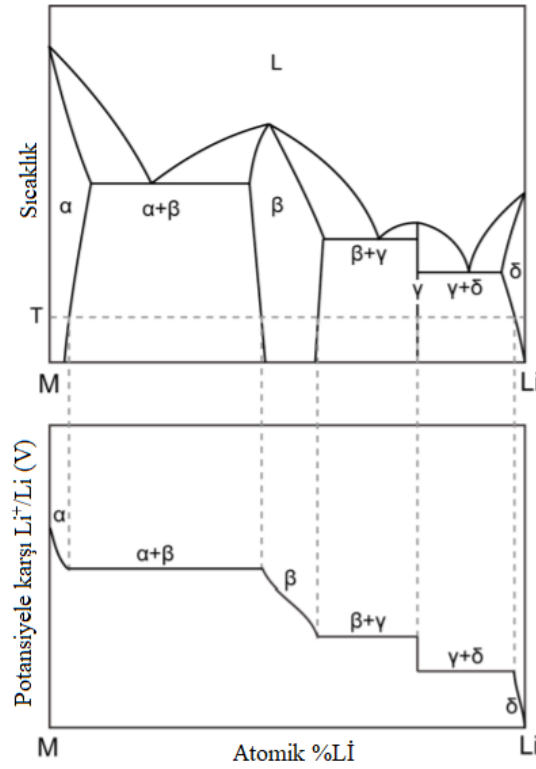
Burada  $\mu_{\text{Li}}$  elektrottaki  $\text{Li}^+$ 'nin kimyasal potansiyeli,  $\mu_{\text{Li}}^0$  standart durumundaki Li'nin kimyasal potansiyeli,  $R$  ideal gaz sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $a_{\text{Li}}$  Li'nin aktivitesidir. Aktivite, etki konsantrasyonun bir ölçüsü olarak düşünülebildiğinden, Denklem 2.2, bir elektrota  $\text{Li}^+$  eklendiğinde veya elektrottan çıkarıldığında, elektrottaki  $\text{Li}^+$  iyonlarının kimyasal potansiyelinin değiştiğini ve bu da hücrenin voltajında bir değişikliğe neden olduğunu göstermektedir (Denklem 2.1'e göre). Genel olarak, hücrenin voltajı, deşarj sırasında azalır ve şarj sırasında artar, ancak voltajdaki değişiklik her elektrottaki faz dönüşümlerinin detaylarına bağlı olabilmektedir [20]. Denklem 2.1'de gösterildiği gibi, bir hücrenin voltajı, iki elektrottaki  $\text{Li}^+$  iyonlarının kimyasal potansiyelindeki fark olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, pratikte her bir elektrodun voltajını ortak bir referans değerine göre ölçmek de uygundur. Li-iyon

batarya literatüründe kullanılan referans değer, standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı  $-3.04$  V potansiyele sahip  $\text{Li}^+/\text{Li}$  redoks reaksiyonunun elektrokimyasal potansiyelidir. Li-iyon piller için yaygın negatif elektrot malzemeleri bu değere yakın potansiyele sahiptir ( $\text{Li}^+ / \text{Li}$ 'ye karşı  $0.01-0.4$  V) ve ortak pozitif elektrot malzemeleri daha yüksek potansiyele sahiptir ( $\text{Li}^+ / \text{Li}$ 'ye  $3-4$  V) [20].

Elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen voltaj-kapasite eğrisine dayanarak, Li gibi bir iyonun interkalasyonu veya deinterkalasyonu sırasında bir elektrot malzemesinde meydana gelen faz dönüşümleri hakkında bilgi elde edilebilir. Bunu düşünmek için yararlı bir araç Gibbs faz kuralıdır [20]:

$$F = C - P + 2 \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklemde  $F$  serbestlik derecesi sayısıdır (sistemi tanımlamak için gerekli yoğun termodinamik parametrelerin sayısı),  $C$  sistemdeki bileşen sayısıdır ve  $P$  sistemdeki faz sayısıdır.  $A + B = A_xB$ 'ye göre ( $x$  değişebilir) tepki veren iki tür  $A$  ve  $B$ 'nin bulunduğu tek fazlı bir sistem söz konusu olduğunda, bir tek fazlı katı çözeltili  $A_xB$ 'yi oluşturan iki bileşen vardır. Gibbs faz kuralı daha sonra üç serbestlik derecesi verir. Sıcaklık ve basınç sabitse, sistemi tam olarak tanımlamak için belirtilmesi gereken artık bir serbestlik derecesi vardır.  $A$ 'nın  $x$  konsantrasyonu reaksiyon sırasında değiştiğinden,  $x$  değeri sistemi tanımlamak için gerekli olan son termodinamik parametre olarak işlev görebilir. Böylece, elektrodun potansiyeli sıcaklık, basınç ve  $x$  konsantrasyonuna göre değişecektir. Tipik bir potansiyel-kompozisyon grafiğinde, bu durum,  $x$  arttıkça azalan bir potansiyel ile sonuçlanmaktadır. Bu davranış, Denklem 2.2 dikkate alınarak gerçekleştirilebilir. Tek fazlı  $A_xB$ 'de  $A$ 'nın aktivitesi, konsantrasyon  $x$ 'e göre değişmektedir, bu nedenle  $A$ 'nın kimyasal potansiyeli ve elektrot potansiyeli de değişmektedir.



Şekil 2.2. Bir M-Li sistemi için şematik faz diyagramı ve potansiyel eğrisi [20].

Şekil 2.2.'de  $M$ ,  $Li$ 'nin  $Li_xM$  bileşimini oluşturmak için reaksiyona girdiği elektrot malzemesidir.  $Li^+$  iyonlarının bir elektrot malzemesine ( $M$ ) yakın denge koşulları altında ilave edildiği bir elektrokimyasal deneyde, faz diyagramındaki sabit sıcaklık, noktali çizgi boyunca hareket ettirilir. Faz diyagramındaki her bir noktada ölçülen potansiyel, alt panelde şematik olarak gösterilmiştir. Tek fazlı bölgelerde potansiyel azalırken, iki fazlı bölgelerde potansiyel sabittir.

Gibbs faz kuralı bilgisi, fiziksel dönüşümleri elektrokimyasal ölçümlerle ilişkilendirmenin en önemli yollarından bir tanesidir. Örneğin, elektrokimyasal testler yakın denge koşullarında gerçekleştirilirse, ölçülen voltaj bileşimi eğrisinin şekli, belirli bir sıcaklıkta faz diyagramının ayrıntılarını tahmin etmek için kullanılabilir (Şekil 2.2.). Burada, elektrotun potansiyeli faz diyagramının tek fazlı bölgelerinde azalırken, iki fazlı bölgelerde sabittir. Lityum iyon piller için hem tek fazlı hem de iki fazlı reaksiyon gösteren malzemeler kullanılmaktadır.

## 2.2. Önemli Parametreler

### 2.2.1. Hücre voltajı

Elektrokimyasal hücrenin teorik voltajı  $E_{oc}$  (açık devre voltajı) malzemelerin termodinamik özelliklerine bağlıdır. Hücrenin teorik voltajı temel olarak Denklem 2.4'te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır [22].

$$E_{oc} = \phi_c - \phi_a \quad (2.4)$$

Burada  $\phi_c$  katotun ve  $\phi_a$  anodun elektrokimyasal potansiyelidir. Fakat gözlemlenen voltaj  $E_d$  her zaman  $E_{oc}$  değerinden daha düşük elde edilmektedir. Bunun sebebi elektrotlardan kaynaklanan polarizasyon kayıpları ve hücrenin iç direncinden kaynaklanan kayıplardır [18].

$$E_d = E_{oc} - \left( \eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)} \right) - \left( \eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)} \right) - iR_i \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'de  $\eta_{act}^{(c)}$  katodun ve  $\eta_{act}^{(a)}$  anodun aktivasyon polarizasyonları veya yük transfer aşırı voltajıdır.  $\eta_{conc}^{(c)}$  katottaki ve  $\eta_{conc}^{(a)}$  anottaki konsantrasyon polarizasyonunu ifade etmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu difüzyonun yavaş olmasından dolayı elektrota yakın bölgelerde elektroaktif türlerin tükenmesi ve birikmesinden kaynaklanmaktadır.  $i$  uygulanan akım değerini ve  $Ri$  ise hücrenin iç direncini ifade etmektedir. Uygulanan akımın artması ile polarizasyon değerleri artmaktadır [22].

### 2.2.2. Kolombik verimlilik

Deşarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranıdır. Kolombik verimlilik, pil şarj / deşarj işleminin tersine çevrilebilirliğini, yani lityum interkalasyon / deinterkalasyon yeteneklerini göstermektedir [23].



$$CE = \frac{\text{deşarj kapasitesi}}{\text{şarj kapasitesi}} \quad (2.6)$$

### 2.2.3. Enerji yoğunluğu

Enerji yoğunluğu, bir bataryada ağırlık başına veya hacim başına depolanan enerji miktarıdır. Bir bataryada depolanan toplam enerji [23]:

$$E = \int VdC \quad (2.7)$$

Burada V voltaj profilindeki voltaj ve C karşılık gelen kapasitedir.

Bir pilin toplam ağırlığı üzerindeki enerji, gravimetrik enerji yoğunluğudur ve toplam hacim üzerindeki enerji, hacimsel enerji yoğunluğudur. Gravimetrik enerji yoğunluğunun birimi Wh / kg ve hacimsel enerji yoğunluğunun birimi Wh/L'dir. Teorik enerji yoğunluğunda, sadece katot ve anodun özgül kapasiteleri ve ağırlıkları dikkate alınmaktadır. Bataryadaki pratik enerji yoğunluğu katot ve anot (iletken katkı maddeleri ve bağlayıcılar), elektrolit, seperatör ve akım toplayıcılarındaki aktif olmayan malzemelerin ağırlıklarını içermelidir. Enerji yoğunluğu, bir pilin performansını gösteren en önemli parametrelerden biridir [23].

### 2.2.4. C-hızı

Bir bataryadan üretilen güç, akımın voltaj süresidir. Şarj veyadeşarj için yüksek bir akım ile, iç direnç (IR kaybı), polarizasyon, katı hal difüzyonu ve faz dönüşümü nedeniyle yüksek voltaj kaybı olacaktır. Bu nedenle piller farklı akımlarda veya C oranlarında test edilir. Bir pilindeşarj oranı C / n olarak ifade edilir; burada n, pilin nominal kapasitesini tamamen boşaltmak için gereken saat sayısıdır. Örneğin, C/10 akımı, akımın pili 10 saatte tamamendeşarj edeceğini, 5C ise akımın pili 12 dakika içindedeşarj edeceğini göstermektedir. Tipik olarak, ticari lityum iyon pil 1-2C'ye kadar çalıştırılabilir ve bazı yüksek güçlü lityum iyon piller 5-10 C'ye ulaşabilmektedir. Malzemeye göre C-hızı değişmektedir [23].

### 2.2.5. Çevrim ömrü

Pil ömrü, bir pili değerlendirmek için önemli bir parametredir. Pilin kapasitesi ilk kapasitesinin %80'ine düştüğünde, çevrim sayısı (bir şarj / deşarj döngüsü bir çevrimdir) olarak tanımlanmaktadır [23].

### 2.3. Anot Malzemeleri

Anot, birincil hücrenin negatif elektrodudur ve daima elektronların dış devreye salınmasıyla birlikte oksidasyon reaksiyonu ile ilişkilidir. İkincil bir hücrede anot, deşarj sırasında negatif kutup şarj sırasında pozitif kutup olmaktadır. Bir lityum iyon bataryalarda kullanılan anot materyali için temel gereksinimler, malzemenin şarj/deşarj işlemi sırasında minimum hacim genişlemesine, yüksek elektronik iletkenliğe, ilk şarj veya araya ekleme işleminde düşük geri dönüşümsüz kapasiteye, optimum performans ve güvenlik için düşük spesifik yüzey alanına (genellikle  $<2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip olması, indirgeyici bir ortamda geniş çalışma sıcaklığı altında kararlı olması gerekmektedir [24].

#### 2.3.1. Metalik lityum anot

Şarj edilebilir lityum pillerde negatif elektrot için en cazip aday, lityum metalin kendisidir. Lityum metal,  $6.941 \text{ g/mol}$ 'lük molekül ağırlığına ve  $3860 \text{ mAhg}^{-1}$ 'lık teorik olarak mükemmel bir kapasiteye sahiptir. 1970'li yıllarda lityum iyon pillerle yapılan ilk araştırmalarda anot olarak lityum metal kullanılmıştır [24]. Ne yazık ki, lityum metal anotların elektrot yüzeyinde oluşan dendritlerle ilgili problemleri vardır [25]. Lityum iyon piller, sürekli şarj/deşarj olduğunda dendritler büyür ve bu büyümeden dolayı yapıyı bozarlar. Bu hücre kaybına yol açar ve aşırı yüklenme durumunda yangına sebep olabilir. Laboratuvaradaki uygulamalarda az miktarda lityum metal kullanılması bir sorun yaratmasada, gerçek dünya uygulamalarında önemli tehlikelere neden olabilmektedir. Ayrıca lityum metal yüksek elektropozitif davranışından dolayı, lityum metalinin elektronegatif malzemelerle teması sırasında

termodinamik olarak kararsızlığa sebep olduğu için potansiyel anot malzemelerinin araştırılması önem kazanmıştır.

### 2.3.2. Grafit ve diğer karbon destekli anotlar

Lityum metalinin dezavantajlarından dolayı lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak ticari grafit kullanılmaya başlanmıştır. Grafit anodun kararlı bir şekilde kapasitesini korumasından, lityum iyonları ile karbon atomları arasındaki reaksiyonlarında, lityum-karbon ara bileşiği oluşturarak tersine çevrilmesinden, düşük maliyetinden ve kolay ulaşılabilir olmasından dolayı bugün sektörde hala yaygın şekilde grafit anotlar kullanılmaktadır. Ancak grafit anodun spesifik kapasitesi ( $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) günümüzün yeterli enerji ihtiyacını karşılayamamaktadır [26].

İnterkalasyon/deinterkalasyon işlemi  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ 'a karşı  $0.1\text{V}$  gibi çok düşük bir voltajda gerçekleşmektedir. Her 6 karbon atomu için bir  $\text{Li}^+$  iyonu yerleştirilmektedir [27]. İnterkalasyon/deinterkalasyon olayı aşağıdaki reaksiyon ile gösterilebilir:



Düşük çalışma voltajı, batarya potansiyelinin yükselmesine neden olur, ancak aynı zamanda  $0\text{V}$ 'a çok yakın voltajlarda  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  anot yüzeyinde lityum metal birikmesine sebep olabilmektedir [28-30]. Bu lityum birikmesi, metalik lityum anotlarla ilgili sorunlar da olduğu gibi güvenlik endişelerine yol açmaktadır [31]. Bu durum genellikle taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılan bataryalarda bir problem değildir, fakat daha büyük ölçekli bataryalarda sorun olabilmektedir.

Grafit, en yaygın kullanılan karbonlu anot materyali olmasına rağmen tek değildir [26]. Tersinir  $\text{Li}^+$  interkalasyon/deinterkalasyon kabiliyetine sahip karbonlu malzemeler grafit karbonlar (yumuşak karbon) ve grafitik olmayan karbonlar (sert karbon) olarak iki geniş gruba ayrılmaktadır. Grafen tabakalarının mükemmel istiflenmesine rağmen, katmanlı yapıya sahip grafit karbonlar yapısal kusurlara sahip olabilmektedir. Bunun yanında grafitik olmayan karbonlar düzensizdir. Sert karbonlar,

büyük kapasiteleri nedeniyle ilgi çeken bir malzeme sınıfıdır ve pirolize maruz kaldıklarında kömür oluşturan organik öncülerden sentezlenmektedirler. Grafen tabakaları arasında daha büyük bir boşluk vardır (grafit için 0.335 nm'ye karşılık 0.38 nm), bu, lityum interkalasyon/deinterkalasyon sırasında hacim değişikliği ile sonuçlanmaz. Sert karbonlar daha fazla lityumun yerleştirilmesine izin veren düzensiz yapılarından dolayı grafitten daha yüksek kapasiteler üretebilirken, ilk deşarjda geri dönüşü olmayan bir kapasite kaybına sahip olmaktadır. Bu kısmen sert karbonların daha geniş aktif yüzey alanından dolayı daha fazla SEI tabakası oluşumuna ve kısmen piroliz işleminden sonra malzemenin havaya maruz kalmasından dolayı sert karbonun yüzeyinde reaktif fonksiyonel gruplara yol açmaktadır [26, 32]. Sert karbonların düzensiz doğası, grafitten daha az yoğun olmalarına neden olmaktadır ve bu nedenle daha düşük hacimsel kapasiteler üretmektedir.

### 2.3.3. Silisyum anotlar

Daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip gelişmiş lityum iyon piller elde etmek için interkalasyon anot materyallerinin (grafit gibi), alaşım anotlarla değiştirilmesi gerekmektedir [33, 34]. Si, Ge, Sn, Sb ve Pb gibi alaşım tipi anot malzemeleri, yüksek kapasite değerleri üreten lityumca zengin ikili alaşımların oluşumuyla lityum depolayabilmektedir [33].

Li-alaşımli anotlar arasında silisyum, reaksiyon 2.9'a göre yüksek sıcaklıkta  $Li_{22}Si_5$  formunda lityum ile alaşımlama yoluyla 4200 mAh / g'lık en yüksek gravimetrik kapasiteye sahiptir [35].



Obrovac ve Christensen tarafından yapılan x-ışını kırınım çalışmaları [36], Li'nin Si ile oda sıcaklığında alaşım reaksiyonunun, reaksiyon 2.10'a göre daha düşük bir lityumlama seviyesine ( $Li_{15}Si_4$ ) maruz kaldığını göstermişlerdir. Böylece, Si'nin maksimum Li-alaşımında teorik kapasitesinin 3589 mAh / g'a eşit olduğunu bulmuşlardır [37, 38].



Silisyum, umut verici bir anot materyali olarak, bulunabilirliği, düşük maliyeti ve diğer anot materyallerine kıyasla güvenlik marjının yüksek olması gibi avantajlara sahiptir [39]. Silisyum ayrıca, tam hücre voltajının 4V'un üzerinde olacağı Li-geçiş metal oksit katotları ile birleştiğinde bir artı olarak düşük bir lityumlama potansiyeli (Li / Li<sup>+</sup>ya karşı 0.4-0.05V) sergilemektedir [40, 41].

Bu belirgin avantajlara rağmen, silisyumun lityum iyon pillerde anot matrisi olarak ticarileştirilmesi, zayıf çevrim performansı nedeniyle engellenmektedir. Si-Li alaşımlama işlemi normalde kayda değer bir hacim değişikliği (%300-420) olmaktadır ve bu da Si anot bütünlüğünün parçalanmasına, çatlmasına ve kapasite kayıplarına sebebiyet vermektedir [38]. Bu mekanik deformasyon, Si anodunun katmanlara ayrılmasına neden olarak akım toplayıcı ile bağlantısını keser ve bu da çevrim sırasında anot kapasitesinde ciddi bir kayıpla sonuçlanmaktadır [42, 43]. Ayrıca, bu hacim değişimi boyunca, SEI tabakası stabil değildir ve çatlamış Si elektrotunun elektrolite maruz kalması, SEI'nin büyümesine yol açarak kapasitenin azalmasına neden olmaktadır [44]. Silisyum bazlı malzemelerin yukarıda bahsedilen mekanik deformasyonları ve kimyasal degradasyonları ve düşük iletkenliği, ticarileştirilmesinin ana dezavantajlarıdır.

Lityum iyon pillerde Si anotlarının elektrokimyasal performansını optimize etmek için mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, Si anot iletkenliğinin artırılması ve elektrot elektrolit interfazın kimyasal stabilitesinin artırılması önemlidir [45]. Bu yöndeki çabaların çoğunluğu, nanoyapılar, gözenekli veya Si ince filmlerin sentezi ve Si aktif malzemenin diğer elementlerle kaplanması veya alaşımlanması gibi diğer sentez prosedürleri dahil olmak üzere malzeme tasarım yönlerine odaklanmıştır.

### 2.3.4. Lityum titanat anotlar

Grafit kullanımıyla ilgili güvenlik endişeleri nedeniyle, daha yüksek voltajlarda çalışan ve böylece Li kaplama ve SEI tabakası oluşumunu önleyen anot malzemeleri araştırılmıştır [27, 46]. En kapsamlı araştırılanlar, geçiş metal oksitlerinin en düşük voltajına sahip titanyum oksitlerdir [29].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [47, 48] kusurlu bir spinel yapıya sahiptir. Düzenli spinel yapıya sahip  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 'te, lityum tetrahedral boşluklarının 1/8'ini ve titanyum octahedral boşlukların 1/2'sini kaplamaktadır [49].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'de (alternatif olarak:  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ) oktahedral bölgelerdeki titanyumun altıda birinin yerini lityum almıştır [48].

$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  oluşturmak için tetrahedral boşluklara lityum eklenebilir.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  İnterkalasyonu 1,55V'da ve deinterkalasyonu 1,60V'da meydana gelmektedir [27]. Bu, oksit katot malzemelerinde görülen interkalasyon/deinterkalasyon potansiyellerinden daha düşük olmakla birlikte grafitten önemli ölçüde daha yüksektir [27]. Her ne kadar bu, lityum dendrit oluşumundan ve ayrıca SEI tabakası oluşumundan kaçınma avantajına sahip olsa da ilk döngüde geri dönüşü olmayan kapasite kaybına sebep olmaktadır, ancak lityumun interkalasyon potansiyeli, tam bir hücrede kullanıldığında çalışma voltajında önemli bir azalmaya neden olmaktadır [27]. Reaksiyon [27]:



Bu reaksiyonun teorik kapasitesi  $175 \text{ mAhg}^{-1}$ 'dir [27]. Bu işlem kısmen bir SEI katmanının olmaması ve kısmen yerleştirmenin çok küçük bir hacim genişlemesi ile gerçekleşmesi nedeniyle son derece tersine çevrilebilir olmaktadır. Bu mükemmel bir çevrim stabilitesi sağlamaktadır. Nanolaştırma ve doping  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  performansta iyileşme ile sonuçlanırken,  $\text{Li}^+$  interkalasyonunun yüksek voltajı ile temel sorunları değiştirememektedir [27]. Ayrıca çevrim sırasında hidrojen ve diğer gazların  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'den evrimi hakkında artan bir endişe vardır, bu özellikle yüksek sıcaklıklarda bir sorundur [27].

### 2.3.5. Sn ve SnO<sub>2</sub> destekli anotlar

Sn ve SnO<sub>2</sub>, yüksek teorik kapasiteye sahip umut vadeden anot malzemeleridir. Hacim genişlemesi sırasında Li<sub>4.4</sub>Sn alaşımı olduğu zaman, Sn oldukça yüksek bir tersinir kapasiteye (994 mAhg<sup>-1</sup>) sahiptir ve SnO<sub>2</sub>'nin teorik kapasitesi 782 mAhg<sup>-1</sup>'dir [23, 50-54]. Ancak çevrim sırasında hem Sn hem de SnO<sub>2</sub> ciddi hacim değişimine maruz kalmaktadırlar [55, 56].

Şiddetli hacim değişikliğini ve yapıyı stabilize etmek için en etkili yaklaşımlardan biri, nanoyapılı malzemeler, örneğin nanotüpler, nano çubuklar ve nanoteller şeklinde tasarlamaktır [57-59]. Her ne kadar Sn ve SnO<sub>2</sub> için yeni nanoyapılar sentezlenmiş olsa da teknik zorluklar, yüksek sentez maliyetleri ve çevrim kararlılığında çok başarılı olmadığı görülmüştür [60]. Kaplama maddelerinin (karbon veya diğer iletken malzemeler gibi) eklenmesi, hacim değişikliklerini karşılamak için başka bir yöntem olarak sunulabilir. Ayrıca, tüm elektrodun elektriksel iletkenliği de bu şekilde artırılabilir [61, 62].

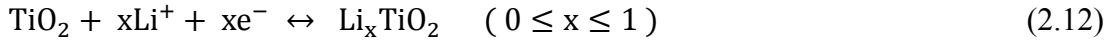
### 2.3.6. Diğer metal oksit anotlar

Geçiş metal oksitleri anot malzemeleri olarak kullanıldığında büyük değerlere sahiptir, fakat ticari uygulamalarda üç çeşit zorluklarla karşılaşmaktadır. Bunlardan ilki elektrot malzemelerin hızlı kapasite kaybına sebep olan, tekrarlanan lityum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyonu sırasında özellikle metal oksitlerin dönüşümü ve alaşımlandırılması için meydana gelen büyük hacim değişimleridir [63]. İkincisi, geçiş metal oksit elektrotların zayıf elektrokimyasal reaksiyon kinetiğine ve yetersiz kapasite oranına öncülük eden düşük elektronik iletkenliğidir [63]. Üçüncüsü, ilk çevrim sırasında geçiş metal oksitlerin büyük olasılıkla SEI tabakası oluşturarak tersinmez kapasite kaybına sebep olan başlangıçtaki ilk sınırlı kolombik verimidir [63]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için geçiş metal oksit bazlı anot elektrotların rasyonel yapısal tasarımında elektron ve lityum difüzyon mesafelerini kısaltarak, spesifik yüzey alanını arttırarak, hacim genişlemesi için ekstra uygun boşluk sağlayarak ve yüzey termodinamiklerini modifiye ederek şarj/deşarj sırasında yapısal

stabilizasyonu geliştirmek etkili bir yaklaşım olmaktadır [64-67]. Elektrot malzemelerinin kompozisyonunu değiştirmek diğer bir stratejidir [68]. Geçiş metal oksitlerinin karbonlu malzemeler, metaller ve diğer metal oksitlerle takviye edilmesi elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde artırır. Bunun yanı sıra, aktif maddeler ile organik çözücü arasında doğrudan teması önleyerek, SEI tabakasının stabilitesini arttırmaktadır [69].

### 2.3.7. Titanyum dioksit anotlar

Lityum iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılan  $TiO_2$ , şarj / deşarj süreçleri sırasında çok düşük hacim değişikliği göstermesi ve düşük voltajlarda ( $Li^+/Li^0$ 'a karşı 1,5V'den daha fazla) elektrotun dekompozisyonu nedeniyle sebep olunan SEI tabakası oluşturmaksızın elektrot yüzeyinin lityum kaplamasına izin vermediğinden dolayı (yüksek güvenlik) mükemmel yapısal kararlılık göstermektedir [70, 71].  $TiO_2$ , rutil, anataz, brookit gibi çeşitli polimorf yapılar sergileyebilmektedir [49]. Lityum iyonlarının  $TiO_2$ 'ye geri dönüşümlü interkalasyon / deinterkalasyon olayı reaksiyon 2.12'ye dayanmaktadır [72]:



Reaksiyon 2.12'de  $x TiO_2$ 'ye araya sokulan lityum iyonlarının mol fraksiyonudur ve  $TiO_2$ 'nin polimorfuna ve yapısına bağlıdır. Tabaka yapılı  $TiO_2$ -B,  $x = 1$ 'de en yüksek teorik kapasiteye ( $335 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sahiptir.  $TiO_2$  özel değerleri anot malzemesi olarak göstermesine rağmen, bu tür elektrotlar sınırlı spesifik kapasite, düşük elektronik ( $10^{-12} - 10^{-7} \text{ scm}^{-1}$ ) ve iyonik iletkenliğe ( $10^{-15} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) sahip olmalarından dolayı hala ticarileştirmeden uzaktır [73, 74].  $TiO_2$  elektrotunda meydana gelen yavaş katı hal yük transferi, çevrim sırasında elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerini büyük ölçüde engelleyerek düşük kapasiteye sebep olmaktadır.



### 2.3.8. Manganez oksit anotlar

Lityum iyon piller için anot malzemeleri olarak manganez oksitler, yüksek spesifik kapasiteleri, düşük maliyetleri, orta çalışma voltajları ( $\text{Li}^+ / \text{Li}$ 'ye karşı 0.5 V) ve düşük voltaj dalgalanmaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür [75, 76]. Tipik bir geçiş metali olan manganez oksit, MnO (teorik kapasitesi:  $756 \text{ mAhg}^{-1}$ ),  $\text{MnO}_2$  (teorik kapasitesi:  $1223 \text{ mAhg}^{-1}$ ), hegzagonal korindon  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (teorik kapasitesi:  $1019 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve ters spinel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (teorik kapasitesi:  $937 \text{ mAhg}^{-1}$ ) gibi çeşitli kararlı yapılara sahiptir [77-79]. Döngü sırasında MnO ve lityum iyonları arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar reaksiyon 2.13'te açıklanmıştır [63]:



MnO'ler şarj / deşarj çevrimi boyunca güçlü bir şekilde yeniden yapılanması hacimde büyük değişikliklere neden olarak aktif partiküllerin ciddi bir şekilde çatlamasına ve tatmin edici olmayan çevrim performansına yol açmaktadır. Ayrıca düşük elektriksel iletkenlik ( $10^{-6} - 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ) zayıf elektrokimyasal reaksiyonla sonuçlanarak sınırlı kapasite sergilemesine neden olmaktadır [80]. MnO anotlarının ticari uygulaması için bu iki dezavantajın üstesinden gelinmelidir. Son yıllarda, bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla çeşitli mikro / nano yapıları MnO'ların sentezlenmesi, MnO'ların yüksek iletkenliğe ve diğer metal oksitlere sahip karbonlu malzemelerle birleştirilmesi ve üçlü manganez esaslı metal oksitlerin hazırlanması olarak üç yöntem üzerine çalışmalar devam etmektedir.

### 2.3.9. Demir oksit anotlar

Demir oksitler ( $\text{FeO}_x$ ), yüksek teorik kapasiteleri, düşük maliyeti, çevre dostu ve yanıcı olmayan doğası nedeniyle lityum iyon piller için umut verici anot malzemesi adayları olarak kabul edilmektedir. Deşarj / şarj işlemleri sırasında demir oksitler ve lityum iyonları arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki reaksiyon 2.14'e dayanmaktadır [81, 82].

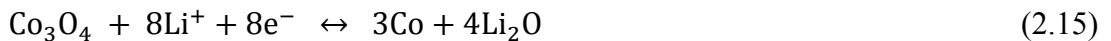


Açıkça,  $\text{FeO}_x$  ve lityum iyonları arasındaki dönüşüm reaksiyonu, metal atomu başına çoklu elektron transferini içerir ve bu da yüksek teorik kapasiteye yol açmaktadır. Bununla birlikte, demir oksit bazlı anotların yüksek spesifik kapasitesi, düşük elektronik iletkenlikleri ve çevrim sırasında meydana gelen şiddetli hacim değişikliğinin neden olduğu yapısal kararsızlık ile büyük ölçüde sınırlanmaktadır. Ek olarak,  $\text{Li}_2\text{O}$  matrisinden  $\text{Li}^+$ 'nın ters ekstraksiyonu termodinamik olarak elde edilemez gibi görünmektedir [83-85].

Çeşitli mikro / nanoyapılı elektrot malzemelerinin imal edilmesi, lityum iyonları taşıma yollarının kısaltılması, elektrolitle temas yüzeyinin arttırılması ve çevrim sırasında hacim değişiminin neden olduğu mekanik gerilime karşı daha iyi yapısal dayanıklılık nedeniyle demir oksit anotlarının elektrokimyasal performansını arttırmak için etkili bir strateji olmaktadır. Örneğin, Mondal ve ark., basit bir mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanopartiküllerinin lityum depolama özelliklerinin parçacık boyutlarını ayarlayarak optimize edilebileceğini bildirmiştir [86].

### 2.3.10. Kobalt oksit anotlar

Lityum iyon piller için anot malzemeleri olarak kullanılan kobalt oksitler son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Bunlar arasında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  890  $\text{mAhg}^{-1}$ 'lık ve  $\text{CoO}$  715  $\text{mAhg}^{-1}$ 'lık yüksek teorik kapasite ortaya koymaktadır [87, 88]. Bu iki anot için çevrim sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar reaksiyon 2.15 ve reaksiyon 2.16 ile sunulmuştur [63].



Lityum iyonlarının interkalsyonu sırasında hem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hem de  $\text{CoO}$ 'nun ayrıştırıldığını ve metalik  $\text{Co}$  ve  $\text{Li}_2\text{O}$ 'ya dönüştürüldüğü ve aktif malzemede meydana

gelen büyük hacimli genişlemesi açıkça görülmektedir. Ortaya çıkan büyük iç gerilme, aktif malzemelerin çatlamasına ve mekanik bütünlüğün bozulmasına neden olarak sonuçta düşük çevrimsel kararlılığa neden olmaktadır. Ayrıca, kobalt oksitlerin zayıf elektronik iletkenliği de elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini kısıtlayarak düşük kapasite göstermesine yol açabilmektedir. Bu bağlamda, elektrokimyasal performanslarını artırmak için nanopartiküller, nanoteller, nanofiberler, nanolevhalar veya gözenekli malzemeler dahil olmak üzere çeşitli mikro/nanoyapılı kobalt oksit bazlı anotlar kullanılmaktadır [89-94].

