



**114M424 numaralı ve “Grafen ile Dekore Edilmiş Yeni Nesil
Yüksek Çevrim Kapasiteli Nanokompozit Elektrotların
Geliştirilmesi**

Program Kodu: 1002

Proje No: 114M424

Proje Yürütücüsü:
Uzman Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Bursiyer(ler):
Arş. Gör. Mahmud TOKUR
Arş. Gör. Hasan ALGÜL
Şeyma ÖZCAN



ÖNSÖZ

Lityum iyon piller, enerji depolama uygulamalarında, taşınabilir aygıtlardan (bilgisayar, ipad, cep telefonu v.b.) elektrikli arabalara kadar hayatın her noktasında karşımıza çıkmaktadır. Ancak, günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon piller, giderek artan enerji depolama talebine karşılık verememeye başlamıştır. Bu nedenle tüm dünyada hızla artan bir oranda ticari lityum iyon pillerin şarj edilebilme hızlarını, spesifik kapasitelerini ve çevrim ömürlerini arttırmaya dönük yoğun bir çalışma sarf edilmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmalar arasında kuşkusuz daha yüksek enerji depolayabilen elektrotların üretimi en başta yer almaktadır.

Proje ekibimiz ticari lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot elektrotlara alternatif olabilecek, farklı ölçülerde kolaylıkla üretilebilen, kendine özgün yöntemler kullanarak, Grafen ile dekore edilmiş Silisyum kompozit anotlar ve Mn_2O katotlar üretme adına kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir.

114M424 Numaralı “Grafen İle Dekore Edilmiş Yen Nesil Yüksek Çevrim Kapasiteli Nanokompozit Elektrotların Geliştirilmesi” başlıklı projemizi finansal olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgi ve alakalarını eksik etmeyen TUBİTAK-MAG (Mühendislik Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına özverili desteklerinden dolayı da teşekkür ederiz. Proje çalışması için imkânlarını kullandığımız ve destek aldığımız Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü ve Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına da şükranlarımızı iletiriz.



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
TABLO LİSTELERİ.....	V
ŞEKİL LİSTELERİ.....	VI
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTYUM İYON PİLLER.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Temel Pil Kavramları.....	5
2.2.1. Çalışma Prensibi.....	5
2.3. Bazı Önemli Tanımlar.....	7
2.3.1. Hücre Voltajı.....	7
2.3.2. Kapasite.....	8
2.3.3. C Hızı.....	9
2.3.4. Spesifik Enerji Ve Enerji Yoğunluğu.....	9
2.4. Lityum İyon Piller	9
2.4.1. Elektrolitler.....	10
2.4.2. Ayırıcılar.....	11
2.4.3. Katot Malzemeler.....	12
2.4.4. Anotlar.....	13
2.4.4.1. Grafit Anotlar.....	13
2.4.4.2. Lityum Metal Alaşımları.....	14
3. PROJE KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
3.1. Çok Katmanlı Grafen Üretimi.....	16
3.1.1. Deneysel Çalışma.....	16
3.1.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	17
3.2. α -MnO ₂ Nano-Tel Üretimi	19
3.2.1. Deneysel Çalışma.....	19
3.2.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	20
3.3. Lityum İyon Piller İçin Grafen/ α -MnO ₂ Nanokompozit Katotlar.....	21
3.3.1. Deneysel Çalışma.....	22
3.3.1.1. Sonuçlar ve Tartışma.....	23
3.4. Yüksek Tersinir Kapasite Gösteren Si/Grafen Kompozit Anotlar.....	30



3.4.1. Deneysel Çalışma.....	30
3.4.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	31
3.5. Piroliz Yöntemi İle Amorf Karbon Kaplanmış Si/Karbon Kompozit Anotlar.....	38
3.5.1. Deneysel Çalışma.....	38
3.5.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	38
3.5. Hidrotermal Sentezleme Yöntemi İle Karbon Kaplanmış Si/Karbon Kompozit Anotlar.....	41
3.5.1. Deneysel Çalışma.....	41
3.5.2. Sonuçlar ve Tartışma.....	42
4. GENEL SONUÇLAR.....	46
KAYNAKLAR.....	47



TABLO LİSTELERİ

Tablo 3.1.	Başlagıç malzemeleri, gezegensel değirmende karıştırma işleminin parametreleri ve numelerin kodları.....	22
Tablo 3.2.	Kompozit katotların 2θ (derece), ara yüzey boşluğu ve FWHM değerleri..	25

ŞEKİL LİSTELERİ

Şekil 2.1.	Şarj edilebilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları.....	5
Şekil 2.2.	İkincil pillerin a) şarj ve b) deşarj sırasında çalışma durumu.....	6
Şekil 2.3.	Ticari lityum iyon pilin şarj ve deşarj durumundaki davranışı ve benzetilen salıncaklı sandalye modeli.....	10
Şekil 2.4.	Tabakalı LiCoO ₂ , spinel LiMn ₂ O ₄ ve Olivin LiFePO ₄ katot malzemelerinin yapıları.....	13
Şekil 2.5.	a) Hegzagonal grafit yapısı, b) LiC ₆ yapısı ve c) LiC ₆ yapısında lityumun düzlem dağılımı.....	14
Şekil 2.6.	Grafit anoda alternatif metal ve yarı iletken anotların kapasiteleri.....	15
Şekil 3.1.	Çok katmanlı grafene ait farklı büyütme SEM görüntüleri.....	18
Şekil 3.2.	Grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD paternleri.....	18
Şekil 3.3.	Grafen, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi.....	19
Şekil 3.4.	α -MnO ₂ nano tellerin a) yüzey morfolojisi, b) XRD analizi, c) Raman spektroskopi analizi.....	20
Şekil 3.5.	Graphene/ α -MnO ₂ kompozit katotun şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.6.	α -MnO ₂ ve Grafen/ α -MnO ₂ nano kompozit katotların düşük ve yüksek büyütme SEM resimleri: a,b) α -MnO ₂ , c,d) MGR10, e,f) MGR30 and g,h) MGR50.....	24
Şekil. 3.7.	Nano kompozit katotlara ait XRD paternleri: a) α -MnO ₂ , b)MGR10, c) MGR30 and d) MGR50.....	25
Şekil 3.8.	Üretilen katot malzemelerin Raman spektralleri.....	26
Şekil 3.9.	a) α -MnO ₂ ve b) MGR50 nano kompozit katotların dönüşümlü voltametri eğrileri.....	27
Şekil 3.10.	a) α -MnO ₂ , b) MGR10, c) MGR30 ve d) MGR50 kompozit katotların şarj-deşarj profilleri.....	28
Şekil 3.11.	α -MnO ₂ ve Grafen/ α -MnO ₂ kompozit katotların spesifik deşarj kapasiteleri.....	28
Şekil 3.12.	Elektrokimyasal çevrim testi sonrasında a-b) α -MnO ₂ ve c-d) MGR50 kompozit katotların yüzey morfolojileri.....	29
Şekil 3.13.	Elektrokimyasal çevrim testi sonrasında a) α -MnO ₂ and b) MGR50 kompozit katotların Raman pikleri.....	30

Şekil 3.14.	(a) Grafen oksidin XRD analizi (b) Grafen-Silisyum kompozitlerin XRD analizi (c) Grafen-Silisyum kompozitlerin Raman analizi.....	32
Şekil 3.15.	Grafen-Silisyum kompozit elektrotların FESEM resimleri ve EDS analizleri (a, d) 10GR-Si, (b, e) 30GR-Si, (c, f) 50GR-Si ve (g, h) Grafen kaplanmış silisyumların farklı büyütmelelerdeki görüntüleri.....	33
Şekil 3.16.	Elektrokimyasal test öncesi GR-Si elektrotların empedans eğrileri.....	34
Şekil 3.17.	Hazırlanan elektrotların 0,05V-1,5V arasında 0,5 mVs ⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltamogram değerleri (a) 10GR-Si, (b) 30GR-Si, (c) 50 GR-Si.....	35
Şekil 3.18.	(a) 10GR-Si, (b) 30GR-Si, (c) 50 GR-Si elektrotlarının birinci, on beşinci ve otuzuncu şarj/deşarj eğrileri.....	37
Şekil 3.19.	GR-Si elektrotların karşılaştırmalı çevrim performansı.....	37
Şekil 3. 20.	Karbon kaplanmış silisyum nano partiküllerinin FESEM görüntüleri.....	39
Şekil 3. 21.	Saf silisyum ve Karbon kaplanmış Silisyumların (a) XRD, (b) Raman analizleri.....	39
Şekil 3. 22.	Karbon kaplanmış silisyum tozlarının şarj/deşarj eğrileri ve çevrim kapasite değerleri.....	40
Şekil 3.23.	Si/Karbon kompozit tozların farklı büyütmelelerdeki FESEM resimleri.....	42
Şekil 3.24.	Si/Karbon kompozit tozların ait (a) XRD patternleri ve (b) Raman spektrumu.....	43
Şekil 3.25.	Si/Karbon elektrotun 0,05V-1,5V arasında 0,5 mVs ⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltamogram değerleri.....	43
Şekil 3.26.	Si/Karbon kompozit elektrodun birinci, on beşinci ve otuzuncu şarj/deşarj eğrileri.....	44
Şekil 3.27.	Si/Karbon kompozit elektrotun çevrim performansı.....	45



ÖZET

Proje kapsamında grafit hammaddesi kullanılarak proje ekibine özgün yöntemler ile yüksek iletkenlik, mekanik ve yüzey alanına sahip çok tabakalı Grafen yapısı üretilmiştir. Üretilen Grafen yapısı nano silisyum tozlarına mekanik alaşımlama yöntemi ile takviye edilerek Si/Grafen kompozit anotlar üretilmiştir. Üretilen kompozit anot içerisindeki grafen miktarı değiştirilerek, grafenin silisyum esaslı kompozit anot üzerine elektrokimyasal etkisi incelenmiştir. Ayrıca piroliz ve hidrotermal yöntemler kullanılarak silisyum nano tozlar amorf karbon kapsülü içerisine hapsedilerek, silisyum/karbon kompozit anot yapıları üretilmiş ve karbon kaplamanın silisyum esaslı anotların elektrokimyasal davranışına etkisi irdelenmeye çalışılmıştır. Katot çalışmaları kapsamında mikrodalga sentezleme yöntemi ile α -MnO₂ nano teller sentezlemiş ve Grafen/ α -MnO₂ kompozit katotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan Grafen/ α -MnO₂ katotlarda da benzer şekilde Grafen takviyesi farklı miktarlarda uygulanarak, α -MnO₂ katotların elektrokimyasal davranışına Grafen katkısının etkisi incelenmiştir.

Proje kapsamında üretilen kompozit anot ve katotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri incelenmiş. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile kompozit elektrotların elementel içeriği anlaşılmasına çalışılmıştır. X-ışınları kırınım analizi (XRD) ve Raman spektroskopisi kullanılarak elektrotların faz bileşenleri ve yapıları karakterize edilmiştir. Üretilen kompozit elektrotların elektrokimyasal performans testleri anotlar için 0,05V-1,5V arasında ve katotlar için 1,5V-4,5V arasında sabit akım yoğunluğunda CR2016 test hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit anotlar içerisinde ağırlıkça %50 grafen içeren Si/Grafen kompozit anot 30 çevrim sonunda gösterdiği yaklaşık 2000 mAh/g spesifik kapasite değeri ile en iyi anot performansını sergilemiştir. Katotlarda ise ağırlıkça %50 grafen takviyesi içeren Grafen/ α -MnO₂ katot 200 çevrim sonunda gösterdiği 225 mAh/g spesifik kapasite değeri ile en iyi katot performansını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Silisyum, Grafen, Karbon, α -MnO₂, katot, anot, kompozit, lityum iyon pil, mekanik alaşımlama, piroliz, hidrotermal, karbon kaplama, elektrokimyasal performans.



ABSTRACT

In project scope Graphene structure, which has high conductivity, mechanical and surface area was produced using raw graphite by original methods of Project groups. Multilayer graphen reinforced Si/Graphene composite anodes were produced by mechanical alloying method. Electrochemical effects of graphene on the silicon based composite anode was investigated by altering the amounts of Graphene in produced composite anodes. Moreover, amorphous carbon capsulated silicon/carbon composite anodes were produced via hydrothermal and pyrolysis methods and it was examined the effect of carbon coating on the electrochemical behaviours of silicon based anodes. In the scope of cathode studies, α -MnO₂ nanowires were synthesized via microwave hydrothermal synthesis method and Graphene/ α -MnO₂ composite cathodes were prepared. In a similar manner, it was applied to different amounts of Graphene reinforcing in the prepared Graphene/ α -MnO₂ cathodes and effect of graphene on the electrochemical behaviours of the α -MnO₂ cathodes were investigated.

In the Project scope, produced composite anodes and cathodes surface morphologies were investigated using SEM. Elementel composition of the composites were investigated using Energy Dispersive Spectroscopy. Phase constituents and structures of the electrodes were characterized using X-ray diffraction patterns (XRD) and Raman spectroscopy. The electrochemical performance tests of the composite electrodes were performed between 0.05V-1.5V for anodes and 1.5V-4.5V for cathodes at a constant current density in CR2016 test cells. Among produced composite anodes, Si/Graphene composite anodes containing 50wt.% Graphene exhibited the best anode performance with the specific capacity of 2000 mAh/g after 30 cycles. In cathodes, 50 wt.% graphene reinforced Graphene/ α -MnO₂ cathode showed the best cathode performance with the 225mAh/g specific capacity value after 200 cycles.

Keywords: Silicon, Graphene, Carbon, α -MnO₂, cathode, anode, composite, lithium ion battery, mechanic alloying method, pyrolysis, hydrothermal, carbon coating, electrochemical performance.

1. GİRİŞ

Dünyada ki toplam petrol talebinin 2030 yılında 1500 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Bu enerji talebi, enerji ihtiyacının karşılanmasına yönelik baskı oluşturmakta ve alternatif enerji kaynaklarına yönelme konusunda Ülkelerde bir baskı oluşturmaktadır [1,2]. Ayrıca, fosil yakıtlardan elde edilen enerji, arzu edilmeyen sera gazları açığa çıkarmaktadır ve yenilebilir enerji kaynakları bu emisyon probleminin çözümüne yardımcı olabilecek en büyük araç olarak görülmektedir [3]. Aynı zamanda eğer günümüzde petrol kullanılan araçların % 30'u yenilebilir enerji kaynakları ile elde edilen enerjiyi kullansa talep edilen petrol miktarı %22 azalacaktır [4]. Bu nedenle güneş ve rüzgâr enerjileri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjilerin sağlanması giderek artan bir şekilde talep görmektedir. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynaklarında enerji verimliliği sürekli aynı oranda değildir. Bu nedenle bu enerjilerin verimli bir şekilde depolanması gerekir. Elektrik enerjisi depolama cihazlarının görevi, enerjiyi verimli bir şekilde depolayıp, elektrik şebekesine kesintisiz bir elektrik enerjisi sağlamaktır. Bütün elektrikli cihazlarda, enerji depolama cihazlarına ihtiyaç olduğundan enerji depolama cihazlarının gelişimine yoğun bir şekilde ihtiyaç duyulmuştur [5, 6].

Kimyasal enerji depolama teknolojilerinin başında şarj edilebilir lityum iyon piller gelmektedir. Lityum iyon piller ticari olarak 1991 de Sony tarafından ilk kez üretilmiş ve geleceğin şarj edilebilir pilleri olarak ortaya çıkmıştır. Lityum iyon pillerin elektrikli cihazlar ve hareketsiz güç sistemlerinde kullanılması arzulanmıştır. Günümüzde ise portatif enerji depolama cihazlarında neredeyse tamamen lityum iyon piller, şarj edilebilir pil olarak kullanılmaktadır. Geleceğe dönük olarak, benzin ile çalışan araçların yerini tamamen elektrikli araçların alacağı düşünülmektedir. Bunun için lityum iyon pillerden yüksek enerji ve güç yoğunluğu, hızlı şarj yeteneğine karşın uzun deşarj sürelerinin sağlanması gereklidir [6,7].

Lityum iyon piller şuanda geniş bir şekilde güç kaynağı uygulamalarında, dijital kamera, diz üstü bilgisayarlar, telefon ve video kamera pilleri gibi alanlarda kullanılmaktadır. Diğer şarj edilebilir pillerle karşılaştırıldığında, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu, düşük maliyetler ile daha hızlı şarj edilebilme özelliği ve yüksek çevrim ömrüne sahiptir [8]. Lityum piller üzerine yapılan ilk çalışmalarda metalik lityumlar kullanılmış ancak özellikle lityum metalinin nem ile yüksek reaktiviteye sahip olması bu pillerde yanmalara ve patlamalara sebep olmuştur. Ayrıca lityum metali uzun çevrimlerde dentritik büyüme göstermesinden ötürü pilin kısa devre olmasına sebep olması lityum metalinin bu pillerde anot kullanılmasını engellemiştir. Bu nedenle lityum iyon pil çalışmalarında, lityum anot yerine karbon anot kullanımı başlamış ve

bu problem çözülmüştür. Ancak kullanılan karbon anotun kapasitesi metalik lityumdan oldukça düşüktür [9].

Ticari lityum iyon pillerde genel olarak karbon anot malzemesi olarak grafit kullanılmakta ve grafit anotta yaklaşık olarak 372 mAh/g deşarj kapasitesi göstermektedir. [10]. Daha açık bir ifadeyle, bir gram ağırlığına sahip bir grafit elektrot bir saat içerisinde teorik olarak 372 mA' lik bir akım sağlayabilmektedir. Grafitin göstermiş olduğu bu düşük kapasite değeri, günlük hayatta kullandığımız taşınabilir akıllı telefonlar, diz üstü bilgisayarlar, ipad v.b. cihazların kullanımını ve gelişimini sınırlamaktadır [11]. Akıllı telefonların şarjlarının 1 veya 2 gün içerisinde bitmesi, günlük hayatta karşılaştığımız en büyük sorunlardan bir tanesidir. Kullanılan grafit anot, aynı zamanda lityum iyon pillerin kullanıldığı elektrikli araçların yaygınlaşması konusunda da sınırlamalar getirmektedir. Örneğin günümüzde üretilen elektrikli arabalar tam olarak şarj edildikleri takdirde maksimum 150 km yol alabilmektedir ve bu mesafe elektrikli arabaların hayatımızın bir parçası haline gelmesini kısıtlamaktadır. Diğer bir konu ise elektrikli arabaların şarj edilebilme durumlarıdır. Elektrikli arabalar standart şarj durumunda yaklaşık 6 saat'te tam olarak şarj edilebilmektedir. Hızlı şarj durumunda bu süre 30 dakika ile 1 saat arasında değişmektedir. Ancak hızlı şarjda, lityumun hızlı bir şekilde elektrota girmeye zorlanması elektrotların ömrünü kısaltmaktadır. Bu yüzden grafit alternatif olabilecek ve lityuma ev sahipliği yapabilecek Sn, Si, Sb, Al, v.b yeni anot malzemeleri gösterdikleri yüksek kapasite değerleri ile alternatif anot malzeme çalışmalarında kullanılmaktadır [12]. Bu alternatif anot malzemeleri arasında silisyum en yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip olması ile gelecek nesil anot malzemesi olarak görülmektedir. Bir silisyum atomu maksimum 4.4 lityum atomu ile birleşerek $Li_{22}Si_5$ alaşımı oluşturmaktadır [13,14] ve bu alaşımın teorik kapasitesi yaklaşık 4200 mAh/g'dır. Bu kapasite değeri geleneksel karbon/grafit anotlardan yaklaşık olarak 11 kat daha fazladır [15]. Bu nedenle lityum iyon piller için anot malzemesi olarak en büyük aday silisyumdur. Ancak silisyum anotların, pratik uygulamalara aktarılması konusunda çok ciddi sorunlar vardır. Örneğin saf silisyum çok yüksek bir spesifik kapasiteye sahip olmasına rağmen, çok hızlı bir şekilde kapasite kaybı göstermekte ve birkaç çevrim sonrasında neredeyse kapasitesinin tamamını kaybetmektedir. Bu durum lityumun silisyum kafesine girmesi sonucu oluşan büyük hacim değişimine (yaklaşık %400) bağlanmaktadır [16-18]. Çünkü şarj durumunda lityumun silisyum kafesine girmesiyle meydana gelen hacim genişmesi, deşarj sırasında lityum iyonlarının elektrotu terk etmesi ile büzülme davranışına dönüşmekte ve birkaç çevrim sonra oluşan gerilmeler, çatlakların oluşmasına ve oluşan bu çatlaklarda elektrotun parçalanmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla elektrotların kapasite kararlılıklarını korumak ve çevrim ömürlerini arttırmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmış ve temel olarak üç farklı bakış açısı geliştirilmiştir. Bu bakış açılarından bir tanesi Cu, Ni, Mo, Co

v.b aktif olmayan (lityum ile reaksiyona girmeyen) sünek ve iletkenliği yüksek olan elementlerin ilave edilmesidir [19-21]. Diğer bir yöntem ise amorf karbon, karbon fiber, karbon nanotüp ve grafen gibi aktif olan (lityum ile reaksiyona giren) karbon içerikli malzemelerin kullanılmasıdır [22-25]. Üçüncü yöntem ise hem inaktif hemde aktif yapıların birlikte kullanılmasıdır [26, 27].