### 2.3.11. Nikel oksit anotlar

Nikel oksit (NiO), 718 mAh g<sup>-1</sup>'lık yüksek teorik kapasitesi, 6.67 g cm<sup>-3</sup>'lük yüksek yoğunluğu, düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve üstün güvenliğe sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. Fakat, NiO anotu, dezavantajları nedeniyle pratik uygulamada beklentinin çok altında kalmaktadır. Yani, interkalasyon / deinterkalasyon sırasında zayıf elektronik iletkenlik, büyük hacim değişikliği, düşük çevrim ve hız performansları sergilemektedir [95-100]. Şarj / deşarj işlemleri sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar reaksiyon 2.17'de gösterilmektedir [63].



### 2.3.12. Bakır oksit anotlar

Dünya çapında araştırmacılar tarafından, son on yılda, lityum iyon piller için anot malzemesi adayları olan bakır oksitler (CuO ve Cu<sub>2</sub>O), büyük ilgi görmüştür [73, 102]. Düşük maliyetli, toksik olmayan ve kolay imalat özelliklerine ek olarak hem CuO hem de Cu<sub>2</sub>O anotları, reaksiyon 2.18 ve 2.19'da gösterildiği gibi, çevrim sırasında dönüşüm reaksiyonları yoluyla lityum iyonları ile etkileşime girmektedir [78, 102]. Deşarj işlemi sırasında CuO ve Cu<sub>2</sub>O elektrot malzemeleri, elektrolitin dekompozisyonu nedeniyle SEI tabakasının oluşmasıyla birlikte amorf Li<sub>2</sub>O matrisinde yüksek oranda dağılmış metalik Cu nanokristaller üretmek için lityum

iyonları ile reaksiyona girmektedir. Sonraki şarj işlemi sırasında reaksiyonların tersi meydana gelmektedir. Yani, dağılmış Cu nanokristalleri tekrar CuO veya Cu<sub>2</sub>O oluşturmak için Li<sub>2</sub>O ile reaksiyona girmektedir.

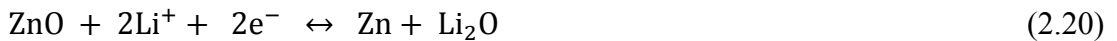


Diğer geçiş metali oksitleriyle karşılaştırıldığında, hem CuO (674 mAh g<sup>-1</sup>) hem de Cu<sub>2</sub>O (375 mA h g<sup>-1</sup>) nispeten düşük teorik kapasite sağlamaktadır [63].

Elektrot malzemelerinin nano boyutta üretimi, iyon / elektron taşıma yollarını kısaltmaya ve orada dönüşüm reaksiyonu kinetiğini hızlandırarak ve yapısal stabiliteyi arttırarak, aktif parçacıkların bir dereceye kadar hacim genişlemesini hafifletebileceği belirtilmektedir [63].

### 2.3.13. Çinko oksit anotlar

Son yıllarda ZnO, yüksek teorik kapasitesinden (978mA h g<sup>-1</sup>), düşük maliyetinden, morfolojik olarak çeşitli olmasından, kolay imalata sahip olmasından ve çevre dostu olmasından dolayı lityum iyon piller için anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Çevrim sırasında ZnO, lityum iyonları ile dönüşüm ve alایش mekanizmaları yoluyla reaksiyona girdiğinde karşılık gelen elektrokimyasal reaksiyonlar reaksiyon 2.20 ve 2.21'de gösterilemektedir [63]. Bununla birlikte, elektrokimyasal araştırmalar, çevrim sırasında aktif malzemelerin büyük hacimsel değişimlerinden (%230'a kadar) ve zayıf elektronik iletkenliğinden kaynaklanan ZnO anodunun hızlı kapasite kaybı ve sınırlı kapasitesi gösterilmektedir [103].



## 2.4. Katot Malzemeleri

Şarj edilebilir Li-iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinin başarılı bir şekilde çalışması için temel gereksinimler şunlardır [104]:

- a. Malzeme kolayca indirgenebilir/oksidlenebilir bir iyon içermeli yani bir geçiş metali içermelidir.
- b. Malzeme lityum ile geri dönüşümlü bir şekilde reaksiyona girmelidir.
- c. Malzeme yüksek serbest enerjili lityum ile reaksiyona girmelidir.
  - Yüksek kapasite için en az bir geçiş metali bir lityumla reaksiyona girmelidir
  - Elektrolit stabilitesi ile sınırlı olarak yüksek voltaja (ortalama 4V) sahip olmalıdır.
- d. Malzeme hem interkalasyon hem de deinterkalasyon sırasında lityum ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmelidir. Bu yüksek güç yoğunluğuna yol açmaktadır.
- e. Malzeme iyi bir elektrik iletken olmalıdır.
  - Bu, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların kolay bir şekilde interkalasyon veya deinterkalasyon olmasını sağlamaktadır.
  - Bu, katot aktif maddesi, elektrolit ve elektronik iletken arasındaki üçlü temas noktalarından ziyade katot aktif maddesi ile elektrolit arasındaki tüm temas noktalarında reaksiyona izin vermektedir.
  - Bu, toplam enerji yoğunluğunu azaltan aktif olmayan iletken seyrelticilere olan ihtiyacı en aza indirmektedir.
- f. Malzeme, aşırı şarj ve deşarj sırasında kararlı olmalı, yani yapıyı değiştirmemeli veya yapısını başka bir şekilde bozmamalıdır.
- g. Malzeme düşük maliyetli olmalıdır.
- h. Malzeme çevresel olarak zararsız olmalıdır.

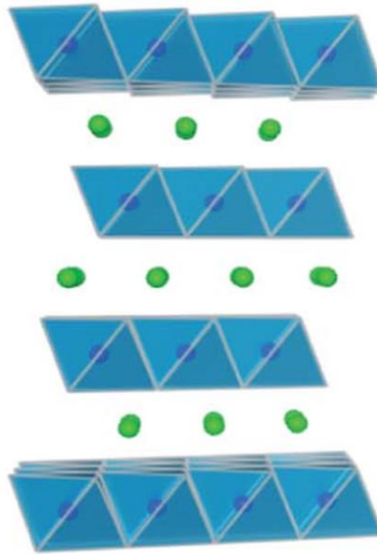
Bununla birlikte, yukarıda belirtilen kriterlere tamamen uyan tek bir lityum iyon pil katot malzemesi yoktur. Örneğin, ticari lityum iyon pil için ana katot malzemesi  $\text{LiCoO}_2$ , mevcut lityumun sadece yarısının deinterkalasyonu yapabilir. Bu, geçiş metali başına, bir  $\text{Li}^+$  beklentisinin altındadır. Ayrıca, oksidin düşük elektronik

iletkenliği nedeniyle iletken katkı maddesinin ilave edilmesine ihtiyaç vardır. Malzemeyle ilişkili termal stabilite problemleri  $\text{LiCoO}_2$  ile ilgili bir diğer önemli husustur. Ayrıca, Kobalt pahalı ve toksik olması nedeniyle bu malzemenin ucuz, güvenilir ve taşınabilir güç kaynaklarının seri üretiminde dezavantajdır [105].

#### 2.4.1. Katot olarak kullanılan geçiş metal oksitleri

şarj edilebilir lityum iyon pillerde katot olarak kullanılmak üzere  $\text{LiMO}_2$ 'nin keşfi 1970'lerde Goodenoughin tarafından yapılmıştır. Bu malzemeler olumlu çalışma potansiyelleri sergilemiştir. Özellikle,  $\text{LiCoO}_2$ , lityum iyon pillerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesinde anahtar rol oynamıştır [21, 104, 106].

$\text{LiMO}_2$  ile temsil edilen bu bileşik sınıfında, kúbik sıkı paketlenmiş oksijen dizisindeki oktahedral boşluklar geçiş metali iyonları ve lityum iyonları tarafından işgal edilmektedir. Ayrıca, lityum tabakalar geçiş metali iyonları ve oksijen atomlarının oluşturduğu oktahedra levhaları arasında yer almaktadır. Böyle bir yapısal düzenlemeye sahip olan malzemelere, şekil 2.3.'de gösterildiği gibi tabaka yapılı malzemeler [104,106-109] denir. Bu malzemelerdeki elektrokimyasal olarak aktif türler, tipik olarak kobalt, manganez veya nikel gibi bir geçiş metalidir.



şekil 2.3.  $\text{LiMO}_2$  kristal yapısının ((111) düzlemi boyunca gözlenen tabakalı yapı) şematik gösterimi.  $\text{Li}^+$  küçük yeşil toplarla temsil edilmektedir [109].

Li katmanındaki iyonların bir oktahedral bölgeden diğerine doğru hareketli olduğu düşünülmektedir [104, 109]. Başka bir deyişle, katman yapılı interkalasyon malzemeleri iki boyutlu bir geçiş boşluğu alanı sağlamaktadır [104, 109]. Bu da hızlı Lityum iyonu hareketliliğini kolaylaştırmaktadır. Katmanlı bir yapıda Li iyonunun hareketinin kolaylığı, rutil, kolumbit ve olivin gibi bir boyutlu tünel yapılı malzemelere kıyasla Li iyon difüzyonu açısından önemli bir avantaj olduğu düşünülmektedir [104, 109].

#### 2.4.2. Vanadyum ve molibden oksitler

Vanadyum oksit ve molibden oksit onların kendi en yüksek oksidasyon durumları olan  $V_2O_5$  ve  $MoO_3$ 'ten türetilmiştir. Molibden trioksit, molibden başına yaklaşık 1,5 kat lityum interkalasyon yeteneği sağlamasına rağmen, düşük oran kapasitesi nedeniyle daha az ilgi çekmiştir [105]. Bununla birlikte, son zamanlarda Wang ve ark., [110] yapıya nitrür iyonları formunda azot eklenmesi ile oran kabiliyetinin büyük ölçüde iyileştiğini göstermiştir.  $MoO_3$  nano kemer yapıları ile artan iletkenlik, kapasitede artışa sebep olmuştur.

$V_2O_5$ , katmanlar arasında zayıf bağlara sahip olan katmanlı bir yapı malzemesidir [105]. Yıllar boyunca incelenmiş ve aşağıda gösterildiği gibi bir interkalasyon reaksiyon mekanizması lityum ile geri dönüşümlü olarak reaksiyona girdiği bildirilmiştir [104, 111, 112]:



#### 2.4.3. Lityum kobalt oksit

Lityum kobalt oksit ( $LiCoO_2$ ) R-3m uzay grubu ile iyi bilinen bir a- $NaFeO_2$  tabakalı yapıya sahiptir. Ayrıca, lityumun tamamen deinterkalasyonu üzerine çok umut verici bir hücre voltajına, Li /  $Li^+$ 'ya karşı 4.7 V'ye ve 274 mAhg<sup>-1</sup>'lık teorik kapasitesiteye sahiptir [105]. Bu, gravimetrik enerji yoğunluğunun 1288 Wh/kg'a kadar deinterkalasyonunu sağlamaktadır. Bununla birlikte, tüm lityum iyonları,  $LiCoO_2$

yapısından deinterkalasyonu sırasında geri dönüşü olmayan yapısal değişiklikler meydana gelmektedir [113-115]. Bu sebeple lityumun sadece yarısının  $\text{LiCoO}_2$  yapısından deinterkalasyonuna izin vermektedir [105]. Sonuç olarak, deneysel kapasite  $137 \text{ mAh g}^{-1}$  ile ve voltaj  $\text{Li} / \text{Li}^+$  ile 4.2 V ile sınırlıdır [105]. Amatucci ve ark. [116]  $\text{CoO}_2$ 'yi ilk kez başarılı bir şekilde izole ettiklerini ve bildirilen yapısal değişiklikler olmaksızın %95 lityumun tekrar yerleştirildiğini bildirmişlerdir. Yine de elektrokimyasal test sonuçlarında  $\text{LiCoO}_2$  ve  $\text{CoO}_2$  arasında birkaç farklı fazın var olduğunu bildirmişlerdir. Rossen ve ark., [117] spinel formda  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  oluşumunu rapor etmişlerdir. Bu bileşimin lityum deinterkalasyon / interkalasyon sırasında oluştuğu rapor edilmemiş olsada, Gabrisch ve arkadaşları [118]  $\text{LiCoO}_2$  yüzeyinde spinel fazının izlerini gözlemlemişlerdir.

#### 2.4.4. Lityum nikel oksit

Stokiyometrik lityum nikel oksitin ( $\text{LiNiO}_2$ ) kaya tuzu kristal yapısına ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$  yapısı) sahip olduğu ve  $\text{LiCoO}_2$  ile aynı yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Bu malzeme esas olarak Ni iyonlarının Li bölgelerini işgal ettiği Ni düzensizliği nedeni ile (genellikle katmanlı bileşiklerde lityum tabakasında geçiş metalinin varlığı olarak tanımlanır) ve  $\text{Ni}^{+3}$  iyonlarının kararsızlığı nedeniyle  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  olarak bulunmaktadır [104, 119]. Ni düzensizliği, lityum eksikliğine neden olur. Bu yapıda bir elektro nötr dengesizlik ortaya çıkarır. Bu nedenle, Ni'nin bir kısmı elektro nötrlüğü korumak için  $\text{Ni}^{+2}$ 'ya indirgenmelidir [105]. Bu anormalliklerin bir sonucu olarak, çoğu rapora göre stokiyometrik  $\text{LiNiO}_2$ 'nin sentezlenmesi mümkün değildir. Yüksek sıcaklıkta ısıtılma sırasında yapıdan Li'yi kaybetmek stokiyometrik  $\text{LiNiO}_2$  sentezini daha da zorlaştırır [119]. Sonuç olarak, Ni, Co'dan daha ucuz ve daha bol olmasına rağmen, saf formunda bir lityum ara madde olarak kullanılamamıştır. Ni düzensizliği Li iyonlarının hareketliliğini azaltır ve böylece bir lityum iyon pil katodu olarak kapasite azalmaktadır [92]. Ayrıca düşük lityum içeriğinden kaynaklanan yüksek denge kısmi oksijen basıncı nedeniyle  $\text{LiNiO}_2$  stabilitesinin düşük olduğu bildirilmiştir [104]. Sonuç olarak, elektrolit çözücülerle temas ettiğinde patlama ve yangın riski nedeniyle ticari bir hücrede kullanmak çok tehlikelidir.



#### 2.4.5. Lityum manganez dioksit

Lityum manganez dioksit ( $\text{LiMnO}_2$ ), düşük maliyet, geniş kullanılabilirlik ve çevre dostu olma gibi umut verici özellikleri nedeniyle lityum iyon pil katodu için dikkat çekici bir malzemedir. Ayrıca MnO'ların kolayca lityum interkalasyonu sağladığı bilinmektedir.  $\text{LiMnO}_2$ , yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararsızdır [120].

#### 2.4.6. Lityum nikel – manganez – kobalt oksit ( $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ )

Nikel-Manganez-Kobalt Oksit (NMC) bileşikleri optimum elektrokimyasal performanslarından dolayı ilgi çekmektedir. NMC'de yüksek voltajlarda (2.5V-4.6V) çalışırken yüksek kapasiteyle ( $274 \text{ mAhg}^{-1}$ ) stabil bir yapıya ulaşmak önemlidir [121].

Yapısal stabilite için hem üretimden sonra hem de döngü sırasında NMC'deki geçiş metallere oksidasyon durumları kritiktir. Prensip olarak, NMC içindeki geçiş metallere oksidasyon durumları;  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  ve  $\text{Co}^{+3}$ 'dür. Burada,  $\text{Mn}^{+4}$  elektrokimyasal olarak inaktiftir ve elektrik yükünün Ni katyonlar üzerinden aktarılmasında rol oynar. Mn'nin oksidasyon durumlarındaki değişim, yapıda geri dönüşümsüz reaksiyonlara neden olmaktadır [118]. Co'nun oksidasyon durumu da önemlidir, çünkü sıvı elektrolitte  $\text{Co}^{+4}$ 'ün çözünmesi, kapasite kaybına sebep olan yapısal kararsızlığa sebep olmaktadır [123, 124].

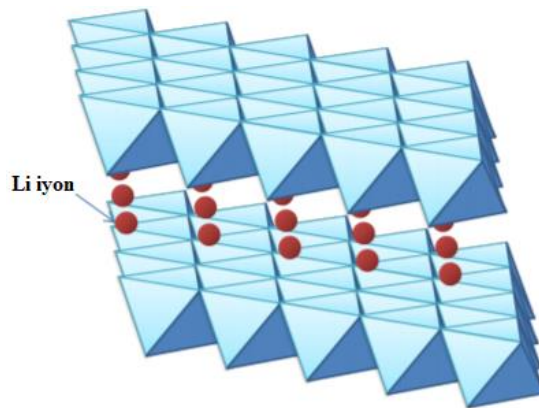
$\text{Ni}^{+2}$  (0.69 Å) ve  $\text{Li}^+$  (0.76 Å) benzer iyonik yarıçapa sahiptir [125]. Bu durum yapıda Li ve Ni iyonları arasında katyon karışmasına sebep olmaktadır. Bu katyon karışımı, kapasite kaybı gibi düşük elektrokimyasal özelliklere yol açan lityum iyon difüzyonunu azaltmaktadır. Sentez yöntemleri NMC'nin elektrokimyasal performansı için önemlidir, çünkü bunlar yapıdaki geçiş metallere oksidasyon durumlarını etkilemektedir [126-128].

$\text{LiCoO}_2$ , NiO ve MnO hepsi katmanlı yapıda bulunmaktadır ve bu geçiş metal oksitlerinin üçü de birbirleriyle katı bir çözelti oluşturabilmektedir [116]. Fakat,  $\text{LiNiO}_2$  piller, metal ve Li katmanlarının katyonik karışımı nedeniyle yüksek

kapasiteye, ancak düşük çevrim sayısına sahiptir [129]. Katmanlı  $\text{LiMnO}_2$ , şarj edildiğinde hızlı bir şekilde spinel malzemeye dönüşmektedir, ancak ucuzdur [129]. Ek olarak,  $\text{LiCoO}_2$  istikrarlı bir şekilde çalışmaktadır, ancak maliyet ve toksisite sorunları vardır [129]. Ni ve Co [130, 131], Ni ve Mn [132, 133] ve bunların üçünü [134, 135] birleştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Ni ve Mn, Co'dan daha az maliyetlidir ve daha az toksiktir, ancak sadece bu iki elemente sahip katmanlı malzemelerin elektronik iletkenlik sorunları vardır [129]. Co ilavesi, daha yüksek kapasite ve daha uzun hücre ömrü gösteren yüksek mukavemetli iyonik bağlanma nedeniyle yapısal stabiliteyi arttırmaktadır [129]. Kapasite ve hız kabiliyetini korurken Co'nun yerine geçen malzemelerin dengelenme süreci, potansiyel yeni nesil katot malzemeleri olan katmanlı katotlar ilgi çekmektedir.  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ , yukarıda belirtilen faydaları kullanan, üzerinde yoğun olarak çalışılan bir katot malzemesidir.

#### 2.4.7. Lityum-nikel-kobalt-alüminyum oksit ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ )

Lityum-Nikel-Kobalt-Alüminyum Oksit (NCA), en yaygın kullanılan katot malzemesidir. Bunun nedeni, Al ve Co'nun varlığı, lityum demir fosfat ( $\text{LiFePO}_4$  ya da LFP) gibi olivin tipi malzemelerden daha az güvenli olmasına rağmen, katotun termal stabilitesini ve elektrokimyasal özelliklerini büyük ölçüde iyileştirmesidir. Bununla birlikte, NCA yüksek teorik kapasite ( $279 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve iyi güç kapasitesi gösterdiğinden dolayı otomobil uygulamaları için çok uygundur [136].



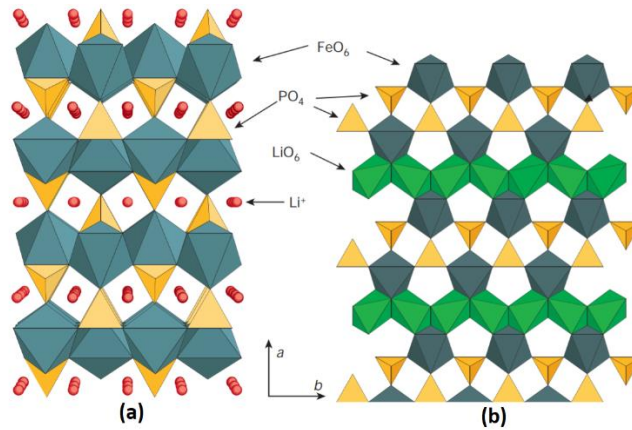
Şekil 2.4. Tabaka tipi yapıların şematik gösterimi.

Şekil 2.4. katmanlı geçiş metali oksitlerinin bir şemasını göstermektedir. Lityum iyonları 3a bölgesinde bulunmaktadır ve diğer iyonlar uzay grubu R-3m olarak bilinen altıgen simetrik yapı oluşturmaktadır. Bu tip düzenleme, katman gösteriminde  $O3$  olarak da bilinmektedir ve birim hücre başına üç tabaka olduğunu ve lityum iyonlarının oktahedral olarak koordine edildiğini göstermektedir [137].

NCA'da kalan  $Ni^{+2}$ , geçiş metal katmanlarından  $Li^+$  levhalarına göç etme ve elektrokimyasal olarak inaktif NiO benzeri faz oluşturma eğilimi göstermektedir, bu da yük deşarj işlemi sırasında katotun bozunmasına neden olmaktadır. Yüksek derecede oksitlenmiş  $Ni^{+4}$ 'ün döngü sırasında elektrolit ile yan reaksiyonları, NCA'nın bozulmasından sorumludur. Ayrıca, bozulmamış malzemenin zayıf elektrik iletkenliği de elektrokimyasal performansını bozmaktadır. Sonuç olarak, NCA üzerine yapılan araştırmada, çevrim kararlılığı ve güvenliğinde iyileşme birincil öneme sahiptir [138].

#### 2.4.8. Lityum demir fosfat ve diğer olivinler

1997'de Goodenough ve arkadaşları, Şekil 2.5.'de gösterilen ortorombik yapıyı ( $Pnma$  uzay grubu) benimseyen fosfo-olivinler olarak bilinen yeni bir katot malzeme sınıfının elektrokimyasal özelliklerini bildirmişlerdir [139].



Şekil 2.5. Olivin  $LiFePO_4$  yapısının  $[001]$  yönünde gösterimi. (a)  $FeO_6$  oktahedraları ve  $PO_4$  tetrahedraları üzerine oluşturulmuş yapının genişletilmiş görünümü.  $FeO_6$  oktahedraları (b,c) düzlemlerinde köşe noktaları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır. (b) hegzagonal sıkı paketlenmiş oksijence yoğun katmanlar ( $PTd[LiFe]oct.O_4$ ) arasındaki Li, Fe ve P dağılımının sınırlı görünümü.  $LiO_6$  oktahedraları kenarları paylaşır ve Li iyonları,  $[010]$  ve  $[001]$  boyunca yayılabilir [140].

LiFePO<sub>4</sub> (tripilit) durumunda, Li<sup>+</sup> ve Fe<sup>+2</sup> oktahedral bölgeleri işgal eder ve P biraz bozulmuş altıgen sıkı paketlenmiş oksijen dizisinde tetrahedral bölgelerde bulunmaktadır [141]. FeO<sub>6</sub> oktahedra köşeleri ve LiO<sub>6</sub> oktahedra, Li iyonlarının difüze olabileceği b-ekseni altında tüneller boyunca kenarları paylaşmaktadır. LiFePO<sub>4</sub>'ten Li'nin ekstraksiyonu ve yeniden interkalasyonu, teorik özgül kapasitesi 170 mAhg<sup>-1</sup> olan bir lityum hücresinde yaklaşık 3.45 V'da ilerlemektedir [141]. Potansiyel, iki fazlı bir reaksiyonun meydana geldiğini gösteren Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>'teki x bileşiminden bağımsızdır [141].

LiFePO<sub>4</sub>'ün elektrokimyasal özellikleri hakkındaki ilk raporlar, düşük akım yoğunluğunda deşarj olsa bile, düşük oran kapasitesini ve lityum hücrelerde beklenenden daha düşük kullanımını vurgulamıştır [142]. Bu hem tripilit hem de heterosit fazlarının düşük elektronik iletkenliklerine bağlanmıştır [140]. Tanelerin karbonla kaplanması düşük iletkenliği iyileştirir ve daha iyi hız performansı sağlamaktadır [143]. Bu, en uygun şekilde, LiFePO<sub>4</sub>'un ilk sentezi sırasında bir karbon kaynağı dahil edilerek elde edilmektedir. İnert bir atmosferde kalsinasyon sırasında karbon veya karbon içeren öncüllerin olmasının birkaç yararı vardır; tane büyümesini geciktirmektedir, Li iyonlarının hızlı bir şekilde ekstraksiyonuna izin veren ve Fe<sup>+3</sup> içeren safsızlıkların oluşumunu önleyen küçük parçacıklar oluşturmaktadır. Aynı zamanda, ısıtma işlemi sırasında azaltılan, demir nitrat gibi kullanımı kolay, düşük maliyetli, Fe<sup>+3</sup> içeren başlangıç malzemelerinin kullanılmasına izin vermektedir [144]. Genellikle ağırlıkça %2'den daha az miktarda karbonun, yüksek oranlı LiFePO<sub>4</sub> numuneleri üretmek için yeterli olmaktadır. Bu önemlidir, çünkü çok fazla karbon, LiFePO<sub>4</sub> kompozitlerin yoğunluklarını olumsuz yönde etkileyerek, halihazırda düşük enerji yoğunluğunu daha da azaltmaktadır [145]. LiFePO<sub>4</sub>'ün kimyasal kusurları ile ilgili son çalışmalar, Li bölgesinde çok değerlikli iyonların ikame edilmesinin çok sınırlı olduğunu ve her zaman lityum boşluğunun eşlik ettiğini göstermektedir [146].

LiFePO<sub>4</sub>, katmanlı oksitlerden veya spinellerden daha az yoğun olduğu için (kristalografik yoğunluk, oksitler için yaklaşık 5 g/cm<sup>2</sup> ile karşılaştırıldığında 3,6g/cm<sup>3</sup>'tür) ve lityuma karşı potansiyel daha düşük olduğundan, enerji yoğunluğu oksitlerden daha azdır (Tablo 2.2.). Buna karşılık, özgül enerji lityum mangan oksit

(LMO) ile rekabet edebilir (Tablo 2.1.), ancak birçok uygulama için birim hacim başına enerji ağırlıktan daha önemlidir.  $\text{LiMnPO}_4$ 'ün deşarj potansiyeli,  $\text{LiFePO}_4$  katot elektrodundan yaklaşık  $\text{Li} / \text{Li}^+$ den 0.5 V daha yüksektir. Bu ise spesifik enerjiyi yaklaşık %15 artırmaktadır [147]. Ne yazık ki, bu malzeme  $\text{LiFePO}_4$ 'ten ( $3.4 \text{ g/cm}^3$ ) daha az yoğundur ve iletkenlik birkaç kat daha düşüktür [148,149].

Tablo 2.1. Yaygın lityum iyon katot materyallerinin karakteristikleri.

Malzeme	Yapı	Li/Li <sup>+</sup> 'ya karşı potansiyel, ortalama V	Spesifik kapasite (mAh/g)	Spesifik enerji (Wh/kg)
$\text{LiCo}_2$	Tabakalı	3,9	140	546
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	Tabakalı	3,8	180-200	680-760
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)	Tabakalı	3,8	160-170	610-650
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ vb. (LMO)	Spinel	4,1	100-120	410-492
$\text{LiFePO}_4$ (LFP)	Olivin	3,45	150-170	518-587

Nanopartikül  $\text{LiMnPO}_4$  ve benzerlerini üretmek için kullanılan sentetik prosedürler, sol-jel, çökeltme, yanma teknikleri, sprej piroliz ve hidrotermal veya solvotermal (poliol işlemi) yöntemlerini içermektedir [150-152]. Havada kalsine edilen numunelere, düşük iletkenliği dengelemek amacıyla sentezlendikten sonra bir miktar karbon eklenmektedir. Kaplama,  $\text{LiFePO}_4$ 'te olduğu gibi, inert atmosfer altında ısıl işlem sırasında karbonlu öncüllerin veya karbon elementinin dahil edilmesi yoluyla da elde edilebilir. Ortalama birincil partikül boyutu azaldıkça elektrokimyasal performans iyileşmektedir [153].  $\text{LiMnPO}_4$ 'ün oran kabiliyeti  $\text{LiFePO}_4$ 'ünki kadar etkileyici değildir ve elektrokimyayı iyileştirmek için kullanılan stratejilerin çoğu (Mg ikamesi, büyük miktarda karbon ilavesi, nanoyapı) zaten oldukça az olan enerji yoğunluğu avantajını azaltmaktadır [154, 155].

Tablo 2.2. Bazı ticari Li-ion pil katotlarının avantaj ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
<b>Lityum Manganez Oksit (LMO, <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> vb.)</b>	
Düşük maliyet	Çevrim ömrünü etkileyen Mn çözünürlük sorunu
Mükemmel yüksek performans	Düşük kapasite
Yüksek çalışma voltajı	
Sınırsız kaynak	
Orta güvenlik (oksijen salınımı)	
<b>Lityum Demir Fosfat (LFP, <math>\text{LiFePO}_4</math> vb.)</b>	
Orta derecede düşük maliyet	Düşük çalışma voltajı
Mükemmel yüksek performans	Düşük kapasite
Sınırsız kaynak	Patentleri kontrol etmek
Elektrolit ile çok yavaş reaksiyon	
Mükemmel güvenlik (oksijen salınımı yok)	
<b>NMC (<math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math> vb.)</b>	
Yüksek kapasite	Ni ve Co'nun yüksek maliyeti
Yüksek çalışma voltajı	Potansiyel kaynaklar sınırlı
Elektrolit ile yavaş reaksiyon	Performansta nispeten yeni
Orta güvenlik (oksijen salınımı)	Patentleri kontrol etmek
<b>NCA (<math>\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2</math>)</b>	
Mükemmel yüksek performans	Ni ve Co'nun yüksek maliyeti
Elektrolit ile yavaş reaksiyon	Potansiyel kaynaklar sınırlı
Yüksek kapasite	Emniyet patentlerini kontrol etmek
Yüksek voltaj	

Co veya Ni içeren fosfo-olivin bileşikler de mevcuttur.  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{Li/Li}^+$ 'ya karşı yaklaşık 4.8 V'ta elektrokimyasal aktivite sergilemektedir.  $\text{LiNiPO}_4$ 'ün bir lityum hücresinde yaklaşık 5,1 V deşarj olduğu tahmin edilmektedir, ancak neredeyse tamamen inaktif görünmektedir [156, 157].

## 2.5. Elektrolitler

Elektrolit, bir tuz ve çözücüler içeren bir çözelti olarak tanımlanır ve bir pilin üçüncü anahtar bileşenini oluşturur, ilk iki bileşen anot ve katottur [140]. Li-iyon hücrelerdeki sıvı elektrolitlerin rolü, hücreler şarj edilirken ve deşarj edilirken lityum iyonlarını

pozitif ve negatif elektrotlar arasında ileri geri taşımak için iyonik bir iletken olarak hareket etmektir [140].

Bir hücrenin kapasitesi, elektrodun yapısal veya elektronik davranışına bağlıdır, ancak zayıf hücre ömürleri genellikle elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen yan reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır ve bu durum elektrolit seçimini çok önemli hale getirmektedir. Bir elektrolitin iki ön şartı vardır.  $\text{Li}^+$  iyonunun bir elektrottan diğerine geçişini kolaylaştırmak için elektrolitin iyi bir iyonik iletken ( $> 1 \text{ mS cm}^{-1}$ ) olması ve ayrıca elektronların harici devre boyunca akışını sağlamak için elektronik olarak yalıtkan olması gerekmektedir. [140]. Diğer önemli özellikler:

- a. Geniş bir elektrokimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. İdeal olarak 0 – 5 V ve  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  arasında olmalıdır.
- b. En az  $90^\circ\text{C}$ 'ye kadar kimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır.
- c. Diğer hücre bileşenleri ile reaktif özellik göstermemelidir.
- d. Düşük maliyetli olmalıdır.
- e. Güvenli olmalıdır, yüksek toksik ve yanıcılık göstermemelidir.