Ticari lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak ise LiCoO_2 yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, yüksek maliyeti, toksit olması ve kobalt kaynağının dünyada sınırlı miktarda bulunması gibi birçok dezavantaja sahiptir [27, 28]. Şarj edilebilir lityum iyon piller için katot malzemesi alanında mangan oksit diğer metal oksitlerle karşılaştırıldığında düşük toksitlik, yüksek kapasite ve ucuz olması gibi birçok benzersiz ve önemli avantaja sahiptir [29]. Ayrıca MnO_2 malzemeler Co ya da Ni esaslı lityum iyon pillere nazaran aşırı şarj konusunda limitleri daha güvenlidir. Bu durum Mn (IV)'ün kararlı doğasından kaynaklanmaktadır. Termodinamik olarak, MnO_2 standart sıcaklık ve oksijen basıncında en kararlı olan mangan oksit formudur [30]. Ancak, bulk haldeki MnO_2 'nin kapasitesi, şarj ve deşarj işlemleri sırasında oluşan çok yüksek hacim değişimi, kirstal yapının dönüşümü ve düşük iletkenliğinden dolayı hızlı bir düşüş göstermektedir [31]. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, genellikle üç farklı yaklaşım uygulanmaktadır. Birincisi, nanopartikül, tek boyutlu nano çubuk, nano tel ve mesopoz nano yapılar gibi nano malzemelerin hazırlanmasıdır [31-34]. Nano yapıları MnO_2 elektrotlar elektrokimyasal davranışı önemli ölçüde geliştiren elektrolit ve elektrotlar arasındaki temas alanını iyileştirmektedir. İkincisi, Li, Co, Fe ve Sn gibi farklı metal iyonlarıyla Mn iyonlarının kafes yapısı içerisinde yer değiştirmesi ile MnO_2 'nin elektrokimyasal reaksiyonlarının geliştirilmesidir. Son olarak karbon nanotüp, grafen ve aktive edilmiş karbon gibi karbon malzemeleri ile kompozitlerin hazırlanması yoluyla elektrotların elektriksel iletkenliği iyileştirilmiş ve tamponlama etkisi ile yapısal dönüşümler azaltılmasıdır [35-38].

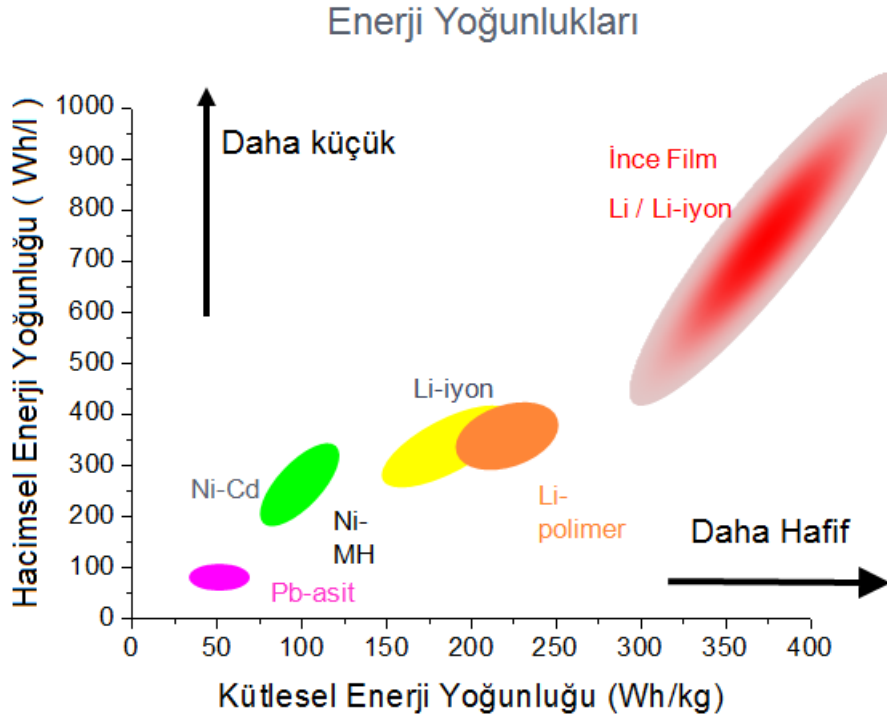
Proje çalışmasında, Silisyum/Grafen ve amorf karbon ile kaplanmış silisyum esaslı kompozit anotlar hazırlanarak silisyum esaslı kompozit anotlar geliştirmeye çalışılmıştır. Silisyum/Grafen kompozit anotların üretiminde mekanik alaşımlama metodu da kullanılarak, Grafen tabaları ile oluşturulan Grafen kapsülü içerisine silisyum tozlarının hapsedilmesi ve bu sayede hem anotların mekanik özellikleri iyileştirilmiş hem de iletkenliği artırılarak silisyum tozlarının elektrokimyasal reaksiyonunun güçlendirilmesi amaçlanmıştır. Benzer bir kapsülleme işlemi diğer yöntemde amorf karbon kaplama yöntemi ile başarılmaya çalışılmıştır. Bu yöntemde ise mikro dalga sentezleme ve piroliz yöntemleri kullanılarak nano silisyum tozları amorf karbon çemberi içerisinde kapsüllenmeye çalışılmıştır. Katot çalışmalarında ise mikro-dalga sentezleme yöntemi ile nano-tel formunda $\alpha\text{-MnO}_2$ yapılar üretilmiş ve mekanik

alaşımlama yöntemi kullanılarak farklı miktarlarda Grafen takviyesi yapılarak α -MnO₂/Grafen kompozit katotlar üretilmiştir.

2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Piller hayatımızın her alanında yerini almış günlük hayatta hayatımızın önemli bir parçasıdır. Kişisel amaçlarla veya ev kullanımlarında bir aile Amerika'da ortalama 50 pil tüketmektedir. Elektronik teknolojilerinde ve elektrikli araçlar ile ilgili diğer alanlardaki gelişmeler, kütleye bağlı olarak yüksek güç üreten şarj edilebilir pillerin gelişimini gerekli kılmaktadır. Lityum piller şarj edilebilir piller arasında hem yüksek enerji yoğunluğuna hem de spesifik enerjiye sahip olduğu için yüksek güç uygulamalarında şarj edilebilir piller arasında öne çıkmaktadır. Şekil 2.1'de şarj edilebilir pillerin spesifik enerji ve enerji yoğunluğu grafiği gösterilmiştir [39, 40].



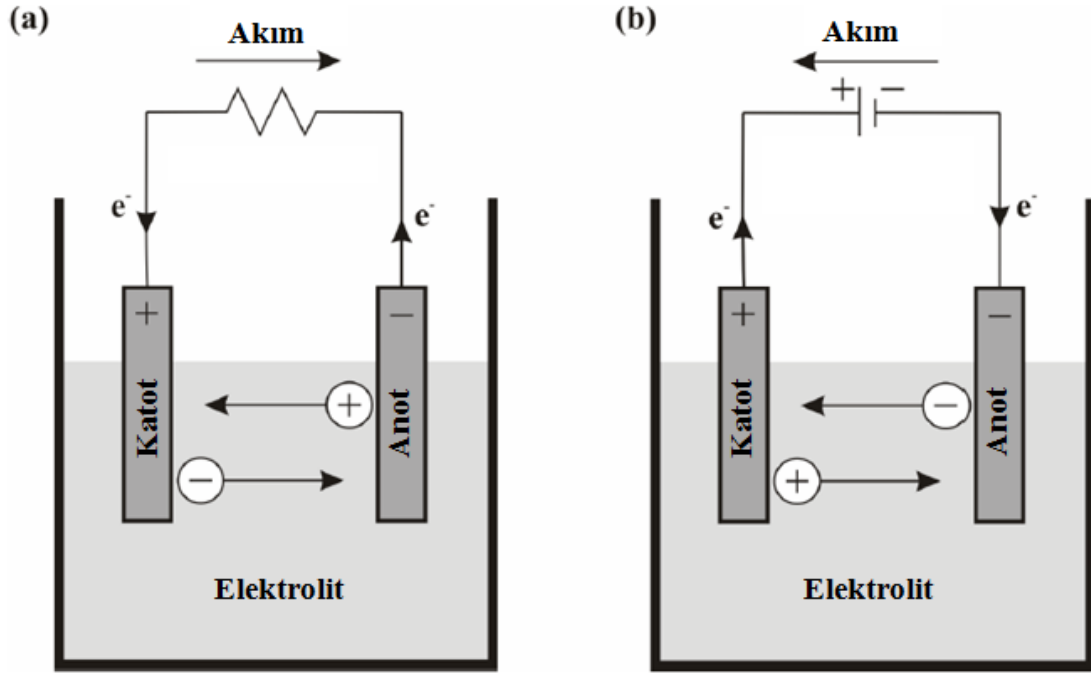
Şekil 2.1. Şarj edilebilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları [41].

2.2. Temel Pil Kavramları

2.2.1. Çalışma Prensibi

Bir pil gerekli voltaj ve kapasitenin sağlanması için iki veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin seri, paralel veya hem seri hem paralel bağlanması ile oluşur. Pil, terimi elektrokimyasal güç sağlayan, birkaç elektrokimyasal hücreden meydana gelen cihaz anlamına gelir [39].

Bir elektrokimyasal hücre, elektrotlarında meydana gelen redoks reaksiyonlar ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisi olarak depolar. Eğer gerçekleşen bu redoks reaksiyonlar tersinir değilse birincil piller veya şarj edilemeyen piller olarak isimlendirilir. Eğer gerçekleşen reaksiyonlar tersinir ise ikincil piller yani şarj edilebilir piller olarak isimlendirilir. İkincil pillerin şematik gösterimi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere bir pil temel olarak üç ana aktif bileşenden oluşmaktadır [42-46].



Şekil 2.2. İkincil pillerin a) şarj ve b) deşarj sırasında çalışma durumu [36]

Negatif Elektrot; deşarj boyunca oksidasyonun gerçekleştiği bölge olarak isimlendirilir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi oksidasyon reaksiyonu sırasında elektronlar serbest kalır ve dış devreden elektronlar diğer elektroda transfer olur. Hücre şarj edildiğinde ise bu reaksiyonun tam tersi meydana gelir [39].

Pozitif Elektrot; Hücre deşarj olurken elektrokimyasal indirgenimin meydana geldiği bölgedir. Pil şarj edildiğinde bu reaksiyonun tam tersi gerçekleşir [39].

Elektrolit; iyonların elektroda doğru hareketine izin verir ve devreyi tamamlar. Elektrolitler genellikle tuzlu, alkali, veya asidik çözeltilerdir. Ancak polimerik veya katı elektrolitlerde kullanılabilir [39].

Hücre deşarj olduğunda anot terimi negatif elektrot için ve katot pozitif elektrot için kullanılır. Piller için pratik elektrot malzemelerin seçimi oldukça önemlidir. İyi bir elektrot aşağıdaki gereksinimleri sağlamalıdır [39].

1. Yüksek potansiyele sahip katot ve düşük potansiyele sahip anot
2. Deşarj boyunca sınırlı bir potansiyel değişimi
3. Düşük ağırlık, yüksek spesifik kapasite (Ah/kg)
4. Düşük yoğunluk, yüksek hacim kapasitesi (Ah/L)
5. İyi bir elektronik iletkenlik, iyi bir iyon difüzyonu
6. Diğer pil bileşenlerine karşı kararlılığa sahip
7. Düşük maliyet
8. Güvenlik
9. Düşük toksisite

Elektrolit pil bileşenlerinin önemli bir diğer parçasıdır ve hücre içerisinde anot ve katot arasında bulunarak iyon transferini sağlayan iyonik iletken olarak tanımlanır. Tipik bir sıvı elektrolit tuz ve bir çözücüden oluşmaktadır. Sürdürülebilir pil teknolojisi kararlı çevrim ömrü gösterecek güçlü elektrolitleri gerekli kılmaktadır. Bir elektrolit pillerde kullanılabilmesi için aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [39].

1. Yüksek iyonik iletkenlik
2. Pilin kendi kendine deşarjını engellemek için çok düşük elektronik iletkenlik
3. Hücrenin diğer bileşenleri ve elektrotlarla reaktifitesinin çok düşük olması
4. Belirlenen voltaj aralığında termodinamik ve kinetik olarak kararlı olması
5. Çalışma sıcaklığında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olması
6. Düşük maliyet, düşük toksisite ve güvenlik

2.3. Bazı Önemli Tanımlamalar

2.3.1. Hücre Voltajı

Bir elektrokimyasal hücrenin teorik voltajı E_{oc} (açık devre voltajı) elektrot malzemelerin termodinamik özelliklerine bağlıdır. Açık devre voltajı temel olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır (Eşitlik 2.1).

$$E_{oc} = \phi_c - \phi_a \quad (2.1)$$

Burada ϕ_c ve ϕ_a , sırayla katot ve anodun elektrokimyasal potansiyelidir. Ancak anot katot, gözlemlenen voltaj E_d her zaman E_{oc} değerinden daha düşük elde edilmektedir. Bunun sebebi hücrenin iç direncinden kaynaklanan kayıplar ve elektrotlardan kaynaklanan polarizasyon kayıplarıdır [39].

$$E_d = E_{oc} - (\eta^{(c)}_{act} + \eta^{(c)}_{conc}) - (\eta^{(a)}_{act} + \eta^{(a)}_{conc}) - iR_i \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de $\eta^{(c)}_{act}$ ve $\eta^{(a)}_{act}$ sırayla katot ve anodun aktivasyon polarizasyonları veya yük transfer aşırı voltajıdır. $\eta^{(c)}_{conc}$ ve $\eta^{(a)}_{conc}$ ise katot ve anottaki konsantrasyon polarizasyonunu ifade etmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu yavaş difüzyondan dolayı elektrota yakın bölgelerdeki elektroaktif türlerin tükenmesi ve birikmesinden kaynaklanmaktadır. i uygulanan akım değerini ve R_i ise hücrenin iç direncini göstermektedir. Polarizasyon değerleri uygulanan akımın artması ile artmaktadır [39].

2.3.2. Kapasite

Elektrokimyasal kapasite C , elektrokimyasal reaksiyonları içeren toplam elektrik akımının miktarı olarak tanımlanır (Eşitlik 2.3).

$$C = \int_0^t i dt \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'deki galvanostatik proses Eşitlik 2.4'deki gibi yeniden yazılabilir

$$C = it \quad (2.4)$$

Kapasite birimi ya kolomb (C) veya sıklıkla kullanıldığı gibi amper-saat olarak gösterilir. (1Ah= 3600 C)

Her bir elektrotun kapasitesi içerdiği aktif malzeme miktarına göre belirlenir. Bir pil elektrodun spesifik kapasitesi ($C_{elektrod}$) genellikle mAh/g olarak ifade edilir. Burada kapasite, uygulanan akım (i), aktif elektrot malzemesinin ağırlığı (M) ve reaksiyonun gerçekleşme zamanı (t) ile aşağıdaki şekilde hesaplanır (Eşitlik 2.5) [36].

$$C_{elektrot} = it / M \quad (2.5)$$

2.3.3. C Hızı

C hızı, elektrotun teorik kapasitesine ulaşması için gerekli olan süreye bağlı olarak belirlenir. Örneğin elektrotun teorik kapasitesi bir saat şarj ve bir saat deşarj sonrası elde ediliyorsa, C hızı 1C olarak ifade edilir. İki saatte şarj ve iki saatte deşarj işlemi tamamlanıyorsa C/2 olarak ifade edilir [39].

2.3.4. Spesifik Enerji ve Enerji Yoğunluğu

Spesifik enerji, depolanan toplam enerji miktarını ifade etmektedir ve uygulanan voltaj ve kapasitenin bir ürünü olarak ortaya çıkar. Spesifik enerjinin birimi kilogram başına Watt-saat (Wh/kg) olarak ifade edilir. Hacimsel enerji yoğunluğu ise litre başına Watt-saat (Wh/L) olarak ifade edilir [39].

Depolanan enerjinin artması için voltaj ve kapasite değerleri maksimum olmalıdır. İkincil pillerde modern uygulamalar için tercih edilen durum düşük ağırlığa sahip pillerdir, böylece daha yüksek spesifik enerji elde edilebilir. Enerji yoğunluğu minyatür boyutlara sahip pillerin önemli bir karakteristiğidir. Bu pillerde ağırlık yerine elektrotun boyutları daha önem kazanmaktadır [39].

2.4. Lityum İyon Piller

Lityum bilinen en hafif metal olması (yaklaşık ağırlığı - 6.94 g/mol, yoğunluk – 0.53 g/cm³) ve en yüksek elektropozitif element olması nedeniyle pil araştırmalarında en öne çıkan malzeme olmuştur [47]. Lityumun düşük elektronegativitesi yüksek hücre voltajı sağlarken, düşük atomik ağırlığı her elektron tranferine karşılık daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. 1960'ların sonlarında Matsushita şirketi tarafından birincil Li/(CF)_n pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra, pozitif elektrot olarak tabakalı yapıya sahip titanyum disülfür TiS₂ ve molibden disülfür MoS₂ elektrotlar geliştirilmiş ve bu malzemeler şarj edilebilir pillerin önünü açmıştır.

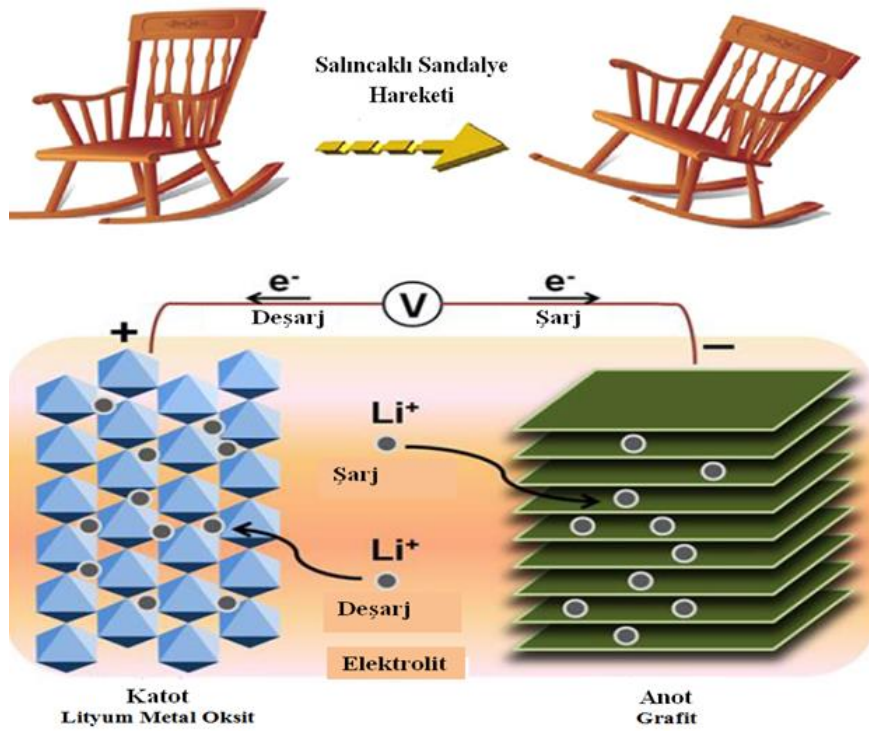
Grafit anot ve metal oksit katot temelli lityum iyon piller 1990'larda ticari uygulamalara geçiş yapmış ve günümüzde hala etkisini devam ettirmektedir [47-49]. Lityum iyon piller hem katotta hemde anotta lityumun ev sahibi edilmesi ile çalışır. Pil deşarj sırasında lityum iyonları anodu terk ederek katot tabakaları arasına yerleşir. Bu durum, şarj durumunda lityum iyonlarının ters yönde hareket etmesi ile sonuçlanır. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi bu hücreler salıncaklı

sandalye sistemine benzetilir ve şarj-deşarj sırasında lityum iyonları elektrotların arasına girer ve geri çıkar. Lityum iyon pillerin temel yapısında anot, katot, elektrolit ve ayıraç olmak üzere dört temel bileşen vardır [39].

2.4.1. Elektrolitler

Lityum iyon pillerde yeterli polarlığa sahip yeterli lityum tuzunu çözebilen susuz çözücüler kullanılır. Lityum iyon pillerde beş farklı elektrolit kullanılmaktadır.

1. Sıvı elektrolitler
2. Polimer jel elektrolitler
3. Polimer elektrolitler
4. İyonik sıvılar
5. Seramik elektrolitler



Şekil 2.3. Ticari lityum iyon pilin şarj vedeşarj durumundaki davranışı ve benzetilen salıncaklı sandalye modeli [50].

Sıvı elektrolitler polar organik çözücülerde lityum tuzlarının çözülmesi ile hazırlanan solüsyonlardır. Sıvı elektrolit kompozisyonlarının optimize edilmesine yönelik literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle çözücüler lineer karbonatlar, esterler, eterler ve lityum perklorat LiClO_4 , hexafluoroarsenate LiAsF_6 , lityum tetraflorborat LiBF_4 gibi farklı tuzlar içeren

elektrolitler oldukça iletken, kararlı toksik olmayan, çevre dostu ve ucuz kavramları en uygun elektrolit bulunmaya çalışılmıştır. En uygun elektrolitin bulunamamasına karşın, genel olarak ideal kullanım için bir elektrolit geliştirilmiştir. Bir çok çalışmada etilen karbonat (EC) ve genellikle dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) olmak üzere bir tane daha karbon içerikli bir çözücü ile LiPF_6 tuzunun çözüldüğü elektrolitler tercih edilmektedir. Polimer-jel elektrolitler, ticari sıvı elektrolitlerin jelleştirilmiş elektrolitleridir. Genellikle kullanılan polimer jel elektrolit bir organik çözücü içerisinde çözülmüş poly(vinylidene-fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP ve LiPF_6 'dır. Polimer elektrolitlerin avantajlarından biri sıvının polimer tarafından emilerek, hücre içersindeki sızıntıları engellemesidir [51].

Polimer elektrolitlerde, yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler hem lityum tuzunun çözünmesini artırırken hem de mekanik kararlılık sağlar. Bu elektrolitlerde genellikle polietilen oksit (PEO) veya diğer eter bazlı polimerler kullanılır. PEO iyi bir mekanik mukavemet sağlarken, iletkenlikte de makul bir artış sağlar. Ancak, 3,5V - 4,0V değerini aşan voltaj değerlerinde katotta meydana gelen oksidasyona karşın kararsız olduklarından bu malzemeler düşük voltajlı pillerde kullanılabilirlerdir.

İyonik sıvılar, elektrolit malzemelerinde umut vaat eden yeni bir sınıftır. Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olarak kalabilirler, uçuculukları düşüktür, bozunma sıcaklıkları yüksektir, tutuşma özellikleri çok düşüktür ve geniş bir voltaj aralığında kararlıdır. Ancak oda sıcaklıklarındaki yüksek viskozite değerlerinden dolayı ticari uygulamalara aktarılmamıştır [52].

İnorganik seramik elektrolitler ince film katı hal pillerinde kullanılır. Bu lityum iyon pil sistemi devre kartları ve yarı iletkenler için geliştirilmiştir. Mikroelektronik cihazlarda çipler veya devreler üzerinde güç kaynağı olarak ince film katı hal pilleri kullanılır. Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olması ve silisyum waferlar üzerine biriktirme teknikleri ile üretilebilirler. Lityum fosfor oksinitrür (LiPON) gibi iletken lityum malzemeleri bu hücrelerde elektrolit olarak kullanılabilir [53].

2.4.2. Ayıraçlar

Sıvı elektrolitlerin kullanıldığı pillerde elektrotlar arasında fiziksel bağlantıyı kesecek ve lityum iyon transferine izin verecek bir ayıraçın kullanılması gereklidir. Ayıraçlar lityum iyon pil hücresi içerisinde herhangi bir reaksiyona katılmamasına rağmen, kullanılan ayıraçın yapısı pilin enerji ve güç yoğunluğu karakteristiklerini, çevrim ömürlerini ve pilin güvenliğini etkilemektedir. Ayıraçlar elektrolitler ve elektrolitlere karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı ve

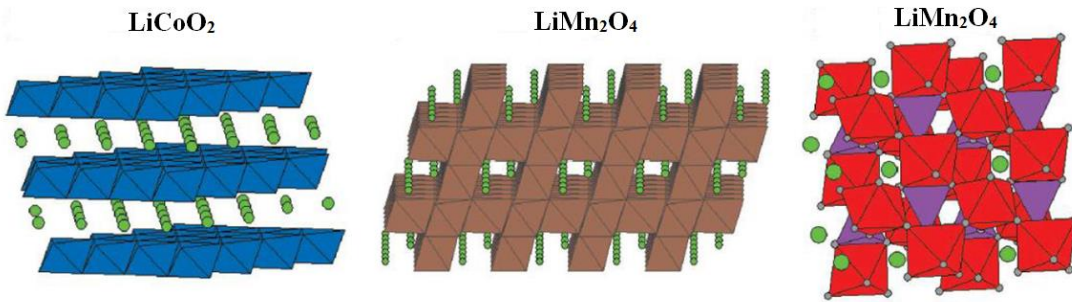
pil molaşı sırasında meydana gelen mekanik zorlanmalara karşı güçlü olmalı. Yüksek iyonik iletkenlik için ıslatılabilirliği iyi olmalı, yeteli elektroliti emebilmeli ve gerekli gözeneğe sahip olmalıdır. Ayıraçların ince, yeterli gözeneğe sahip ve mekanik dayanımın yüksek olması istenir. Pil ayıraçları, mikroporlu polimer membranlar, dokusuz kumaş membranlar, inorganik kompozit membranlar olmak üzere üç gruba ayrılır. Polietilen esaslı poliolefin membranlar ve polipropilen veya karışımları güvenlik, maliyet ve performans avantajlarından dolayı en fazla tercih edilen membranlardır [54].

2.4.3. Katot Malzemeler

Günümüzde grafit esaslı ve LiCoO_2 esaslı şarj edilebilir piller ticari uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle cep telefonları, kameralar ve diz üstü bilgisayarlar da LiCoO_2 katotların kullanımı çok yaygındır. Ancak, LiCoO_2 esaslı elektrotların karsız olması, lityumun LiCoO_2 yapısından ayrılması sonucunda oluşan $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ yapısının ($x > 0.5$ iken) uygulanan voltaj aralığını 4,2V'un altına sınırlaması ve pratik uygulamalardaki kapasitesinin (140 mAh/g) teorik kapasitesinden (273 mAh/g) oldukça düşük olması bu katodun kullanımındaki dezavantajlar olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca LiCoO_2 oldukça pahalı bir malzemedir ve Co'un dünya üzerindeki rezervi oldukça düşüktür. Bu nedenle özellikle büyük çaplı elektrotların kullanılacağı elektrikli araçlar için alternatif katot malzemesi arayışı başlamıştır [55,56]. Tabakalı geçiş metal oksit (LiMO_2) katotlar, Mn ve Ni gibi diğer geçiş metallerinin Co ile yer değiştirmesini amaçlar ve bu katotlar üzerine çok yoğun bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Üretilen LiMO_2 katotlar arasında LiCoO_2 ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ yapılarının bir katı eriyiği olan $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($0 < y < \frac{1}{2}$) yapısı çok iyi bir elektrokimyasal göstermiş ve bu katot üzerine yoğun bir araştırma alanının oluşmasını sağlamıştır.

Tabakalı yapıların yanı sıra, spinel yapıya sahip olan LiMn_2O_4 katotlar ilk kez Tahackeray ve arkadaşları tarafından gündeme getirilmiştir. Bu elektrot sahip olduğu düşük toksisite ve maliyet ile önemli bir alternatif katot malzemesi olmuştur. Bu katodun çalışma voltajı yaklaşık 4,0V'dur ve termal kararlılığı LiCoO_2 yapısından oldukça iyidir. Bu katodun dezavantajı ise gösterdiği düşük spesifik kapasite (120 mAh/g) ve çevrim sırasında Mn^{3+} iyonu olarak elektrolit içerisine çözünmesi ile meydana gelen kapasite kayıplarıdır. İki boyutlu tabakalı malzemeler ile kıyaslandığında LiMn_2O_4 üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Üç boyutlu yapıya sahip olmasına karşın LiMn_2O_4 yapısı tabakalı yapılara benzemektedir. Bu benzerlik tabakalı-spinel kompozit katotların gelişimini sağlamıştır. Bu kompozit katotlar LiMn_2O_4 veya $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ve farklı tabakalı katotların karışımı ile elde edilir. Elde edilen bu kompozit yapı ile termal kararlılığı ve çevrim ömrü yüksek katotlar üretilmiştir [57-59].

Katot malzemelerinde en çarpıcı gelişme olivin tipi LiFePO_4 katotların kullanılmasıdır. LiFePO_4 katotların çalışma voltajı 3,4V'tur ve elde edilen kapasite değerleri teorik kapasitesine (170 mAh/g) yakındır. Ayrıca bu katotlar hiç kapasite kaybı göstermeden yüzlerce çevrim kararlılığını koruyabilmektedir. LiFePO_4 katotlar çevreye duyarlı, ucuz ve kararlı bir yapıya sahip olduğu için enerji depolama uygulamalarında büyük bir etki oluşturmuştur. LiFePO_4 katotlar ilk olarak Goodenough tarafından üretilmiş ancak düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı çok fazla ilgi görmemiştir. LiFePO_4 katotların elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için katyon doplama, karbon kaplama, partikül boyutunu küçültme, farklı üretim tekniklerinin denenmesi gibi farklı yaklaşımlar gerçekleştirilmiştir. Bu konuda en iyi çalışmalardan bir tanesi Chiang ve arkadaşları tarafından yapılmış ve çalışmalarında LiFePO_4 'ün elektriksel iletkenliğini sadece % 0,5 Nb doplayarak yaklaşık 10^{-9} S/cm değerlerinden 10^{-1} S/cm değerlerine indirmişlerdir. Ulaşılabileceği görülen bu iletkenlik değerleri LiFePO_4 katotları yüksek güç gerektiren sistemlerde tercih edilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.4'de tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 , spinel yapıya sahip LiMn_2O_4 ve olivin yapıya sahip LiFePO_4 'ün yapıları gösterilmiştir [60-67].



Şekil 2.4. Tabakalı LiCoO_2 , spinel LiMn_2O_4 ve Olivin LiFePO_4 katot malzemelerinin yapıları [65].

Ayrıca son yıllarda MnO_2 yapıları standart sıcaklık ve basınç şartlarında termodinamik olarak daha kararlı olması ve aşırı voltaj durumlarında Co ve Ni katkılı katotlara göre daha güvenilir olması, bu katot malzemelere ilginin son yıllarda yoğunlaşmasını sağlamıştır. Farklı kristal yapılarda bulunabilen MnO_2 yapıları arasında α - MnO_2 yapısı gösterdiği 200 mAh/g'ı aşan bir spesifik kapasite değeri ve iyi bir tersinir çevrim performansına sahip olması, hollandit yapıları α - MnO_2 fazının katot uygulamalarında çalışmaları yoğunlaştırmıştır [30].

2.4.4. Anotlar

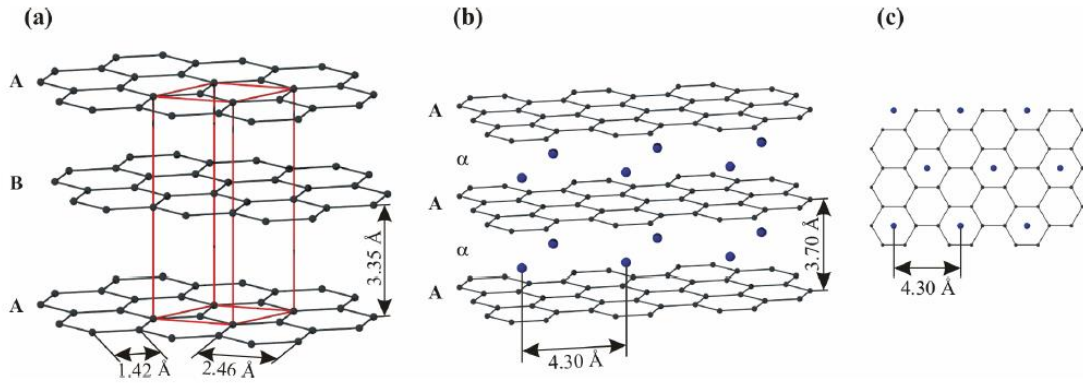
2.4.4.1. Grafit anotlar

Lityum iyon piller için kullanılabilecek anotlar arasında hala karbonlar başı çekmektedir. Lityumun grafit tarafından ev sahibi edilmesi ilk kez 1976'nın başlarında rapor edilmiş ve 1990'lı yılların başlarında karbon esaslı lityum iyon piller ilk kez ticari uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [69].

Grafitler düzlemsel grafen tabakalarının istiflenmesiyle oluşan tabakalı yapılardır. Hekzagonal grafit ABABAB şeklinde istiflenmiş yapıdan oluşmaktadır. Her bir karbon atomu toplam altı lityum iyonuna ev sahipliği yaparak LiC_6 kompozisyonunu oluşturur ve bu durum 372 mAh/g'lık sınırlı bir kapasite değeri verir (Eşitlik 2.6).



Grafen düzlemlerindeki istiflenme lityum girişi sırasında değişir ve grafen petekleri karşılıklı olarak yüz yüze gelir. Yani istiflenme dizisi AAA'ya dönüşür. LiC_6 oluşumunda grafitin tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık % 9 artar. Bu genişleme deşarj sırasında tekrar eski haline gelir (Şekil 2.5) [67].

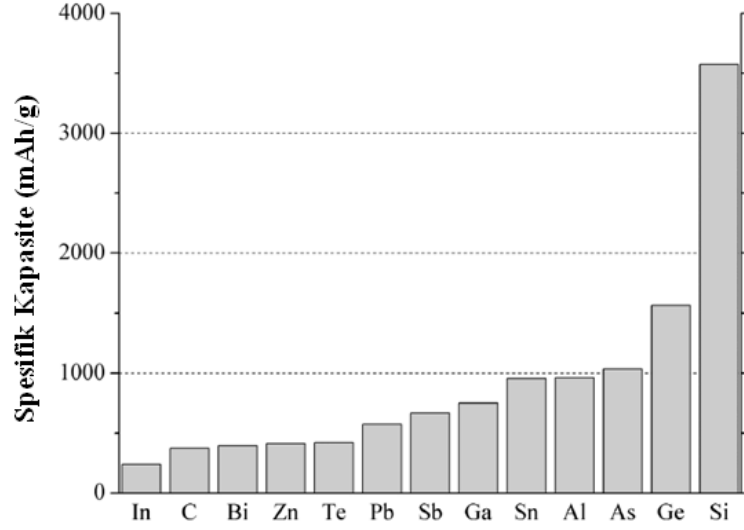


Şekil 2.5. a) Hekzagonal grafit yapısı, b) LiC_6 yapısı ve c) LiC_6 yapısında lityumun düzlem dağılımı [36]

2.4.4.2. Lityum metal alaşımları

Birçok metal ile muhtemel elektrokimyasal lityum alaşımları 1971'in başlarında Dey tarafından ortaya konulmuştur. Şekil 2.6'da gösterildiği üzere bu malzemelerin spesifik kapasitesi grafit ve diğer karbon anotlardan oldukça yüksektir. Bu anot malzemeleri arasında maliyet, toksisite ve dünya üzerindeki bolluğuna bakıldığında alüminyum, kalay ve silisyum karbon anotlara alternatif anot malzemesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların arasında silisyum grafitten 11 kat, kalay ve alüminyumdan 4 kat daha fazla spesifik kapasiteye sahip olması ile öne

çıkılmaktadır. Bahsedilen yüksek kapasite avantajlarına rağmen, bu pillerin ticari uygulamaları sınırlıdır. Bunun sebebi ise bu elektrotlarda çevrim sırasında meydana gelen parçalanma sonucu akım toplayıcı ile bağlantının kesilmesidir [71,72].



Şekil 2.6. Grafit anoda alternatif metal ve yarı iletken anotların kapasiteleri [36].

3. PROJE KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çok Katmanlı Grafen Üretimi

Grafen; 2 boyutlu, petek kafes örgüsüne sahip ve tek katmanlı yapısı ile diğer karbon allotroplarından farklı olması sayesinde teknolojide yeni bir dönem açmıştır [73]. İki boyutlu yapısı her atomun yüzey atomu olarak davranması anlamına gelmektedir [74]. Olağanüstü mekanik (Young modülü $\sim 1100\text{GPa}$) [75], elektrik iletkenliği ($\sim 104 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), termal iletkenlik ($\sim 3000 \text{W/mK}$) [76], geniş spesifik yüzey alanı ($2630 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [77] kimyasal kararlılık, optik geçirgenlik gibi özellikleri grafeni nanoelektronik, enerji depolama ve dönüşümü, sensörler ve katalizörler gibi birçok uygulamada umut verici bir malzeme haline getirmektedir [78].

2 boyutlu bir yapının termodinamik olarak kararsız olacağı düşünülen bu yapı 2004 yılında Novaslov ve arkadaşları tarafından [79] mekanik soyma (exfoliation) yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Ardından birçok grafen üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; mikromekanik bölünme, kimyasal buhar biriktirme, silisyum karbür grafitizasyonu, anodik bağlama, karbon nanotüpleri ayıklama (unzipping of carbon nanotubes), organik sentez, grafen oksit indirgenmesi, polimer kaplı grafen, grafitin sıvı faz ayrıştırması (exfoliation), grafitin elektrokimyasal ayrıştırılması, grafitin araya eklenmesi (intercalation) ve grafitin öğütülmesidir (ball-milling) [80]. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan yöntem düşük maliyeti ve yüksek miktarda ürün alımı sebebiyle grafiti kimyasallar kullanarak oksitleme ve indirgeme ile grafen elde etmektir [81].

3.1.1. Deneysel Çalışma

Grafen oksit Hummers Metodu ile grafit pulcuklarının güçlü oksidasyonu ve ardından ayrıştırılması ile kolayca elde edilebilir [82]. Ancak daha iyi sonuç elde etmek için grafit pulcuklarına bir ön işlem uygulanmakta fayda vardır.

Ön işlem olarak 1 gr pulcuklu grafit hacim oranı 1:3 olan 50 ml'lik H_2SO_4 ve HNO_3 çözeltisinde 2 saat karıştırılır. Saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra 800°C 'de 120 sn ısıtma işlemi uygulanır(4). Elde edilen 1 gr ön işlemlenmiş grafit 0,5 gr NaNO_3 ile birlikte 23 ml H_2SO_4 içinde iki saat karıştırılır. Karışım buz banyosuna alınır ve sıcaklık 0°C 'ye geldiğinde 3 gr KMnO_4 yavaşça eklenir. Bu sırada sıcaklığın 20°C 'yi geçmemesine dikkat edilir. Buz banyosu kaldırılır ve karışım 35°C 'de yarım saat karıştırılarak kahverengi bir macun kıvamına getirilir. Karışıma 46 ml saf su eklenerek seyreltilir. Bu sırada şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon oluşur, bu reaksiyonu bir

süre daha devam ettirmek için sıcaklık 98°C'ye getirilir ve 15 dk bu sıcaklıkta karıştırılır. Sıcaklık kapatılır ve oda sıcaklığında 140 ml saf su ve %3 H₂O₂ eklenerek açık sarı bir renk elde edilir, çözelti 2 saat karıştırılır ve işlem sonlandırılır. Elde edilen çözelti süzülüp arka arkaya 100 ml %30'luk HCl çözeltisi ile yıkanır. Ardından pH doğal olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüjlenerek süzülür ve 50°C'de vakum ortamında gece boyunca kurutulmaya bırakılır.