Tüm bu gereksinimlerin karşılanması kayda değer bir zorluktur. Lityum iyon pillerde, organik sıvı elektrolitler, iyonik sıvılar, polimer elektrolitler, inorganik katı elektrolitler ve hibrit elektrolitler olmak üzere çeşitli tipte elektrolitler kullanılmaktadır [108].

Organik sıvı elektrolitler piyasada en yaygın olarak kullanılan ve en uzun süre kullanılan elektrolitlerdir. Li tuzları için iyi çözücüler olan ve 4.7 V dolaylarında bir oksidasyon potansiyeline sahip olan organik çözücüler, tipik olarak karbonatlar, içindeki bir lityum tuzu çözeltilisinden oluşurlar [108]. İyonik sıvılar son zamanlarda alternatif elektrolitler olarak kabul edilmiştir, çünkü karbonat bazlı elektrolitlere göre, yüksek oksidasyon potansiyeli, yanmazlık ve daha iyi termal kararlılık gibi çeşitli avantajlar sunmaktadırlar [108]. Polimer elektrolitler, çoğunlukla güvenlik konularında sıvı muadillerine göre başka avantajlar sunar. Katı bir elektrolit ayrıca elektrotların ayırıcısı olarak da işlev görebilmektedir.

## 2.6. Katı Elektrolit İnterfaz Tabakası (SEI)

SEI, modern Li-iyon pil teknolojilerinde önemli bir kavramdır. İnce bir filmin, elektrot ve elektrolit arasında bir pasivasyon tabakası olarak işlev gören tabakanın anot yüzeyini kapladığı iyi bilinmektedir. SEI, katı elektrolit özelliklerine sahiptir, yani iyonların geçmesine izin verirken elektron taşınmasını önlemektedir. SEI, esas olarak Li-iyon pillerdeki anot elektrotları üzerindeki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Anotta çözücü indirgemesi SEI tabakasına yol açmaktadır.

Katı elektrolit ara fazları ilk önce lityum metali [158] ve ardından grafit elektrotları [159] ile gözlenmiştir. SEI katmanlarının, bir dereceye kadar, lityum karşısında 1.0V'nin altında tüm organik elektrolitlerin bulunduğu herhangi bir anot malzemesi üzerinde meydana geldiği gözlenmiştir. İlk lityum interkalasyonu sırasında, organik çözücü, bir elektronik yalıtkan, fakat bir  $\text{Li}^+$  iletkeni olan kararlı bir yüzey filmi oluşturmak üzere grafit yüzeyinde indirgeyici bir şekilde ayrışır. SEI tabakasının oluşumu, tabakanın oluşumunu indükleyen yan reaksiyonlarda yük tüketildiği için birinci döngüde geri dönüşü olmayan bir kapasite kaybına yol açmaktadır [159]. Geri döndürülemez kapasite kaybı miktarı, SEI tabakasının kalınlığına bağlıdır, bu da anotun çalışma voltajına bağlıdır. Anodun voltajı ne kadar düşük olursa, geri dönüşü olmayan kapasite kaybı o kadar büyük olur. SEI tabakasının oluşumu anodun yüzeyini pasifleştirir ve çözücü moleküllerinin daha fazla reaksiyonunu ve ayrışmasını önler. Bu, yüzeyde gerçekleştirilen tek işlemin Li-iyon göçü olmasını sağlar. SEI tabakasının oluşumu, düşük voltajlarda organik elektrolit bazlı Li-iyon pillerin çalışması için hayati önem taşıyor olsa da oluşumu geri dönüşümsüz kapasite kaybına neden olur, bu nedenle mümkün olan en ince SEI tabakasını oluşturmak faydalıdır [27].

## 2.7. Seperatörler

Bir seperatör, elektrotlar arasına yerleştirilen ve elektrolite batırılmış, iyonik akışa izin veren ancak elektrotlar arasındaki elektronik teması önleyen gözenekli bir zardır. Seperatörün bir başka önemli işlevi, kazara ısı oluşumu durumunda kütle transferini durdurmak için, onun erimesine ve hücrenin kapanmasına neden olan teması



kesmesidir. Seperatör elektronik olarak iyi derecede yalıtkan olmalıdır. Ayrıca ya doğal olarak ya da bir elektrolit ile ıslatılarak iyonları iletme kapasitesine sahip olmalıdır. Seperatörler pillerin elektrokimyasal enerji verimliliğini olumsuz yönde etkileyen işlemleri en aza indirmelidir. Seperatör hem katot hem de anot tabakaları arasında tampon görevi görebilmesi için yumuşak ve esnek olmalıdır. Seperatör ayrıca uzun süre yeterince stabil çalışmalıdır, çünkü sürekli olarak elektrolit ile doğrudan temas halindedir [160].

Bataryalarda yıllar boyunca çeşitli seperatörler kullanılmıştır. Selülozik kağıtlardan ve selofandan dokunmamış kumaşlara, köpüklere, iyon değişim membranlarına ve polimerik malzemelerden yapılmış mikro gözenekli düz tabaka membranlara kadar seperatörler üretilmiştir. Günümüzde, lityum iyon piller için en yaygın olarak kullanılan seperatörler, polietilen (PE), polipropilen (PP) veya PE ve PP laminatlarından yapılan poliolefin membranlardır. Poliolefin malzemeler, mükemmel mekanik özellikler, kimyasal kararlılık ve kabul edilebilir maliyet sağlarlar. Ayrıca hücre kimyası ile uyumludurlar ve kimyasal veya fiziksel özelliklerde önemli bir bozulma olmadan birkaç yüz döngüye izin vermektedirler [23]. Bataryalar geliştikçe, yüksek performanslı seperatörlerde daha talepkar hale gelmiştir. Bataryalarda kullanılan seperatörlerin çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir [160, 161], bunlar arasında:

- a. Elektronik olarak yalıtkan;
- b. Minimal elektrolit (iyonik) direnci;
- c. Mekanik ve boyutsal kararlılık;
- d. Kolay kullanım için yeterli fiziksel güç;
- e. Elektrolit, safsızlıklar ve elektrot reaktanları ve ürünleri ile bozunmaya karşı kimyasal direnç;
- f. İki elektrot arasında partiküllerin, kolloidal veya çözünür türlerin yer değiştirmesini önlemede etkin;
- g. Elektrolit ile kolayca ıslatılmalıdır;
- h. Yeterli kalınlığa sahip olmalıdır.

## **BÖLÜM 3. GRAFENİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ**

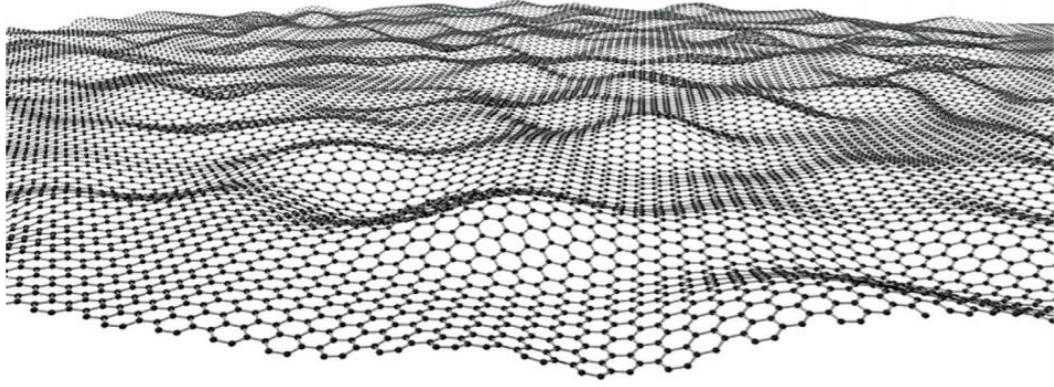
### **3.1. Giriş**

Grafen, bir petek kristal kafesine (altı taraflı kabuk) yakın bir şekilde paketlenmiş  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarından oluşan iki boyutlu (2D) kristalli karbon allotropudur. Enerji depolama cihazları söz konusu olduğunda, diğer karbon formlarına (grafit, KNT'ler, aktif karbon vb.) kıyasla üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle grafen ve grafen bazlı gelişmiş malzemelerin kullanımı en iyi alternatif çözümlerden biridir.

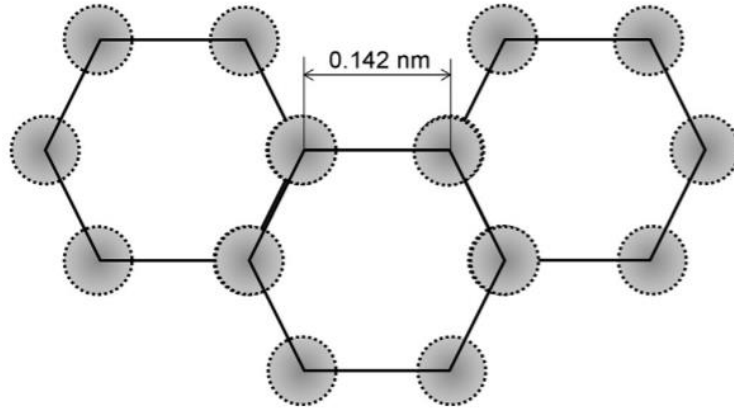
Karbonun iki boyutlu bir yapısı olan grafen, lityum iyon piller alanında, geniş bir potansiyel pencereye sahip olma avantajını ve farklı materyaller elde etmek için yapı taşı görevi görmektedir. Aynı zamanda, yüksek iletkenliği ve katmanlı yapısı, bu malzemeyi anot ve katot malzemeleri ile melezler oluşturmak için iyi bir matris haline getirmektedir. Bu hibrit malzemeler, nihai malzemenin elektrokimyasal performansını arttırarak iletkenliği, elektron transferini ve mekanik özellikleri arttırabilir [162, 163]. Bu, yeni elektrot yapılarının ve yeni Li-iyon pillerin geliştirilmesini teşvik etmektedir.

### **3.2. Grafenin Yapısı**

Grafen, 2D formunda bir karbon allotropudur ve bir atomun  $sp^2$  hibridizasyonu ile oluşturduğu her bir tepe noktasıyla atomik ölçekte altıgen kafes oluşturan bir yapıya sahiptir. Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, karbon-karbon bağının uzunluğu yaklaşık 0.142 nm'dir [164].



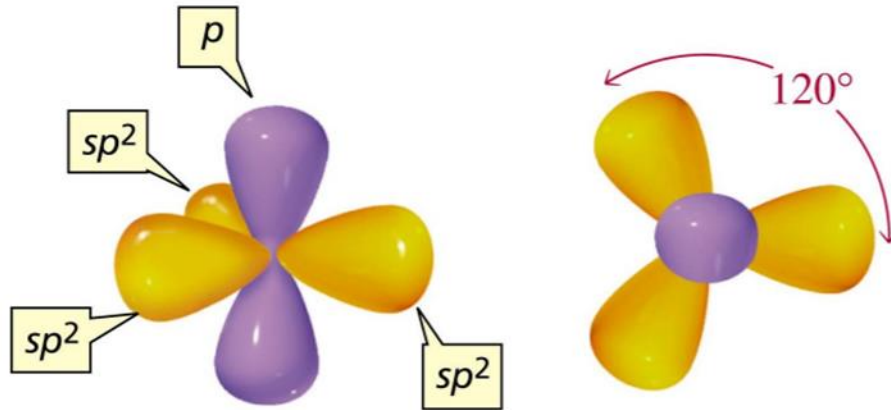
Şekil 3.1. Grafen yüzeyindeki dalgalanma [164].



Şekil 3.2. Grafenin hegzagonal kafesi [164].

Grafen yapısında her bir karbon atomu üç tane komşu karbon atomuyla birlikte  $\sigma$  (sigma) bağı yaparken,  $2p$  orbitaliyle de  $\pi$  (pi) bağı yapmaktadır. Bu bağ yapısı düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlamaktadır. Her kafesde, sağlam bağlantıları ile altıgen bir yapı oluşturan üç  $\sigma$  bağı vardır. Grafenin stabilitesi, sıkıca paketlenmiş karbon atomlarından ve  $\sigma$ -bağını oluşturan orbital  $s$ ,  $p_x$  ve  $p_y$  kombinasyonundan oluşan bir  $sp^2$  orbital hibridizasyonundan kaynaklanmaktadır [164].

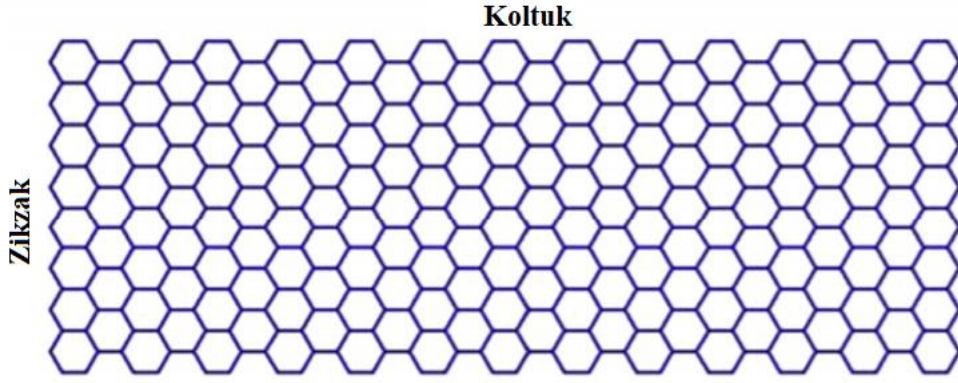
Bu bantlar, elektronun olarak hareket etmesine izin veren, yarı dolu bağ aracılığıyla grafenin önemli elektronik özelliklerinin çoğundan sorumludur. Grafen, grafit, KNT ve fullerenin, son derece düzlemsel çok halkalı aromatik hidrokarbonlar gibi sonsuz büyüklükteki moleküllerin birim yapısı olarak düşünülebilir [164].



Şekil 3.3. Karbonun  $sp^2$  hibridizasyonu [164].

Başka bir deyişle, grafen, 2D altıgen kafes düzlemi oluşturan, sıkı paketlenmiş tek bir karbon atomu katmanından oluşmaktadır. Tek katmanlı grafende karbon atomları, her atomun bir elektron verdiği bir benzen halkası oluşturarak  $sp^2$  hibridizasyonu ile çevredeki karbon atomları ile bağlanmaktadır [164].

Grafen kalınlığı sadece 0.35 nm'dir, bu da bir insan saçı çapının 1 / 200.000'idir [164]. Bununla birlikte, grafenin yapısı oldukça karardır. Karbon atomları arasındaki bağ, atomların yeniden yapılandırılmasını önlemek için kayma düzlemiyle dış kuvvete dayanacak kadar sağlamdır. Sınırlı bir yapıya sahip olan grafen, yanal şarj hareketinden dolayı merkez noktanın yakınlığında bir enerji bariyeri meydana geldiği için nano şerit olarak bulunabilmektedir [165]. Böylece, grafen nano şerit genişliği yönlendirilerek, enerji bariyeri kusursuz bir şekilde kontrol edilebilir, bu da potansiyel grafen tabanlı elektronik cihazlar için umut verici bir özelliktir. Buna ek olarak, bir KNT'ye benzer şekilde, grafenin kenarı, Şekil 3.4.'de gösterildiği gibi farklı karbon zincirlerine göre zikzak ve koltuk olarak sınıflandırılmaktadır. Kenarlardaki çeşitlilik, çeşitli iletken davranışlara yol açmaktadır. Zikzak kenarlı bir grafen nano şerit genellikle bir metal gibi davranırken, koltuk kenarlı bir nano şerit metal veya yarı iletken gibi elektrik iletmemektedir.



Şekil 3.4. Grafen şeritleri [164].

### 3.3. Grafenin Özellikleri

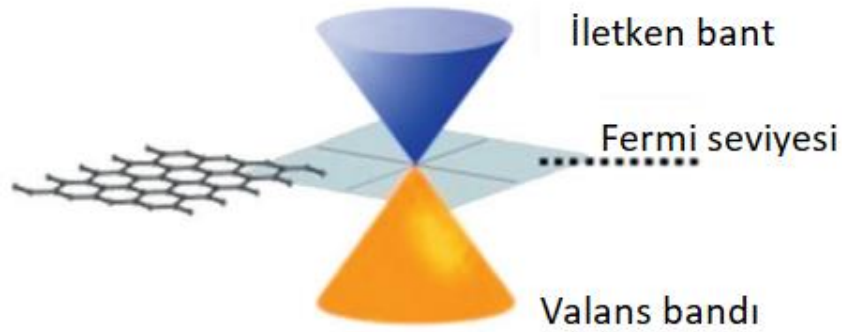
Grafen, optik geçirgenliği, elektrik iletkenliği, mekanik mukavemet ve termal iletkenlik açısından birçok üstün özelliğe sahiptir.

Grafen,  $0,77 \text{ mg/m}^2$  düzlemsel yoğunluğa sahip süper hafif bir malzemedir. Şekil 3.4.'de gösterildiği gibi, grafenin birim yapısı  $0.052 \text{ nm}^2$ 'lik alana sahip bir altıgen karbon halkasıdır. Tepedeki her atom üç birim halka ile paylaşıldığı için böyle bir halka sadece iki karbon atomundan oluşmaktadır. Grafen, süper ince ve ultra hafif olma avantajlarına katkıda bulunan sadece bir karbon atom katmanından oluşmaktadır.

Bir atom kalınlığından faydalanan grafen, %97,7 gibi çok yüksek bir optik geçirgenliğe sahiptir, yani, görünür ışığın sadece %2,3'ünü absorbe etmektedir [166]. Işığın kırılması ve girişimine göre, çeşitli katmanlara sahip grafen, grafen katmanlarını ayırt etmek için kullanılabilir farklı renkler ve kontrastlar sergilemektedir [167]. Tek katmanlı ve iki katmanlı grafen arasında %2,3'lük saydamlık farkı vardır. Buna göre, grafen katmanları Dirac fermiyon teorisiyle teyit edilmektedir.

Grafenin bir başka ilginç özelliği elektron hareketliliğidir. Grafen,  $10^6 \text{ S/m}$  iletkenlik ve  $31 \text{ } \Omega / \text{sq}$ 'lık [168] tek katman direnci ile şu ana kadar oda sıcaklığında en iletken malzemedir. Bu, silikondaki hareketliliğin neredeyse 140 katı olan  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'lik [169] yüksek hareketliliğine atfedilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, grafen

içindeki hibridize edilmiş  $sp^2$  karbon atomları,  $\pi$  bağına bir ekstra elektron bağışlamaktadır. Bu durumda  $\pi$  elektronları, oda sıcaklığında çok az girişim ile hareket etmekte tamamen serbesttir ve bu da yüksek iletkenlik sağlamaktadır. Bunun yanında grafen, iletim bandı ile değerlik bandı arasında küçük bir örtüşme bulunan tipik bir yarı metaldir [170]. Bu nedenle, değerlik bandının üstündeki elektronlar, herhangi bir ısı uyarımı olmadan daha düşük enerjiyle iletim bandının tabanına geçebilmektedir. Mutlak sıfır sıcaklığında bile, iletim bandında belirli bir elektron konsantrasyonu bulunurken, valans bandında belirli bir delik konsantrasyonu bulunmaktadır. Şekil 3.5.'te gösterildiği gibi, grafenin değerlik bandı ve iletim bandı, fermi noktasında kesişen koni benzeri yapılar sergilemektedir. Grafen içindeki elektron taşınması anormal kuantum Hall etkisini [171] ve bağlı parçacıkların özelliklerini sergilemektedir [172]. Bu özellikler yarı iletken yapısı ile grafen nano şeridi için daha da umut vericidir.



Şekil 3.5. Grafenin enerji bandı [164].

Grafenin iletkenliği ayrıca, altıgen kafesi kırmadan her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu eklenerek ve bir yalıtkan grafen malzemesi vererek değiştirilebilir [173]. İki tabakalı grafene dikey bir elektrik alanı uygulanarak elektronların düzlem içi hareketinden engellenmesiyle grafene büyük bir direnç verilebilir [174]. Grafen düşük gürültülü bir elektrikli malzeme olduğundan, grafen harici bir elektrik alan, manyetik alan ve deformasyon ile kısmi sensör olarak kullanılabilir [175].

Grafenin termal iletkenliği ve mekanik mukavemeti de çok yüksektir. Grafen, bilinen tüm malzemeler arasında en dayanıklı ve sert kristal yapıya sahiptir. Grafenin gerilme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 125 GPa ve 1.1 TPa [176] iken mukavemet sınırı 42 N/m'ye ulaşmaktadır. Aynı kalınlıkla, grafenin mukavemeti çeliğin mukavemetinin yaklaşık 100 katıdır ve 1 m<sup>2</sup>'lik bir grafen 4 kg ağırlığa dayanabilmektedir.

Grafenin oda sıcaklığında termal iletkenliği, bakırın (401 W / m K) termal iletkenliğinden 10 kat daha yüksektir (5x10<sup>3</sup> W / m K) [177]. Grafenin spesifik yüzey alanı 2630 m<sup>2</sup>/g'a ulaşmaktadır [178]. Bu zellik, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun neden olduğu dirençteki dramatik değişikliği izleyerek, gaz molekülleri için mikro dedektörlerde kullanılabilir [179]. Ek olarak, simülasyonlarla desteklenen, gözenekli bir yapıya sahip grafen ve lityum bileşiği, hidrojeni depolamak için güçlü bir yeteneğe sahiptir [180].

## **BÖLÜM 4. KARBON NANOTÜPLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ**

### **4.1. Giriş**

Çok sayıda önemli bilimsel keşifte olduğu gibi, fullerenler yanlışlıkla keşfedilmiştir. 1985 yılında, bilim adamları buharlaşan karbon örneklerinin kütle spektrumlarında garip sonuçlar bularak yeni bir materyal keşfetmişlerdir [181]. Bu vesile ile fullerenler keşfedilmiş ve gaz fazındaki stabiliteleri kanıtlanmıştır. Fullerenlerin keşfi, karbon nano yapıları ve basit geometrik ilkelere dayanan  $sp^2$  karbon ünitelerinden inşa edilen mimarilerin büyüleyici ve kullanışlı özelliklere sahip yeni simetri ve yapılarla nasıl sonuçlanabileceği konusunda heyecan verici bilgiler vermişlerdir [181]. Fullerenler bir karbon allotrop sınıfıdır. Tamamen karbondan oluşan, içi boş bir küre, elipsoid veya tüp şeklinde moleküllerdir. Silindirik fullerenlere, karbon nanotüp denmektedir.

Karbon nanotüp (KNT), nanometre boyutunda çap ve mikrometre boyutunda uzunluğa (uzunluk/çap oranının 1000'i aştığı) sahip, boru şeklinde grafitten yapılmış bir karbon allotropudur. Atomlar grafen gibi altıgen yapıda bulunmaktadırlar. Tek katmanlı ve çok katmanlı olarak sınıflandırılmaktadır.

### **4.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı**

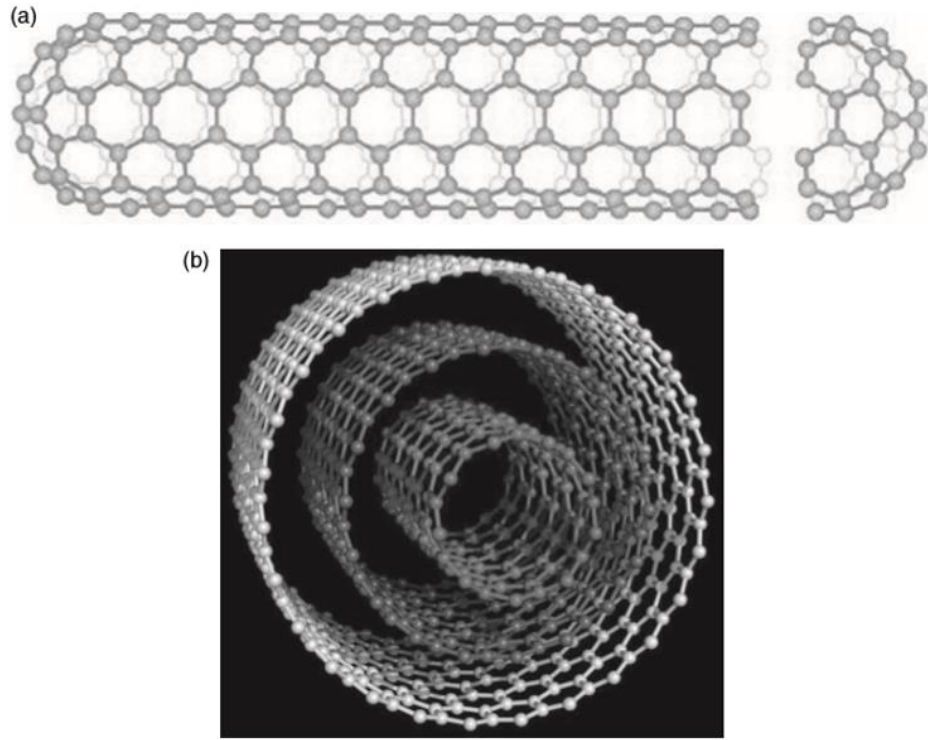
Karbon, tamamen farklı özelliklere sahip yapılar oluşturmak için çeşitli şekillerde bağlanabilmektedir [182]. Grafit ve elmas saf karbonun iki katı fazıdır. Dört değerlik elektronu eşit olarak paylaşıldığında ( $sp^3$  hibridize olduğunda) izotropik olarak güçlü elmas oluşturur. Üç değerlik elektronu bir düzlemde komşular arasında kovalent olarak paylaşılırken, dördüncüsünün tüm atomlar arasında dekolize durumunda olmasıyla ortaya çıkan malzeme grafitir. Grafitin bağlanması ( $sp^2$  tipi), kuvvetli düzlem içi



bağlar ve zayıf düzlem dışı van der Waals bağları ile katmanlı bir yapı oluşturmaktadır. Bu nedenle grafit, düzlemlerine dik olarak zayıftır ve düzlemler boyunca kayma kabiliyeti nedeniyle yumuşak bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Karbon nanotüpler  $sp^2$ -bağlı karbon mimarisine sahiptir ve fullerenlerle ilişkilidir.

Karbon faz diyagramına dayanan grafit, normal basınç aralıkları altında çok yüksek sıcaklıklara kadar karbonun termodinamik olarak kararlı fazıdır. Artık grafitin kristaliti küçüldüğünde sarkan bağların yoğunluğu nedeniyle, sadece sınırlı sayıda karbon atomu olduğunda bunun doğru olmadığı bilinmektedir. Küçük boyutlarda, tüm sarkan bağları kaldırarak yapının kendi kendine kapanması enerjisel olarak elverişlidir. 1980'lerin ortalarında yapılan deneyler, karbon atomlarının sayısı birkaç yüzdenden az olduğunda, yapının doğrusal zincirler, halkalar ve kapalı kabuklar oluşturduğunu göstermiştir. Bu kapalı kabuklar fulleren olarak adlandırılmaktadır. Fullerenler farklı sayıda atomlara ve bitişik atomlar arasında nominal  $sp^2$  bağ yapısına sahiptir [183].

Altıgen grafit kafesin düzlemsel bir parçasından fullerenler gibi kavisli yapılar oluşturmak için, yapıya bazı topolojik kusurların dahil edilmesi gerekmektedir. Dışbükey bir şekil oluşturmak için altıgen grafit kafes içine beşgen yapılar eklenerek pozitif eğrilik verilmelidir. Bu beşgenlere ek olarak, altıgen ağda yedigenler de bulunabilmektedir. Yedigenler, altıgen grafit kafese negatif eğrilik vermektedir. Euler prensibine göre, altıgen bir yapıyı kapatmak için tam olarak 12 beşgen gereklidir. Euler teoremi,  $P = S + 12$  ilişkisine yol açar; burada P ve S, kapalı bir altıgen ağa dahil edilen beşgen ve yedigen sayısıdır (Şekil 4.1.(a)) [184]. Bu nedenle beşgen sayısı her zaman yedigen sayısını geçmelidir.



Şekil 4.1. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT). (b) Çift duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) [182].

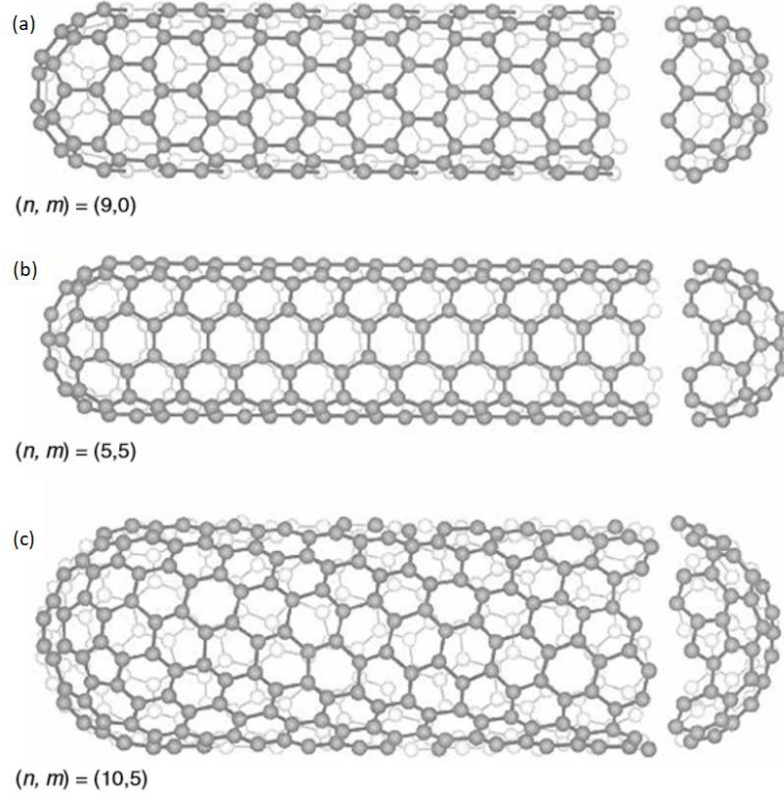
Mevcut katman sayısına bağlı olarak iki tip karbon nanotüp vardır. Nanotüp bir grafit tabakasının tek bir katmanından yapılmışsa, bu tüp SWCNT olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4.1.a) [182]. Nanotüp birden fazla katmandan oluşuyorsa, bu nanotüp MWCNT olarak adlandırılmaktadır. Bu nanotüpteki tabakalar yaklaşık olarak 0.34nm'lik bir aralık ile eş merkezlidir (Şekil 1.1.b) [182]. Bir nanotüp iki eşmerkezli katmandan oluşuyorsa buna çift duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılmaktadır. Çift duvarlı KNT'ler yapı ve özellikler olarak SWCNT'lere yakındır, fakat kimyasal direnci özellikle fonksiyonelleşmenin gerekli olması durumunda önemli ölçüde gelişmiştir [182].

Karbon nanotüplerin yapısını hayal etmenin en kolay yolu, bir grafit tabakanın sonlu sayıda iki boyutlu tabakasının bir silindire uyumlu bir şekilde eşleştirilmesidir [185]. Bu, uçlarına beşgenlerin eklenmesiyle kapatılabilen açık uçlu bir tüp ile sonuçlanacaktır. Kimyasal bağ haritalaması, her iki kenarda bulunan sarkan bağların eşleşmesi kriterini karşıladığı sürece birçok şekilde yapılabilmektedir. Sarkan bağlara bağlanmadan önce kenar boyunca bir öteleme kayması isteğe bağlı olarak bir tüp

ekseni ile farklı yönlenebilir. Bu farklı yönelim nanotüp sarmallık vermektedir [182].

Bir grafen düzlemini bir silindire eşlerken, silindirin etrafındaki sınır koşulları, yalnızca grafen tabakasının Bravais kafes vektörleri (iki ilk kafes vektörü ve bir çift tamsayı indeksi  $(n, m)$  olarak tanımlanır) silindirin tüm çevresiyle eşleşirse karşılanabilir [182]. Nanotüpler için üç tip katlama mümkündür [182]:

- $(n, 0)$ , zikzak nanotüp olarak,
- $(n, n)$ , yani  $m = n$ , bir koltuk nanotüpü olarak,
- Sarmal nanotüpler olarak bilinen diğer tüm tipler.



Şekil 4.2. Tek duvarlı karbon nanotüplerde görülen sarmallık örnekleri; (a) zikzak nanotüp, (b) koltuk nanotüp ve (c) sarmal nanotüp [185].

Şekil 4.2. üç farklı tür nanotüp sarmallığını göstermektedir [185]. Sarmallık nanotüplerin elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Teorik hesaplamalar ve deneysel

doğrulama, nanotüp çapına ve sarmallığa bağlı olarak iletkenliğin metalik veya yarı iletken olabileceğini göstermiştir. Tüm koltuk (n, n) nanotüpler metalikken, zikzak ve sarmal nanotüpler ya metalik ya da yarı iletken [186, 187].