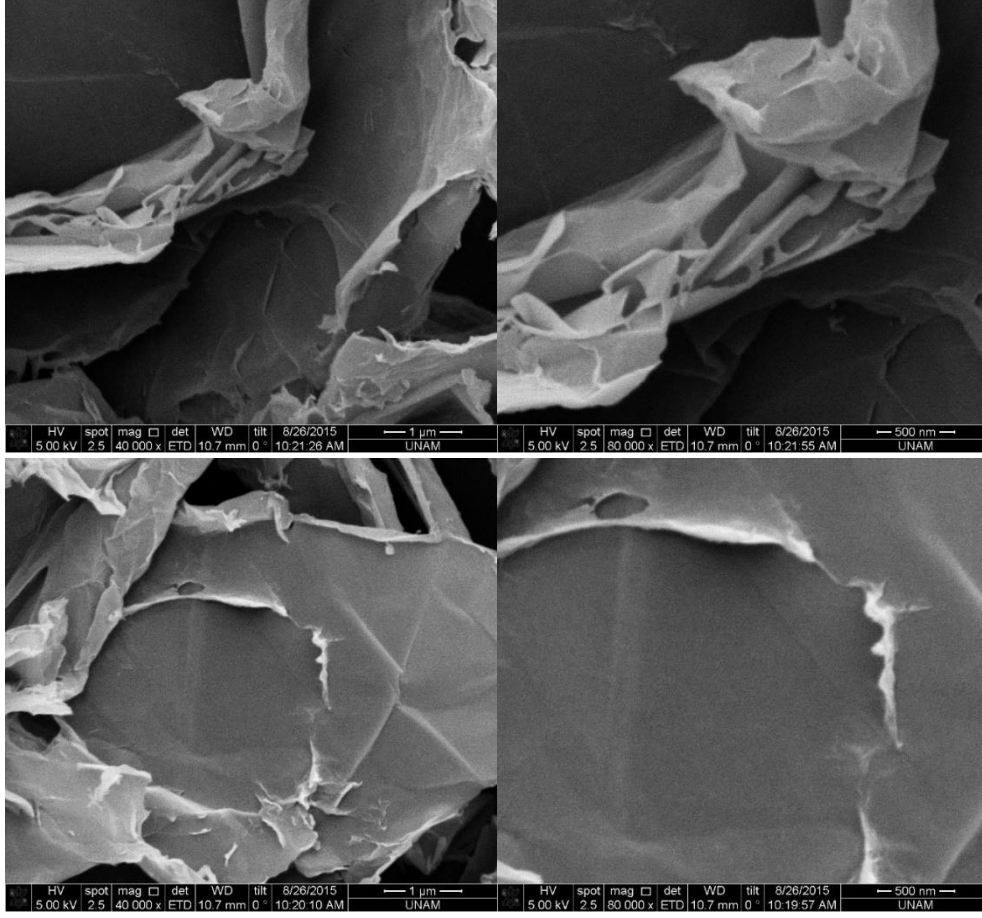
Hazırlanan grafit oksitten 30 mg alınarak 100 ml saf su içinde 2 saat ultrasonikasyon ile dağıtılır. Bu işlemle düzlemler arası mesafe açılır ve böylece grafen oksit elde edilir. Elde edilen grafen oksit hidrazin hidratla indirgeme işlemine tabi tutularak grafen üretilir. İndirgeme işleminde; 30 mg grafen oksit 50 ml'lik 2M hidrazin hidrat çözeltisi içerisinde dağıtılır ve vakum filtrasyon yöntemi ile filtrelendir. Numune bir gece boyunca 60°C'de kurutulduktan sonra çok tabakalı Grafen yapısı elde edilmiş olur.

Üretilen Grafen yapısının yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu kullanılarak (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Grafitten Grafen üretimi boyunca gerçekleşen faz dönüşümleri ve yapı değişimleri X-ışınları kırınım analizi (XRD) ve Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

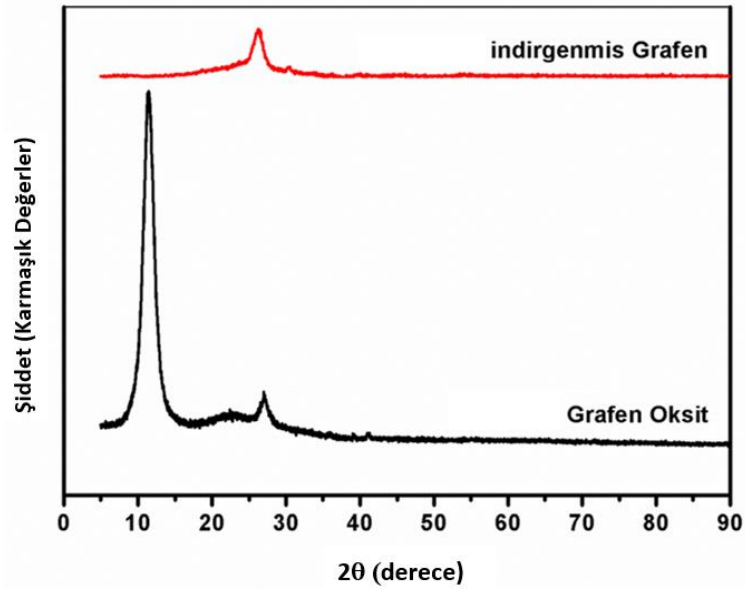
3.1.2. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3.1'de çok katmanlı grafenin farklı büyütme ölçeklerinde ve farklı bölgelerden alınmış yüzey morfolojileri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere grafen tabakaları kırışıklı ve saydam bir yapıya sahiptir. Farklı büyütme ölçeklerinden alınan görüntüler ile düzlemler arası mesafenin açılarak tabakaların birbirinden ayrıldığı, yani grafitik özelliğin kaybolduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 3.2'de grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD difraksiyonu verilmiştir. Geleneksel grafitte ait XRD pikinin $2\theta=26^\circ$ dedir. Grafite uygulanan oksidasyon işlemi sonrası elde edilen grafen oksitte bu pikinin $2\theta=11,7^\circ$ 'ye kayması ile yapının tamamen değiştiği aşikardır. Grafen oksitin kimyasal yöntem ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafenin ise XRD difraksiyonunda bu pik tekrar $2\theta=26^\circ$ 'ye gelmiştir. Bu değişim bize yapıdaki bütün oksijenli fonksiyonel grupların yok olduğunu ve yapının tekrar sadece karbon özellikleri gösterdiği anlamına gelmektedir. Grafitten farklı olarak bu pikinin şiddeti oldukça düşüktür. Bu da yapının grafit kadar çok ve sık tabakalardan oluşmadığını kanıtlar.



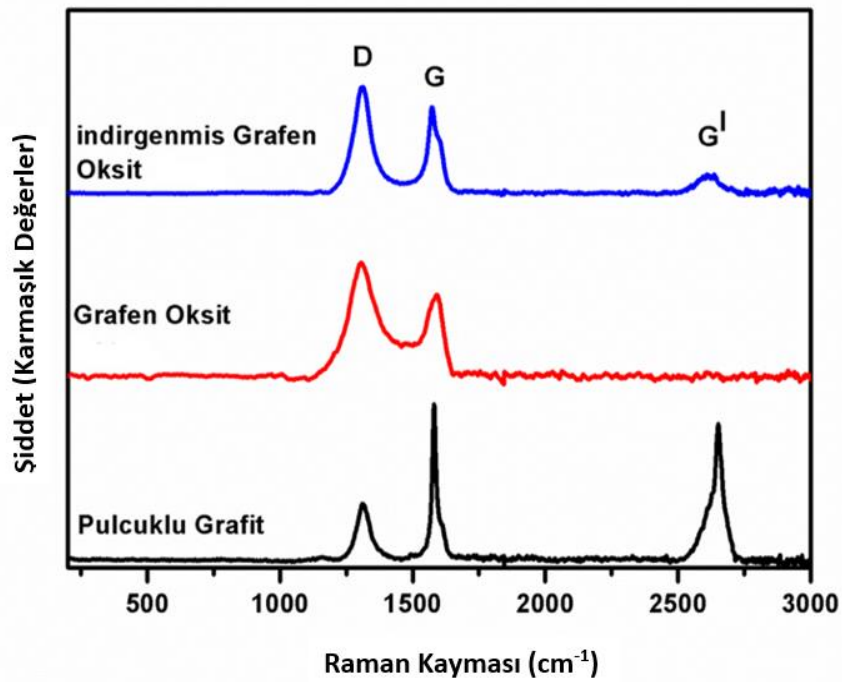
Şekil 3.1. Çok katmanlı grafene ait farklı büyütme SEM görüntüleri



Şekil 3.2. Grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD paternleri.

Şekil 3.3'de pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin Raman analizi verilmiştir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon

atomlarının tabakalardaki titreşimini ifade etmektedir. G' bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir. Grafitin D bandının 1310 cm^{-1} de çok düşük bir şiddete sahip olduğunu, G bandında ise çok şiddetli bir piki olduğu görülmektedir. G' bandının keskin ve şiddetli bir pik vermesi HSP yapıdan kaynaklanmaktadır. Yapı grafitten grafen oksite dönüştüğünde D ve G bantları sırasıyla 1306 cm^{-1} ve $1591,35\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon sonucu yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. İndirgenmiş grafen oksitin G pikinde, grafen oksite kıyasla keskin ve dar bir pik olduğu görülmektedir. Bu durum indirgenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ispat etmektedir.



Şekil 3.3. Grafen, grafen oksit ve pulcuklu grafitin Raman analizi

3.2. α -MnO₂ Nano-Tel Üretimi

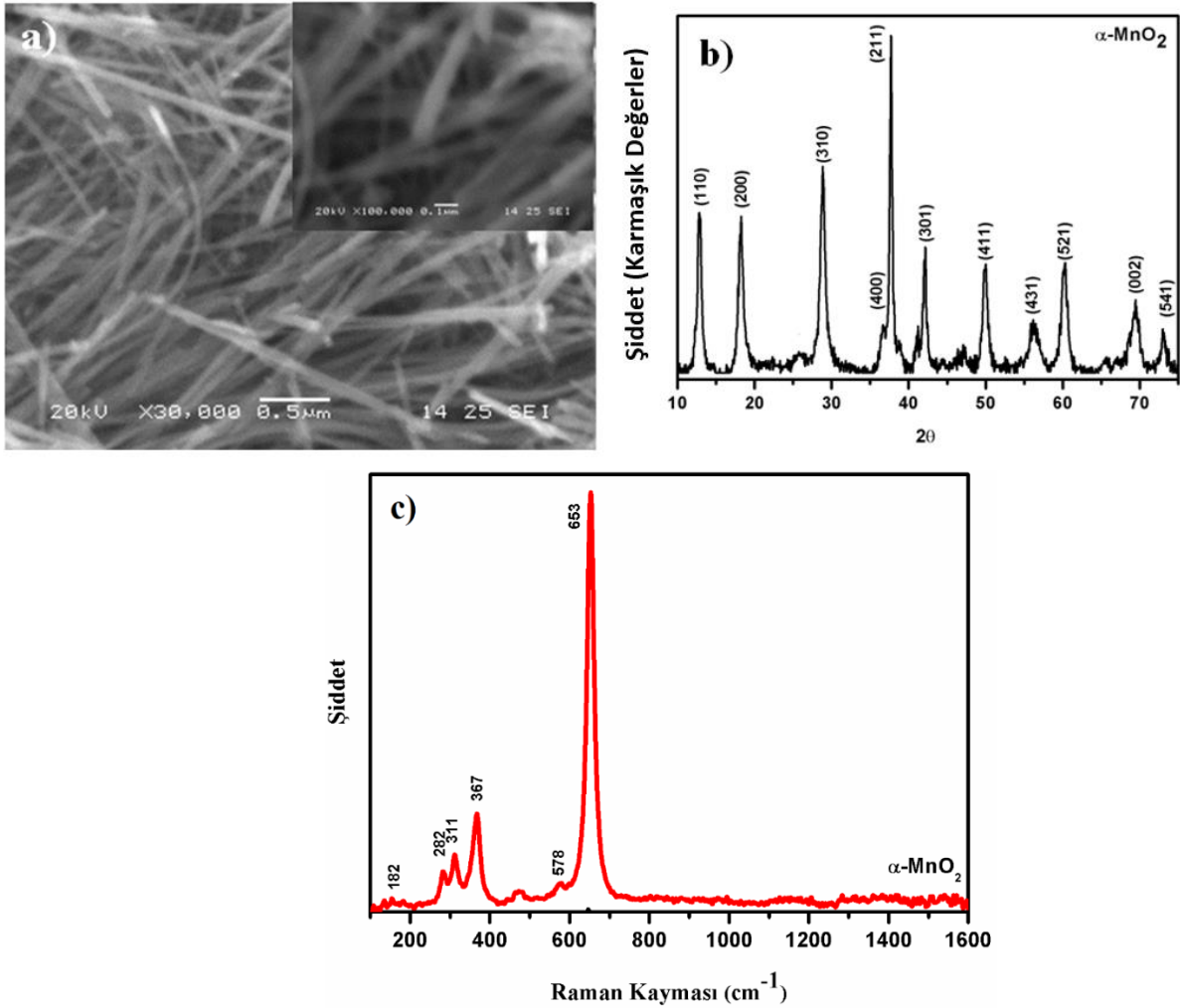
3.2.1. Deneysel Çalışma

α -MnO₂ nano-teller mikro dalga hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu üretim için 0,002 mol potasyum permananat (KMnO₄) ve 0,003 mol manganer sülfat (MnSO₄.H₂O) 80 mL distile edilmiş su içerisinde manyetik karıştırma yöntemi ile çözülmüştür. Daha sonra solüsyon yüksek basınca dayanıklı teflon (PTFE) kap içerisinde konularak mikrodalga fırın içerisine yerleştirilmiştir (Milestone ROTOSYNTH). Hidrotermal reaksiyon 140°C'de 30 dakika gerçekleştirilmiş ve elde edilen siyah renkli çözkümüş partiküller

filtrelenip daha sonra yıkanarak ayrıştırılmıştır. Yıkanan partiküller 60°C'de vakum etüvde kurutulmuş ve nano-tel yapıları elde edilmiştir. Üretilen α -MnO₂ nano-tel yüzey morfolojisi, SEM, yapısal karakterizasyonu ise XRD ve Raman spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3.4'de α -MnO₂ nano tellerin yüzey morfolojisi, XRD analiz sonucu ve Raman spektroskopisi sonucu gösterilmektedir.



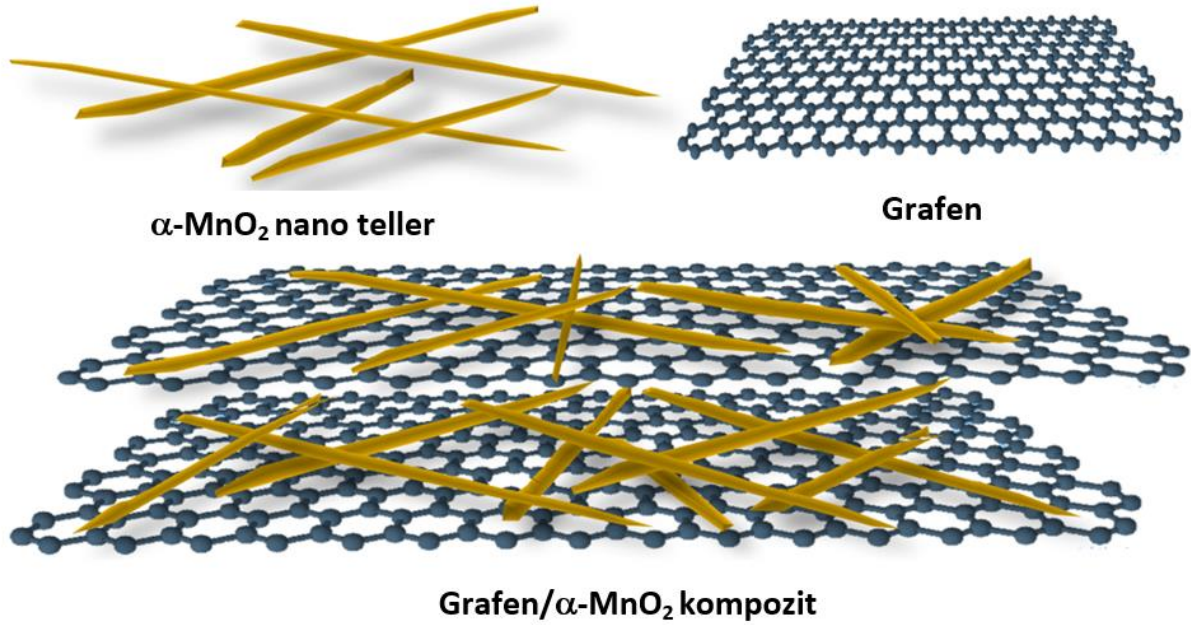
Şekil 3.4. α -MnO₂ nano tellerin a) yüzey morfolojisi, b) XRD analizi, c) Raman spektroskopisi analizi.

SEM resimleri incelendiğinde, tel formunda büyümüş, çapları yaklaşık 40-60 nm arasında değişen α -MnO₂ nano-tellerin sentezlendiği görülmektedir (Şekil 3.4a). XRD analiz sonuçları

ise JPDS-44-0141 kart numarası ile kristal sabitleri $a = 9,762 \text{ \AA}$ ve $c = 2,883 \text{ \AA}$ değerlerine sahip saf $\alpha\text{-MnO}_2$ tetragonal yapısının elde edildiği açık bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 3.4b). Üretilen $\alpha\text{-MnO}_2$ yapısı ayrıca Raman spektroskopisi ile de karakterize edilmiş ve Şekil 3.4c'de gösterilmiştir. Raman spektroskopisinde $\alpha\text{-MnO}_2$ nano tel yapısında gözlenen 500 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} arasında gözlenen pikler MnO_6 'nın esneme modunu ve 300 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} arasında gözlemlenen pikler ise Mn_2O_3 veya Mn_3O_4 oluşumundaki eğilme modunu göstermektedir [83, 84]. Analiz sonuçları katot üretimi için kullanılacak $\alpha\text{-MnO}_2$ nano tellerin başarılı bir şekilde üretildiğini açıkça ortaya koymaktadır.

3.3. Lityum İyon Piller İçin Grafen/ $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanokompozit Katotlar

Bu çalışmada, büyük ölçüde tersinir özellik gösteren lityum iyon pil uygulamaları için MnO_2 /Grafen nano kompozit katotlar raporlanmıştır. Grafen destekli MnO_2 katotların incelenmesinde birçok çalışma olmasına rağmen, bu çalışma MnO_2 /grafen kompozitlerindeki grafen miktarının etkisi inceleyen ilk çalışmalardan biridir. Bu çalışmada bir boyutlu mesapoz $\alpha\text{-MnO}_2$ ve yüksek iletkenliğe ve esnekliğe sahip grafen kullanılarak lityum iyon piller için büyük ölçüde tersinir Grafen/ $\alpha\text{-MnO}_2$ katotlar elde edilmeye çalışılmıştır. Amaçlanan Grafen/ $\alpha\text{-MnO}_2$ kompozit katot yapısı şematik olarak Şekil 3.5 de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Graphene/ $\alpha\text{-MnO}_2$ kompozit katotun şematik gösterimi.

3.3.1. Deneysel Çalışma

Graphene/ α -MnO₂ nano kompozit katotların hazırlanması için, grafen ve α -MnO₂ nano çubuklar distile su içerisine dağıtılmış ve homojen bir karışım elde etmek için 1 saat boyunca ultrasonik homojenizatör ile ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. Ultrasonikasyon işleminden sonra, Grafen/ α -MnO₂ karışımı süzölmüş ve 12 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Grafen ve α -MnO₂ nano teller aralarındaki mekanik bağlanmayı iyileştirmek adına gezegensel değirmende karıştırılmıştır. Bu işlem için, NMP (N-Metil-2-prolidon) içerisine ilave edilmiş ağı. %85 Graphene/ α -MnO₂ ve ağı. %15 PVDF (poliviniliden florit) 45 ml'lik paslanmaz çelik havanlara aktarılmış ve 1 saat boyunca 500 dev/dk hızında karıştırılmıştır. Gezegensel değirmende karıştırma işleminde bilye:toz oranı 10:1 şeklinde uygulanmıştır. Bu işlemde sonra, Grafen/ α -MnO₂ karışımı alüminyum folyo üzerine doktor blade yöntemiyle kaplanmış, gece boyunca kurutulmuş ve Graphene/ α -MnO₂ kompozit katotlar elde edilmiştir. α -MnO₂ katotun elektrokimyasal performansında grafen miktarının etkisini incelemek adına farklı miktarlarda (ağı. %10,30 ve 50 grafen) grafen kompozit katot içerisine takviye edilmiştir. Tablo 1'de başlağıç malzemelerinin kompozisyonu, gezegensel değirmende karıştırma işleminin parametreleri ve numelerin kodları gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Başlağıç malzemeleri, gezegensel değirmende karıştırma işleminin parametreleri ve numelerin kodları.

Numune Kodları	Grafen miktarı (% ağı)	α -MnO ₂ miktarı (% ağı.)	Gezegensel değirmen hızı (dev/dk)	Gezegensel değirmende karıştırma süresi (saat)
MnO ₂	-	100	500	1
MGR10	10	90	500	1
MGR30	30	70	500	1
MGR50	50	50	500	1

Hazırlanmış Grafen/ α -MnO₂ katotların yüzey morfolojileri ve kompozit katot içerisindeki katot Grafen ve α -MnO₂ nano tellerin dağılımı taramalı electron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Katotun faz bileşenleri ve yapısı X-ray difraksiyon patterni (XRD) ve Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

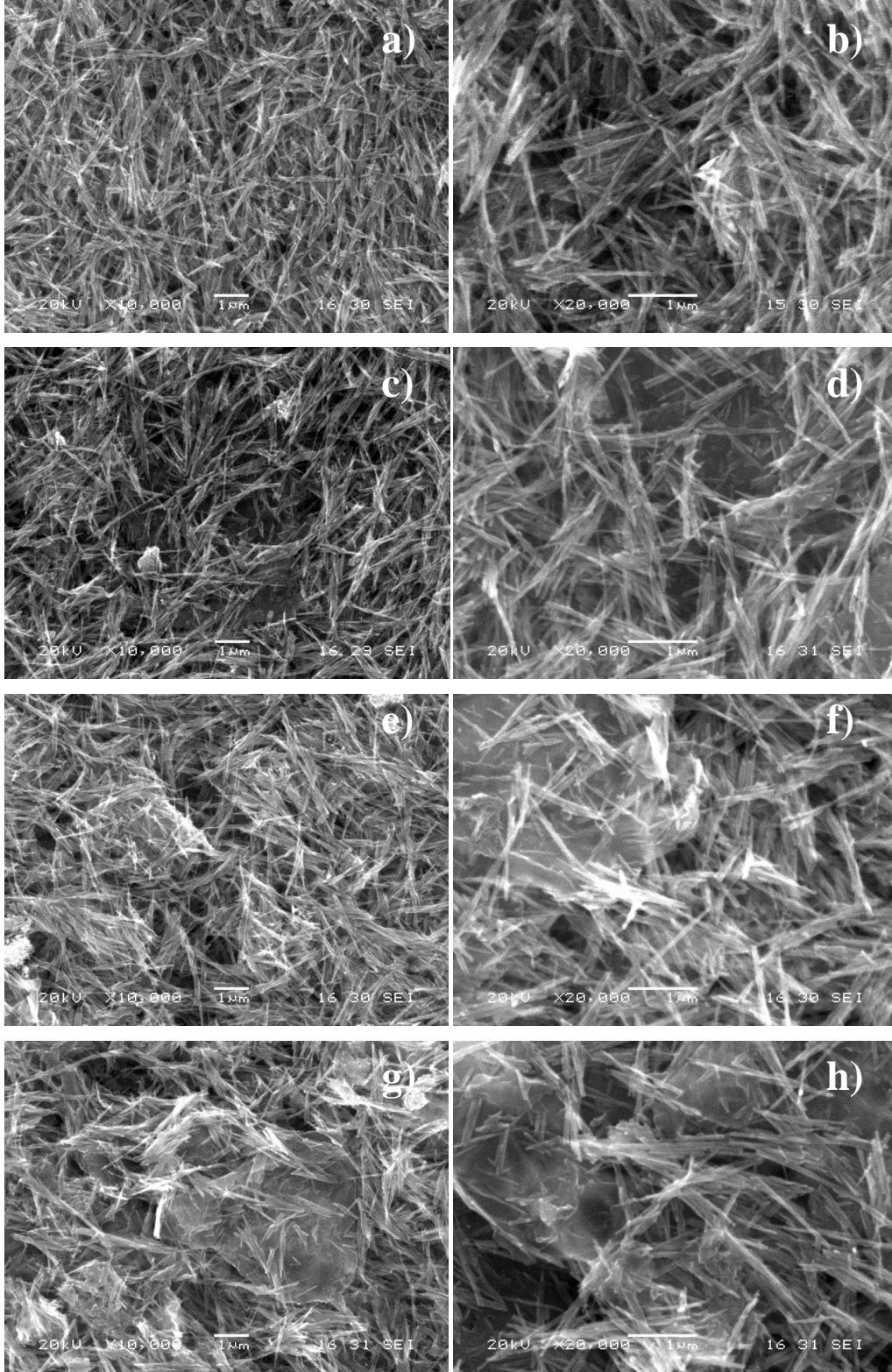
Katotların elektrokimyasal performanslarının incelemek için, buton tipi CR2016 test hücreleri argon dolu glove box içinde birleştirilmiştir. Test hücrelerinde üretilmiş Grafen/ α -MnO₂

kompozit elektrotlar çalışma elektrotu, lityum folyo karşıt elektrot ve etilen karbonat ve dimetil karbonat (hacimce 1:1) içerisinde çözdürülmüş 1 M LiPF₆ elektrolit olarak kullanılmıştır. Çalışma ve karşıt elektrotlar, hücrenin kısa devre olmasını önlemek için birbirinden polipropilen (PP) separator ile ayrılmışlardır. Elektrotların şarj-deşarj karakteristiklerini anlayabilmek için, elektrotlar oda sıcaklığında 50 mA/g (C/5) sabit bir akımda 1.5-4.5 V arasında elektrokimyasal olarak teste tabi tutulmuştur. Katotların elektrokimyasal reaksiyonlarını incelemek için dönüşümlü voltametri (CV) testleri 0,05 mV/s'lik sabit bir tarama hızında ve 1,5-4,5V arasında uygulanmıştır.

3.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

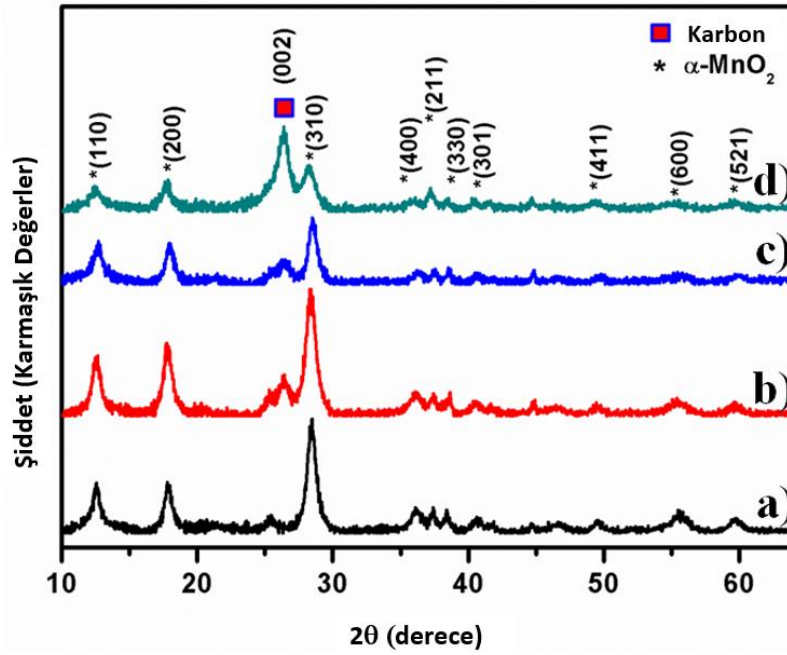
Şekil 3.6'da düşük ve yüksek büyütmelelerde saf α -MnO₂ (Şekil. 3.6a-b), MGR10 (Şekil. 3.6c-d), MGR30 (Şekil. 3.6e-f) ve MGR50 (Şekil. 3.6g-h) katotların yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekil 3.6a-b'den açıkça görüldüğü gibi, birkaç yüz nanometreden birkaç mikrometre aralığında bir uzunluğa sahip olan α -MnO₂ nano teller alüminyum folyo akım toplayıcı üzerinde çok az bir topaklanma haricinde homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Grafen kompozit katot içine diperse edildiğinde, α -MnO₂ nano teller grafen nano yapraklar üzerine dekore olmaya başlamış ve grafen miktarının artmasıyla beraber grafen yapraklar üzerinde α -MnO₂'lerin güçlü bir şekilde birleşerek dekore olduğu gözlenmiştir. α -MnO₂ ve grafenin arasındaki bu iyi temas kararlı ve rijit bir şekilde elektrot yapısının oluşmasına katkı sağlamaktadır [85]. Ayrıca, bu iyi temas katot malzemesinin iletkenliğinin de artmasına yardım etmektedir [86].

Katkısız α -MnO₂, MGR10, MGR30 and MGR50 nano kompozit katotların XRD paternleri Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Sırasıyla (110), (200), (310), (400), (211), (330), (301), (411), (600), (521) α -MnO₂ kristal yapısını gösteren karakteristik pikler $2\theta = 12,72^\circ; 18,04^\circ; 29,21^\circ; 35,21^\circ; 37,36^\circ; 38,42^\circ; 42,23^\circ; 50,08^\circ; 56,06^\circ; 59,51^\circ$ görülmektedir [87]. (002) karbon düzlemini gösteren grafene ait pik $26,40^\circ$ 'de görülmektedir [88]. XRD paternlerinden de açıkça görüldüğü gibi, kompozit katot içerisinde grafen miktarı arttıkça grafene ait karakteristik pikin şiddeti önemli ölçüde artmaktadır. Ara yüzey boşluklarının değişmesi üzerinde α -MnO₂ takviyesinin artışı ile değişen FWHM değerleri ve grafenin 2θ derecesi XRD paternlerinden yola çıkılarak incelenmiş ve Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Tablo 3.2'de α -MnO₂'in miktarının artmasıyla birlikte grafenin ara yüzey boşluğunda herhangi bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.6. $\alpha\text{-MnO}_2$ ve Grafen/ $\alpha\text{-MnO}_2$ nano kompozit katotların düşük ve yüksek büyütmelerde SEM resimleri: a,b) $\alpha\text{-MnO}_2$, c,d) MGR10, e,f) MGR30 and g,h) MGR50.

Bu durum, α -MnO₂ miktarının grafenin çok tabakalı yapısındaki grafen tabakalarının arasındaki mesafelerinin olumsuz olarak etkilenmediği anlamına gelmektedir. Ancak, FWHM değerleri artmakta ve grafenin (002) düzlemine ait pik daha düşük 2 θ derecelerine doğru kaymaktadır. Bundan dolayı, kompozit içinde α -MnO₂ miktarı arttığında, çok katmanlı grafenin ara yüzey boşluklarını değiştirmeden, α -MnO₂ nano tellerin grafenin ara yüzey boşluklarına dekore olduğunu ve birleştiğini savunabiliriz. Benzer sonuçlar birçok araştırmacı tarafından montmorillonit/TiO₂ esaslı kompozit yapıların üretiminde gözlemlenmiştir [89, 90]. Bu kompozit yapılarda TiO₂ nano partiküllerin montmorillonit katmanları arasına disperse edilip, birleştirilmesiyle (001) düzlemine ait pikin daha düşük 2 θ değerlerine doğru kaydığı ve bu pikin FWHM değerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada elde ettiğimiz Grafen/ α -MnO₂ kompozitlere ait XRD analizinden, grafen nano yaprakların α -MnO₂'in yüzeyini kaplandığını ve nano telleri sarmaladığı sonucunu elde edebiliriz. Grafenin α -MnO₂'leri sarmalaması grafen yapraklarının içsel bir gerilim oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

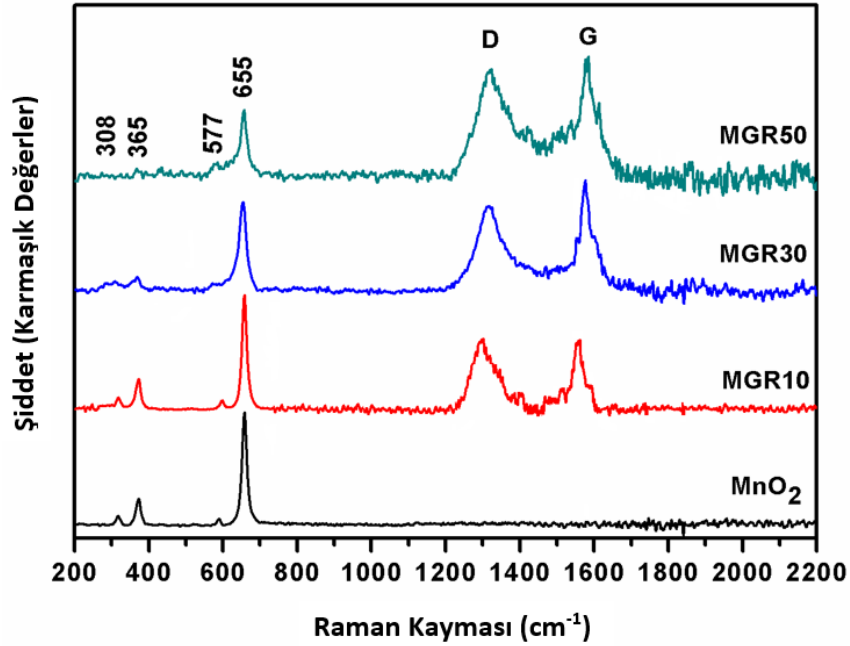


Şekil. 3.7. Nano kompozit katotlara ait XRD patternleri: a) α -MnO₂, b) MGR10, c) MGR30 and d) MGR50.

Tablo 3.2. Kompozit katotların 2 θ (derece), ara yüzey boşluğu ve FWHM değerleri

Kompozit Katotlar	2 θ (derece)	Ara yüzey boşluğu (d (Å))	FWHM
MGR10	26,430	3,3480	0,465
MGR30	26,410	3,3480	0,564
MGR50	26,380	3,3480	0,661

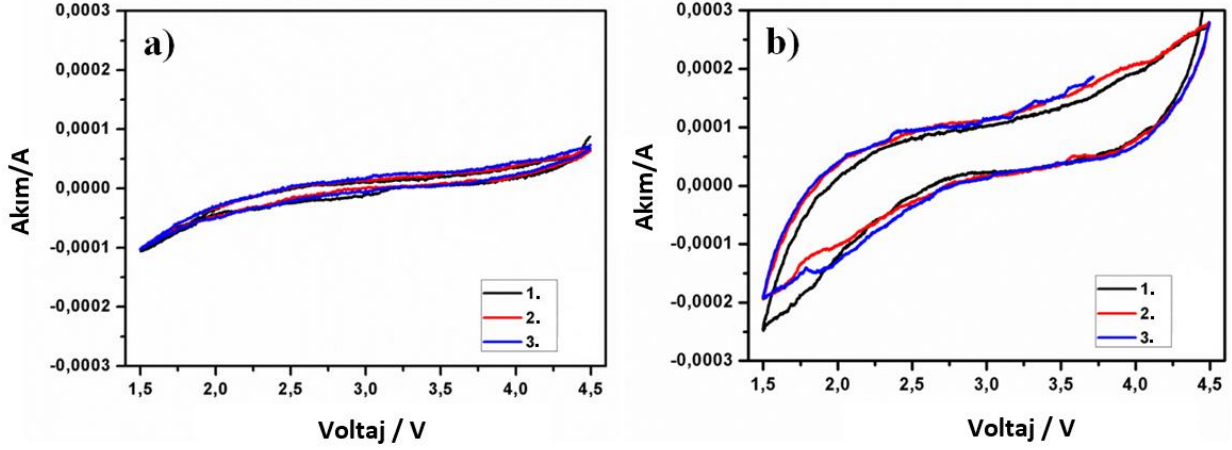
Grafen takviyesiz α - MnO_2 , MGR10, MGR30 ve MGR50 nano kompozit katotların diğer yapısal karakterizasyonu için Raman spektroskopisi uygulanmış ve katotlara ait Raman spektralleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Katotların Raman spektrallerinde, 577 ve 655 cm^{-1} 'deki iki pik Mn-O ve Mn-O-Mn bağlarının gerilme titreşimleri olarak yorumlanmaktadır [83, 84]. 308 ve 365 cm^{-1} görülen zayıf pikler O-Mn-O bükülme moduna tekabül eden Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, 308, 365, 577 ve 655 cm^{-1} 'deki Raman spektra pikleri α - MnO_2 nano yapısını göstermektedir. Grafenin D ve G bantlarıyla ilişkili pikler 1300 ve 1550 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir [91]. Grafen/ α - MnO_2 kompozit katotların Raman spektralleri dikkatlice incelendiğinde, kompozit yapı içerisinde grafen miktarının artmasıyla birlikte grafenin D ve G bantları daha yüksek Raman kayma değerlerine doğru kaymaktadır. Min ve arkadaşları [92] TiO_2 /Grafen kompozitleri üzerine çalışmış ve grafen üzerinde daha fazla TiO_2 'nin büyümesiyle iç gerilimin artmasının D ve G bantlarında görülen kaymaya sebep olduğunu göstermişlerdir. Kısaca, α - MnO_2 nano tellerin grafen ara katmanlarına dekore olması katot gerilimini arttırdığı söylenebilir.



Şekil 3.8. Üretilen katot malzemelerin Raman spektralleri.