### 4.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler, bir dizi üstün özelliğe dönüşen boyut, yapı ve topoloji kombinasyonu nedeniyle benzersizdir. Nanotüp kafesinin temel yapısı, doğadaki en güçlü yapılardan biri olan C – C kovalent bağıdır (grafit düzlemlerinde olduğu gibi). Düzlem içi bağ  $\sigma$  bağı olarak isimlendirilmektedir. Bu, atomları düzlemde bağlayan ve karbon nanotüplerin yüksek sertliğine ve yüksek mukavemetine sahip olmasını sağlayan güçlü bir bağıdır. Geri kalan p-orbital,  $\sigma$  bağlarının düzlemine diktir ve  $\pi$  bağlarının oluşumuna yol açmaktadır ve katmanlar arası etkileşimlere katkıda bulunmaktadır.

Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri deneysel olarak ölçülmüş ve sürekli elastikiyet varsayımı üzerine hesaplanmıştır. İlk deneysel ölçümler karbon nanotüpün elastikiyet modülünü hesaplamak için yapılmıştır. Grafitin elastik modülünün 1.06 TPa olduğu bilinmektedir [185]. TEM kullanarak MWCNT iç termal titreşimlerin genliğini ölçerek, olağanüstü yüksek bir elastik modül (1.8 TPa) elde edilmiştir [188]. Böyle bir teknik kullanılarak yapılan ölçümlerdeki hata  $\pm \%60$ 'a kadar olabilmektedir. Bu yüksek elastik modülün ortaya çıkması ile grafit tabakalarının hatasız bir şekilde silindirik şeklinde sarıldığını ve nanotüpe grafitten daha fazla deformasyon direnci kazandırdığı ileri sürülmüştür. Benzer bir teknik kullanılarak, SWCNT'lerin ortalama elastik modülü yaklaşık 1.25 TPa olarak ölçülmüştür [189]. Elektromekanik uyarma kullanılarak MWCNT'lerin elastik modülü 1 TPa olarak bildirilmiştir [190].

Nanotüplerin mekanik özelliklerini araştırmak için tarama probu mikroskopisi de kullanılmıştır. Bu bağlamda, çeşitli modlarda çalışan atomik kuvvet mikroskopları (AFM) kullanılmıştır. MWCNT'ler için, 0.27 ila 1.26 TPa aralığında bir Elastik modül bildirilmiştir [191]. SWCNT'ler için ortalama bir Young modülünün 1 TPa olduğu görülmüştür [192].

Çekme mukavemeti tesleri de yapılmıştır. MWCNT'ler için, gerilme mukavemeti 1.72 ila 63 GPa arasında değişebilmektedir [191]. Daha düşük değer (1.72 GPa), kusurları içeren CVD ile büyütülmüş MWCNT'lerde bulunmuştur [192]. SWCNT'lerin gerilme mukavemeti 13 ila 55 GPa arasındadır. Nanotüplerin maksimum gerilme şekil değişimi de ölçülmüştür. MWCNT'ler için, kopma sırasındaki gerilme şekil değişimi %12'ye kadar çıkarken, SWCNT'ler için değer %5,3 olarak bulunmuştur [191, 192].

Nanotüpler oldukça esnektir. MWCNT'ler, AFM'nin ucu kullanılarak büyük açılar vasıtasıyla tekrar tekrar eğme testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlarla bölgesel şekil değişiminin %16'lara kadar çıktığı görülmüştür, ayrıca eğme testinin tekrarlanması durumunda bile bu sonuçları sürdürebilmektedir [193].

Mikro-Raman spektroskopisi, bir epoksi matrikse gömülü nanotüplerin basınç deformasyonunu ölçmek için kullanılmıştır. SWCNT'ler için 2.8 ila 3.6 TPa aralığında elastik modül değerleri elde edilirken, MWCNT'lerin 1.7 ila 2.4 TPa aralığında elde edilmiştir [194].

Teorik tahminlerde, bir nanotüpün kalınlığı hesaplanan mekanik özelliği etkilemektedir. Bir nanotüpün elastik modülü 0.64 ila 5.5 TPa arasında değişebilmektedir. Karbon nanotüpün mukavemeti 150 GPa'la ve gerilmesi %30'lara kadar çıkabilmektedir [195, 196].

Özet olarak, nanotüplerin mekanik özellikleri dikkat çekicidir. Yaklaşık olarak 1 TPa elastik modül değeri ve son derece yüksek mukavemet ve gerilme direncine sahiptir. Sınırlı teorik tahminlere ve deneysel ölçümlere rağmen, mekanik özellikler boyuta ve tüp içindeki kusurların konsantrasyonuna duyarlıdır.

Karbon nanotüpleri çap ve kiralitelerine bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilir. Koltuk (n, n) kiralitesine sahip tüm SWCNT'ler metaliktir. Zigzag (n, 0) kiraliteye sahip nanotüpler n üçe bölünebiliyorsa metaliktir (Örneğin (9,0)). Diğer tüm yapılandırmalar yarı iletkendir. Kiral nanotüpler (n, m) metalik veya yarı iletken olabilir,  $n - m = 3q$  ise metalik iletkenlik oluşur, burada n ve m nanotüp yapısını

belirten tamsayıdır ve  $q$  bir tamsayıdır [197]. Katmanlar arası bağlanma ayrı ayrı tüplerin elektronik özelliklerini etkilemediği gösterilmiştir.

Karbon nanotüpleri ayrıca kuantum telleri gibi davranır. Kuantum teller, elektronların safsızlıklardan veya fononlardan herhangi bir saçılma yaşamadan bir iletken boyunca geçtiği balistik taşımayı gösterir, yani dirençle karşılaşmaz. İdeal olarak kusursuz metalik nanotüplerde balistik taşıma konusunda teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır [198].

İlk deneysel çalışmalar MWCNT'lerin direncinin ölçülmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yüksek kaliteli grafitin düzlem içi direnci yaklaşık  $0.4 \mu\text{m}$ 'dir [199]. MWCNT'ler için,  $0.051$  ila  $100 \mu\text{m}$  arasında değişen değerler rapor edilmiştir. Daha yüksek öz direnç ( $100 \mu\text{m}$ ), safsızlıklar ve nanotüpler arasındaki temas dirençlerinden kaynaklanmıştır [199, 200]. Sonuçlar ayrıca direncin sıcaklığa, manyetik alana, tüp çapına ve nanotüpte bulunan hata seviyesine bağlı olduğunu göstermektedir [199]. Direnç düşen sıcaklıkla birlikte artar,  $1 \text{ K}$  üzerindeki sıcaklıklar için “ $-\ln T$ ” ile orantılı olurken, artan boru çapı ile direnç azalmaktadır.

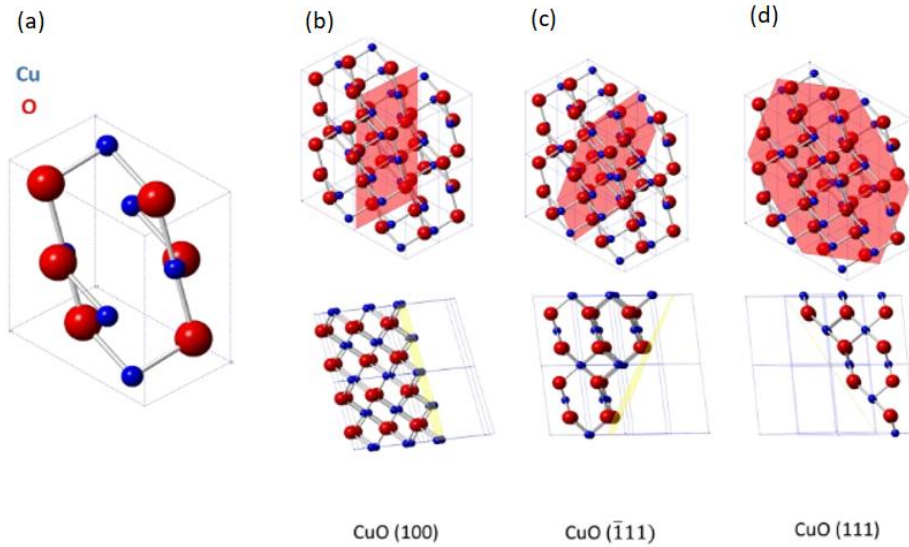
SWCNT'lerin öz dirençleri de ölçülmüştür. SWCNT'lerin halatları için tipik öz direnç değerleri  $0,3$  ila  $1,0 \mu\text{m}$  aralığındayken, SWCNT matları yaklaşık  $60 \mu\text{m}$  daha yüksek öz dirençlere sahip olduğu görülmektedir [201].

MWCNT'lerin termal iletkenliği de ölçülmüştür. Gözlenen termal iletkenlik oda sıcaklığında  $3000 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ 'den fazladır, doğal elmas ve grafitin bazal düzleminden daha yüksek olduğu görülmektedir [202].

## BÖLÜM 5. BAKIR (II) OKSİT YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

### 5.1. Bakır (II) Oksidin Atomik Yapısı

Bakır doğal olarak iki oksit oluşturur; bakır (II) oksit (CuO) ve bakır oksit (Cu<sub>2</sub>O). CuO,  $a = 4.68 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.42 \text{ \AA}$  ve  $c = 5.14 \text{ \AA}$  kafes parametrelerine sahip bir monoklinik yapıya sahiptir [203,204]. Cu-O, O-O ve Cu-Cu'nun bağ uzunlukları sırasıyla  $1.96 \text{ \AA}$ ,  $2.62 \text{ \AA}$  ve  $2.90 \text{ \AA}$ 'dir [205]. CuO'nun birim hücresi ve (100), (111) ve ( $\bar{1}\bar{1}$ ) düzlemleri Şekil 5.1.'de gösterilmiştir [205]. CuO, her Cu atomunun dört kare koordine edilmiş O atomu ile çevrili olduğu bir monoklinik birim hücreye sahiptir, oysa O atomları Cu atomlarının çarpık bir tetrahedronu ile çevrilidir.



Şekil 5.1. Bakır (II) oksidin birim hücresi ve düzlemleri (a) CuO birim hücresi, (b) CuO (100), (c) CuO ( $\bar{1}\bar{1}$ ) ve (d) CuO (111) düzlemleri [205].

CuO'nun düşük indeksli kafes düzlemlerinin gözlemlenmesi, (111) ve ( $\bar{1}\bar{1}$ ) düzlemlerinin polar olmadığını göstermektedir. Aksine, (100) düzlemi alternatif katyonik veya anyonik kafes düzlemleri ile polar olup, düzleme dik bir net dipol ile

sonuçlanmaktadır [206]. En kararlı CuO (111) düzleminde, koordinasyon numaralarına bağlı olarak yüzeyde iki tip oksijen atomu vardır: bir oksijen atomu seti üç yüzey Cu atomu ve bir yüzey altı Cu atomu ile koordine edilmektedir. İkinci tip oksijen atomu sadece üç yüzey Cu atomu ile koordine edilmektedir ve bu nedenle sallanan bir bağı sahiptir. Bu kristal tabakalar üzerindeki yüzey bağları kararlı kristal yapıların CuO yüzeyinde gösterdiği yüzey enerjisini belirlemektedir. Bu, sistemin yüzey enerjisini en aza indirmek için bir yüzey yönelimi oluşturan Wulff yapıları ile gösterilmiştir [207].

CuO'nun kararlı geometrilerini ve kristal yönelimini anlamak için, düşük indeksli CuO yüzeylerinin yüzey enerjilerinin teorik incelemeleri bildirilmiştir. DFT + U (yerinde coulomb etkileşimleri ile yoğunluk fonksiyonel teorisi) kullanan ilk prensip çalışmaları, farklı CuO yüzeylerin yüzey enerjilerini ve çalışma fonksiyonlarını öngörmüştür [208]. CuO (111) yüzeyi en düşük yüzey enerjisi  $0,75 \text{ J/m}^2$  ile en kararlı yüzey olarak ortaya çıkmıştır, bunu yüzey enerjisi  $0,89 \text{ J / m}^2$  olan CuO ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) izlemiştir. CuO monoklinik bir yapıya sahip olduğu için, (111) ve ( $\bar{1}\bar{1}1$ )'in atomik düzenlemesi aynı değildir, bu da farklı yüzey enerjilerine yol açmaktadır. Çeşitli düşük indeksli stokiyometrik CuO yüzeylerin yüzey enerjileri ve çalışma fonksiyonları Tablo 5.1.'de listelenmiştir [205]. Stokiyometrik CuO (110) ve (100) yüzeyler, dönüşümlü olarak istiflenen katyonik ve anyonik yüzeyler arasındaki büyük elektrostatik etkileşim nedeniyle yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Dönüşümlü düzlemleri olan CuO (100) düzlemi Şekil 5.1.(b)'de gösterilmiştir [205]. O-sonlandırma veya Cu-sonlandırma oluşturarak yüzey rekonstrüksiyonu bu yüzeyleri stabilize edebilir [205]. Oksijenle sonlanan CuO (110)<sub>o</sub> yüzeyi O-zengin ortamlarda CuO (110)<sub>Cu</sub> veya stokiyometrik CuO (110)'dan daha karardır. Öte yandan, CuO (110)<sub>Cu</sub> yüzeyi O-zayıf bir rejim altında stabildir. Benzer şekilde, CuO (100) yönü için Cu veya O sonlandırma ile yön stabilize edebilir.

Tablo 5.1. CuO kristal yüzeylerin yüzey enerjisi ve çalışma fonksiyonu.

	(111)	( $\bar{1}\bar{1}1$ )	(011)	(101)	(110)	(010)	(100)
$\Gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	0.74	0.86	0.93	1.16	1.29	1.37	2.28
$\Phi$ (eV)	5.8	5.8	5.6	5.3	6.3	5.6	7.6



CuO yöneliminin yüzey enerjisi yüzey atomları ile kimyasal etkileşim vasıtasıyla moleküler adsorpsiyonu belirleyebilmektedir. Genel olarak, yüksek yüzey enerji düzlemleri, yüzey enerjilerini molekül adsorpsiyonu yoluyla azaltma eğilimindedir.

## 5.2. Bant Yapısı

CuO açık bir 3d duruma sahiptir. İlk prensip hesaplamalarından, Brillouin bölgesi değerlik bandının  $\Gamma$  noktasından iletim bandında minimum D noktasına 1 eV teorik dolaylı bant aralığı hesaplanmıştır [209]. Hem üst değerlik bandı hem de alt iki iletim bandı, bakırın 3d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Değerlik bandı O 2p orbitallerinden oluştuğundan dolayı geçiş metal oksitlerinden farklıdır.

Bant yapısı ayrıca oksit içindeki taşıyıcı hareketliliğini de belirlemektedir. Etkin taşıyıcı hareketliliği, taşıyıcıların etkin kütlesi ve bantların şekli ile ilgilidir. p tipi yarı iletken CuO için delik hareketliliği şu şekilde ifade edilebilmektedir [205]:

$$\mu_h = \frac{q\tau}{m_h^*} \quad (5.1)$$

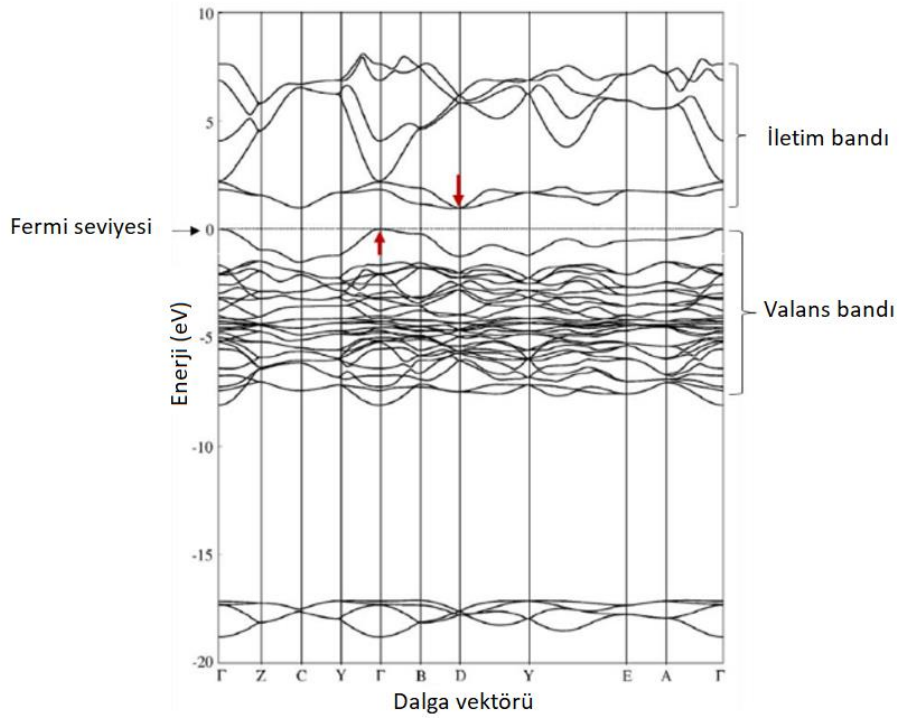
$$m_h^* = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (5.2)$$

Burada,  $\mu_h$  delik hareketliliğini,  $q$  elektron şarjını,  $\tau$  deliklerin ortalama serbest yolunu,  $m_h^*$  delik etkin kütlesini,  $\hbar$  Planck sabitini ve  $\partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$  değerlik bandının eğriliğini belirtmektedir [205].

CuO'da boşluk etkin kütle teorik olarak 1.48  $m_0$  olduğu tahmin edilmektedir, Si için bu değer 0.39 $m_0$ 'dur, burada  $m_0$ , serbest elektron kütlesidir. Yüksek boşluk etkin kütle, değerlik bandının eğriliğinden kaynaklanmaktadır, böylece Si gibi geleneksel inorganik yarı iletkenlere kıyasla CuO düşük hareketlilik göstermektedir.

CuO'daki bant boşluğunun teorik olarak öngörülen değerleri, genellikle Şekil 5.2.'den görülebildiği gibi çok daha küçüktür. Deneysel olarak rapor edilmiş CuO bant boşlukları 1.2-1.9eV arasında değişmektedir [210]. Son çalışmalarda, deneysel bant

boşluklarına en yakın eşleşen teorik tahminler, 1.39 eV dolaylı bant aralığı ve 1.91 eV doğrudan bant aralığıdır [211]. Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) ve fotokimyasal yöntemlerle CuO'nun değerlik ve iletim bantlarının konumunun sırasıyla -4.8 ila -5.22 eV ve -3.23 ila 3.8 eV aralığında olduğu belirlenmiştir [212].



Şekil 5.2. CuO'nun 1 eV dolaylı bant yapısını gösteren elektronik bant yapısı [209].

Bulk CuO'nun aksine, nanoyapılı CuO'nun bant boşluğunun, nanokristalitlerin boyutu CuO'nun Bohr yarıçapından (6.6 ila 28.7 nm) daha küçük olduğunda güçlü bir kuantum hapsinden dolayı kaymış olduğu görülmektedir. Bohr yarıçapından daha büyük kristalit boyutları için, zayıf bir kuantum hapsi, elektron dalga fonksiyonunun [213] dolaylı bozulmasına yol açar, bu da 1.2-2.1 eV arasında deneysel olarak gözlemlenen bir dizi CuO bantı boşluğu ile sonuçlanmaktadır [214].

### 5.3. Elektriksel Özellikleri

CuO, gerçek bir p tipi yarı iletkenidir. p-tipi iletkenlik, CuO büyümesi sırasında kendiliğinden bakır boşluklarının oluşması, 1 eV'den düşük enerji oluşumu nedeniyle oluşmaktadır. Bu boşluklar Kroger Vink [214] denklemi ile ifade edilebilir:



Burada  $O_o$ ,  $V_{Cu}$  ve  $Cu_{Cu}$  sırasıyla kafes içindeki oksijeni, bakır boşluğunu ve kafesdeki bakırı belirtmektedir.

Taşıyıcı hareketliliği bir malzemenin elektriksel iletkenliğini belirler  $CuO$ 'nun elektronik yapısında tartışıldığı gibi taşıyıcı hareketliliği, taşıyıcıların etkin kütlelerinden etkilenmektedir.  $CuO$ 'nun yüksek teorik delik etkin kütlesi ( $1.48m_0$ ) vardır [209], bu da  $CuO$ 'da sıklıkla ölçülen düşük hareketliliklerle sonuçlanmaktadır. Yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliğinin ve konsantrasyonunun ölçülmesi için en yaygın yöntemler Hall etkisi ölçümü veya alan etkili transistörlerin oluşturulmasıdır.

#### 5.4. Optik Özellikleri

$CuO$ 'nun optik özelliğine  $CuO$ 'nun bant kenarına yakın absorpsiyon eşiği hakimdir. UV-Görünür spektroskopi  $CuO$ 'nun absorpsiyon spektrumunu ölçmek için kullanılmaktadır. Bant kenarındaki spektral emilim şu şekilde ifade edilebilir [205]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (5.4)$$

Burada,  $\alpha$   $cm^{-1}$  cinsinden emilim katsayısını,  $h$  Planck sabitini,  $\nu$  gelen radyasyonun frekansını,  $E_g$  bant boşluğunu ve  $A$  malzeme ile ilgili sabiti ifade etmektedir. Doğrudan bant geçişi için,  $m = 1/2$  iken dolaylı geçiş için  $m = 2$ 'dir [205]. Malzeme kırılma indisi ( $n$ ) ve yok olma katsayısı ( $k$ ) soğurma spektrumunu belirler ve soğurma katsayısı [205] denklem 2.5 ile gösterilmektedir:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.6)$$

Burada  $\lambda$  radyasyonun dalga boyudur.  $CuO$ 'nun daha uzun dalga boyu için  $\alpha$ 'nın tipik değeri  $2 \times 10^4$   $cm^{-1}$  ila  $1 \times 10^6$   $cm^{-1}$  arasındadır [215].

## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Grafen Sentezi

Grafen sentezi modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 3 gr pulcuklu grafit, 112,5mL sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve 37,5 mL Nitrik asit ( $HNO_3$ ) çözeltisi içerisinde 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem malzemenin yapısında önemli kusurlar oluşturarak oksidasyon basamağının kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu karışım daha sonra pH değeri 5,5 olana kadar saf su ile yıkanarak süzölmüş ve etüvde  $60^\circ C$ 'de 12 saat kurutulmuştur. Etüvde kuruyan numune  $850^\circ C$ 'lik kül fırında 120 sn ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

Ön işlem uygulanmış grafit, 0,5 g sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ) ve 23 mL  $H_2SO_4$  ile birlikte 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım daha sonra buz banyosuna alınmış ve sıcaklık  $0^\circ C$ 'ye geldiğinde 3 g potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) karışımın içine eklenmiştir. Buz banyosundan alınan karışım oda sıcaklığında yeterince koyu bir kıvam alıncaya kadar karıştırılmış ve daha sonra 46 mL saf su ile seyreltilmiştir. Oluşan ekzotermik reaksiyonun devam edebilmesi için  $98^\circ C$ 'de 30 dakika boyunca karıştırma işlemi devam etmiştir. Bu işlemin ardından oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin içerisine 140 mL saf su ve 12 mL hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) eklenerek açık sarı bir renk elde edilmiş ve 24 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Karışım çözelti içerisine 200 mL saf su ve 90 mL hidroklorik asit eklenerek santrifüj ile pH 5,5 olana kadar yıkanmış ve süzölmüştür. Süzölen malzeme  $50^\circ C$ 'de etüvde kurutularak grafen oksit elde edilmiştir.

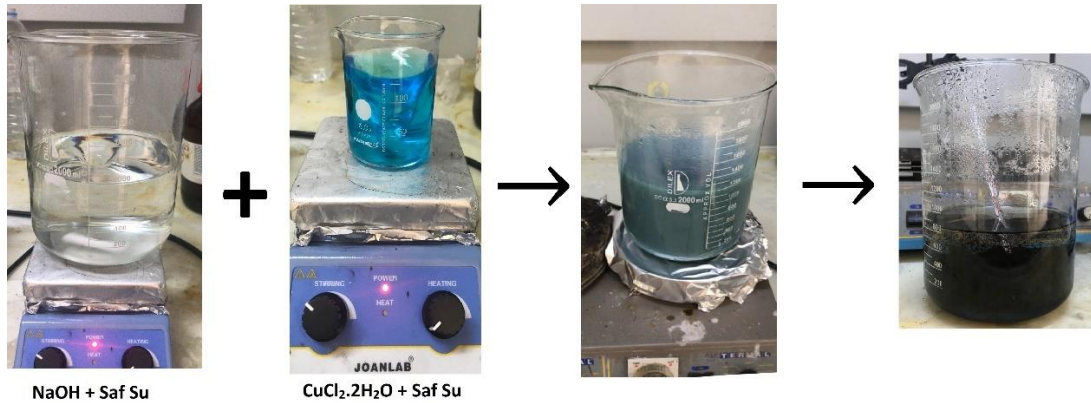
30 mg grafen oksit, 45 mL saf su ve 5.6 mL hidrazin hidrat çözeltisi ultrasonik homojenizator yardımıyla 2 saat boyunca dağıtılmış ve vakum filtrasyon yardımıyla süzölen indirgenmiş grafen oksit elde edilmiştir.



Şekil 6.1. Yıkama aşamasından önce GO.

## 6.2. CuO Nano Çubuk Sentezi

Yapılan tez çalışmasında nano çubuk yapıda CuO üretmek için kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde 1L saf suyun içerisinde pH 11 olana kadar sodyum hidroksit (NaOH) ve 100 mL saf su içerisinde belli oranda bakır (II) klorür dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) eklenerek iki çözelti hazırlanmıştır ve 15 dk karıştırılmıştır. Daha sonra  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi içerisinde asetik asit eklendi ve bu çözelti, NaOH çözeltisi içerisinde eklenmiş ve sıcaklığın  $80^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmesiyle koyu renkli çökeltiler oluşmuştur. pH 5,5 olana kadar yıkanan numune  $50^\circ\text{C}$ 'lik vakum ortamında kurutulmuştur.



Şekil 6.2. CuO nano çubuk üretim aşaması.

### 6.3. Serbest Elektrot Üretimi

Serbest elektrot üretiminde iki farklı serbest elektrot üretilmiştir. İlk olarak, CuO/rGO üretimi için, 30 mg grafen oksit, 5,6 mL hidrazin hidrat çözeltisi (%98, Sigma-Aldrich), 30 mg nano çubuk yapıda üretilen CuO ve 0,1 mg kristalin polivinil alkol (PVA) 50 mL saf suyun içerisine eklenerek ultrasonik homojenizatörde yarım saat işlem gördü. Daha sonra yüzey aktif madde eklenerek bir süre daha ultrasonik homojenizator ile dağıtım gerçekleştirildi. İşlem görmüş malzeme vakum filtrasyon yardımıyla süzüldü. İkinci olarak, CuO/rGO/CNT üretimi için de aynı basamaklar uygulandı. Elde edilen serbest elektrotlar oda sıcaklığında 1 gece boyunca kurutuldu. Bütün işlemler açık atmosfer ortamında yapıldı.

### 6.4. Pil Üretimi

Elektrokimyasal çalışmaların yapılabilmesi amacıyla eldivenli kutu içerisinde argon atmosferi altında düğme tipi pil (CR 2032) üretimi gerçekleştirildi. Alt kapak üzerine 16 mm çapında anot elektrot ve üzerine 19.25 mm çapında iki adet seperatör yerleştirildi. Üzeri ticari elektrolit ile kaplandı. Daha sonra bataryalar üretmek üzerine sırasıyla saf lityum plaka, çelik çip, yay ve üst kapak koyularak düğme tipi C2032 bataryalar preslendi. Eldivenli kutudan çıkarılan pil 1 gün boyunca yaşlandırma işlemine tabi tutuldu.

### 6.5. Karakterizasyon Çalışmaları

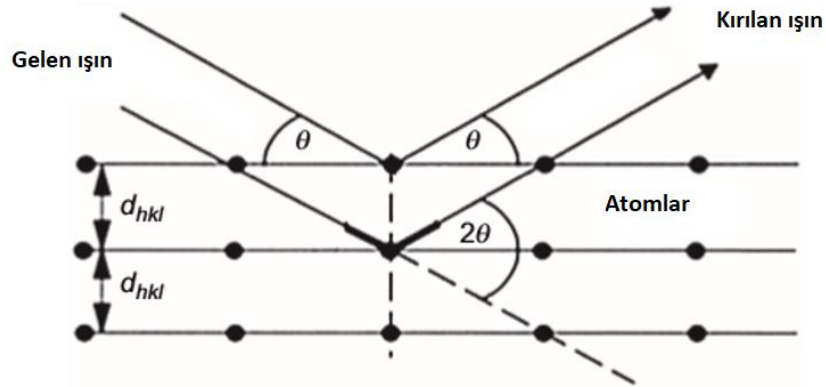
#### 6.5.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

X ışını kırınımı (XRD) numunelerin tanımlanması ve kristal yapıların belirlenmesi için kullanılmaktadır. X-ışınları  $\sim 10^{-10}$ m dalga boyuna sahiptir, yani x-ışını bir dizi atomla etkileşime girebilmektedir [216].

Bir kristal yapı, benzer, periyodik ve tekrarlanan daha küçük yapısal birimler tarafından oluşturulan büyük bir atomik yapıdır. Bir kristal, kristal içinde tekrarlanan

en küçük yapı olan birim hücrelerden oluşmaktadır. Birim hücreler, eksenlerin uzunluğu (a, b, c) ve açıların farkı ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) arasındaki ilişki ile tanınabilen kafes sistemi olarak adlandırılan yedi farklı forma ayrılmaktadır. Kristaller düzenli ve hareketsiz atomlar içermektedir ve kristallerin daha küçük hücrelerden oluşması nedeniyle, atomlar kristallerin tüm yönlerinde birkaç farklı atom düzlemine neden olan bir 3B düzeninde yerleşir, bu düzlemlere kafes düzlemleri denir [216].

X-ışını difraktometresinin ana bileşenleri arasında bir x-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü bulunmaktadır. X-ışınları, ısıtılmış katot filamentinden yayılan elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılarak, yüksek saflıkta bir metalden (yani Cu veya Mo) yapılmış anot metaline çarptırılması sonucu oluşmaktadır. Oluşan x-ışınları daha sonra numuneye yönlendirilmektedir ve bir atoma çarptığında atomun elektronları tarafından saçılmaktadırlar. X-ışını demeti ile kristalin numunenin atomik düzlemleri arasındaki etkileşimler, yıkıcı ve yapıcı olabilen etkileşimler üretmektedir. Kırınım paternleri malzemelerin elektron dağılımını göstermektedir. Bragg kanunu, kırınım olayıyla sonuçlanan yapıcı etkileşimin meydana geldiği şartları tanımlamaktadır [217]. Bragg kanunu ifade eden şematik yapı Şekil 6.3.'deki gibidir.



Şekil 6.3. Kafes düzlemlerden kırınım için geometrik durum [218].

$$n\lambda = 2d_{hkl}(\sin\theta) \quad (6.1)$$

Burada,  $d$  birbirine paralel kristal düzlemler arasındaki mesafe,  $\lambda$  kristal düzlemlerden saçılan dalga boyu,  $\theta$  gelen ve yansıyan ışının derece cinsinden açısıdır. Deneysel parametre olan  $2\theta$  değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden x-ışınları demeti arasındaki açıdır. Şekil 6.3., kırınımın geometrik durumunu ve denklem 6.1 Bragg yasasının belirlenmesi hakkında ayrıntılar vermektedir. Bragg yasası yerine getirildiğinde, ikinci atom katmanından dağılmış X-ışını, birinci atom katmanından dağılmış ışık ile faz halindedir. Bu, bir dedektörde tespit edilebilen dağınık ışığı arttıran yapıcı etkileşime yol açmaktadır. Dağınık X-ışınının yoğunluğu,  $2\theta$  olarak adlandırılan bir dizi açıda toplanmaktadır. Her kristal yapı, kristal yapıdaki atomların sırasına dayanan benzersiz bir kırınım kümesine sahiptir. Bu farklılık X-ışınları ile kristal yapı ve bilinmeyen fazların tanımlanmasını sağlamaktadır [216].