Grafen katkısının α - MnO_2 'in elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla grafen katkısız α - MnO_2 ve ağ. %50 grafen katkılı α - MnO_2 katotlara dönüşümlü voltametri (CV) metodu uygulanmıştır. Bu katotlara ait dönüşümlü voltametri eğrileri Şekil 3.9'da gösterilmiştir. α - MnO_2 ve MGR50 katotlara ait dönüşümlü voltametrilerin bir birinden farklı olması gayet ilginç bir durumdur. Grafen katkılı kompozit katotta hem anodik hem de

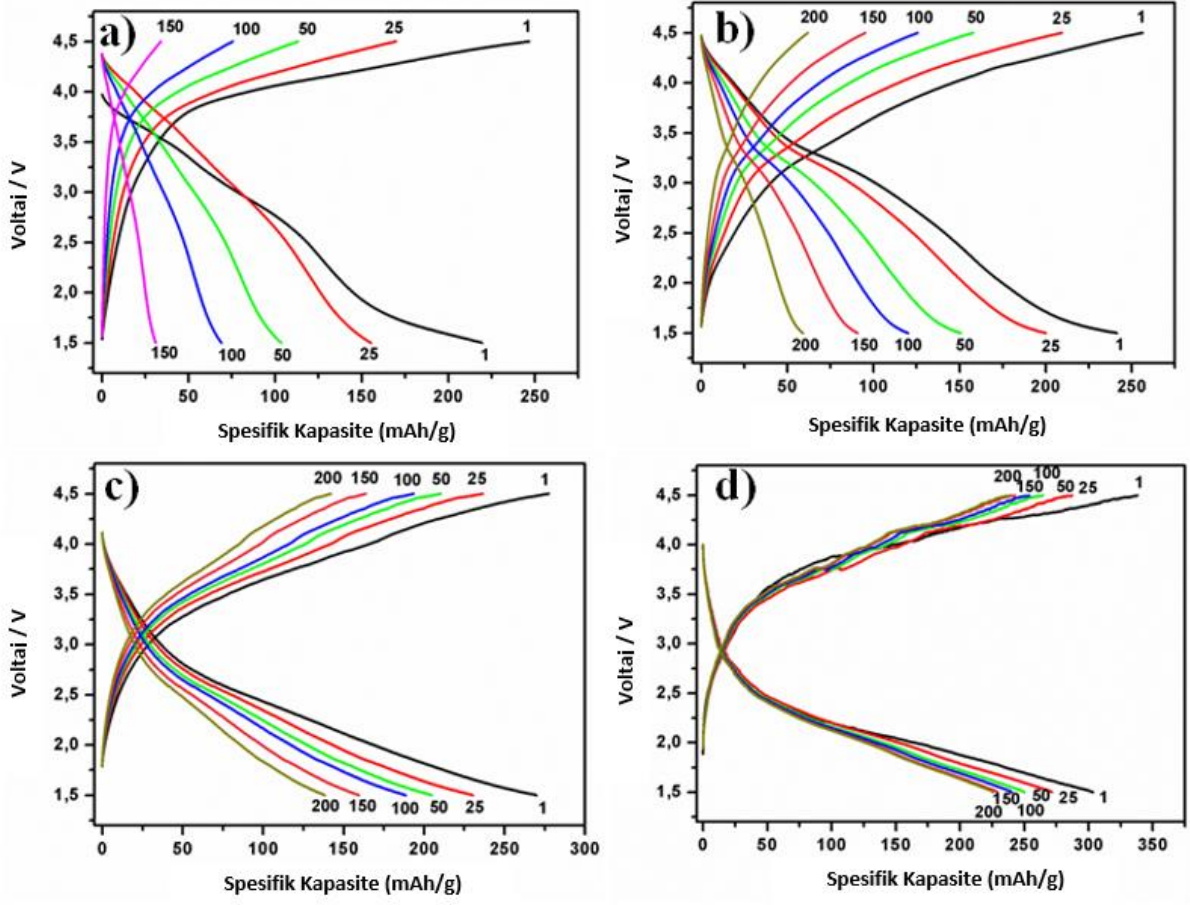
katodik piklerin akımı grafen katkısız α -MnO₂ katotun pik akımına nazaran 3 kat fazla olduğu açıkça görülmektedir. Voltametride akımın artması α -MnO₂'in elektrokimyasal reaksiyonunun artmasıyla ilişkilidir. Katodik tarama sırasında lityum interkalasyonu 2,7 ve 1,5 V arasında meydana gelmiş ve deinterkalasyonu ise 2,7 ve 4,5 V arasında oluşmuştur [90].



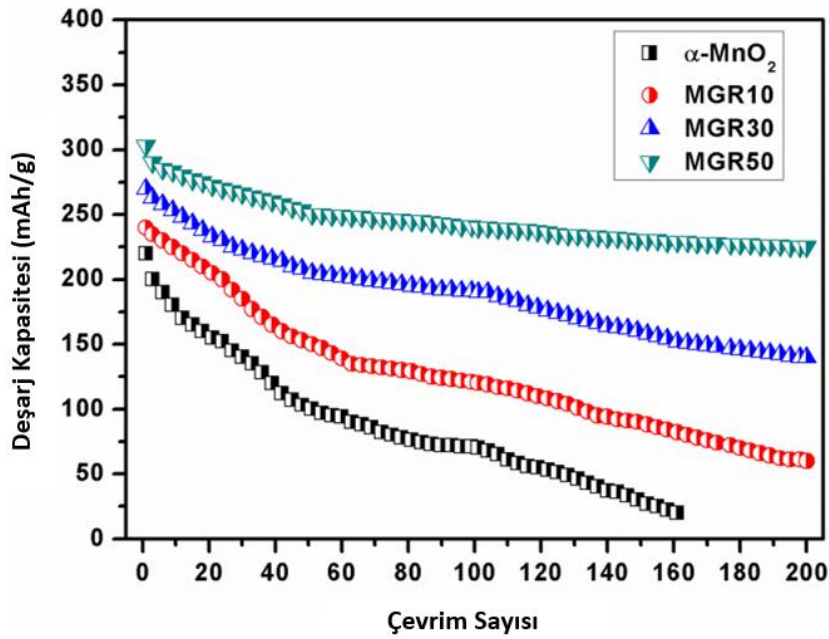
Şekil 3.9. a) α -MnO₂ ve b) MGR50 nano kompozit katotların dönüşümlü voltametri eğrileri.

Şekil 3.10'da 1,5 ve 4,5 V aralığında 50 mA/g (C/5) sabit akımda elektrokimyasal teste tabi tutulmuş α -MnO₂, MGR10, MGR30 ve MGR50 katotların 1., 2., 50., 100., 150. ve 200. çevrimlere ait şarj-deşarj eğrileri gösterilmiştir. Grafen katkısının lityum iyon reaksiyonunu arttırmışından dolayı kompozit yapı içerisinde grafen miktarının artması α -MnO₂ nano tellerin spesifik kapasitesinin artmasına sebep olduğu açık bir şekilde görülmektedir [94]. Ayrıca, katotlara ait şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.9'da gösterilen CV eğrileri ile de örtüşmektedir.

Şekil 3.11'de şarj-deşarj çevrimlerinin bir fonksiyonu olarak α -MnO₂, MGR10, MGR30 ve MGR50 katotların deşarj kapasitelerini göstermektedir. Ne yazık ki grafen katkısız α -MnO₂ nano tel katodun kapasitesi hızlı bir şekilde düşmekte ve 160 çevrim sonunda aniden sıfıra düşmektedir. Ancak, grafen miktarının artmasıyla beraber katotlar daha kararlı bir hal almaktadır ve 200 çevrim sonunda MGR10, MGR30 ve MGR50 nanokompozitler sırasıyla 60 mAh/g, 140 mAh/g ve 225 mAh/g spesifik kapasite değerleri göstermiştir.

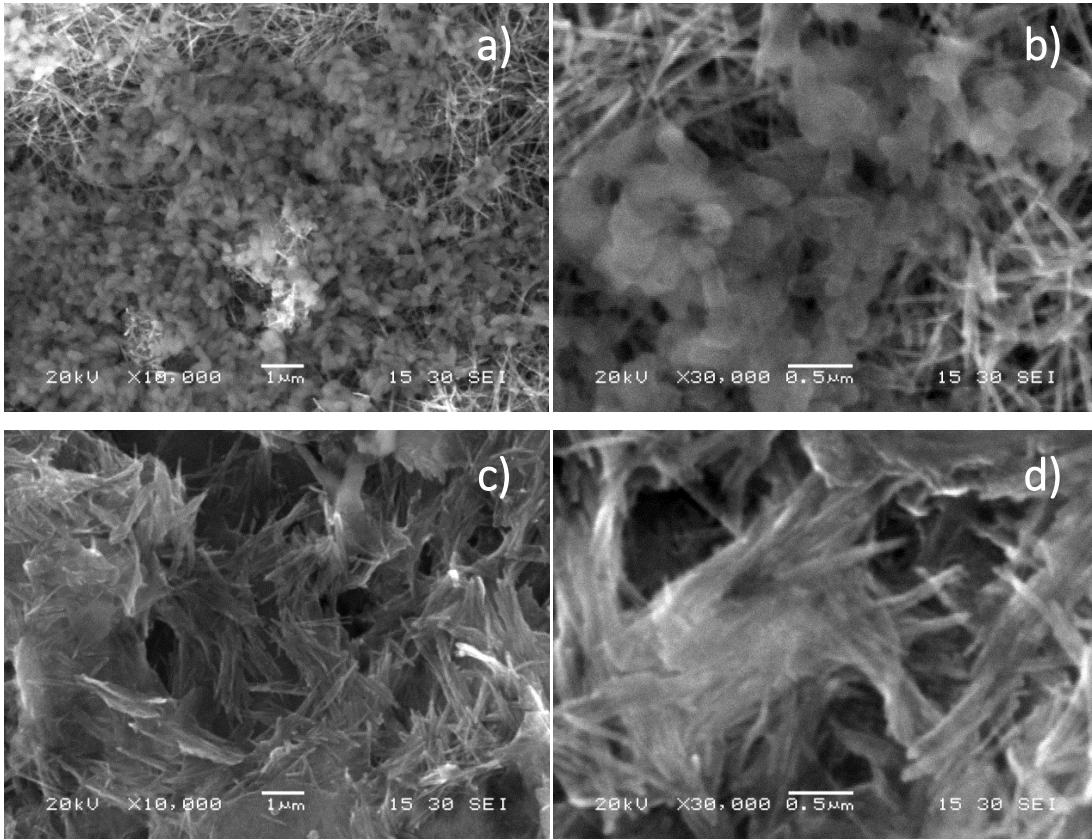


Şekil 3.10. a) α - MnO_2 , b) MGR10, c) MGR30 ve d) MGR50 kompozit katotların şarj-deşarj profilleri.



Şekil 3.11. α - MnO_2 ve Grafen/ α - MnO_2 kompozit katotların spesifikdeşarj kapasiteleri.

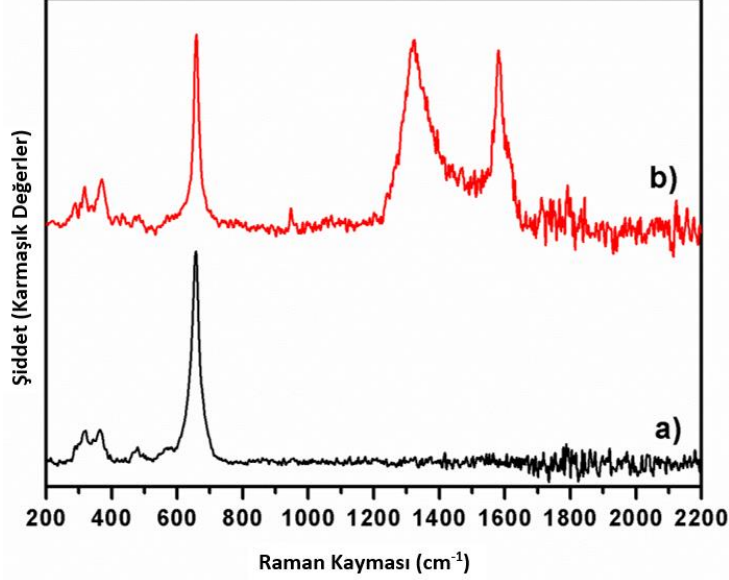
Şekil 3.12 katkısız α -MnO₂ ve MGR50 nano kompozit katotların elektrokimyasal çevrim sonrasında yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekil 3.11a-b'den görülebileceği üzere, α -MnO₂ nano teller 160 çevrim sonrasında düşük elektriksel iletkenlik ve şarj/deşarj prosesleri sırasında meydana gelen yüksek hacim değişiminden dolayı topaklaşmış ve dekompozisyona uğramıştır. Bu durum lityum iyon difüzyon yollarının kapanmasına, α -MnO₂ nano tellerin lityum iyonları ile gösterdiği reaksiyonun azalmasına ve kapasite kaybına sebep olmuştur. Ancak, ağ. %50 grafen içeren kompozitin çevrim sonrasında yüzeyini incelediğimiz zaman, grafen nano yapraklar α -MnO₂'in yapısal değişimini engelleyerek, α -MnO₂'in kendi yapısını korumasına yardımcı olmuştur. Bundan dolayı, grafenin hem elektrokimyasal performansı artırma da hem de α -MnO₂'in yapısal değişimini önlemede etkili bir katkı malzemesi olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.12. Elektrokimyasal çevrim testi sonrasında a-b) α -MnO₂ ve c-d) MGR50 kompozit katotların yüzey morfolojileri.

Şekil 3.13'de katkısız α -MnO₂ ve ağ. %50 Grafen içeren α -MnO₂ kompozit katotların elektrokimyasal çevrim testi sonrasındaki Raman spektralleri verilmiştir. Elektrokimyasal çevrim testleri sonrasında 655 cm⁻¹'de şiddetli ve 308 ve 365 cm⁻¹'de zayıf MnO₂ pikleri gözlemlenmiş ve elde edilen bu piklerin daha geniş olması ve piklerin FWHM değerlerinin

artması α -MnO₂'nin yapısal değişimiyle ilişkili olduğu düşünülmüştür. Ancak, MGR50 nano kompozitin Raman piklerinde 200 çevrim sonunda önemli bir değişim görülmemiştir.



Şekil 3.13. Elektrokimyasal çevrim test sonrasında a) α -MnO₂ and b) MGR50 kompozit katotların Raman pikleri.

3.4. Yüksek Tersinir Kapasite Gösteren Si/Grafen Kompozit Anotlar

Bu çalışmada, hummers metoduyla üretilen grafen oksitleri silisyumlarla beraber kompozit haline getirilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu kompozit yapı kimyasal indirgeme yöntemine tabi tutarak grafen-silisyum hibrit yapısı elde edilmiştir. Grafen oksidin elektrostatik etkileşimi ve kimyasal işlevselliği sayesinde silisyum nano partikülleri yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılım göstermiştir. Yaptığımız çalışmalarda grafen-silisyum kompozit yapısının (1) polarizasyon potansiyelini düşürdüğü (2) yüksek geri dönüşümlü ve artan şarj depolama kapasitesi gösterdiği ve (3) elektrokimyasal çevrim testleri sırasında ortaya çıkan hacimsel genişmeden kaynaklanan gerilmeyi azalttığı belirlenmiştir.

3.4.1. Deneysel Çalışmalar

Grafen oksit yapısı Hummers metodundan yola çıkarak üretilmiştir ve 130 nm büyüklüğündeki silisyum nano tozlarla birleştirilerek grafen-silisyum kompoziti elde edilmiştir. Öncelikle homojen bir grafen-silisyum yapısı elde etmek için, grafen oksit başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Çünkü grafen oksidin hidrofilik yapısı sulu çözeltide daha iyi dağılmasına olanak

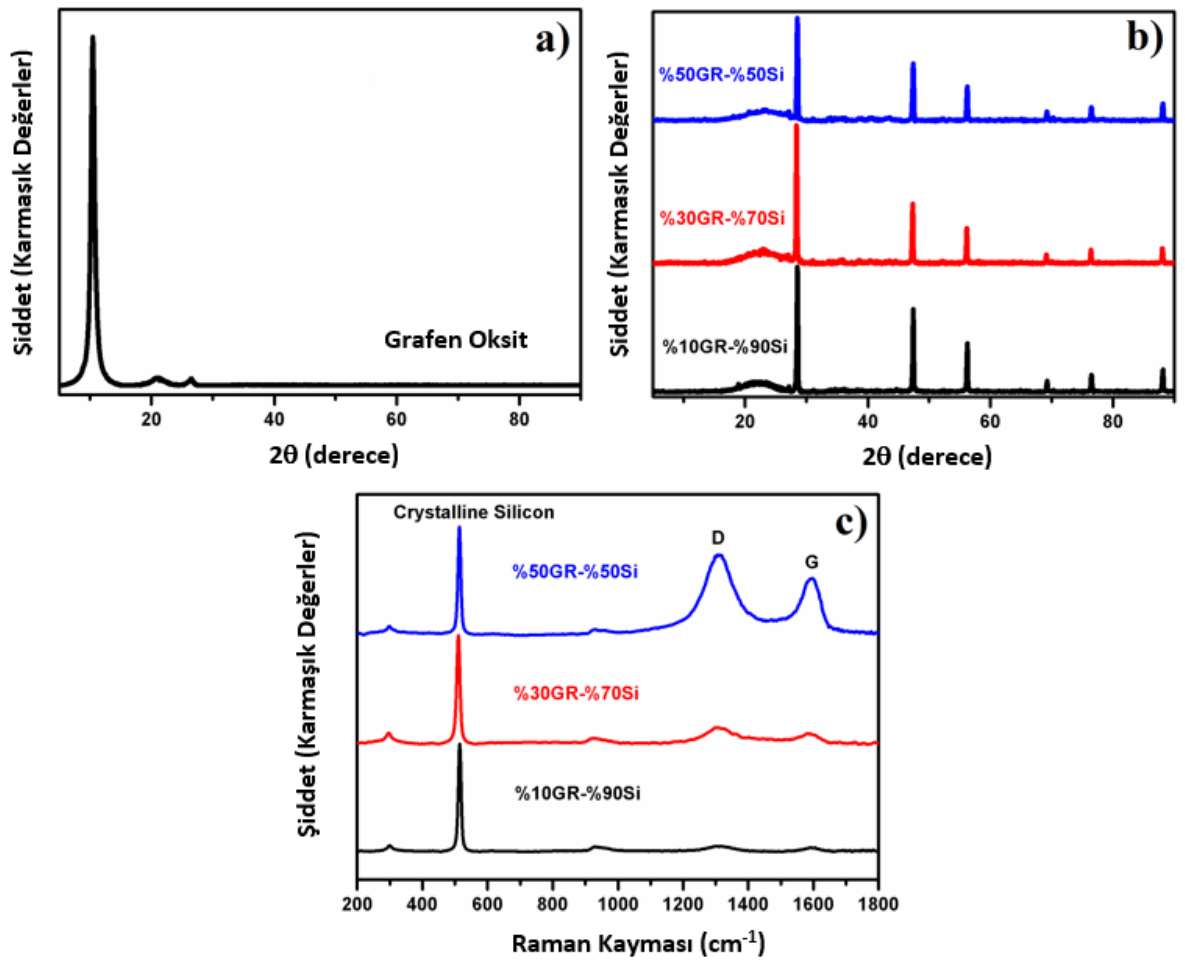
sağlamaktadır. Farklı oranlardaki GO-Si kompozit karışımları (%10GO-%90Si, %30GO-%70Si, %50GO-%50Si), kompozit anot içerisindeki grafen oranının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini incelemek amacıyla üretilmiştir. Başlangıç olarak GO 100 ml saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla 1 saat boyunca dağıtılmıştır. Daha sonra silisyum tozları glovebox içerisinde argon atmosferi altında sulu çözeltinin içerisine eklenip 1 saat daha karıştırma işlemi yapılmıştır. Kimyasal indirgeme işlemi için 2M hidrazin monohidrat ultrasonik karıştırma devam ederken yavaşça çözeltinin içerisine eklenip 1 saat daha karıştırma devam etmiştir. Kahverengi olan çözeltinin rengi koyu griye doğru döndüğünde çözelti vakum filtrasyonda süzülüp defalarca saf suyla yıkanmıştır. Silisyum üzerindeki oksit tabakalarını gidermek amacıyla kompozit yapı %10'luk hidroflorik asit etanol karışımıyla tekrar yıkanıp santrifüj yapılmıştır. Ardından 60 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Grafen ve Si arasındaki mekanik bağı kuvvetlendirmek amacıyla kompozit yapıya mekanik alaşımlama yöntemi uygulandı. Bu proses %85 GR-Si ve %15 PVDF oranlarında gerçekleştirildi. 45 ml paslanmaz çelik havanda 300 dev/dk'da 1 saat boyunca NMP içerisinde karışma işlemi gerçekleşti. Toz/bilye oranı: 1/10'dur. Daha sonra mekanik olarak alaşımlanmış olan GR-Si karışımı bakır folyo üzerine doktor blade yardımıyla sıvanmış ve 12 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. GO ve GR-Si kompozitlerinin yapısı XRD ve Raman yardımıyla karakterize edilmiştir. Üretilen kompozitlerin yüzey morfolojisi FESEM yardımıyla incelenmiştir. Elemental analiz EDS yardımıyla yapılmıştır. Para tipi hücreler glove box içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. GR-Si kompozitler çalışma elektrodu olarak kullanılırken Li folyo da karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. İki elektrot polypropilen membran yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. 1M LiPF₆:EC:DMC:DEC(1:1:1) elektroliti elektrokimyasal testler için kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler 0,05V-1,5V arasında 0,20 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin direnci ac empedans tekniği yardımıyla ölçülmüştür.

3.4.2. Sonuçlar ve Tartışma

Hazırlanan GR-Si kompozitlerin yapısal ve faz bileşenleri XRD yardımıyla araştırılmıştır. XRD analizleri GO'in çeşitli GR-Si yapılarına doğru gelişimini Şekil 3.14'de gösterilmektedir. GO-Si çözeltisinin redüksiyon işleminden sonra, GO'in 10,42°'deki tipik refleksiyon piki tamamen kaybolmuş ve 18,74° ve 27,14° arasında yeni bastırılmış geniş bir pik ortaya çıkmıştır. Bu da grafen oksidin başarılı bir şekilde grafene dönüştüğünün kanıtıdır. Bu işlem sırasında kristalin silisyumlar da hala yapısını muhafaza etmektedir. Şekil 3.14b'de 28.53°, 47.39°, 56.21°, 69.22°, 76.45°, 88° piklerine ve sırasıyla (111), (220), (311), (400), (331), (422) düzlemlerine karşılık gelen XRD sonuçları açık bir şekilde silisyumu göstermektedir. Bütün numuneler için

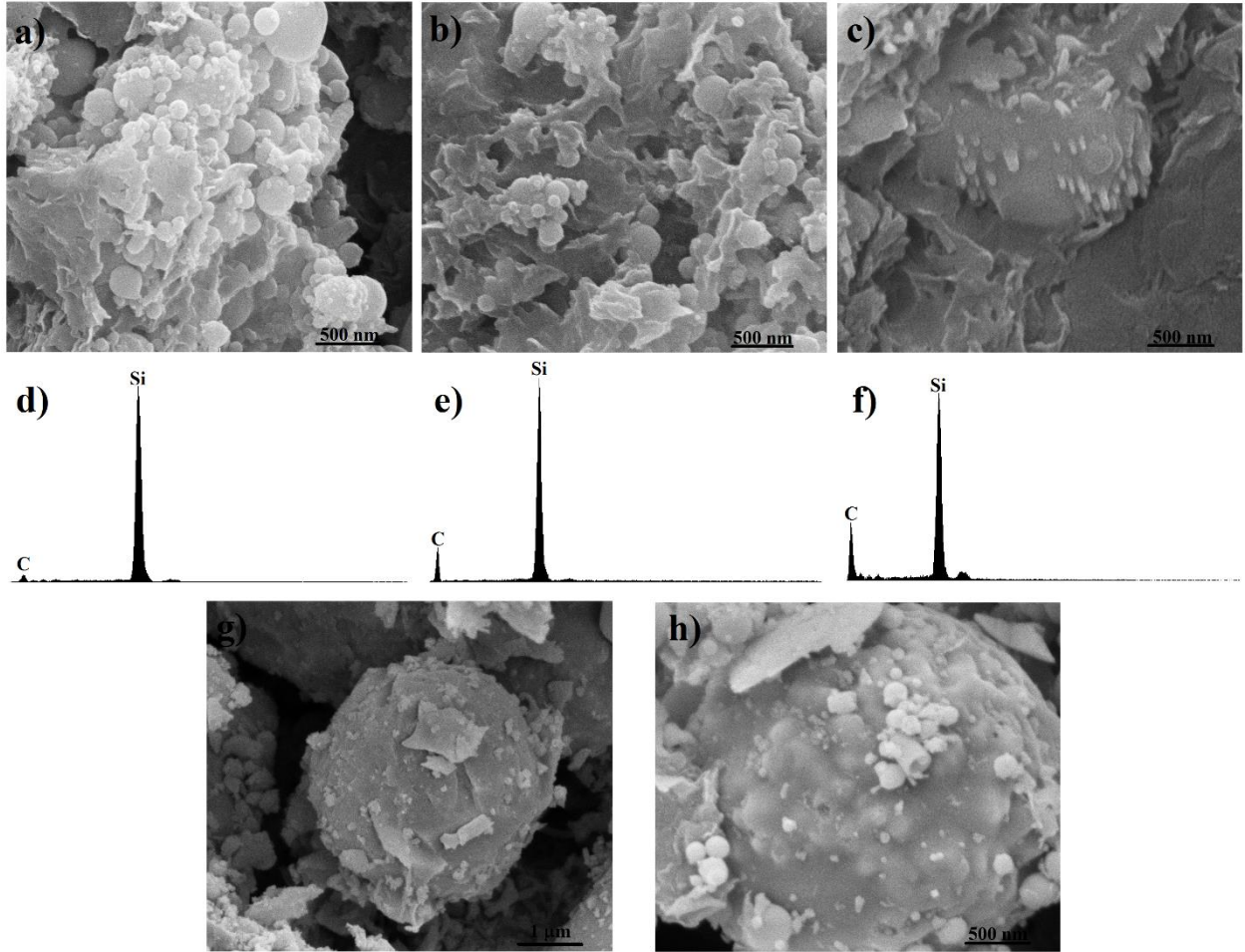
bazı piklerin şiddetlerindeki azalma veya artmalar, değişen grafen-silisyum oranından kaynaklanmaktadır. Ortaya çıkan sonuçlar, GO-Si yapısının başarılı bir şekilde GR-Si yapısına dönüştüğünü açık bir şekilde göstermektedir. Si/Grafen kompozit anotların yapısal karakterizasyonu ayrıca Raman analizi ile de karakterize edilmiştir. 1312 cm^{-1} değerinde, kusurları, kenar boşlukları ve düzensiz karbon yapısını ifade eden grafen yapısının D bandını gösterirken, 1596 cm^{-1} değerinde sp^2 karbon atomlarının düzlem titreşimlerini belirtir. 514 cm^{-1} değerinde ortaya çıkan pik ise kristalin silisyum partiküllerine işaret etmektedir. Açıkça görülebilir ki, kompozit yapı içerisinde grafenin yoğunluğu arttığı zaman grafen piklerinin şiddeti artmaktadır buna bağlı olarak da silisyum pikleri de düşmektedir [95].



Şekil 3.14. (a) Grafen oksidin XRD analizi (b) Grafen-Silisyum kompozitlerin XRD analizi (c) Grafen-Silisyum kompozitlerin Raman analizi.

HF asit ile dağılama sonrasında grafen matrisi içerisinde dağılmış 100-200 nm arasındaki büyüklüklerdeki silisyum nano partiküllerinin FESEM analizi Şekil 3.15'de verilmektedir. Açık bir şekilde görülmektedir ki, bütün silisyum partikülleri grafen nano tabakaları arasında eşit bir

şekilde dağılmış ve kuvvetli bir şekilde bağlanmıştır [96]. Basit karıştırma yöntemiyle üretilen bu yapıda kimyasal bir reaksiyon görülmemektedir [97]. Grafen miktarı az, bir başka deyişle silisyum miktarı fazla olan kompozit yapı Şekil 3.15a'de görülmektedir. Grafen üzerinde silisyum nano partiküllerinin homojen bir şekilde disperse olması, silisyum taneleri arasında daha fazla boşluklar oluşmasına yol açar [98]. Bu durum silisyum partiküllerinin lityumla reaksiyona girme oranını ciddi şekilde artırır [99]. Ayrıca grafen tabakaları arasındaki nano yollar entegre iletken ağlar oluşturur ve lityumun aktif malzemeye difüzyonu için ilave kanallar sağlar [100,101]. FESEM resimleri EDS analizleriyle desteklenmiş ve C, Si atomlarının elemental analizi Şekil 3.15d-f'de gösterilmektedir. EDS spektrumları kompozit yapı içerisindeki grafen ve silisyum miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

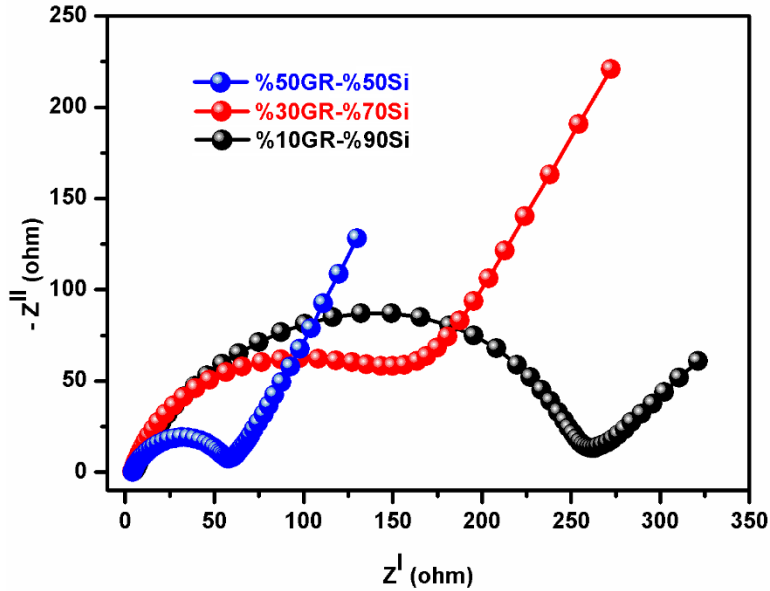


Şekil 3.15. Grafen-Silisyum kompozit elektrotların FESEM resimleri ve EDS analizleri (a, d) 10GR-Si, (b, e) 30GR-Si, (c, f) 50GR-Si ve (g, h) Grafen kaplanmış silisyumların farklı büyütmelerdeki görüntüleri.

Grafen miktarı arttıkça C elementinin şiddeti artmıştır. Farklı büyütmelerdeki FESEM resimleri Şekil 3.15g-h'de gösterilmektedir. Yüksek büyütmedeki FESEM resmine bakıldığında, Si nano

parçacıkları grafen tabakaları arasında başarılı bir şekilde sarmalanmıştır. Yapının bu özelliği sayesinde Si taneleri grafen tabakaları arasında rahat bir şekilde hacim genişlemesine uğrayıp tekrar eski haline gelebilmektedir. Bu sayede malzemenin yapısal bütünlüğü de korunmuş olur [101].

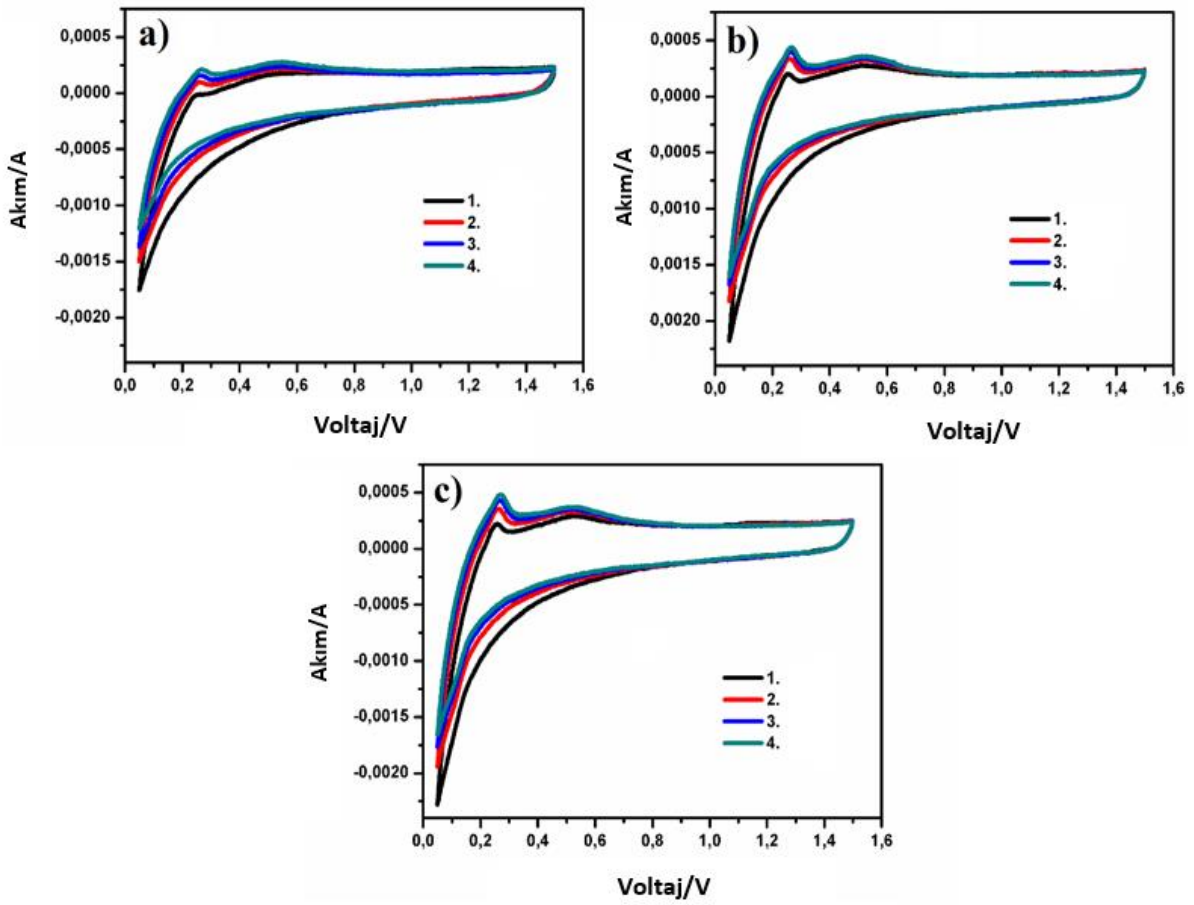
Eğer silisyum grafen tabakaları arasında iyi bir şekilde disperse olursa, kompozit sistemin iletkenliğinde ciddi bir artış olur. Şekil 3.16'da verilen elektrokimyasal testler öncesi elektrotların empedans ölçümleri bu vurguyu desteklemektedir. Orta frekans bölgesindeki bastırılmış yarım daire, şarj transfer direncini belirtmektedir [102]. Düşük frekans bölgesindeki eğimli düz çizgi ise bulk malzemeye doğru gerçekleşen lityum iyon difüzyon direncini temsil etmektedir [103]. Yarım daireleri kıyasladığımız zaman net bir şekilde görülmektedir ki, elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki şarj transfer direnci grafen miktarının artmasıyla birlikte azalmaktadır bunun sonucunda da daha iyi bir iletkenlik göstermektedir [104]. Ve elektrokimyasal lityum giriş/çıkışlarının kinetik performansında ciddi bir gelişme gözlenmektedir [105]. Ayrıca, grafenin yüksek yüzey alanı ve boşluklu yapısı sayesinde yüzeyden elektrolit daha fazla nüfuz edebiliyor ve hacim genişlemesini hafifletiyor bunun sonucunda da iç direnç azalıyor [101].



Şekil 3.16. Elektrokimyasal test öncesi GR-Si elektrotların empedans eğrileri.

Yarım hücre içerisinde gerçekleştirilen kompozit elektrotların ilk dört çevrim CV eğrileri, anotların elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını daha iyi anlamak amacıyla yapılmış ve Şekil 3.17'de verilmiştir. İlk katodik taramada, 0,05V-0,7V potansiyelleri arasındaki geniş indirgenme piki elektrolitin bozunmasına ve SEI tabakasının oluşmasına işaret eder ve sonraki

çevrimlerde kaybolmaktadır [106]. Katodik taraftaki indirgenme piki Li-Si alaşımlama reaksiyonunu ($\text{Si} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}$) ve lityumun grafen tabakaları arasına girmelerini ifade etmektedir [107]. Şarj sırasında, iki adet anodik pik 0,30V ve 0,50V potansiyel değerlerinde görülmektedir ve Li iyon ekstraksiyon işlemi sırasında kristalin $\text{Li}_{15}\text{Si}_{14}$ ve amorf Li_xSi fazlarını temsil eder [108]. Birinci çevrimden sonra, anodik pik daha geniş ve daha kuvvetli olmaya başlar, bunun sebebi olarak ise hızlı CV analizi sonucu Si partiküllerinin ileriki çevrimlerde daha fazla reaksiyona girmesi ve lityumlama/delityumlama işlemi sırasında silisyumun kristalinitisinin bozulmasıyla açıklanabilir [105].



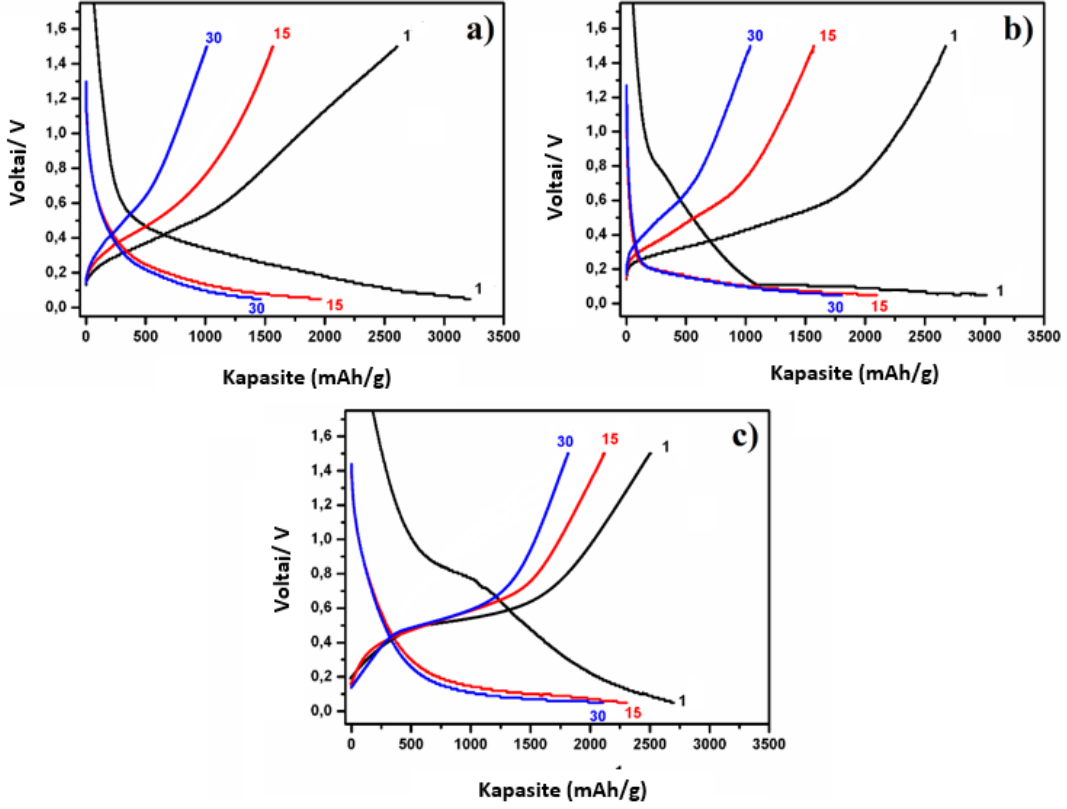
Şekil 3.17. Hazırlanan elektrotların 0,05V-1,5V arasında $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltamogram değerleri (a) 10GR-Si, (b) 30GR-Si, (c) 50 GR-Si.