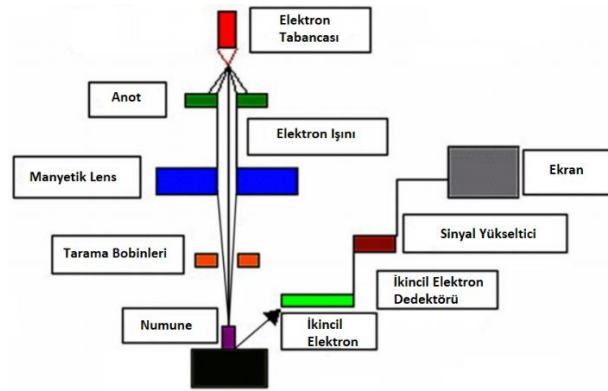
Bu çalışmada elde edilen CuO, CuO/rGO ve CuO/rGO/KNT yapılarının saflığını, kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek amacıyla, Rigaku (D/Max/2200) X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK $\alpha$  radyasyonu altında,  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  aralığında  $5^\circ$  geliş açısı ile ve  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

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

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), topografik özellikleri, yüzey morfolojisini, kristal yapıyı, kristal yönelmesini, kusurların varlığını, yerini ve boyutunu, parçacıkların şekil ve yoğunluğunu elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [219]. FE-SEM’de elektronlar bir kaynaktan serbest bırakılır ve yüksek vakum kolonu içindeki yüksek elektrik alan gradyanında hızlandırılır ( $10^{-4} - 10^{-10}$  torr) [220]. Birincil elektronlar olarak adlandırılan enerjilere sahip olan hızlandırılmış elektron ışını (monoenerjetik), nesneyi bombalayan dar bir tarama ışını üretmek için elektromanyetik mercekle yardımıyla numuneye odaklanmaktadır. İkincil elektronlar nesne üzerindeki her noktadan yayılır. Bunlar elektronik bir sinyal üretmektedir. Numunenin yüzeyi bir alan üzerinde taranmaktadır. Elde edilen sinyal numunenin morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. İkincil veya auger elektronları olarak adlandırılan elektronların bazıları çekirdeğin coulomb alanından elastik olarak



saçılırken, bazı elektronlar konakçı atomların elektronlarından elastik olmayan bir şekilde saçılmaktadır. Bir elektron ışınının her pozisyonunda bir detektör tarafından tespit edilen ikincil elektronlar, bir görüntü oluşturmak için kullanılmaktadır. Toplanan sinyal çoğaltılmakta ve bir katot ışınli tüp üzerinde senkron görüntü oluşturulmaktadır. Fotoğrafi çekmek için bir kamera kullanılmaktadır veya bilgisayarda sayısallaştırılıp işlenebilmektedir. Tipik tarama elektron mikroskobunun şematik bir diyagramı Şekil 6.4.'de verilmiştir.



Şekil 6.4. FE-SEM'in şematik gösterimi [220].

Bu teknikte, numune iletken olmalıdır. İletken olmayan numunelerin yüzeyi genellikle ince bir altın tabakası kaplanarak iletken hale getirilmektedir. Elektron akışı ve son nokta boyutu, sırasıyla bir veya daha fazla kondansatör mercek ve prob oluşturan objektif merceklerle ayarlanan görüntü alanının derinliğini ve çözünürlüğünü belirlemektedir. Elektronlar, ışın parametrelerine ve numune tipine bağlı olarak birkaç nanometreden numunenin yüzeyinin birkaç mikronuna kadar numune ile etkileşime girmektedirler. Öncelikle, elektronlar numuneden geri saçılmış veya ikincil elektron olarak yayılır ve foto çoğaltıcı detektör ile tespit edilmektedir. İkincil elektronlar 3–5 eV enerjiye sahiptir ve genellikle ışının numune yüzeyindeki tam konumunu tespit edebildikleri ve yüksek çözünürlükte morfolojik bilgi verebildikleri için genellikle yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğünün görüntülenmesi için kullanılmaktadırlar [215]. FESEM'in sahip olduğu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [220];

- a. FESEM, geleneksel taramalı elektron mikroskobu (SEM)'den, 1,5 nm'ye kadar uzamsal çözünürlük ile 3 ila 6 kat daha iyi ve daha az bozuk görüntüler üretmektedir.
- b. Daha küçük alan noktaları, enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisiyle uyumlu elektron hızlandırıcı voltajlarda incelenebilir. Düşük kinetik enerjili elektron problemlerinin malzeme yüzeyine daha az nüfuz etmektedir.
- c. Numunelerin ihmal edilebilir elektrik yükü ile yüksek kaliteli ve düşük voltajlı görüntüler elde edilebilmektedir.

### 6.5.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

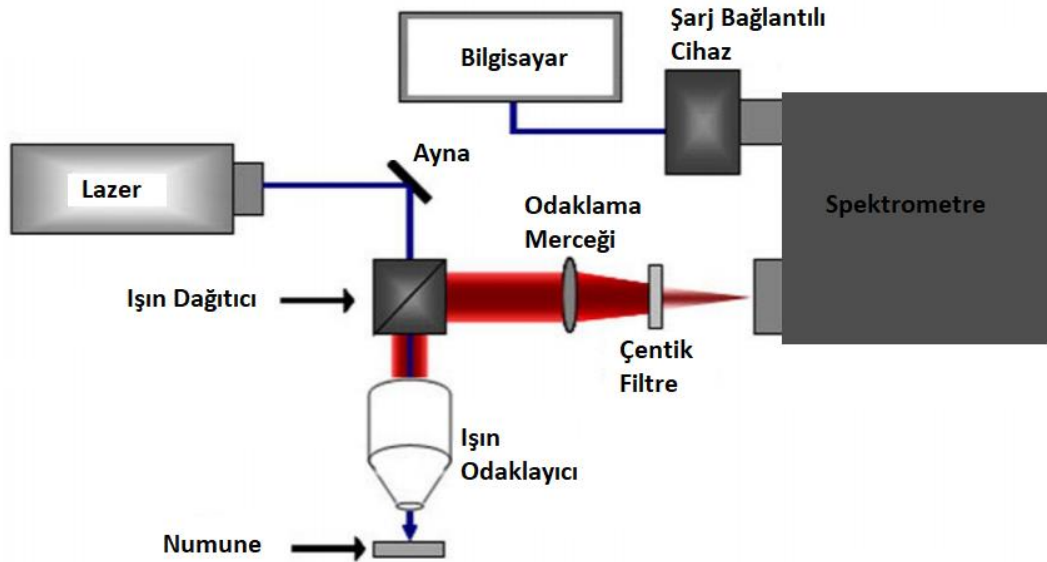
Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX), bileşim analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Yüklü parçacıklara çarptığında numune tarafından yayılan X-ışınlarının analizine dayanmaktadır. Her element, atomik yapının karakteristiği olan X-ışınlarına izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahiptir [221]. EDS kurulumunun dört ana bileşeni vardır; elektron kaynağı, X-ışını dedektörü, işleyici ve analizör. EDS sistemleri genellikle SEM veya FESEM, bazen TEM veya elektron mikropropları ile donatılmıştır. Bununla birlikte, bir dizi bağımsız EDS sistemi de mevcuttur. 1960 yılından bu yana SEM'ler elementel analiz yetenekleri ile donatılmıştır [220]. X-ışını radyasyonunu bir darbe işlemcisine gönderilen voltaj sinyallerine dönüştürmek için bir dedektör kullanılmaktadır. Sinyalleri ölçer ve bileşimsel veri analizini göstermek için analizöre göndermektedir [219]. En yaygın dedektör, Peltier soğutma sistemlerine takılan veya sıvı azot kullanılarak soğutulan silikon sürüklenme dedektörleridir. EDS dedektörü, X-ışını sinyalini enerjiye göre düzenler ve elementel görüntüler üretir. Bu nedenle, SEM veya FESEM belirli bir elementin mekansal dağılımını tespit edebilir. EDS, X-ışını floresansının (XRF) alternatiflerinden biridir [220].

### 6.5.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi hassas, hızlı ve tahribatsız bir tekniktir. Faz, kristallik, katkı maddeleri ve sonuçta ortaya çıkan kusurların yanı sıra birleşim bozukluğunu tespit

etmek için en etkili araçlardan biridir. Bu teknik, genellikle bir lazer kaynağından monokromatik ışığın elastik olmayan saçılımına dayanmaktadır. Numunelerde yoğun monokromatik radyasyon meydana geldiğinde, saçılmış radyasyon kaynağına ile aynı frekansı (Rayleigh radyasyonu), daha yüksek frekansları (Stokes radyasyonları) ve daha düşük frekansları (Stokes radyasyonları) içermektedir [222]. Bu işleme Raman etkisi denir. Raman çizgileri farklı frekanslarda görüldüğünden, Rayleigh çizgisinden değişimlere de Raman kaymaları ( $\text{cm}^{-1}$ ) denir [220]. Uyarma dalga boyundan bağımsızdırlar. Kaymalar moleküllerin titreşim ve dönme yapıları hakkında bilgi vermektedir.

Bir Raman sistemi şu bileşenlerden oluşur [223]; lazer gibi yoğun monokromatik uyarma kaynağı, numune aydınlatma sistemi, ışık toplama optiği, monokromatör veya interferometre ve dedektör. Mikro Raman spektrometresinin şematik bir diyagramı Şekil 6.5.'de gösterilmektedir. Raman kurulumuna geleneksel bir optik mikroskop eklenmektedir. Numunelerin kolay taşınması, düşük güçlü lazer gereksinimi ve Raman haritalama avantajlarına sahiptir. Malzemelerin mikroyapı fazının, mikroyapı bozukluğunun ve analizlerinin tanımlanmasında kullanılmaktadır [220].

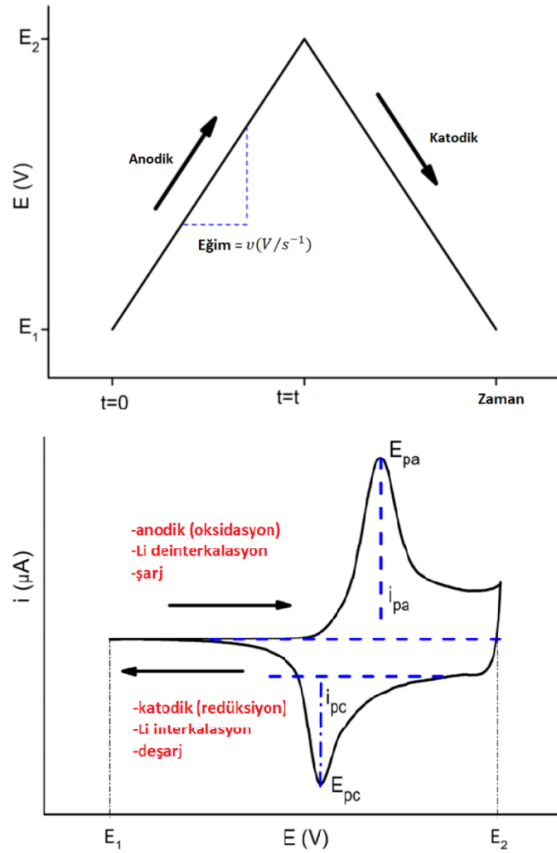


Şekil 6.5. Raman spektroskopisinin şematik diyagramı [220].

## 6.6. Elektrokimyasal Tesler

### 6.6.1. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel voltametrlere (CV'ler), lityum iyon pillerdeki elektrotun bir potansiyele maruz kalmasıyla, lityum-delitasyon sırasında hem anodik hem de katodik elektrotlarda meydana gelen redoks tepkimelerini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Doğrusal tarama voltametrisinden fark, tanımlanan bir kesme potansiyelinde potansiyelin tersine çevrilmesidir. Bu döngü birçok kez uygulanabilmektedir. Elektrot potansiyele maruz kalırken karşılık gelen akım ölçülmektedir. Testin sonunda, çevrimsel voltammogram adı verilen bir akım ve potansiyel grafiği çizilmektedir. Bu grafikten, çalışan elektrodun kinetik ve termodinamik detaylarını içeren elektrokimyasal veriler elde edilmektedir. Potansiyel çevrim ve tipik bir çevrimsel voltammogram Şekil 6.6.'da verilmektedir [224].



Şekil 6.6. Potansiyel çevrim (üst eğri) ve çevrimsel voltametri [224].

Şekil 6.6.'da bahsedilen  $E_1$  ve  $E_2$ , indirgenme ve oksidasyon arasında meydana gelecek voltajlar ve  $E_{pa}$  ve  $E_{pc}$ , anodik ve katodik tepe potansiyellerine aittir. Benzer şekilde  $i_{pa}$  ve  $i_{pc}$ , anodik ve katodik tepe akımlarına aittir.

A ve B arasında bir redoks reaksiyonu olduğu göz önüne alındığında, bu redoks reaksiyonu için bir CV grafiğinin aşağıdakilere bağlı olması muhtemeldir [221]:

- A/B çiftinin elektrokimyasal hızı sabiti ve biçimsel potansiyeline,
- A ve B'nin difüzyon katsayılarına,
- Voltaj tarama hızına,  $v$  (V / s) ve  $E_1$  ve  $E_2$ .

CV sırasında elde edilen tepe voltajlarından ve tepe akımlarından, işlemin tersinirliğini belirlemek için bazı veriler bulunabilir. Bir işlemin tersinir olması için üç koşulun karşılanması gerekir. Bu koşullar aşağıdaki gibidir [224]:

- $\Delta E_p = 0.059/n$ ,
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$
- $i_p$  ( $i_{pa}$  ve/veya  $i_{pc}$ ) ile  $v^{1/2}$  doğrusal olarak lineerdir.

Burada,  $n$  redoks işlemine katılan elektron sayısı, V cinsinden  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$ ,  $i_{pa}$  ve  $i_{pc}$  mA cinsinden anodik ve katodik tepe akımları,  $v$  V/s cinsinden voltaj tarama hızıdır.

İlk durum, pik potansiyelleri için CV'ye bakarak kolayca tahmin edilebilir. İkinci durumun tahmini ilk koşul kadar kolay görünse de katodik tepe akımının tahmini karmaşıktır çünkü bu tarama için uygun taban çizgisinin yeri önemlidir. Bu sorun için bazı yaklaşımlar önerilmiştir. Birincisi doğrudan pik katodik akımı okumaktır. İkincisi, Şekil 6.6.'da yapıldığı gibi katodik taramaya teğet bir çizgi (katodik çizgiyi tahmin ederek) çizmektir. CV çok daha karmaşıksa, Nicholson [226] tarafından sunulan yöntem kullanılabilir.

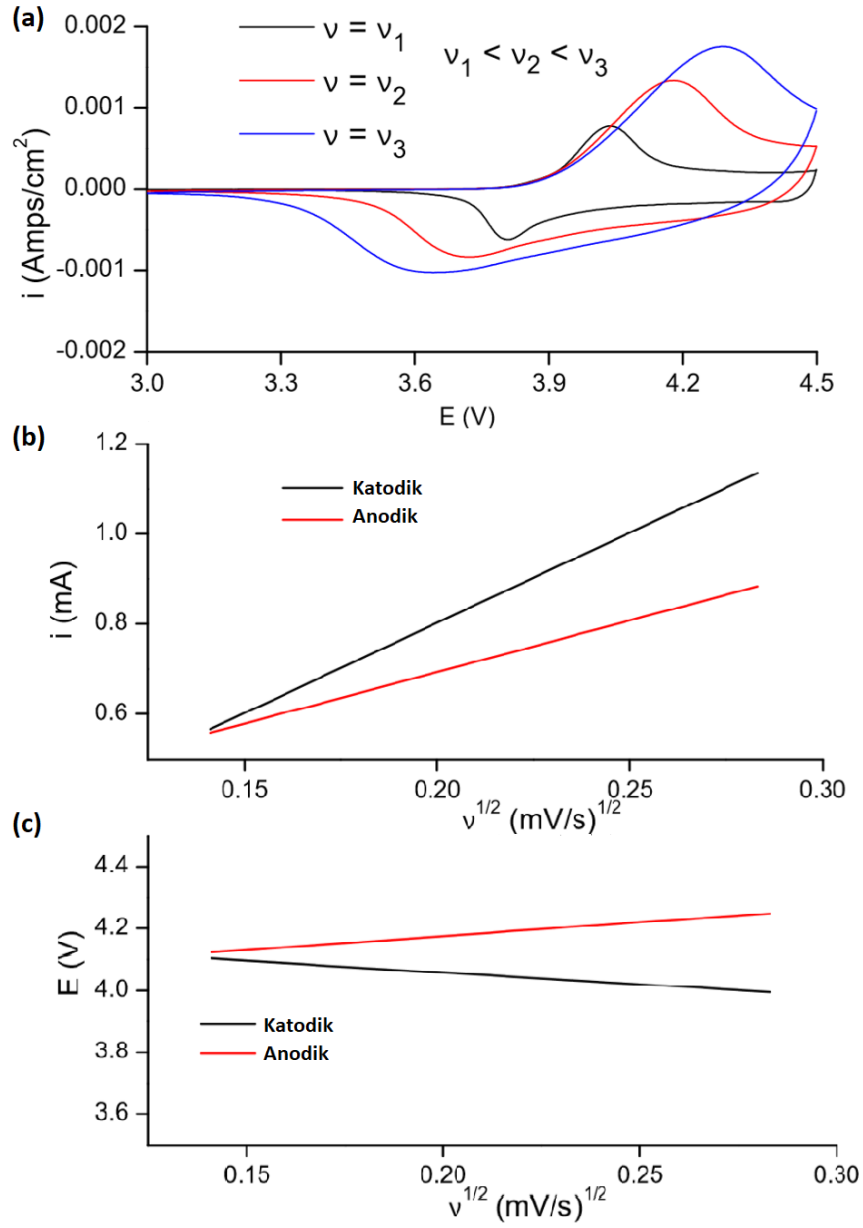
Son durum, tepe akım oranlarını Randles-Sevcik denklemini kullanarak tarama hızıyla ilişkilendirmektedir. 298 K'da bu denklem [224]:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (6.2)$$

Burada,  $A$  elektrot alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  elektroaktif türlerin difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  elektroaktif türlerin hacim konsantrasyonu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

Tarama hızının karekökünün bir oranı olarak tepe akımlarının doğrusal olarak artması, redoks reaksiyonunun kinetiğinin bir göstergesidir. Pik akımın ve tarama hızının doğrusal bağımlılığını bulmak için,  $i_p$ 'e karşı  $v$  grafiği çizilmektedir. Mükemmel doğrusal ilişki, diğer iki koşulun karşılanması şartıyla daha iyi tersinirliğin bir göstergesidir. Mükemmel eşleşme sağlanamazsa, en iyi çizgi çizilebilir. Bu en iyi çizginin eğimi ( $i_p / v$ ), denklem 6.2'deki  $A$ ,  $C$  ve  $n$  değerleri olarak bilinen redoks reaksiyonlarının anodik ve katodik difüzyon katsayılarını tahmin etmek için kullanılabilir. Şekil 6.5.a, tarama hızı ile tepe potansiyel ve akımların değişimini göstermektedir. Şekil 6.5.b, tepe akımları ve tarama hızı arasındaki ilişkinin önemini anlamaya yardımcı olmaktadır. Bu şekilde, anodik ve katodik akım tepe noktaları arasındaki boşluk arttıkça, anodik ve katodik reaksiyon oranları ile tarama hızı arasındaki fark artmaktadır. Ayrıca, katodik eğim anodik eğimden daha büyük olduğundan, katodik reaksiyonun difüzyon katsayısı anodik reaksiyondan daha büyüktür.

Akım ve tarama hızı grafiklerinden elde edilen verilere ek olarak, anodik ve katodik potansiyeller arasındaki fark CV'lerin tarama hızı ile ilgili olduğu bulunabilir. Potansiyel ve tarama hızının grafiği, çalışan elektrotların polarizasyon (aşırı potansiyel) direnci hakkında önemli veriler vermektedir. Anodik ve katodik tepe voltajları arasındaki boşluğun küçük olması arzu edilmektedir. Bu boşluk doğrudan elektrotların polarizasyon direnci ile ilgilidir. Başka bir deyişle, boşluk ne kadar küçük olursa, polarizasyon direnci o kadar küçük olmaktadır. Şekil 6.7.c.'den tarama hızına karşı tipik bir potansiyel grafik görülebilir.



Şekil 6.7. Çevrimsel voltametri a) tepe konumlarının artan  $v$  ile değiştirilmesi b)  $i_p$ 'e karşılık  $v^{1/2}$  c)  $E_p$ 'e karşılık  $v^{1/2}$  [224].

### 6.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Li-iyon hücrenin güç kapasitesi esas olarak elektrot polarizasyonuna bağlıdır, bu da elektrotlardaki lityum interkalasyon ve deinterkalasyon hızına bağlıdır. Sonuç olarak,

çalışmalar yüksek şarj / deşarj oranlarında ve düşük sıcaklıkta elektrot polarizasyonunun azaltılmasına odaklanmıştır [227, 228]. Daha düşük derecede elektrot polarizasyonu, şarj ve deşarj sırasında meydana gelen lityum interkalasyon / deinterkalasyon işlemini daha iyi anlayarak elde edilmiştir [228, 229]. Lityum interkalasyon/deinterkalasyon işlemi elektrolitte lityum iyon difüzyonu, SEI tabakasından geçiş, elektrot/elektrolit ara yüzey vasıtasıyla yük aktarımı ve aktif malzemenin kütlesinde katı durum difüzyonu da içeren kompleks bir prosestir. Bu işlemlerin ayrı ayrı araştırılması, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak gerçekleştirilmektedir [228]. Her işlem farklı bir zaman sabitine veya zaman alanına veya uyarma sıklığına sahip olduğundan, EIS bu işlemlerin ayrılmasına izin vermektedir [228].

EIS, pilin frekans aralığı üzerindeki dahili empedansının bir ölçümünü sağlamaktadır. EIS testinde, numuneye bir voltaj ( $E_t$ , denklem 6.3’de gösterildiği gibi) uygulanmaktadır ve bu da aynı frekansta çok küçük AC akımı ( $I_t$ ) üretmektedir [13]. Ortaya çıkan akım, uygulanan voltaj sinyaline ve hücrenin empedansına bağlıdır. Denklem 6.4’te ilave  $\emptyset$  terimi, hücrenin empedansıyla ilişkili akım değişimidir [224]. Empedans, denklem 6.5’te gösterildiği gibi voltajı (denklem 6.3) akıma (denklem 6.4) bölerek hesaplanmaktadır [228].

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (6.3)$$

$$\omega = 2\pi f$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \emptyset) \quad (6.4)$$

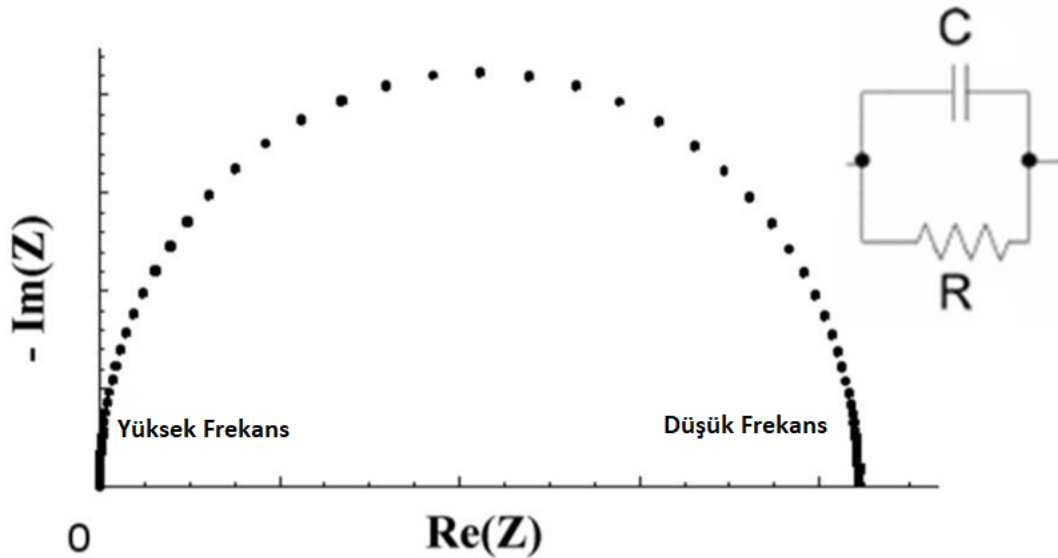
$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \emptyset)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \emptyset)} \quad (6.5)$$

Uygulanan uyarma voltaj sinyalinin frekansı, frekans aralığı (örneğin 10 kHz ila 10 mHz) arasında değişir ve empedans, bir dizi frekansta (yaygın olarak frekans taraması olarak bilinir) ölçülmektedir [228]. Bu EIS testi yöntemi potansiyostatik mod olarak bilinmektedir. EIS ayrıca galvanostatik mod olarak bilinen, sabit akım sinyali uygulanarak ve voltaj değişimini ölçerek de gerçekleştirilebilmektedir. Her iki teknik de araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır, ancak galvanostatik mod, ekipmanın



tipik olarak 2-20 Amp olan maksimum akım sınırlaması nedeniyle lityum iyon hücreleri gibi düşük empedanslı örnekleri incelemek için daha uygundur [230].

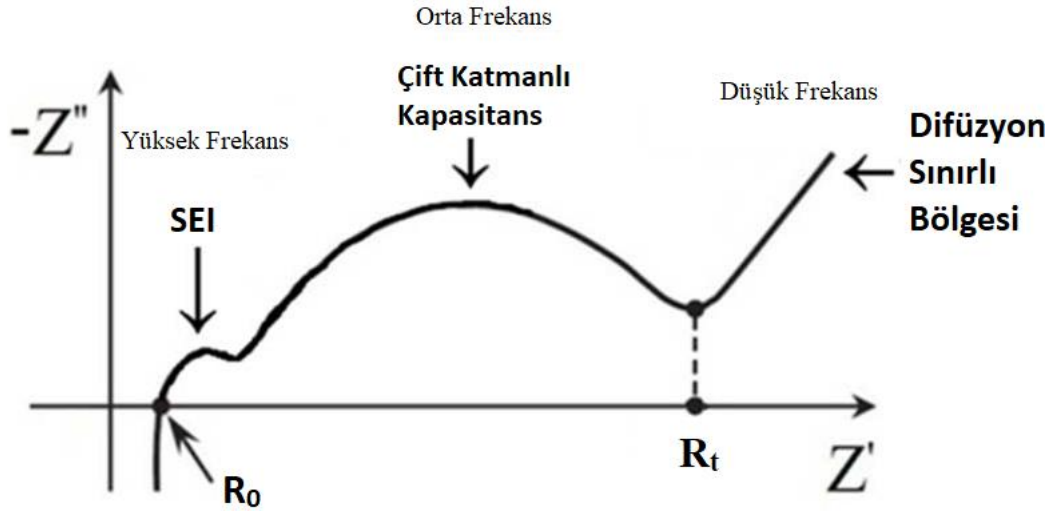
Farklı elektrokimyasal proseslerin RC zaman sabitine bağlı olarak, farklı frekanslarda empedans değişmektedir. Denklem 6.5'teki  $Z(\omega)$  empedansı gerçek ve hayali bir kısma sahiptir [228]. Empedansı temsil etmek için, verilerin gerçek kısmı "x" ekseninde, hayali kısmı ise bir grafiğin "y" ekseninde çizilmektedir. Bu "Nyquist Diyagramı" olarak bilinmektedir [228]. Bir RC devresinin örnek Nyquist diyagramı şekil 6.8.'de gösterilmektedir. "y" eksenini negatif ve her nokta belirli bir frekanstaki empedanstır. Bu şekilde, en sol, yüksek frekansta frekans taramasının başlangıcı ve en sağ, düşük frekansta taramanın sonudur.



Şekil 6.8. Bir RC devresinin Nyquist grafiğinin çizimi [228].

Şekil 6.8, bir Li-ion pil hücresinin örnek bir Nyquist grafiği göstermektedir. Nyquist grafiği üç bölüme ayrılabilir [228, 231]. Elektrolit ve seperatörden ve EIS sisteminin sensör kablolarının elektronik iletimden kaynaklanan yüksek frekans bölgesi (genellikle  $\geq 1$  kHz) veya "x" eksenini altındaki bölge. Yük transferine ve elektrokimyasal çift katmana, yani reaksiyonların kinetiğine bağlanan orta frekanslı yarım daire (genellikle  $\leq 1$  kHz ve  $\geq 100$  mHz) [226, 232]. Genellikle  $45^\circ$  eğimle karakterize edilen düşük frekanslı kısım ( $\leq 100$  mHz), sınırlı uzunluktaki Warburg

empedansı olarak da bilinen difüzyon sınırlı bölgesini temsil etmektedir [233]. Li-iyon pilleri üretmek için kullanılan elektrot malzemeleri, lityum iyonlarının şarj ve deşarj sırasında malzemelerden geçmesini sağlayan kristal bir yapıya sahiptir. Kristal yapıdaki iyonların hareketi katı hal difüzyonu ile yönetilmektedir [226]. İyonlar materyalden partikülün merkezine difüze oldukça, difüzyon yolları sınırlanmaktadır. Bu işlem, Nyquist grafiğinin çok düşük frekanslı ucunda  $45^\circ$  eğimli düz bir çizgi ile tasvir edilmiştir. Düşük frekans ölçümü yapılmadığında, şekil 6.7.'deki büyük yarım dairenin görünmeyeceği olasılığı belirtilmelidir [226]. Bu nedenle, küçük yarım daire yanlış bir şekilde çift katmana atfedilecektir.

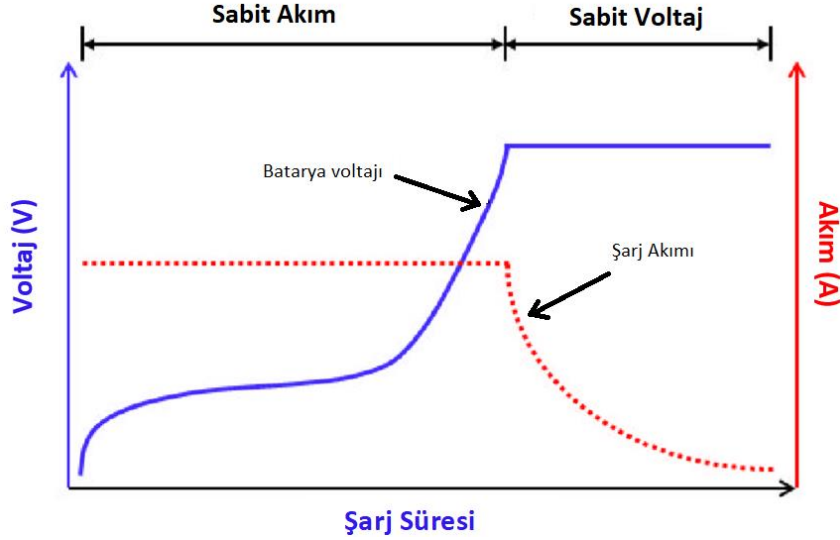


Şekil 6.9. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin örnek grafiği [226].

### 6.6.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri

Şarj / deşarj döngüsü veya elektrokimyasal döngü, şarj edilebilir pil araştırmalarında, elektrik akımının kontrol edildiği ve potansiyelin ölçüldüğü, yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir. Bu teknik genellikle bir pilin pozitif ve negatif elektrotları arasında bir akımın uygulanmasını içermektedir. Uygulanan akım, genellikle bataryayla birlikte değişen batarya kapasitesine karşı normalize etmek için, batarya endüstrisinde genellikle C-hızı olarak ifade edilmektedir [234]. C hızı, bir pilin elde edilebilecek maksimum kapasitesine göre deşarj hızının bir ölçüsüdür. Örneğin, 1C hızı, uygulanan galvanostatik deşarj akımının pili 1 saat içinde deşarj edeceği

anlamına gelmektedir. Bu nedenle, 1C hızında deşarj edilen 100 mAh pil, 1 saat boyunca 100 mA akım iletmelidir, aynı batarya için 3C'lik hız, bir saatin üçte biri boyunca 300 mA ve  $C/5$ 'lik hızda 5 saat boyunca 20 mA olacaktır [234].



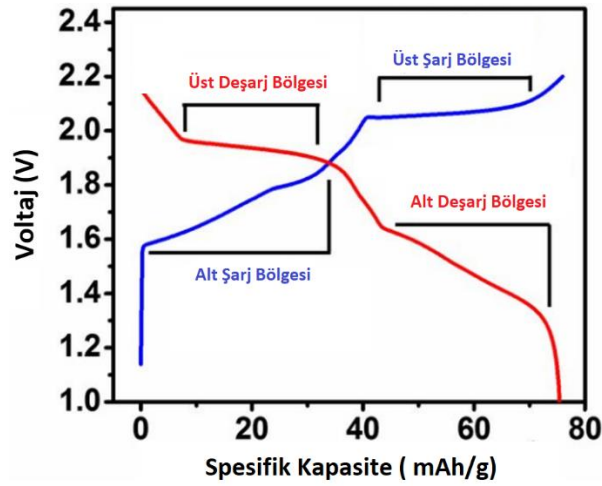
Şekil 6.10. Sabit akım-sabit voltaj analizinin bir örneği [234].

Şarj edilebilir piller için bir dizi şarj-deşarj döngüsü yöntemi mevcuttur; şarj edilebilir lityum pil araştırmasındaki yaygın çevrim testleri arasında sabit akım döngüsü (bazen galvanostatik döngü olarak da adlandırılır) ve sabit akım-sabit voltaj (CC-CV) döngüsü bulunmaktadır [234].

Lityum iyon pil bataryalarını şarj ederken CC-CV şarj yöntemi (şekil 6.10.) iki adımlı şarj etme metoduna sahiptir. Bu teknikte çevrim voltajı en üst sınıra ulaşmaya kadar sabit akım uygulanmaktadır. Daha sonra şarj cihazı, akım zamanla üssel olarak azalırken en üst voltaj limiti sağlandığında sabit voltaj moduna geçmektedir. Akım, sabit adımdaki ilk akımın %3'ünün altına düştüğü zaman şarj işlemi sona ermektedir. CC-CV döngü protokolündeki sabit voltaj adımı, hücre / elektrot kapasitesini artıran ancak aynı zamanda yüksek voltaj nedeniyle elektrot malzemesine gerilim ekleyebilen doygunluk şarjıdır [234].

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ise, hücreye sabit bir akım vererek zamanla potansiyel değişiminin kaydedilmesinden oluşmaktadır. Potansiyel bir sınır seçilir ve

potansiyel bir sınıra ulaşıldığında akım ters çevrilmektedir. Şarj / deşarj eğrileri genellikle zamana karşı potansiyel ya da kapasiteye karşı potansiyel olarak çizilmektedir. Bu teknik aynı zamanda, şarj / deşarjı çok sayıda tekrarlayarak ve döngü sayısına göre kapasiteyi veya kapasitansı izleyerek hücrenin döngü ömrünü tahmin etmek için de kullanılmaktadır [235]. Tipik bir galvanostaik şarj/deşarj eğrisi Şekil 6.11.'deki gibidir.



Şekil 6.11. Galvanostatik şarj/deşarj grafiği örneği [236].

Belirli bir akım altındaki malzemenin teorik spesifik kapasitesi ( $Q$ ), bileşiğin molar kütlesi ( $M_w$ ) ile ilişkilidir [235].

$$Q = \frac{nF}{3.6 M_w} \quad (6.6)$$

Burada,  $F$  faraday sabiti ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $n$  ve spesifik kapasite  $\text{mAh g}^{-1}$  biriminde verilmektedir.  $nC$ 'nin bir çevrim oranı, toplam teorik kapasitenin  $1/n$  saat içinde şarj veya deşarjını vereceğinden, gerçek kapasite şu şekilde hesaplanabilir [235]:

$$Q = \frac{I_t}{m} \quad (6.7)$$

Burada,  $I$  uygulanan akım,  $t$  zaman,  $m$  aktif malzemenin kütlesidir. Bir hücreye sabit bir akım uygulandığında, elektrot malzemesinin bileşimi değişmektedir.

$$\Delta x = \frac{Mw}{zmF} \int_0^t I dt \quad (6.8)$$

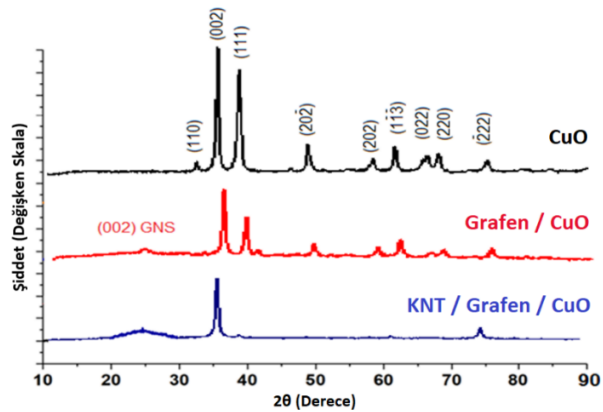
Burada,  $\Delta x$ , ana malzeme içindeki lityum konsantrasyonundaki değişikliği temsil eder ve  $z$  iyon başına aktarılan elektron sayısı, ki bu  $\text{Li}^+$  için 1'dir [35]. İnterkalasyon malzemeleri için, yaygın bir uygulama, ana materyalin voltaj profilini elde etmek için hücre voltajını  $x$ 'e göre çizilmektir. Potansiyel profilinin şekli, lityum interkalasyon mekanizması hakkında bilgi verebilir. Tek fazlı bir bileşik veya katı çözelti, lityum iyonları veya lityum bölgesi arasında güçlü bir çekici veya itici etkileşim göstermeyecek ve eğimli bir eğri gösterecektir [235]. Karşılaştırmalı olarak, iki fazlı bir reaksiyon, bir faz sınırının oluşumuna neden olan güçlü etkileşimlere sahip olacaktır. Potansiyel profili, sistemin iki fazlı bölgesi için bir potansiyel plato gösterecektir [237].

## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

### 7.1. Karakterizasyon Teknikleri

#### 7.1.1. X-ışınları difraksiyon analizleri

Elde edilen örneklerin faz yapıları CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak 10-90 ° aralığında XRD desenleri Rigaku D / MAX 2000 marka difraktometre ile incelenmiştir. Şekil 7.1.'de saf CuO nano çubuk, grafen / CuO nano çubuk ve KNT / grafen / CuO serbest anot elektrotlarının X-ışınları analizleri verilmiştir. Şekilden de görülebildiği gibi CuO nano çubuk pikleri oldukça keskin ve iyi tanımlanmıştır. 32.6°, 35.6°, 38.8°, 48.8°, 58.1°, 65.7°, 68.2 °, 75,1° de CuO nano çubuklardan elde edilen ana difraksiyon paternleri CuO'nun (110), (002), (111), (20-2), (1-1-3), (022) (220) ve (-222) düzlemlerine atfedilmektedir (JCPDS Dosya No. 40-1467, sırasıyla) [238]. Tüm pikler, monoklinik bir yapıya sahip tek fazlı CuO oluşumunu göstermektedir [238]. Sentezlenen nano çubukların XRD verilerinden hesaplanan CuO kafes sabitleri a = 4.689 Å, b = 3.420 Å, c = 5.133 Å'dır.



Şekil 7.1. Saf CuO nano çubuk, grafen / CuO nano çubuk ve KNT / grafen / CuO serbest anot elektrotlarının X-ışınları analizleri.

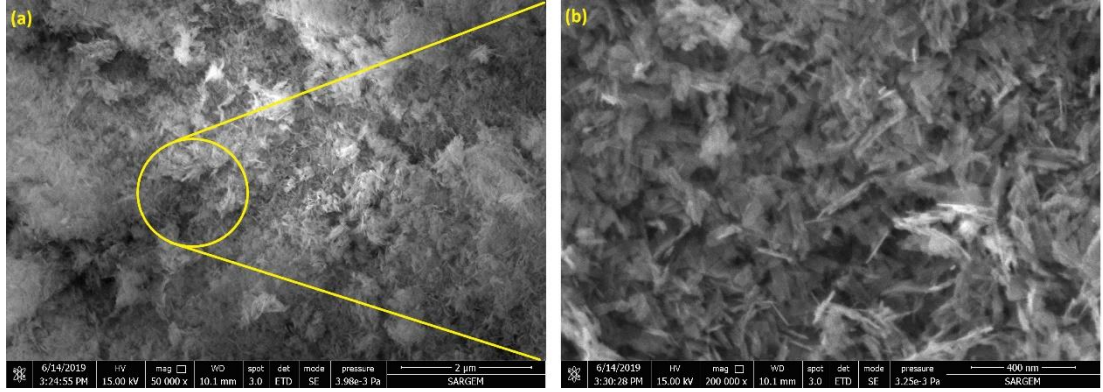
Grafen / CuO elektrodunun X-ışınları analizinde  $26.5^\circ$ 'de grafen oksit yapısının karakteristik piki görülmektedir [239]. Ayrıca,  $d_{002}$ 'nin düzlemlerarası genişliğinin indirgeme sonrasında  $0.769 \text{ nm}$ 'ye genişlediğini göstermektedir. Graphene / CuO nano çubuk bileşiği, saf CuO nano çubuk yapısından daha düşük şiddet göstermektedir. Bu graphene / CuO nano çubuk bileşiğinin düşük yoğunluklu oksijen fonksiyonel gruplarının yoğunluğundan ve hidroksil, karboksilik ve yüksek oksijenin yoğunluğundan kaynaklanmaktadır.

KNT / grafen / CuO nano çubukların XRD paterni, KNT nedeniyle  $26.5^\circ$ 'de görülen belirgin karakteristik tepe noktası KNT'lere atfedilebilir [240].

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

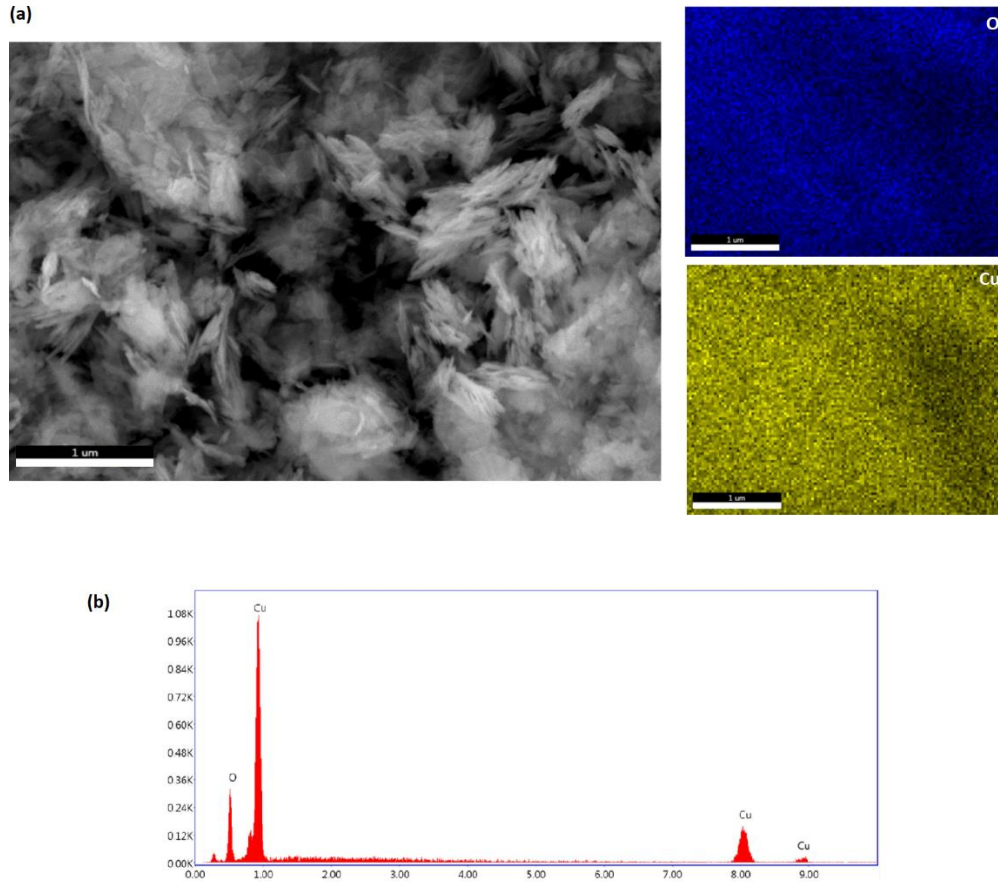
Elde edilen numunelerin morfolojilerini görebilmek amacıyla enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisiyle birleştirilmiş FEI Quanta 400 markalı cihaz ile FE-SEM görüntüleri alınmıştır.

Şekil 7.2.'de saf CuO nano çubukların FE-SEM görüntüleri verilmiştir. CuO nano çubukları tipik olarak  $80 \text{ ila } 100 \text{ nm}$  arasındadır. Kalınlıkları yaklaşık  $10\text{-}30 \text{ nm}$  arasında değişmektedir. Yapının çok miktarda tabaka benzeri nanokompozitten oluştuğu ve nano çubukların nanokompozitler üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Numune çokyüzlü morfolojiye ve düzgün bir partikül boyutu dağılımına sahiptir. Nanoçubukların bu düzgün dağılımı, iyi elektrot-elektrolit temas alanı ve Li iyonunun kolay bir şekilde taşınmasını sağlamaktadır.



Şekil 7.2. Saf CuO nano çubukların FE-SEM görüntüleri.

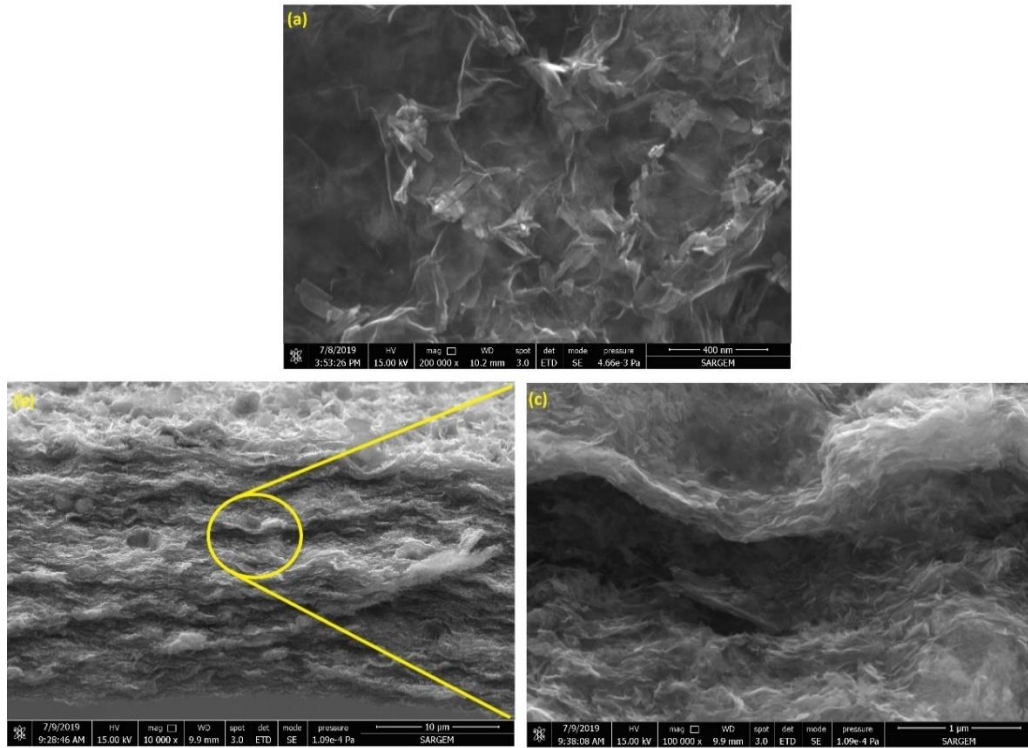
Şekil 7.3.(a)'da CuO nano çubuk morfolojisinden alınmış noktasal haritalama analizi gösterilmektedir. CuO nano çubuk yapısının homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Şekil 7.5.(b) CuO nano çubuk morfolojisine ait EDS sonuçlarını göstermektedir. O ve Cu'dan farklı bir pikin elde edilmemiş olması yüksek safiyetli CuO nano çubuk tozunun üretildiğini göstermektedir.



Şekil 7.3. (a) CuO nano çubuk morfolojisine ait noktasal haritalama analizi. (b) CuO nano çubuk morfolojisinin EDS analizi.

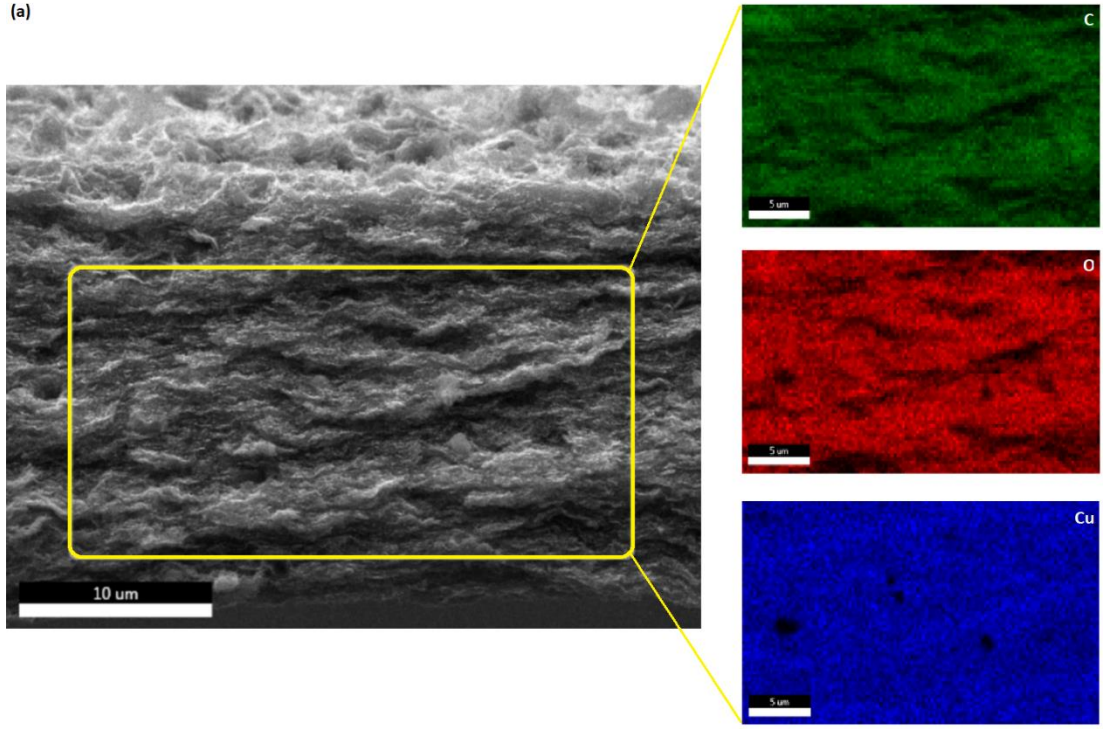


Şekil 7.4.'de Grafen / CuO nano çubuk anot elektrodunun FE-SEM görüntüleri gösterilmektedir. CuO nanoçubukları grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığı gözükmemektedir. Ayrıca grafenin CuO nanoçubukların aglomerasyonunu engellediği gözlemlenmiştir. CuO nano çubuklarının yüzeyleri, düşük elektrik direnci ve iyi mekanik özelliklere sahip benzersiz bir ağ yapısının avantajları sayesinde hacim genişlemesinden kaynaklanan gerilimi azaltmak için iletken bir ağ olarak grafen ile desteklenmiştir.



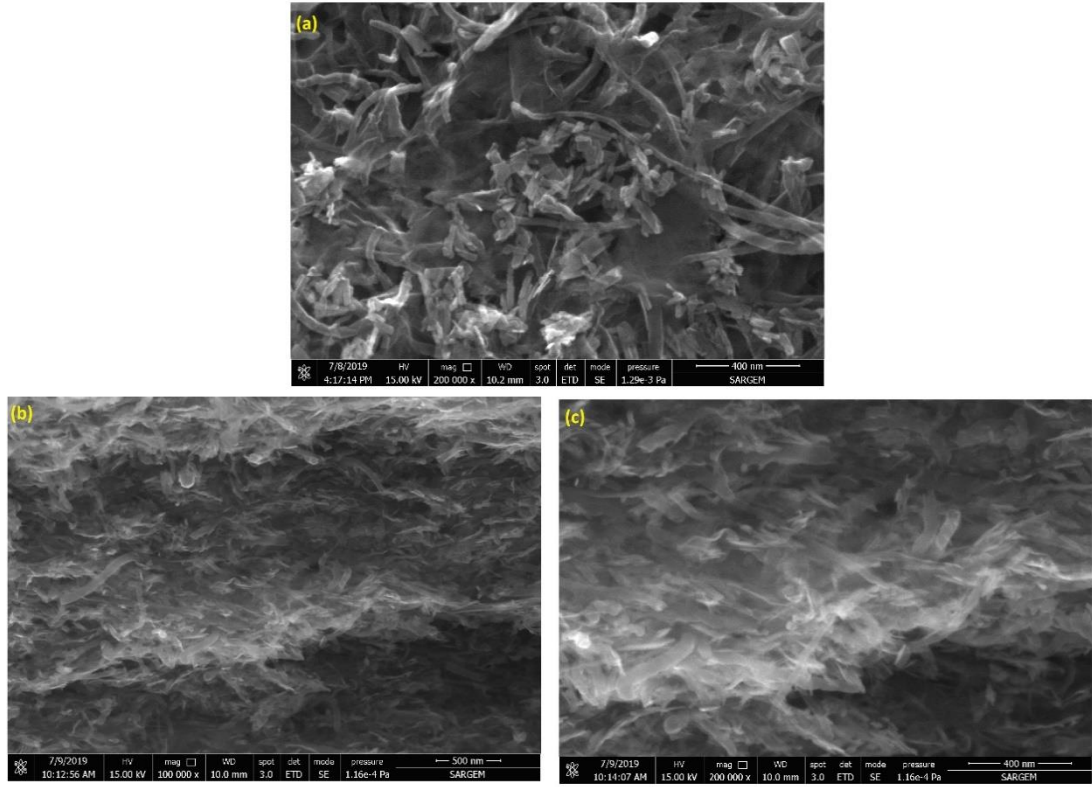
Şekil 7.4. Grafen / CuO nano çubuk anot elektroduna ait FE-SEM görüntüleri.

Şekil 7.5.(a)'da Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun kesitinden alınmış noktasal haritalama analizi gösterilmektedir. Grafen/CuO nano çubuk elektrodunun iyi bir dağılıma sahip olduğu ve grafen tabakaları arasına başarılı bir şekilde dekore edildiği gözlemlenmektedir. Şekil 7.5.(b) grafen / CuO nano çubuk anot elektrodunun EDS sonuçlarını göstermektedir. C, O ve Cu'dan farklı bir pikin elde edilmemiş olması yüksek safiyetli anot elektrodunun üretilmiş olduğunu göstermektedir.



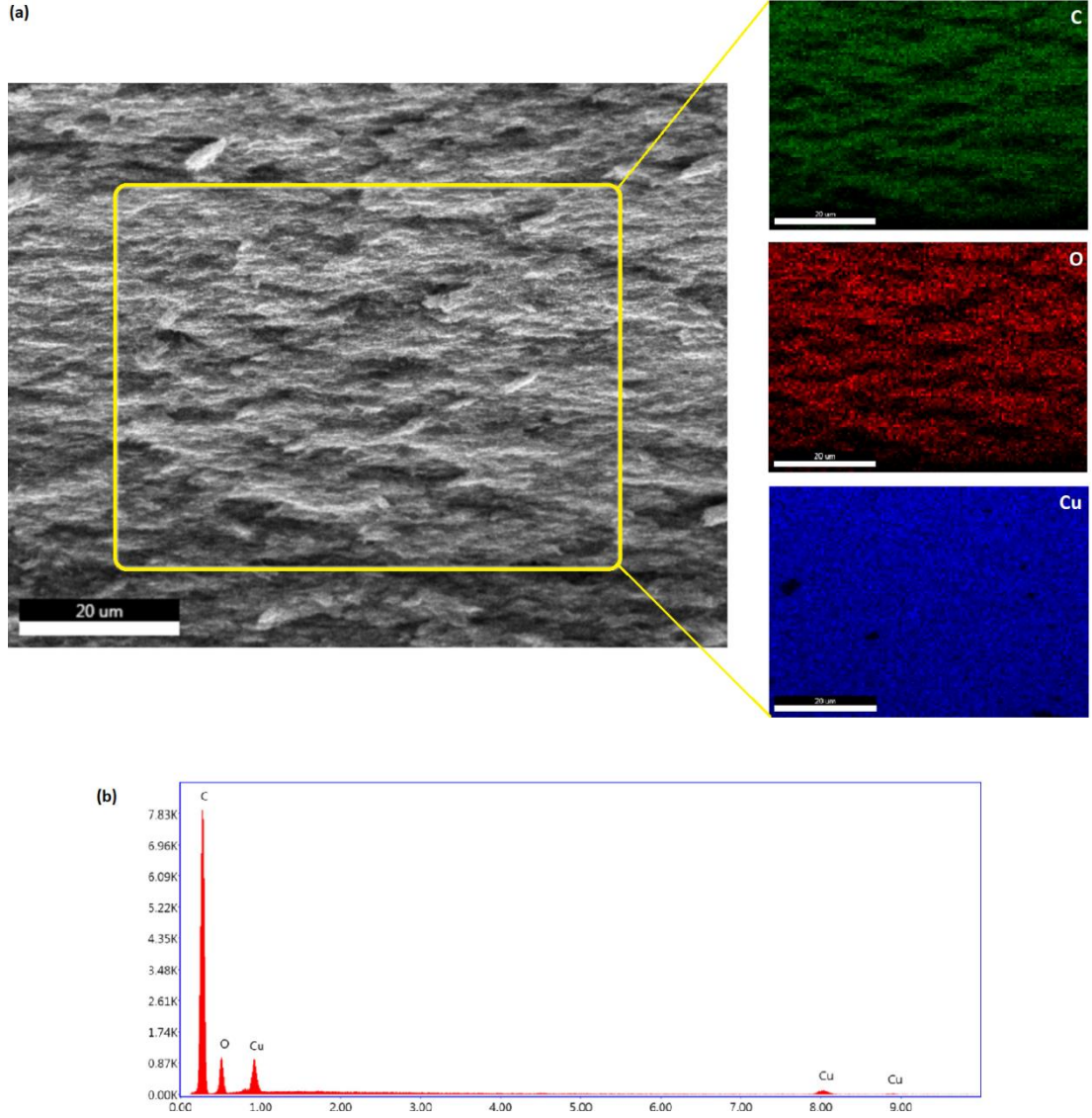
Şekil 7.5. (a) Grafen / CuO nano çubuk anot elektroduna ait noktasal haritalama analizi. (b) Grafen / CuO nano çubuk yapısının EDS analizi.

Şekil 7.6.'da KNT/Grafen/CuO nano çubuktan üretilmiş nanokompozit yapının KNT'lerin aglomerasyonunu engellediği görülmektedir. KNT'lerin asitlerle yüzey oksidasyonunun  $sp^2$  bağlarında kusurlara neden olduğu ve sonuç olarak CuO nanoçubukları, Grafen nanokompozitlerinin Van der Waals etkileşimleri nedeniyle KNT'lerin yüzeylerine kolayca bağlandığı görülmektedir.



Şekil 7.6. KNT/Grafen/CuO nano çubuk morfolojisinin FE-SEM görüntüleri.

Şekil 7.7.(a)'da Grafen /KNT/CuO nano çubuk elektrodunun kesitinden alınmış noktasal haritalama analizi gösterilmektedir. Grafen/CuO nano çubuk anot elektrodunun iyi bir dağılıma sahip olduğu ve CuO nano çubuk ve KNT'lerin grafen tabakaları arasında başarılı bir şekilde dekore edildiği görülmektedir. Şekil 7.5.(b) grafen/ KNT/CuO nano çubuk anot elektrodunun EDS sonuçlarını göstermektedir. C, O ve Cu'dan farklı bir pikin elde edilmemiş olması yüksek safiyetli anot elektrodularının üretildiğini göstermektedir.



Şekil 7.7. (a) Grafen/KNT/CuO nano çubuk anot elektroduna ait noktasal haritalama analizi. (b) Grafen/KNT/CuO nano çubuk yapısının EDS analizi.

### 7.1.3. Raman spektroskopisi

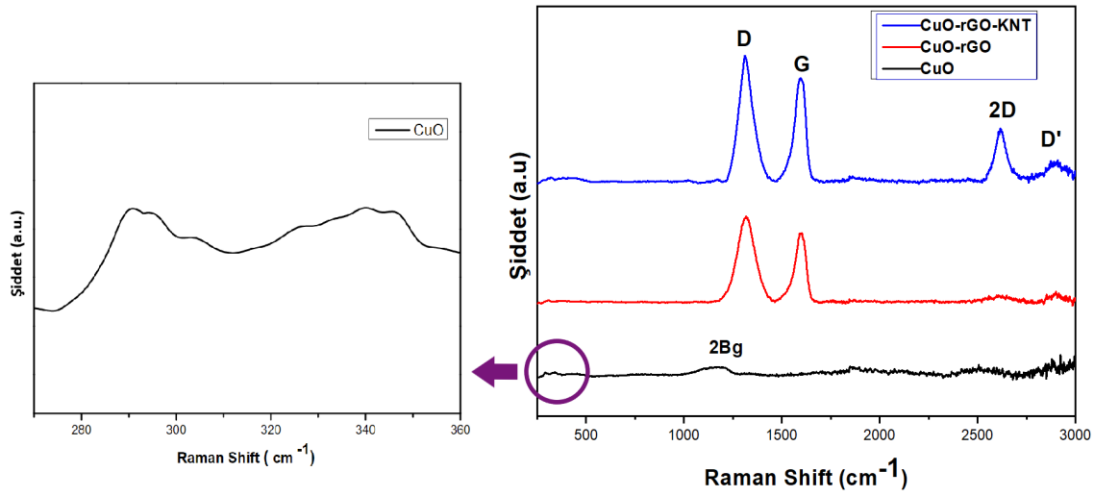
Raman spektroskopisi analizi Kaiser RXN1 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada 785 nm'lik dalga boyu kullanılmıştır.

Şekil 7.8., CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk hibrit kompozitlerin raman spektrumlarını göstermektedir. 297, 328 ve 1080  $\text{cm}^{-1}$ 'de Ag, Bg ve 2Bg titreşim modları olmak üzere üç bant görüntülenmektedir; bunların tümü CuO'nun tipik piklerine karşılık gelmektedir. 297  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası Ag moduna atıfta bulunur, 328  $\text{cm}^{-1}$ 'deki ikinci tepe noktası Bg modlarına

karşılık gelmektedir ve  $1080\text{ cm}^{-1}$ 'deki üçüncü tepe noktası çoklu fonon transferine bağlanmaktadır.

Grafen içeren numuneler için, yaklaşık  $1326\text{ cm}^{-1}$  ve  $1573\text{ cm}^{-1}$ 'de iki iyi çözülmüş D ve G bantları gözlemlenmiştir. Raman spektrumlarında iki belirgin bandın (grafen bazlı malzemelerin D ve G bantları) sırasıyla yaklaşık  $1349\text{ cm}^{-1}$  ve  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu belirtilmiştir. [241]. D bandı  $A_{1g}$  simetrisinin K-noktası fotonlarının solunum moduna atanmaktadır ve G bandı  $sp^2$  karbon atomlarının bir  $E_{2g}$  modunun birinci dereceden saçılmasına atfedilmektedir [238].

D-bandı ve G-bandının yoğunluk oranının, grafenin grafitizasyonunun ölçülmesi için iyi bir gösterge olduğu iyi bilinmektedir. Hidrotermal işleminden sonra, D-bandı ve G-bandının (ID / IG) yoğunluk oranı 1,14 olarak ölçülmüştür, bu da grafenin grafitleşmesinin mevcut olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.8. CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk hibrit kompozitlerin raman spektrumları.

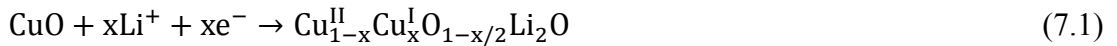
Grafen ve KNT içeren örnekler için, sırasıyla  $1266\text{ cm}^{-1}$ ,  $1589\text{ cm}^{-1}$  ve  $2680\text{ cm}^{-1}$ 'de D, G ve 2D bantları gözlemlenmiştir. 2D bandı pul grafitten elde edildiğini açıkça göstermektedir. D-modu, grafenin kusurlu yapısını gösterirken, G-bandı, grafitik malzemelerdeki C-C bağının gerilmesinden kaynaklanır ve tüm  $sp^2$  karbon sistemlerinde aynıdır. 2D bandı grafen katman sayısını belirlemek için kullanılabilir.

## 7.2. Elektrokimyasal Testler

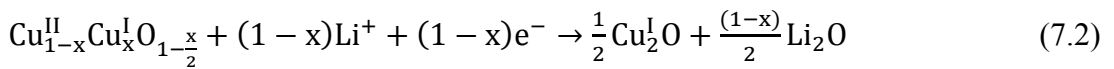
### 7.2.1. Çevrimsel voltametri (CV)

0.1 mV / s tarama hızında yapılan CuO nano çubukların CV eğrileri Şekil 7.9.'da gösterilmektedir.

Lityum interkalasyonu sırasında birinci döngüde 0.50 V, 0.80 V, 1.25 V ve 2.20 V'da farklı elektrokimyasal işlemleri yansıtan dört indirgeme piki görülmektedir. Bu çok aşamalı elektrokimyasal olayların karşılığıdır. Bunlar; CuO tipi bir yapı ile katı-katı çözelti fazının oluşumu, daha sonra Cu<sub>2</sub>O fazına indirgenme, Li<sub>2</sub>O (lityum oksit) oluşumuna karşılık gelmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinde SEI tabakasının geri dönüşümsüz oluşumuna bağlanabilir. 2.20V'deki ilk geniş tepe,  $Cu_{1-x}^{II}Cu_x^I O_{1-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) katı çözeltinin oluşumuna karşılık gelmektedir [242]. 1.25 V'deki ikinci tepe noktası, Cu<sub>2</sub>O fazının oluşumunu işaret ederken, 0.5 V'deki üçüncü katodik tepe noktası, Cu<sub>2</sub>O'nun metalik Cu ve Li<sub>2</sub>O'ya ayrışmasıyla ilişkilidir[243]. Çok aşamalı elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir. Bir ara katı çözelti fazının oluşumunu içeren sınırlı miktarda Li<sup>+</sup> iyon girişi:

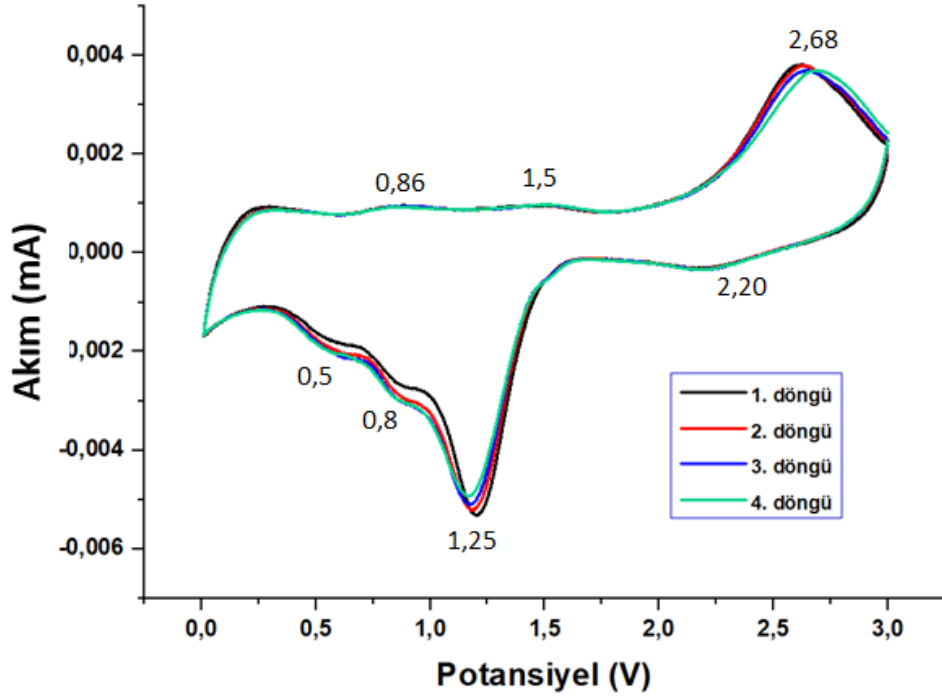


$Cu_{1-x}^{II}Cu_x^I O_{1-x/2}$  katı çözelti fazının Cu<sub>2</sub>O fazı ile reaksiyonu:



Son olarak Cu<sub>2</sub>O'nun Cu ve şekilsiz Li<sub>2</sub>O'ya ayrışması:



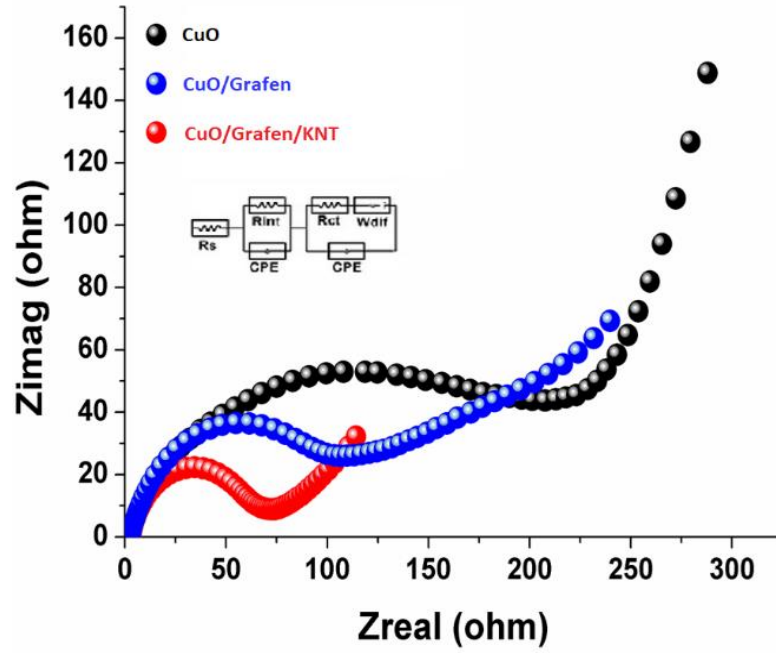


Şekil 7.9. CuO nano çubukların CV eğrileri.

Sonraki şarj işleminde, sırasıyla 0.86, 1.5 ve 2.68 V'de üç anodik pikler elde edilmiştir. Söz konusu pikler SEI filminin ayrışmasını, Cu'nun Cu<sub>2</sub>O'ya yeniden oksidasyonunu ve son olarak CuO'yu içeren çok aşamalı bir elektrokimyasal reaksiyonu tanımlamaktadır [243]. Ek olarak, CV eğrileri kabaca üst üste binerek yüksek elektrot tersine çevrilebilirliğini göstermektedir [243].

### 7.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk hibrit kompozitlerin şarj / deşarj kinetik etkilerini araştırmak için, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de yapılmış ve Şekil 7.10.'da  $10^{-2}$ - $10^6$  Hz frekans aralığı ile gösterilmiştir.



Şekil 7.10. CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk hibrit kompozitlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri.

Yüksek ve orta frekans bölgesindeki yarım daire, lityum iyon adsorpsiyonu / desorpsiyonu, elektron transferi ve partikül yüzeylerine Li-iyon girişine atfedilmektedir. Ek olarak, düşük frekanslarda elde edilen eğim eğrisi, elektrotlar arasındaki Li iyon hareketini gösteren Warburg empedansını açıkça göstermektedir. Büyük yarım daire, hücrenin yük transfer direncini ve düşük yarım daire Li-iyonların aktif maddelere difüzyonunu temsil etmektedir.

Nyquist grafikleri, Şekil 7.7.'de eşdeğer bir devre girişine yerleştirildi. Bu eşdeğer devre üzerinde R'ler, elektrolitin ohmik direnci ile ilişkilidir; Rint polarizasyon direncini gösterir, CPE yüzey kapasitansı ile ilişkilendirilir, Rct aktif malzeme arayüzünün şarj transfer direncidir; Wdif, lityum iyonlarının kütle difüzyon direnci anlamına gelmektedir.

Elektrodun yük transfer direnci, saf CuO nano çubuk, grafen /CuO ve KNT / Graphene / CuO hibrid nano kompozitleri için sırasıyla 225, 107 ve 75 ohm olarak elde edilmiştir. Bu durumda, CuO/rGO elektrotunun transfer direnci, saf CuO elektrotundan daha küçüktür. CuO/rGO elektrodu, CuO nanoçubuklarının yüksek elektrik iletkenliğine sahip rGO ile kombinasyonundaki sinerjik etkisi ve gözenekli



CuO nanorodların benzersiz yapısıyla birlikte yüksek elektrokimyasal performans sergilediğini göstermektedir [243]. KNT/rGO/CuO nano çubuk elektrodunun daha düşük direnç göstermesi ise Li iyonlarının taşınmasının daha kolay olmasına atfedilmektedir [244]. Li iyonlarının hareketinin daha kolay olması, dolayısıyla üstün performansının nedenini açıklamaktadır.

Özet olarak, yük transfer direncindeki azalma hem grafen tabakasına hem de KNT takviyesine bağlanabilir. Hem grafen katmanları hem de KNT takviyeleri, CuO anodunun elektrik iletkenliğini önemli ölçüde geliştirmiştir.

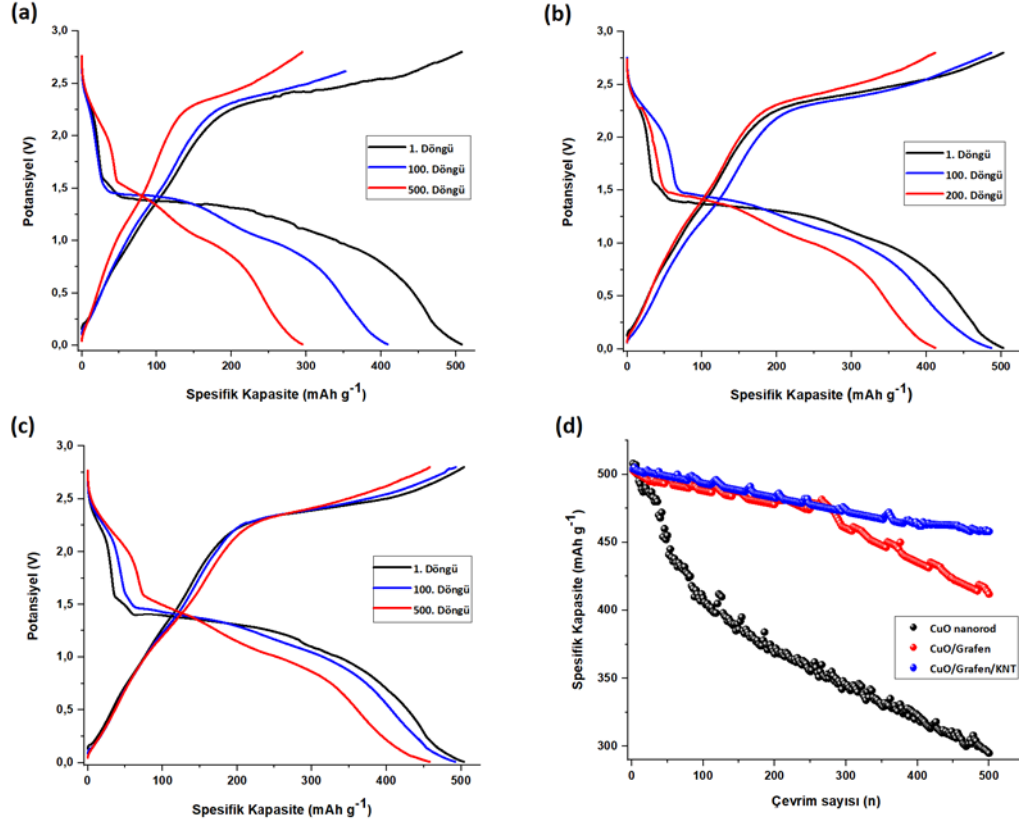
### 7.2.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri

CuO nano çubukları, Grafen/CuO nano çubukları, KNT/Grafen/CuO nano çubuklarının bağımsız nanokompozit elektrotlarının elektrokimyasal performansı, 1C hızında 0.05 ila 2.8 V arasında bilgisayar kontrollü Gamry Instruments Referans 3000 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak galvanostatikdeşarj-şarj yöntemi ile test edildi. Veriler, normalleştirme ve karşılaştırma amacıyla kütle birimi başına referanslandırıldı. Burada belirtilen tüm potansiyeller Li/Li<sup>+</sup> elektrot potansiyeline esas alınarak belirlenmiştir. Tüm elektrokimyasal testler ise oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

CuO nano çubuk elektrodunun, Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun ve KNT / Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 7.11.'de sunulmaktadır. Galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin eğilimlerinin çok benzer olduğu açıkça görülebilir, bu da rGO tabakalarının eklenmesinin CuO'nun doğasını değiştirmedini göstermektedir [245].

CuO'nun başlangıç kapasitesi 508 mAh g<sup>-1</sup>'dir. 100. döngüden sonra 352 mAh g<sup>-1</sup> ve 500. döngü döngüden sonra, 294 mAh g<sup>-1</sup>'dir. Grafen/CuO nano çubuk elektrodunu incelediğimizde başlangıç kapasitesinin 502 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. Kapasitesi 100. döngü sonunda 486 mAh g<sup>-1</sup>'a ve 500. döngü sonunda 411 mAh g<sup>-1</sup>'a gerilemiştir. Son olarak KNT/Grafen/CuO nano çubuk elektroduna baktığımızda

başlangıç kapasitesinin  $503 \text{ mAh g}^{-1}$  olduğu, 100. döngüden sonra  $492 \text{ mAh g}^{-1}$  olduğu ve 500. döngüden sonra  $455 \text{ mAh g}^{-1}$  olduğu görülmektedir.



Şekil 7.11. CuO nano çubuk elektrodunun, Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun ve KNT / Grafen / CuO nano çubuk elektrodunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Sonuçlar CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk elektrodlarının 500 döngüden sonra kararlı bir döngü performansına sahip olduklarını göstermiştir.

CuO nano çubukların döngü sırasındaki kapasite kaybının fazla olmasının nedeni kararsız SEI tabakasının oluşumu ile döngü kapasitesinin mekanik olarak bozulmasına atfedilebilir [246].

CuO/rGO nanokompozitinin, yüksek yüzey alanına sahip benzersiz gözenekli CuO yapısı ve lityum iyon hareketliliğini artırabilecek rGO varlığından dolayı saf CuO nanoparçacıklarına kıyasla dikkate değer bir tersine çevrilebilir kapasite ve döngü

kararlılığı sergilediğini göstermektedir [243]. Li iyonlarının difüzyonu için mesafenin kısaldığı, elektronların taşınmasını kolaylaştırdığı ve büyük hacim değişikliklerine uyum sağladığı gözlemlenmektedir [243].

CuO nanorod 508mAh/g olarak daha yüksek ilk deşarj/şarj sağlamasına rağmen, şarj ve deşarj eğrileri döngü sırasında daha fazla bozulur. CuO nano çubuk/rGO/CNT kompozit elektrotun şarj ve deşarj profillerinde çevrim sırasında belirgin bir değişiklik gözlenmez, bu da üstün çevrim kararlılığı sergilediğini göstermektedir [244].

Bu tezde, CuO nano çubuk, Grafen/CuO nano çubuk ve KNT/Grafen/CuO nano çubuk elektrotlarının toplam kapasite kayıpları sırasıyla %42, %18 ve %9,5 olarak elde edildi.

Elektrokimyasal veriler, KNT/Graphene/CuO nano çubukun çevrim performansının önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermektedir. KNT/rGO/CuO nano çubuk kompozit elektrotun gelişmiş elektrokimyasal performansı iki ana nedenden dolayı özetlenebilir. İlk olarak, CuO nano çubuklar KNT'ler ile birbirine bağlanır ve yüksek elektronik iletkenliğe sahip sağlam bir ağ oluşturmak için rGO katmanları ile sıkıştırılır [244]. İkincisi, CuO nano çubukları ile esnek KNT'ler ve rGO katmanları arasındaki boşluklar, iyi yapısal stabilite sağlamak için döngü sırasında hacim değişikliklerini iyi bir şekilde tamponlayabilir [244].

## **BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER**

### **8.1. Tartışma**

Birçok araştırma, dünya enerji tüketiminin her geçen gün hızla arttığını ve gelecekte daha fazla enerji talebinin kaçınılmaz olduğunu öngörmektedir. 21. yüzyılın güncel sorunu, enerji üretiminden çok enerji depolamasıdır. Enerji, güneş, rüzgar vb. Gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilir. Bu talebi azaltmak için, piller, süperkapasitörler, pompalı hidro ve volan gibi enerji depolamayı mümkün kılan çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Yukarıda bahsedilen enerji depolama teknolojileri, geçici elektrik depolamanın faydasını ve bunu yoğun talep saatlerinde kullanmasını sağlar. Bu bağlamda, ikincil piller, ilk başta pahalı gibi görülsede, şarj edilebilir doğası nedeniyle umut verici çözümler gibi görünmektedir. Tüm pil prototipleri, birincil pilden çinko-karbon ve alkalin piller ve ikincil pillerden gelen nikel kadmiyum, kurşun asit ve lityum iyonu avantaj ve dezavantajlarına rağmen, daha yüksek özgül enerjileri, özgül kapasiteleri, kolumbik verimlilikleri nedeniyle pazara hakim olmuştur. Farklı elektrikli cihazlar, farklı enerji depolama çözümü gerektirir. Örneğin, tüketicinin kullanımına yönelik elektrikli araçlar, şarj durakları arasındaki seyahat aralığını uzatmak için yüksek kapasiteli piller gerektirir. Öte yandan, şarj çıkışlarıyla donatılmış düzenli durakları olan elektrikli otobüsler, servis saatleri boyunca belirlenen duraklarında sık şarj etmek için daha hızlı şarj elektrik enerjisi depolaması gerektirir. Lityum iyon piller, tüketici ve otomotiv uygulamaları için ana akım pil seçimi haline geliyor. Her zaman olduğu gibi, genellikle bununla ilişkili belirli zorluklar vardır ve gelecekte yalnızca mütevazı bir maliyet azaltma projeksiyonu en büyük zorluktur. Bu nedenle, pil performansında küçük bir gelişme ve maliyetlerinin azaltılması yeni nesil cihazlar için büyük önem arz etmektedir. Özetle bu tez çalışması sonrasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Nano çubuk formunda Bakır (II) oksit kimyasal indirgenme yöntemi ile üretilmiştir. Bakırın oksidasyon parametreleri optimize edilmiştir.
2. Sentez sonrası gerçekleştirilmiş olan X-ışınları analizleri elde edilmiş ürünün tam stokiyometrik bakır (II) oksit olduğunu doğrulamıştır. Elde edilen üründe serbest halde bakır ya da  $\text{Cu}_2\text{O}$  gibi empürite fazlarına rastlanmamıştır.
3. Elde edilmiş ürüne yapılan FESEM analizleri sonrasında elde edilen nano çubukların boylarının 80-100 nm arasında ve kalınlıklarının ise yaklaşık olarak 10-30 nm arasında değiştiği görülmektedir.
4. Vakum filtrasyon sonrası elde edilmiş grafen ve KNT takviyeli ürünlerde ise bakır (II) oksit nano çubuklarının grafen ve KNT takviye fazları arasında homojen bir dağılım gösterdiği FESEM analizleri ile doğrulanmıştır.
5. Elde edilmiş saf bakır (II) oksit ve grafen/KNT takviyeli ürünlere yapılmış olan Raman analizleri kimyasal indirgenme sonrasında elde edilmiş ürünlerin yüksek safiyetli olduğunu doğrulamıştır.
6. Saf bakır (II) oksit elektrotuna uygulanmış çevrimsel voltamometri analizleri, sentezlenmiş ürünün başarılı bir anot elektrotu olduğunu göstermiştir. 4 döngü sonunda elde edilen eğrilerin integral alanında herhangi bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.
7. Tüm ürünlere yapılmış empedans spektroskopisi testi sonrasında yük transfer dirençleri, saf  $\text{CuO}$  nano çubuk, grafen / $\text{CuO}$  ve KNT / Graphene /  $\text{CuO}$  hibrid nano kompozitleri için sırasıyla 225, 107 ve 75 ohm olarak elde edilmiştir. KNT takviyesiyle yük transfer direncinde azalma gözlemlenmiş, bu da Li iyonunun hareket kabiliyetinin KNT takviyesiyle arttığını göstermektedir.
8. 1C hızında 500 döngü olarak yapılmış galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda saf  $\text{CuO}$  nano çubuk, Grafen/ $\text{CuO}$  nano çubuk ve KNT/Grafen/ $\text{CuO}$  nano çubuk elektrotlarının toplam kapasite kayıpları sırasıyla %42, %18 ve %9,5 olarak elde edilmiştir.
9.  $\text{CuO}$ /grafen nano kompozitinin mükemmel özelliği, benzersiz hibrit yapısına atfedilebilir. Bir yandan, kompozit malzemedeki 3B grafen ağı, yüksek elektrot iletkenliği sağlayan ve  $\text{CuO}$  ile akım toplayıcı arasında hızlı elektron alışverişine izin veren bir 3B akım toplayıcı ağı olarak alınabilir. Öte yandan,  $\text{CuO}$  malzemesi, bir nano-tabaka alt yapısı ile kestane benzeri bir yapıyı korur,

böylece CuO'nun mükemmel Li iyon koordinasyon yeteneği korunur. Ayrıca, CuO, Li interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında CuO'nun hacim değişimleri ile ilişkili gerilimi azaltmak ve CuO'nun toz haline gelmesini önlemek için faydalı olan elastik bir tampon olarak ince bir grafen tabakası ile sarılır, bu nedenle CuO/grafen nanokompozit oldukça kararlıdır ve mükemmel döngü performansına sahiptir. Özetle, CuO/grafen kompozit malzemenin yapısı, LIB'lerde elektrot malzemeleri olarak CuO'nun elektrokimyasal performansını oldukça iyileştirmektedir.

10. KNT'ler, yalnızca bağlayıcı içermeyen CuO/KNT kompozit anotun elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirmeye değil, aynı zamanda döngü sırasında CuO nano tabakalarının hacim değişikliğinden kaynaklanan mekanik gerilmeler karşısında tampon görevi görerek, elektrotun mekanik bütünlüğünü ve sağlamlığını artırmaya da katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir [247]. Ayrıca akım toplama için daha yüksek iletkenlik sağladığı ve CuO nano çubukları ile akım toplayıcı arasındaki bağlanma kuvvetini arttırdığı doğrulanmıştır [247].
11. Sonuçlar, KNT/rGO/CuO anot malzemesinin kararlı döngü performansı açısından en iyi elektrokimyasal özellikleri sağladığını göstermektedir. CuO partiküllerinin morfolojik kararlılığının ve KNT'lerin yüksek iletkenliğinin sinerjik etkisi ve lityum iyon pillerdeki döngü performansı yeteneklerinde önemli ilerlemeler sağladı. Bu strateji, diğer metal oksitlere ve karbon bazlı malzemelere genişletilebilecek verimli bir yol sağlayabilir [248].

## 8.2. Öneriler

Kimyasal indirgeme tekniği ile üretilmiş olan bakır (II) oksit nano çubukları, düşük maliyetli, toksik olmayan, çevre dostu ve daha az aşındırıcı elektrokimyasal teknik gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Kullanılan teknik oldukça basit ve seri üretim içinse oldukça uygundur. Tez çalışmamızdan elde edilmiş diğer önemli bir bulgu ise grafen ve KNT takviyesi ile uzun süre kapasite değerini koruyan ve gravimetrik kapasitesi yüksek bir batarya üretimi bu yöntemle kolaylıkla yapılabilir. Elde edilmiş serbest elektrotların gözenekli yapısının ayrıca pil performansına önemli katkısı bulunmaktadır.

Gözenekli yapıya sahip serbest elektrotlardan imal edilmiş pil, daha yüksek spesifik kapasiteye ve daha az empedansa sahiptir. Gözenekli serbest elektrot ve bakır oksit, lityum iyon pil ve benzerlerinde ticarileştirilebilir.

Gelecekte bu konu ile yapılacak olan çalışmada, serbest elektrot formunda akım toplayıcıya sahip bir tam hücre geliştirilmesi olmalıdır. Örneğin NCA tabanlı bir katot elektrotu yüksek özgül kapasiteye sahip malzemeler üzerindeki etkisinin araştırılmasını yapılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] Nazri, G.A., Pistonia, P., 2008. Lithium Batteries Science and Technology, Springer Science and Business Media, 1-707.
- [2] Bruce, P.G., Scrosati, B., Tarascon, J.M., 2008. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemical International Edition*, 77(16): 2930-2946.
- [3] Butt, F. K., Tahir, M., Cao, C., Idrees, F., Ahmed, R., Khan, W.S., Ali, Z., Mahmood, N., Tanveer, M., Mahmood, A., et al., 2014. Synthesis of novel ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchical nanospheres and their applications as electrochemical supercapacitor and hydrogen storage materials. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(16): 13635-13641.
- [4] Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X., 2011. Recent developments in nanostructures anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 4(8): 2682-2699.
- [5] Armand, M., Tarascon, J. M., 2008. Building better batteries. *Nature*, 451(7179): 652-657.
- [6] Susapto, H. H., Kudu, O. U., Garifullin, R., Yılmaz, E., Guler, M. O., 2016. One-dimensional peptide nanostructure templated growth of iron phosphate nanostructures for lithium-ion battery cathodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(27): 17421-17427.
- [7] Lau, S., Archer, L. A., 2015. Nucleation and growth of lithium peroxide in the li-O<sub>2</sub> battery. *Nano letters*, 15(9): 5995-6002.
- [8] Sennu, P., Christy, M. Aravindan, V., Lee, Y.-G., Nahm, K. S., Lee, Y.-S., 2015. Two dimensional mesoporous Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> nanosheets as promising anode for Li-ion battery and bifunctional electro-catalyst for Li-O<sub>2</sub> systems. *Chemistry of Materials*, 27(16): 5726-5735.
- [9] Jian, Z., Raju, V., Li, Z., Xing, Z., Hu, Y.-S., Ji, X., 2015. A high-power symmetric na-ion pseudocapacitor. *Advanced Functional Materials*, 25(36): 5778-5785.



- [10] Yang, M., Zhong, Y., Ren, J., Zhou, X., Wei, J., Zhou, Z., 2015. Electrochemical capacitors: Fabrication of high-power li-ion hybrid supercapacitors by enhancing the exterior surface charge storage. *Advanced Energy Materials*, 5(17).
- [11] Liu, Q.-C., Xu, J.-J., Yuan, S., Chang, Z.-W., Xu, D., Yin, Y.-B., Li, L., Zhong, H.-X., Jiang, Y.-S., Yan, J.-M., et al., 2015. Artificial protection film on lithium metal anode toward long-cycle-life lithium-oxygen batteries. *Advanced Materials*, 27(35): 5241-5247.
- [12] Zhou, S. 2012. Nanonet based materials for advanced energy storage. Boston Collage, The Graduate School of Arts and Sciences, Department of Chemical, Doctoral Thesis.
- [13] Denizli, F. 2011. Lityum iyon piller için elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EBPVD) yöntemi kullanılarak ince film anot malzemesi üretimi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- [14] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., Capiglia, C., 2014. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257, 421–443.
- [15] Marom, R., Amalraj, S. F., Leifer, N., Jacob, D., Aurbach, D., 2011. A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27): 9938-9954.
- [16] Gao, H., Xiao, F., Ching, C. B., Duan, H., 2012. Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on Free-Standing Carbon Nanotube/Graphene and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle/Graphene Paper Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(12): 7020-7026.
- [17] Sehrawat, P., Julien, C., Islam, S. S., 2016. Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 213: 12-40.
- [18] Mai, Y. J., Wang, X. L., Xiang, J. Y., Qiao, Y. Q., Zhang, D., Gu, C. D., Tu, J. P., 2011. CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(5): 2306-2311.
- [19] Lee, S., Song, H., Hwang, J. Y., Kim, S. M., Jeong, Y., 2018. A novel free-standing anode of CuO nano çubuks in carbon nanotube webs for flexible lithium ion batteries. *Carbon letters*, 27: 98-107.

- [20] McDowel, M.T. 2013. Understanding the electrochemical reaction of lithium with single silicon nanostructures. Stanford University, Department of Materials Science and Engineering, Doctoral Thesis
- [21] Dunn, B., Kamath, H., Tarascon, J.-M., 2011. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 334(6058): 928–935.
- [22] Çetinkaya, T. 2015. Lityum iyon piller için aktif ve inaktif bileşenli silisyum esaslı nanokompozit anotlar. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi.
- [23] Zhai, H. 2019. Designing solid electrolytes for rechargeable solid-state batteries. Columbia University, the Graduate School of Arts and Sciences, Doctoral Thesis.
- [24] Whittingham, M.S., 1976. The role ternary phases in cathode reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(3): 315-320.
- [25] Kominato, A., Yasukawa, E., Sato, N., Ijuuin, T., Asahina, H., Mori, S., 1997. Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 68(2): 471–475.
- [26] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novak, P., 1998. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10(10): 725-763.
- [27] Clark, S. 2017. The synthesis and characterisation of high performance electrode materials for li-ion batteries. University of Oxford, Department of Materials, Doctoral Thesis.
- [28] Zhang, S. S., 2006. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 161(2): 1385–1391.
- [29] Smart, M. C., Ratnakumar, B. V., 2011. Effect of electrolyte composition on lithium plating in lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 158: 379-389.
- [30] Ratnakumar, B.V., Smart, M.C., 2010. Lithium plating behavior in lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 25 (36): 241-252.
- [31] Von Sacken, U., Nodwell, E., Sundher, A., Dahn, J. R., 1995. Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 54 (2): 240–245.

- [32] Béguin, F., Chevallier, F., Vix-Guterl, C., Saadallah, S., Bertagna, V., Rouzaud, J. N., Frackowiak, E., 2005. Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons. *Carbon*, 43(10): 2160–2167.
- [33] Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H., Sohn, H.-J., 2010. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, 39(8): 3115–3141.
- [34] Song, J., Zhou, M., Yi, R., Xu, T., Gordin, M. L., Tang, D., Yu, Z., Regula, M., Wang, D., 2014. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(37): 5904–5910.
- [35] McDowell, M. T., Ryu, I., Lee, S. W., Wang, C., Nix, W. D., Cui, Y., 2012. Studying the kinetics of crystalline Silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy. *Advanced Materials*, 24(45): 6034–6041.
- [36] Obrovac, M. N., Christensen, L., 2004. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(5): A93-A96.
- [37] Lin, C.-T., Huang, T.-Y., Huang, J.-J., Wu, N.-L., & Leung, M., 2016. Multifunctional co-poly (amic acid): A new binder for Si-based micro-composite anode of lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 330: 246–252.
- [38] Higgins, T. M., Park, S.-H., King, P. J., Zhang, C. (John), McEvoy, N., Berner, N. C., Daly, D., Shmeliov, A., Khan, U., Duesberg, G., Nicolosi, V., Coleman, J. N., 2016. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes. *ACS Nano*, 10(3): 3702–3713.
- [39] Kovalenko, I., Zdyrko, B., Magasinski, A., Hertzberg, B., Milicev, Z., Burtovyy, R., Luzinov, I., Yushin, G., 2011. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 334(6052): 75–79.
- [40] Koo, B., Kim, H., Cho, Y., Lee, K. T., Choi, N.-S., Cho, J., 2012. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(35): 8762–8767.
- [41] Dash, R., Pannala, S., 2016. Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6(1): 27449.

- [42] Chen, C., Lee, S. H., Cho, M., Kim, J., Lee, Y., 2016. Cross-linked chitosan as an efficient binder for Si anode of Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(4): 2658–2665.
- [43] Choi, J.-Y., Lee, D. J., Lee, Y. M., Lee, Y.-G., Kim, K. M., Park, J.-K., Cho, K. Y., 2012. Silicon nanofibrils on a flexible current collector for bendable lithium-ion battery anodes. *Advanced Functional Materials*, 23(17): 2108–2114.
- [44] Wu, Z.-H., Yang, J.-Y., Yu, B., Shi, B.-M., Zhao, C.-R., Yu, Z.-L., 2016. Self-healing alginate–carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Metals*.
- [45] Franco Gonzalez, A., Yang, N.-H., Liu, R.-S., 2017. Silicon anode design for lithium-ion batteries: Progress and perspectives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(50): 27775–27787.
- [46] Buiel, E., Dahn, J., 1999. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 45(1-2): 121–130.
- [47] Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G., Liu, J., 2009. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: A review. *Journal of Power Sources*, 192(2): 588–598.
- [48] Ferg, E., Gummow, R. J., Dekock, A., Thackeray, M. M. J., 1994. Spinel anodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 141(11): L147-L150.
- [49] Colbow, K. M., Dahn, J. R., Haering, R. R., 1989. Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{43}\text{Ti}_{53}\text{O}_4$ . *Journal of Power Sources*, 26(3-4): 397–402.
- [50] Scrosati, B., Garche, J., 2010. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9): 2419–2430.
- [51] Yu, F., Ge, S., Li, B., Sun, G., Mei, R., Zheng, L., 2012. Three-dimensional porous  $\text{LiFePO}_4$ : Design, architectures and high performance for lithium ion batteries. *Current Inorganic Chemistry*, 2(2): 194-212.
- [52] Tang, Y., Huang, F., Bi, H., Liu, Z., Wan, D., 2012. Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode. *Journal of Power Sources*, 203: 130–134.

- [53] Loeffler, B. N., Bresser, D., Passerini, S., Copley, M., 2015. Secondary lithium-ion battery anodes: From first commercial batteries to recent research activities. *Johnson Matthey Technology Review*, 59(1): 34–44.
- [54] Liu, C., Li, F., Ma, L.-P., Cheng, H.-M., 2010. Advanced materials for Energy storage. *Advanced Materials*, 22(8): E28–E62.
- [55] Du, Z., Yin, X., Zhang, M., Hao, Q., Wang, Y., Wang, T., 2010. In situ synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite and their application as anode material for lithium ion battery. *Materials Letters*, 64(19): 2076–2079.
- [56] Winter, M., Besenhard, J. O., 1999. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*, 45(1-2): 31–50.
- [57] Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J. Y., Archer, L. A., 2006. Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high Lithium storage capacity. *Advanced Materials*, 18(17): 2325–2329.
- [58] Wang, Y., Lee, J. Y., Zeng, H. C., 2005. Polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. *Chemistry of Materials*, 17(15): 3899–3903.
- [59] Zhang, Y., Liu, Y., Liu, M., 2006. Nanostructured columnar tin oxide thin film electrode for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 18(19): 4643–4646.
- [60] Paek, S.-M., Yoo, E., Honma, I., 2009. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Letters*, 9(1): 72–75.
- [61] Zhang, B., Zheng, Q. B., Huang, Z. D., Oh, S. W., Kim, J. K., 2011. SnO<sub>2</sub>–graphene–carbon nanotube mixture for anode material with improved rate capacities. *Carbon*, 49(13): 4524–4534.
- [62] Wen, Z., Cui, S., Kim, H., Mao, S., Yu, K., Lu, G., Pu, H., Mao, O., Chen, J., 2012. Binding Sn-based nanoparticles on graphene as the anode of rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8): 3300–3306.
- [63] Sun, C. (Ed.). 2019. *Advanced Battery Materials. Inside: Rational aterial Design and Performance Optimization of Transition Metal Oxide-Based Lithium Ion Battery Anodes*. Scrivener Publishing, 159–208.
- [64] Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., Van Schalkwijk, W., 2005. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4(5): 366–377.

- [65] Li, Y., Shi, J., 2014. Hollow-structured mesoporous materials: Chemical synthesis, functionalization and applications. *Advanced Materials*, 26(20): 3176–3205.
- [66] Uchaker, E., Cao, G., 2014. Mesocrystals as electrode materials for lithium-ion batteries. *Nano Today*, 9(4): 499–524.
- [67] Zhang, F., Qi, L., 2016. Recent progress in self-supported metal oxide nanoarray electrodes for advanced lithium-ion batteries. *Advanced Science*, 3(9): 1600049.
- [68] Zhao, Y., Li, X., Yan, B., Xiong, D., Li, D., Lawes, S., Sun, X., 2016. Recent developments and understanding of novel mixed transition-metal oxides as anodes in lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(8): 1502175.
- [69] Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan Abdulrahman A., Tremel, W., 2015. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37): 18753–18808.
- [70] Liu, Y., Yang, Y., 2016. Recent progress of TiO<sub>2</sub>-based anodes for Li ion batteries. *Journal of Nanomaterials*, 1–15.
- [71] Song, T., Paik, U., 2016. TiO<sub>2</sub> as an active or supplemental material for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(1): 14–31.
- [72] Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R., 2013. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 113(7): 5364–5457.
- [73] Bottke, P., Ren, Y., Hanzu, I., Bruce, P. G., Wilkening, M., 2014. Li ion dynamics in TiO<sub>2</sub> anode materials with an ordered hierarchical pore structure insights from ex situ NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(5): 1894–1901.
- [74] Yuan, D., Yang, W., Ni, J., & Gao, L., 2015. Sandwich structured MoO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@CNT nanocomposites with high-rate performance for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 163:57–63.
- [75] Lee, S.-W., Lee, C.-W., Yoon, S.-B., Kim, M.-S., Jeong, J. H., Nam, K.-W., Roh, K. C., Kim, K.-B., 2016. Superior electrochemical properties of manganese dioxide/reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 312: 207–215.

- [76] Yazdani, S., Kashfi-Sadabad, R., Palmieri, A., Mustain, W. E., Thompson Pettes, M., 2017. Effect of cobalt alloying on the electrochemical performance of manganese oxide nanoparticles nucleated on multiwalled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 28(15): 155403.
- [77] Deng, Y., Wan, L., Xie, Y., Qin, X., Chen, G., 2014. Recent advances in Mn-based oxides as anode materials for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 4(45): 23914–23935.
- [78] Yu, S.-H., Lee, S. H., Lee, D. J., Sung, Y.-E., Hyeon, T., 2015. Conversion reaction-based oxide nanomaterials for lithium ion battery anodes. *Small*, 12(16): 2146–2172.
- [79] Wei, W., Cui, X., Chen, W., & Ivey, D. G., 2011. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 40(3): 1697–1721.
- [80] Ma, Y., Fang, C., Ding, B., Ji, G., Lee, J. Y., 2013. Fe-doped  $Mn_xO_y$  with hierarchical porosity as a high-performance lithium-ion battery anode. *Advanced Materials*, 25(33): 4646–4652.
- [81] Kang, N., Park, J. H., Choi, J., Jin, J., Chun, J., Jung, I. G., Jeong, J., Park, J.-G., Lee, S. M., Kim, H. J., Son, S. U., 2012. Nanoparticulate iron oxide tubes from microporous organic nanotubes as stable anode materials for lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(27): 6626–6630.
- [82] Wu, M.-S., Ou, Y.-H., Lin, Y.-P., 2010. Electrodeposition of iron oxide nanocubics on carbon nanofiber scaffolds as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(9): 3240–3244.
- [83] Zhou, L., Zhuang, Z., Zhao, H., Lin, M., Zhao, D., Mai, L., 2017. Intricate hollow structures: Controlled synthesis and applications in energy storage and conversion. *Advanced Materials*, 29(20): 1602914.
- [84] Zhang, L., Wu, H. B., Lou, X. W. D., 2013. Iron-oxide-based advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 4(4): 1300958.
- [85] Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., Chen, J., 2011. Functional materials for rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 23(15): 1695–1715.
- [86] Mondal, A. K., Chen, S., Su, D., Kretschmer, K., Liu, H., Wang, G., 2015. Microwave synthesis of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nanoparticles and their lithium storage properties: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, 648: 732–739.

- [87] Guan, H., Wang, X., Li, H., Zhi, C., Zhai, T., Bando, Y., Golberg, D., 2012. CoO octahedral nanocages for high-performance lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 48(40): 4878-4880.
- [88] Guo, B., Li, C., Yuan, Z.-Y., 2010. Nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials: Synthesis, characterization, and electrochemical behaviors as anode reactants in rechargeable lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29): 12805–12817.
- [89] Wang, S., Chen, M., Xie, Y., Fan, Y., Wang, D., Jiang, J.-J., Li, Y., Grützmacher, H., Su, C.-Y., 2016. Nanoparticle cookies derived from metal-organic frameworks: Controlled synthesis and application in anode materials for lithium-ion batteries. *Small*, 12(17): 2365–2375.
- [90] Yan, C., Chen, G., Zhou, X., Sun, J., Lv, C., 2016. Template-based engineering of carbon-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 26(9): 1428–1436.
- [91] Su, D., Xie, X., Munroe, P., Dou, S., Wang, G., 2014a. Mesoporous hexagonal Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high performance lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 4(1).
- [92] Sun, J., Lv, C., Lv, F., Chen, S., Li, D., Guo, Z., Han, W., Yang, D., Guo, S., 2017. Tuning the shell number of multishelled metal oxide hollow fibers for optimized lithium-ion storage. *ACS Nano*, 11(6): 6186–6193.
- [93] Dou, Y., Xu, J., Ruan, B., Liu, Q., Pan, Y., Sun, Z., Dou, S. X., 2016. Atomic layer-by-layer Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /graphene composite for high performance lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(8): 1501835.
- [94] Liu, B., Zhang, J., Wang, X., Chen, G., Chen, D., Zhou, C., Shen, G., 2012. Hierarchical three-dimensional ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays/carbon cloth anodes for a novel class of high-performance flexible lithium-ion batteries. *Nano Letters*, 12(6): 3005–3011.
- [95] Pang, H., Guan, B., Sun, W., Wang, Y., 2016. Metal-organic-frameworks derivation of mesoporous NiO nanofibers for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 213: 351–357.
- [96] Li, Z., Wei, L., Liu, Y., Su, Y., Dong, X., Zhang, Y., 2017. Facile synthesis of single-crystalline mesoporous NiO nanosheets as high-performance anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18): 13853–13860.



- [97] Wang, N., Chen, L., Ma, X., Yue, J., Niu, F., Xu, H., Yang, J., Qian, Y., 2014. Facile synthesis of hierarchically porous NiO micro-tubes as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2(40): 16847–16850.
- [98] Jadhav, H. S., Thorat, G. M., Mun, J., Seo, J. G., 2016. Self-assembled hierarchical 3D – NiO microspheres with ultra-thin porous nanoflakes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 302: 13–21.
- [99] Liang, J., Hu, H., Park, H., Xiao, C., Ding, S., Paik, U., Lou, X. W. (David), 2015. Construction of hybrid bowl-like structures by anchoring NiO nanosheets on flat carbon hollow particles with enhanced lithium storage properties. *Energy & Environmental Science*, 8(6): 1707–1711.
- [100] Wang, Y. F., Zhang, L. J., 2012. Simple synthesis of CoO–NiO–C anode materials for lithium-ion batteries and investigation on its electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 209: 20–29.
- [101] Xu, J., Gu, P., Zhang, J., Xue, H., Pang, H., 2016. Copper-based nanomaterials for high-performance lithium-ion batteries. *Particle and Particle Systems Characterization*, 33(11): 784–810.
- [102] Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., Yushin, G., 2010. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 9(4): 353–358.
- [103] Xie, Q., Ma, Y., Wang, X., Zeng, D., Wang, L., Mai, L., Peng, D.-L., 2015. Electrostatic assembly of sandwich-like Ag-C@ZnO-C@Ag-C hybrid hollow microspheres with excellent high-rate lithium storage properties. *ACS Nano*, 10(1): 1283–1291.
- [104] Whittingham, M. S., 2004. Lithium batteries and cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10): 4271–4302.
- [105] Samarasingha, P. B. 2015. Synthesis and characterization of novel cathode materials for Li batteries and their applications in Li batteries. University of Oslo, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Chemistry, Doctoral Thesis.
- [106] Linden, D., Reddy, T. B. 2002. Handbook of Batteries, 3rd edition. McGraw-Hill Professional Publications, 1.3-43.20.
- [107] Van Schalkwijk, W., Scrosati, B., 2002. Advances in lithium ion batteries introduction. *Advances in Lithium-Ion Batteries*, 1–5.

- [108] Goodenough, J. B., Kim, Y., 2010. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3): 587–603.
- [109] He, P., Yu, H., Li, D., Zhou, H., 2012. Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9): 3680-3695.
- [110] Wang, X.-J., Nesper, R., Villevieille, C., Novák, P., 2012. Ammonolyzed MoO<sub>3</sub> nanobelts as novel cathode material of rechargeable Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(5): 606–614.
- [111] Lee, K. T., Lytle, J. C., Ergang, N. S., Oh, S. M., Stein, A., 2005. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries. *Advanced Functional Materials*, 15(4): 547–556.
- [112] Delmas, C., Cognacauradou, H., Cocciantelli, J., Menetrier, M., Doumerc, J., 1994. The Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics*, 69(3-4): 257–264.
- [113] Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., Heider, U., Oesten, R., Schmidt, M., 2000. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub> host materials (M = Ni, Mn). *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4): 1322.
- [114] Andersson, A. M., Abraham, D. P., Haasch, R., MacLaren, S., Liu, J., Amine, K., 2002. Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(10): A1358-A1369.
- [115] Chebiam, R. V., Prado, F., Manthiram, A., 2001. Soft chemistry synthesis and characterization of layered Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1 and 0 ≤ y ≤ 1). *Chemistry of Materials*, 13(9): 2951–2957.
- [116] Amatucci, G. G., 1996. CoO<sub>2</sub>, The end member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> solid solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3): 1114-1123.
- [117] Rossen, E., Reimers, J., Dahn, J., 1993. Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 62(1-2): 53–60.
- [118] Gabrisch, H., Yazami, R., Fultz, B., 2004. Hexagonal to cubic spinel transformation in Lithiated cobalt oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6): A891-A897.
- [119] Dahn, J., Sacken, U. V., Michal, C. A., 1990. Structure and electrochemistry of Li<sub>1+y</sub>NiO<sub>2</sub> and a new Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> phase with the Ni (OH)<sub>2</sub> structure. *Solid State Ionics*, 44(1-2): 87–97.

- [120] Chen, R., Chirayil, T., Zavalij, P., Whittingham, M. S., 1996. The hydrothermal synthesis of sodium manganese oxide and a lithium vanadium oxide. *Solid State Ionics*, 86(88): 1–7.
- [121] Bie, X., Du, F., Wang, Y., Zhu, K., Ehrenberg, H., Nikolowski, K., ... Wei, Y., 2013. Relationships between the crystal/interfacial properties and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  in the voltage window of 2.5–4.6V. *Electrochimica Acta*, 97: 357–363.
- [122] Julien, C., Mauger, A., Zaghbi, K., Groult, H., 2016. Optimization of Layered cathode materials for lithium-ion Batteries. *Materials*, 9(7): 595.
- [123] Wei, T., Zeng, R., Sun, Y., Huang, Y., Huang, K., 2014. A reversible and stable flake-like  $\text{LiCoO}_2$  cathode for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 50(16).
- [124] Lin, F., Markus, I. M., Nordlund, D., Weng, T.-C., Asta, M. D., Xin, H. L., Doeff, M. M., 2014. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Nature Communications*, 5(1).
- [125] Ben-Kamel, K., Amdouni, N., Mauger, A., Julien, C. M., 2012. Study of the local structure of  $\text{LiNi}_{0.33+\delta}\text{Mn}_{0.33+\delta}\text{Co}_{0.33-2\delta}\text{O}_2$  ( $0.025 \leq \delta \leq 0.075$ ) oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 528: 91–98.
- [126] Lee, K.-S., Myung, S.-T., Prakash, J., Yashiro, H., Sun, Y.-K., 2008. Optimization of microwave synthesis of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  as a positive electrode material for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 53(7): 3065–3074.
- [127] Shaju, K. M., Bruce, P. G., 2007. Macroporous  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ : A high-rate positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2): 1201–1205.
- [128] Jouanneau, S., Eberman, K. W., Krause, L. J., Dahn, J. R., 2003. Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of improved  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ). *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12): A1637-A1642.
- [129] Lynch, T. T. 2012. Surface modification of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode for improved battery performance. Texas A&M University, Electrical Engineering, Master's Thesis.

- [130] Delmas, C., Saadoun, I., 1992. Electrochemical and physical properties of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  phases. *Solid State Ionics*, 53(56): 370–375.
- [131] Ohzuku, T., Ueda, A., Nagayama, M., Iwakoshi, Y., Komori, H., 1993. Comparative study of  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  for 4 volt secondary lithium cells. *Electrochimica Acta*, 38(9):1159–1167.
- [132] Ohzuku, T., Makimura, Y., 2001a. Layered lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A possible alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for advanced lithium-ion batteries. *Chemistry Letters*, 30(8): 744–745.
- [133] Yoshio, M., Todorov, Y., Yamato, K., Noguchi, H., Itoh, J., Okada, M., Mouri, T., 1998. Preparation of  $\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  as a cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 74(1): 46–53.
- [134] Ohzuku, T., Makimura, Y., 2001b. Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries. *Chemistry Letters*, 30(7): 642–643.
- [135] Martha, S. K., Sclar, H., Szmuk Framowitz, Z., Kovacheva, D., Saliyski, N., Gofer, Y., Sharon, P., Golik, E., Markovsky, B., Aurbach, D., 2009. A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  layered compounds. *Journal of Power Sources*, 189(1): 248–255.
- [136] Purwanto, A., Yudha, C. S., Widiyandari, H., Ubaidillah, U., Ogi, T., Haerudin, H., 2018. NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts. *Materials Research Express*, 5(12):1-22.
- [137] Béguin, F., Raymundo-Piñero, E. 2012. *Nanocarbons for Supercapacitors. Batteries for Sustainability*, Springer Science and Business Media, New York, 393–421.
- [138] Zhang, L., Fu, J., Zhang, C., 2017. Mechanical composite of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /carbon nanotubes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 12(1).
- [139] Padhi, A. K., 1997. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4): 1188-1194.
- [140] Tarascon, J.-M., Armand, M., 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861): 359–367.

- [141] Chattopadhyay, S., Chattopadhyay, D. 2012. Mining industries and their sustainable management. Inside: Encyclopedia of Sustainability and Technology, Springer Science and Business Media Publications, New York, 443-472.
- [142] Andersson, A., 2000. Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 130(1-2): 41–52.
- [143] Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M., Armand, M., 2001. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97(98), 503–507.
- [144] Barker, J., Saidi, M. Y., Swoyer, J. L., 2003. A carbothermal reduction method for the preparation of electroactive materials for lithium ion applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6): A684-A688.
- [145] Chen, Z., Dahn, J. R., 2002. Reducing carbon in  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(9): A1184-A1189.
- [146] Wagemaker, M., Ellis, B. L., Lützenkirchen-Hecht, D., Mulder, F. M., Nazar, L. F., 2008. Proof of supervalent doping in olivine  $\text{LiFePO}_4$ . *Chemistry of Materials*, 20(20): 6313–6315.
- [147] Li, G., Azuma, H., Tohda, M., 2002.  $\text{LiMnPO}_4$  as the cathode for lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(6): A135-A137.
- [148] Rissouli, K., Benkhouja, K., Ramos-Barrado, J. R., Julien, C., 2003. Electrical conductivity in lithium orthophosphates. *Materials Science and Engineering: B*, 98(3): 185–189.
- [149] Delacourt, C., Laffont, L., Bouchet, R., Wurm, C., Leriche, J.-B., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., Masquelier, C., 2005. Toward understanding of electrical limitations (Electronic, Ionic) in  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn) electrode materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5): A913-A921.
- [150] Bakenov, Z., Taniguchi, I., 2010. Electrochemical performance of nanocomposite  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  cathode materials for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 12(1): 75–78.
- [151] Xiao, J., Xu, W., Choi, D., Zhang, J.-G., 2010. Synthesis and characterization of lithium manganese phosphate by a precipitation method. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2): A142.

- [152] Doeff, M. M., Chen, J., Conry, T. E., Wang, R., Wilcox, J., Aumentado, A., 2010. Combustion synthesis of nanoparticulate  $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) carbon composites. *Journal of Materials Research*, 25(08): 1460–1468.
- [153] Drezen, T., Kwon, N.-H., Bowen, P., Teerlinck, I., Isono, M., Exnar, I., 2007. Effect of particle size on  $\text{LiMnPO}_4$  cathodes. *Journal of Power Sources*, 174(2): 949–953.
- [154] Yonemura, M., Yamada, A., Takei, Y., Sonoyama, N., Kanno, R., 2004. Comparative kinetic Study of olivine  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ ). *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9): A1352-A1356.
- [155] Yamada, A., Chung, S.-C., 2001. Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  and  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  as Possible 4 V cathode materials for lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8): A960-A967.
- [156] Okada, S., Sawa, S., Egashira, M., Yamaki, J., Tabuchi, M., Kageyama, H., Konishi, T., Yoshino, A., 2001. Cathode properties of phospho-olivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 97(98): 430–432.
- [157] Wolfenstine, J., Allen, J., 2004.  $\text{LiNiPO}_4\text{--LiCoPO}_4$  solid solutions as cathodes. *Journal of Power Sources*, 136(1): 150–153.
- [158] Peled, E., 1979. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12): 2047-2051.
- [159] Verma, P., Maire, P., Novák, P., 2010. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22): 6332–6341.
- [160] Santhanagopalan, S., Zhang, Z. J., 2012. *Rechargeable Batteries, Separators for. Inside: Batteries for Sustainability*, Springer Science and Business Media, 135–194.
- [161] Arora, P., Zhang, Z. (John), 2004. Battery separators. *Chemical Reviews*, 104(10): 4419–4462.
- [162] Cai, X., Lai, L., Shen, Z., Lin, J., 2017. Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(30): 15423–15446.
- [163] Wen, L., Li, F., Luo, H.-Z., Cheng, H.-M., 2015. Graphene for flexible lithium-ion batteries: Development and prospects. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, 119–177.

- [164] Zhen, Z., Zhu, H., 2018. Structure and Properties of Graphene. Graphene, 1–12.
- [165] Son, Y.-W., Cohen, M. L., Louie, S. G., 2006a. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97(21).
- [166] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., Geim, A. K., 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881): 1308–1308.
- [167] Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., Feng, Y. P., Shen, Z. X., 2007. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Letters*, 7(9): 2758–2763.
- [168] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., Hong, B. H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230): 706–710.
- [169] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H. L., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10): 351–355.
- [170] Son, Y.-W., Cohen, M. L., Louie, S. G., 2006b. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117): 347–349.
- [171] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065): 197–200.
- [172] Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V., 2007. Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology*, 2(10): 605–615.
- [173] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D.W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2009. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 323(5914): 610–613.
- [174] Oostinga, J. B., Heersche, H. B., Liu, X., Morpurgo, A. F., Vandersypen, L. M. K., 2007. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*, 7(2): 151–157.
- [175] Wang, Z. F., Shi, Q. W., Li, Q., Wang, X., Hou, J. G., Zheng, H., Yao, Y., Chen, J., 2007. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *Applied Physics Letters*, 91(5): 053109.

- [176] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887): 385–388.
- [177] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3): 902–907.
- [178] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., 2008. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10): 3498–3502.
- [179] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9): 652–655.
- [180] Dimitrakakis, G. K., Tylianakis, E., Froudakis, G. E., 2008. Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano Letters*, 8(10): 3166–3170.
- [181] Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A., Al-Warthan, A., 2012. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1): 1–23.
- [182] Singh, C., Song, W. (n.d.). Carbon nanotube structure, synthesis, and applications. *The Toxicology of Carbon Nanotubes*, 1–37.
- [183] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., 1985. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042): 162–163.
- [184] Lijima, S., Ichihashi, T., Ando, Y., 1992. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356(6372): 776–778.
- [185] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C. 1996. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Elsevier Science, USA, 15-77
- [186] Ajayan, P. M., 1999. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, 99(7): 1787–1800.
- [187] Dresselhaus, M. S., 1998. New tricks with nanotubes. *Nature*, 391(6662): 19–20.
- [188] Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., Gibson, J. M., 1996. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(6584): 678–680.



- [189] Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., Treacy, M. M. J., 1998. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58(20): 14013–14019.
- [190] Poncharal, P., 1999. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283(5407): 1513–1516.
- [191] Yu, M., 2000. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453): 637–640.
- [192] Yu, M.-F., Files, B. S., Arepalli, S., Ruoff, R. S., 2000. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84(24): 5552–5555.
- [193] Superfine, R., Falvo, M. R., Clary, G. J., Taylor, R. M., Chi, V., Brooks, F. P., Washburn, S., 1997. *Nature*, 389(6651): 582–584.
- [194] Lourie, O., Wagner, H. D., 1998. Evaluation of young's modulus of carbon nanotubes by micro-raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 13(09): 2418–2422.
- [195] Yakobson, B. I., Avouris, P. (n.d.). 2001. *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*. Carbon Nanotubes, Springer, Berlin, 287–327.
- [196] Yakobson, B. I., Smalley, R. E., 1997. Fullerene nanotubes: C<sub>1000000</sub> and beyond. *American Scientist*, 85(4): 324–37.
- [197] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., 1992. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18): 2204–2206.
- [198] Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., Heer, W. A., 1998. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280(5370): 1744–1746.
- [199] Dai, H., Wong, E. W., Lieber, C. M., 1996. Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 272(5261): 523–526.
- [200] Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., 1992. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358(6383): 220–222.
- [201] Fischer, J. E., Dai, H., Thess, A., Lee, R., Hanjani, N. M., Dehaas, D. L., Smalley, R. E., 1997. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 55(8): R4921–R4924.

- [202] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P. L., 2001. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(21): 215502-1-215502-4.
- [203] Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., Sander, Th., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Blasing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müller, C., Ronning, C., 2012. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica Status Solidi (b)*, 249(8): 1487–1509.
- [204] Su, D., Xie, X., Dou, S., Wang, G., 2014b. CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. *Scientific Reports*, 4(5753): 1-9.
- [205] Banerjee, S. 2017. Synthesis and Electrical Characterization of Copper Oxide Nanowires. Washington University in St. Louis, School of Engineering and Applied Science, Department of Mechanical Engineering and Material Science, Doctoral Thesis.
- [206] Mishra, A. K., Roldan, A., de Leeuw, N. H., 2016. CuO surfaces and CO<sub>2</sub> activation: A dispersion-corrected DFT+U study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(4): 2198–2214.
- [207] Dobrushin, R. L., Kotecký, R., Shlosman, S. 1992. A global shape from local interaction. *Inside: Wulff Construction*, American Mathematical Society, Rhode Island, 1-187.
- [208] Hu, J., Li, D., Lu, J. G., Wu, R., 2010. Effects on electronic properties of molecule adsorption on CuO surfaces and nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(40): 17120–17126.
- [209] Wu, D., Zhang, Q., Tao, M., 2006. LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*, 73(23): 235206-1-235206-6.
- [210] Santra, K., Sarkar, C. K., Mukherjee, M. K., Ghosh, B., 1992. Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method. *Thin Solid Films*, 213(2): 226–229.
- [211] Heinemann, M., Eifert, B., Heiliger, C., 2013. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 87(11): 115111-1- 115111-5.

- [212] Chiang, C.-Y., Chang, M.-H., Liu, H.-S., Tai, C. Y., Ehrman, S., 2012. Process intensification in the production of photocatalysts for solar hydrogen generation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(14): 5207–5215.
- [213] Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., Kalantar-zadeh, K., 2011. Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12): 2175–2196.
- [214] Singh, I., Bedi, R. K., 2011. Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO. *Applied Surface Science*, 257(17): 7592–7599.
- [215] Dhineshababu, N. R., Rajendran, V., Nithyavathy, N., Vetumperumal, R., 2015. Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 6(6): 933–939.
- [216] Storm, M. M. 2016. Preparation and characterization of cathode materials for lithium-oxygen batteries. Technical University of Denmark, Department of Energy Conversion and Storage, Doctoral Thesis.
- [217] Sharova, F. V. 2017. Enhancing the performance of lithium batteries through the development of improved electrolyte formulation, formation protocol and graphite surface modification. Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Faculty of Chemistry and Life Sciences, Doctoral Thesis.
- [218] Epp, J., 2016. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81–124.
- [219] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Third Edition, Plenum Publishers, New York, 1-690.
- [220] Alamgir. 2015. Studies of Cr and Co doped TiO<sub>2</sub> based diluted magnetic semiconductor nanomaterials. Aligarh Muslim University, Department of Physics, Doctoral Thesis.
- [221] Kumar, M., Sahu, S. 2010. Zinc oxide nanostructures synthesized by oxidization of zinc. National Institute of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Undergraduate Thesis.
- [222] Amer, M. S. 2010. Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology. Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge, UK, 43-108.

- [223] Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. 1990. IR Experimental considerations: Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, 3rd Edition, Academic Press, 75–107.
- [224] Büyükburç, A. 2013. Development and characterization of high energy cathode materials for lithium-ion batteries. Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Doctoral Thesis.
- [225] Compton, R. G., Banks, C. E. 2011. Understanding Voltammetry, 2nd ed. Imperial College Press, 107-109.
- [226] Nicholson, R. S., 1965. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11): 1351–1355.
- [227] Savoye, F., Venet, P., Millet, M., Groot, J., 201. Impact of periodic current pulses on Li-ion battery performance. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 59(9): 3481–3488.
- [228] Barai, A. 2015. Improvement of consistency, accuracy and interpretation of characterization test techniques for Li-ion battery cells for automotive application. University of Warwick, Engineering, Doctoral Thesis.
- [229] Braun, P. V., Cho, J., Pikul, J. H., King, W. P., Zhang, H., 2012. High power rechargeable batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(4): 186–198.
- [230] Barsoukov, E., Macdonald, J. R. 2005. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., 1-581.
- [231] Eddahech, A., Briat, O., Bertrand, N., Delétage, J.-Y., Vinassa, J.-M., 2012. Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 42(1): 487–494.
- [232] Cho, H.-M., Choi, W.-S., Go, J.-Y., Bae, S.-E., Shin, H.-C., 2012. A study on time-dependent low temperature power performance of a lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 198(2012): 273–280.
- [233] Liao, L., Zuo, P., Ma, Y., Chen, X., An, Y., Gao, Y., Yin, G., 2012. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of LiFePO<sub>4</sub> cathode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 60(2012): 269–273.

- [234] Taiwo, O. O. 2016. 3D and 4D characterisation of lithium ion battery electrode microstructures using X-ray tomography. University College London, Doctoral Thesis.
- [235] Town, K. 2014. Silicon-based materials as negative electrodes for Li-ion Batteries. University of Waterloo, Department of Chemistry, Master's Thesis.
- [236] Angell, M., Pan, C.-J., Rong, Y., Yuan, C., Lin, M.-C., Hwang, B.-J., Dai, H., 2017. High coulombic efficiency aluminum-ion battery using an  $\text{AlCl}_3$ -urea ionic liquid analog electrolyte. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(5): 834–839.
- [237] Grenier, A. 2016. Development of solid-state Fluoride-ion Batteries: Cell design, electrolyte characterization and electrochemical mechanisms. Pierre and Marie Curie University, Department of Chemical Physics, Doctoral Thesis.
- [238] Zhang, X., Hu, Y., Zhu, D., Xie, A., Shen, Y., 2016. A novel porous CuO nanorod/rGO composite as a high stability anode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 42, 1833-1839.
- [239] Fan, L.-Z., Liu, J.-L., Ud-Din, R., Yan, X., Qu, X., 2012. The effect of reduction time on the surface functional groups and supercapacitive performance of graphene nanosheets. *Carbon*, 50(10), 3724–3730.
- [240] Li, Y., Ye, D., Liu, W., Shi, B., Guo, R., Pei, H., Xie, J., 2017. A three-dimensional core-shell nanostructured composite of polypyrrole wrapped  $\text{MnO}_2$ /reduced graphene oxide/carbon nanotube for high performance lithium ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 241–248.
- [241] Chang, Y., Li, J., Wang, B., Luo, H., He, H., Song, Q., Zhi, L., 2013. Synthesis of 3D nitrogen-doped graphene/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by a metal ion induced self-assembly process for high-performance Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(46), 14658-14665.
- [242] Yuan, W., Qiu, Z., Chen, Y., Zhao, B., Liu, M., Tang, Y., 2018. A binder-free composite anode composed of CuO nanosheets and multi-wall carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 267, 150-160.
- [243] Deng, Z., Ma, Z., Li, Y., Li, Y., Chen, L., Yang, X., Wang, H.-E., Su, B.-L., 2018. Boosting Lithium-Ion Storage Capability in CuO Nanosheets via Synergistic Engineering of Defects and Pores. *Frontiers in Chemistry*, 6.

- [244] Yang, Y., Li, J., Chen, D., Zhao, J., 2016. A Facile Electrophoretic Deposition Route to the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/rGO Composite Electrode as a Binder-Free Anode for Lithium Ion Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(40), 26730–26739.
- [245] Rai, A. K., Anh, L. T., Gim, J., Mathew, V., Kang, J., Paul, B. J., Singh, N.K., Song, J., Kim, J., 2013. Facile approach to synthesize CuO/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 244, 435–441.
- [246] Choi, S. H., Lee, J.-H., & Kang, Y. C., 2015. Perforated Metal Oxide–Carbon Nanotube Composite Microspheres with Enhanced Lithium-Ion Storage Properties. *ACS Nano*, 9(10), 10173–10185.
- [247] Wang, B., Wu, X.-L., Shu, C.-Y., Guo, Y.-G., Wang, C.-R., 2010. Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(47), 10661.
- [248] Ko, S., Lee, J.-I., Yang, H. S., Park, S., Jeong, U., 2012. Mesoporous CuO Particles Threaded with CNTs for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Advanced Materials*, 24(32), 4451–4456.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Cansu Köse

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Gemlik Lisesi	2012

### İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2021-Halen	Sazcılar Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş.	Kalite Mühendisi

### YABANCI DİL

İngilizce

### ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Lityum İyon Piller İçin  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Esaslı Katot Elektrotlar

### HOBİLER

Yüzmek, Bisiklet sürmek.