Her bir elektrotun elektrokimyasal performansları galvanostatik şarj-deşarj testleriyle ölçülmüş ve Şekil 3.18 de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Testler 0,05V-1,5V değerleri arasında $0,20 \text{ mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğunda ve eşit elektrokimyasal koşullar altında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Birinci çevrimde, hücrelerin başlangıç kapasiteleri (a) 3219 mAh/g, (b) 3021 mAh/g and (c) 2701 mAh/g, şarj kapasiteleri ise (a) 2606 mAh/g (b) 2674 mAh/g and (c) 2509

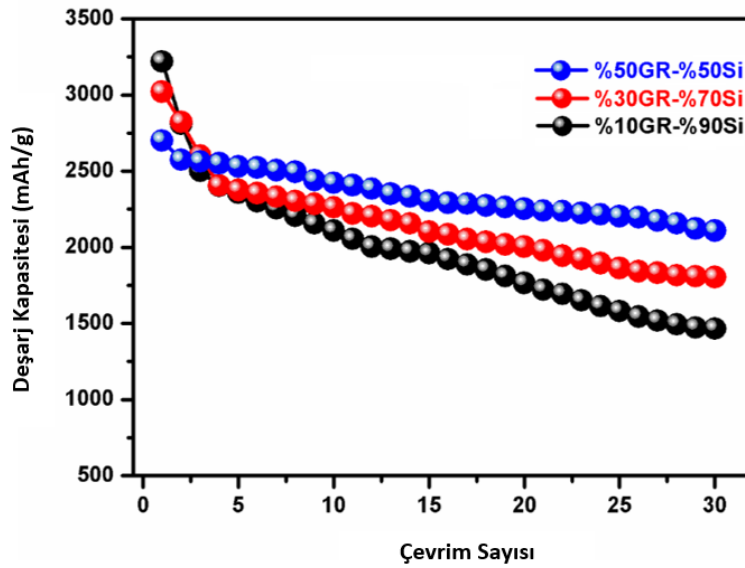
mAh/g değerlerindedir. Spesifik kapasite değerleri kompozit elektrot içerisindeki GR-Si'un toplam kütlesi esas alınarak hesaplanmıştır. Birinci çevrim sütünsal verimlilikler karşılaştırıldığında sırasıyla 80.9%, 88.5% and %92.8 çıkmıştır. Her ne kadar grafen miktarı arttıkça ilk çevrim deşarj kapasitesi azalsa da, çevrim kararlılığı açısından karşılaştırıldığında bu değer görmezden gelinebilir [109]. Birinci çevrim sırasında 0,6V-0,9V'tan yavaşca düşen deşarj voltajı ve diğer çevrimlerde kaybolması sadece SEI oluşumuyla değil, aynı zamanda grafenin yüksek yüzey alanıyla da açıklanabilir [100]. Bu durum daha önce CV analizlerinde de açıklanmış olup ilk çevrimdeki geri dönüşümsüz reaksiyonlara atfedilmişti bütün elektrotların çevrim testlerinde görülen 0,1V değerindeki düz plato lityumun grafen tabakaları arasına girmesine ve yarım hücre içerisinde Li-Si fazının oluşmasına delalet eder [104]. 0,8V'dan 0,1V'a doğru değişen eğimlerin farkı ise grafen miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Otuz çevrim sonunda deşarj kapasiteleri (a) 1466 mAh/g (b) 1804 mAh/g (c) 2108 mAh/g ölçülmüştür. Otuzuncu deşarj değerlerini ilk deşarj değerlerine bölerek elde ettiğimiz deşarj kapasite verimlilikleri de sırasıyla (a) 45.5% (b) 59.7% (c) 78% olarak bulunmuştur. Geri dönüşümlü reaksiyonların kapasitesi büyük ölçüde lityumun adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi sırasında ve elektrot yüzeyinde Li_xSi fazının oluşumu ve geri parçalanması işleminin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [105]. Önemli bir noktaya değinmek gerekirse, grafen miktarının artmasıyla gerçekleşen kapasite artışının ana nedenlerinden biri de silisyum partiküllerinin grafen katmanları arasına başarılı bir şekilde yerleşmesiyle silisyumun mekanik parçalanması bastırılmış bunun sonucu olarak da hacim genleşmesinden kaynaklanan sorunlar en aza inmiştir [109].

Kompozit anotların deşarj kapasiteleri çevrim numarasına bağlı olarak karşılaştırmalı bir şekilde Şekil 3.19'da mukayese edilmiştir. Açık bir şekilde görülmektedir ki bütün kompozit anotları iyi bir kapasite verimliliği ve çevrim kararlılığı göstermiştir. Ancak karşılaştırmak gerekirse, otuz çevrim sonunda deşarj kapasiteleri yüksekten aza doğru sırasıyla şu şekildedir: 50GR-Si > 30GR-Si > 10GR-Si. Dördüncü çevrimden sonra görüldüğü gibi 50GR-Si kompozit elektrodu en yüksek spesifik deşarj kapasitesine sahiptir. Aynı zamanda çevrim kararlılığı da diğer elektrotlara göre daha yüksektir [110]. 50GR-Si elektrotun yüksek çevrim kararlılığı ve mükemmel geri dönüşümlü kapasitesi şuna bağlanmaktadır; Silisyum partiküllerinin 3D grafen yapısı içerisinde oldukça iyi disperse olmasıyla, lityumlama ve delityumlama işlemi sırasında ortaya çıkan mekanik gerilme ve birleşme problemlerini en aza indirmesi [109] bunun sonucu olarak da kompozit elektrodun yapısal bütünlüğünü muhafaza etmesidir [111]. Ayrıca kompozit içerisindeki grafen mükemmel electron ve iyon transferi sağlamakla kalmaz, kararlı bir elektriksel etkileşim ve olağanüstü bir elektrokimyasal performans verir [111]. Hatta otuz

çevrim sonunda bile 50GR-Si elektrodunun deşarj kapasitesi yaklaşık olarak 2000 mAh/g değerlerindedir.



Şekil 3.18. (a) 10GR-Si, (b) 30GR-Si, (c) 50 GR-Si elektrotlarının birinci, on beşinci ve otuzuncu şarj/deşarj eğrileri.



Şekil 3.19. GR-Si elektrotların karşılaştırmalı çevrim performansı.

3.5. Piroliz Yöntemi İle Amorf Karbon Kaplanmış Si/Karbon Kompozit Anotlar

3.5.1. Deneysel Çalışma

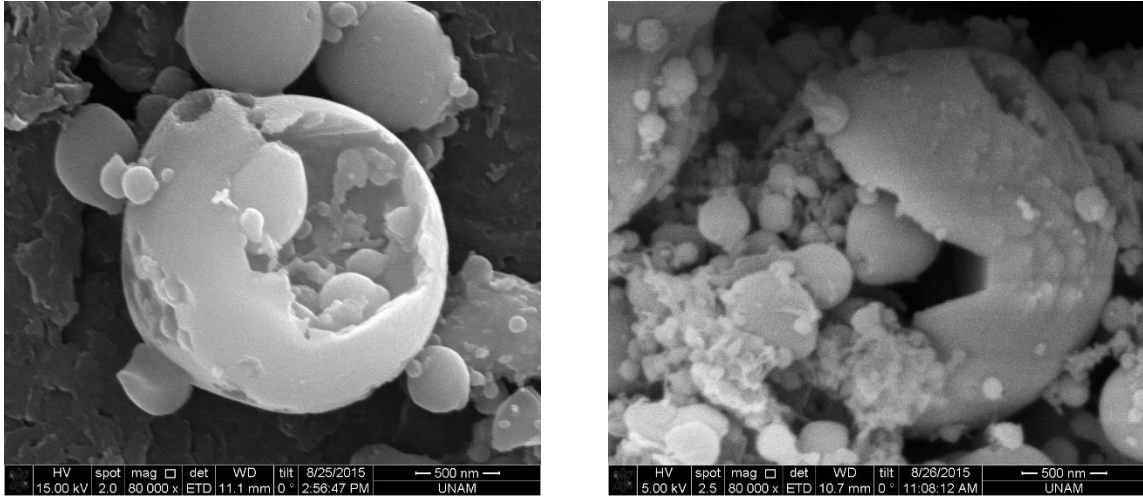
Piroliz yöntemi ile karbon kaplama işlemi 130 nm boyutlarındaki silisyum partikülleri ve PVDF kullanılarak yapılmıştır. Amorf karbon kaplamak için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda ağırlıkça 1:8 oranına sahip PVDF:Si karışımı en optimum olan karışım miktarı olarak optimize edilmiştir. Piroliz yöntemi ile karbon kaplama işleminde, öncelikle 125 mg PVDF, 50 mL NMP içerisinde 24 saat boyunca çözülmüştür. Daha sonra homojen karışımın içerisine 1 gr Si partikülü eklenerek ultrasonik homojenizatörde 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım 120 °C'de vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve yüksek safiyette argon atmosferi altında tüp fırına alınmıştır. Piroliz işlemi için 900 °C'de 3 saat boyunca argon akışı altında bekletilen tozlar ile karbon kaplanmış silisyum tozları elde edilmiştir. Daha sonra tozlar HF asit içerisine atılarak silisyum partiküllerinin yüzeyindeki SiO_x oksit tabakasını gidermek için manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. HF asit işlemi hacimce 1:9 oranında %38 saflıktaki HF asit: Etanol karışımı içerisinde 2 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve daha sonra tozlar filtrelenip yıkanmış ve 60 °C'de vakumlu etüvde gece boyunca kurutulmuştur. XRD ve RAMAN saf silisyumun ve karbon kaplanmış silisyumun (K-Si) faz analizlerini, SEM analizi ise yüzey morfolojisi karakterize etmek için gerçekleştirilmiştir.

K-Si kompozit elektrotları hazırlamak için kompozit tozlar ağırlıkça PVDF ile 8,5:1,5 oranında 10 ml NMP içerisinde çözdürülmüştür. Elde edilen çamur doktor blade yardımıyla bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Daha sonra vakum altında 150 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Buton tipi CR2016 test hücreleri glove box içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. K-Si kompozitler çalışma elektrotu olarak kullanılırken Li folyo da karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma ve karşıt elektrotun birbirine temas edip kısa devre oluşturmaması amacıyla polypropilen membran yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. EC:DMC içerisinde çözülmüş 1M LiPF₆ elektroliti elektrokimyasal şarj ve deşarj testleri için kullanılmıştır. Elektrokimyasal şarj ve deşarj testleri 0,05V-1,5V arasında 0,20 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

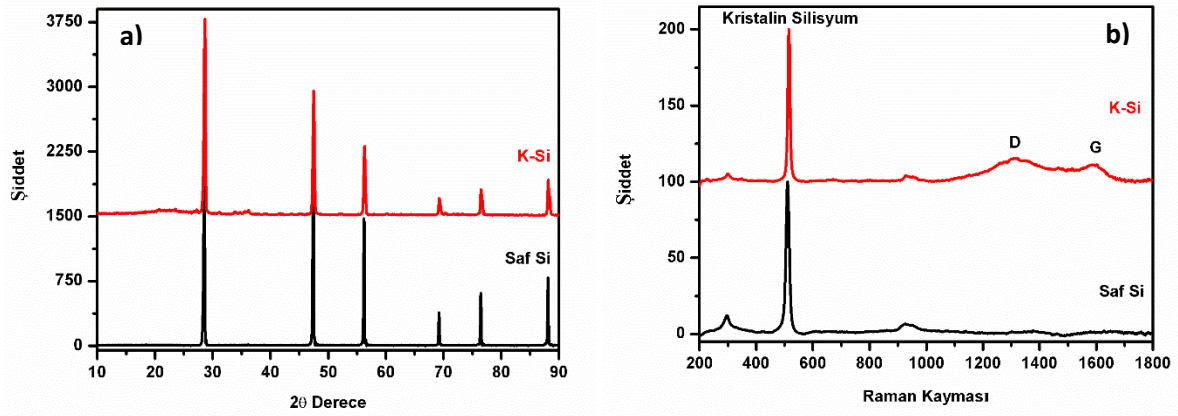
3.5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3.20'de karbon kaplanmış silisyum (K-Si) tozlarının SEM yüzey morfolojileri gösterilmiştir. SEM resimleri incelendiğinde karbon kapsül içerisine hapsolan K-Si tozları görülmektedir. HF işlem sonucunda silisyum tozlarının yüzeyindeki oksit tabakası yapıdan ayrıldığından, bu

durum karbon kapsülün belli bölgelerinde çatlamlara yol açmış ve bu şekilde karbon kapsül içerisine hapsedilmiş silisyum tozları net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu karbon kapsül yapısının silisyum tozlarında meydana gelen büyük hacim değişimi sırasında meydana gelmeleri karbon çeperleri boyunca dağıtması beklenmektedir.. Ayrıca bu yöntem ile oluşan yapı silisyum tozlarının hacim genişlemesine olanak sağlayacak serbest alan oluşmasına yardımcı olmuş ve alaşımlama/dealaşımlama reaksiyonları geri dönüşümlü olarak gerçekleşmesine katkı sağlamıştır.



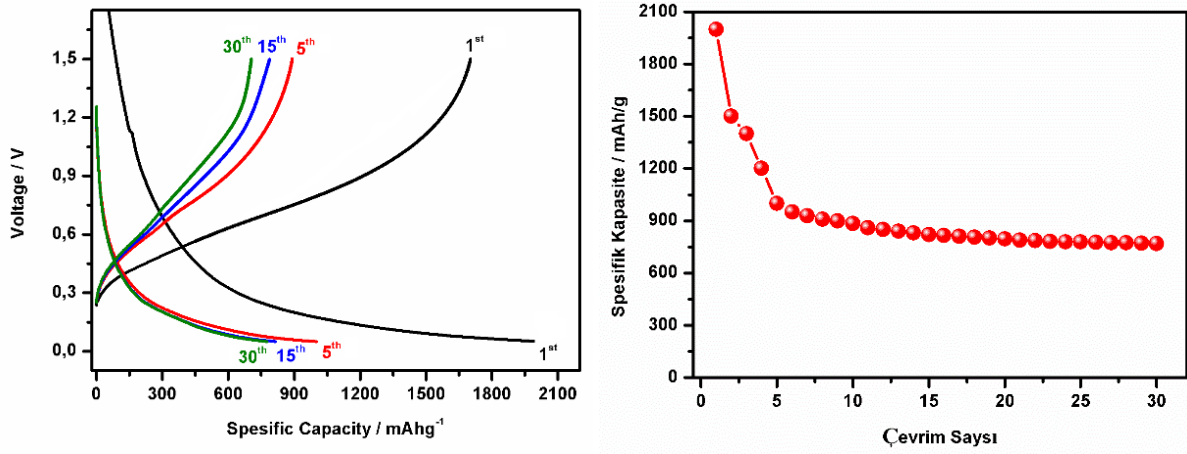
Şekil 3. 20. Karbon kaplanmış silisyum nano partiküllerinin FESEM görüntüleri.



Şekil 3. 21. Saf silisyum ve Karbon kaplanmış Silisyumların (a) XRD, (b) Raman analizleri

Saf silisyum ve K-Si kompozit yapıya ait XRD paternleri ve RAMAN analizleri Şekil 3. 21.'de verilmiştir. Saf silisyuma ait XRD pikleri $28,64^{\circ}$; $47,48^{\circ}$; $56,30^{\circ}$; $69,26^{\circ}$; $76,52^{\circ}$; $88,14^{\circ}$ (JCPDS no. 98-000-0092) 2θ derecelerinde, sırasıyla silisyumun (111), (200), (311), (400), (331) ve (422) düzlemlerinde görülmektedir. Karbon kaplanmış silisyumların XRD analizinde buna ek olarak $23,5^{\circ}$ ve $27,22^{\circ}$ 2θ dereceleri arasında geniş basık bir amorf karbon piki görülmektedir.

XRD analizinde elde edilen bu sonuç tozların yüzeyinde amorf bir karbon kapsülünün başarı ile elde edildiğini göstermektedir. K-Si tozlarının yapı ve faz analizi ayrıca Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Silisyum ve K-Si kompozit tozlarına ait Raman spektrumları Şekil 3.21'de verilmiştir. Raman analizlerinde 312 cm^{-1} ve 517 cm^{-1} kaymalarında kristalin silisyuma ait olan spektrumların yanı sıra, K-Si kompozit yapıya ait olan Raman analizinde karbona ait 1370 cm^{-1} 'de D ve 1512 cm^{-1} 'de G bantları da görülmektedir. Raman spektroskopisinde görülen ve karbona ait olan D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalardaki titreşimini ifade etmektedir.



Şekil 3. 22. Karbon kaplanmış silisyum tozlarının şarj/deşarj eğrileri ve çevrim kapasite değerleri.

K-Si kompozit elektrotunun elektrokimyasal testleri ölçülmüş ve 1.,5.,15. ve 30. çevrimlere ait şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.22'de verilmiştir. Galvanostatik şarj vedeşarj testleri 0,05V-1,5V değerleri arasında, $0,20\text{ mA/cm}^2$ lik bir sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Birinci çevrimde, hücrenin başlangıç kapasitesi 2050 mAh/g iken beşinci çevrimde 2020 mAh/g 'a düşmüştür. 30. çevrim sonunda ise 770 mAh/g olarak elde edilmiştir.

Birinci çevrimden sonra hızla düşen kapasite değeri SEI oluşumuna bağlıdır ve diğer çevrimlerde gözlenmemektedir. Çevrim-kapasite eğrilerinden de görüldüğü gibi beşinci çevrimden sonra daha kararlı bir davranış gösteren lityum pil hücresi, karbonun silisyum çevresine kaplanıp hacim genişlemesinden kaynaklanan kapasite düşüşünü engellemesine atfedilmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki silisyumun karbon ile kaplanıp kompozit yapı elde edilmesiyle elektrokimyasal performansında belirgin bir iyileştirme sağlanmıştır. [112]

3.6. Hidrotermal Sentezleme Yöntemi İle Karbon Kaplanmış Si/Karbon Kompozit Anotlar

3.6.1. Deneysel Çalışma

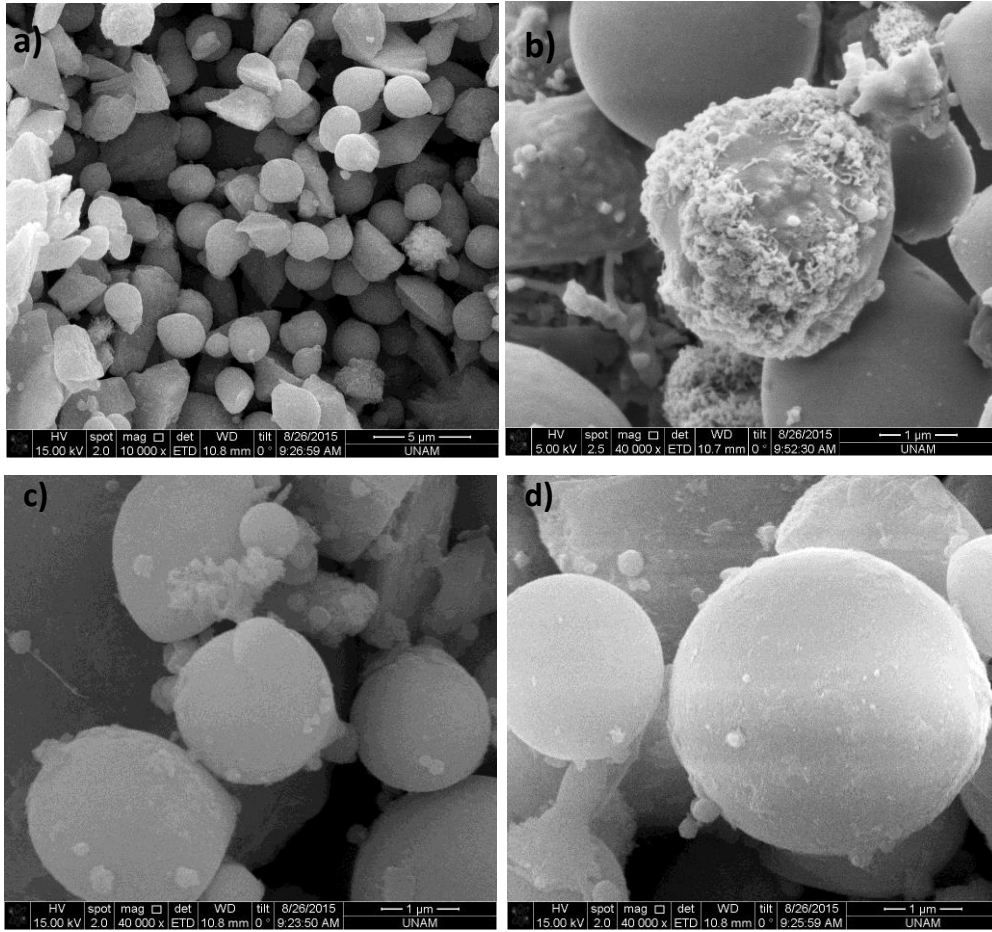
Hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak silisyum partiküllerini karbon ile kaplamadan önce, silisyum partiküllerinin yüzeyine bir ön işlem uygulanmıştır. Ön işlem için 2 gram silisyum partikülü dikkatli bir şekilde 100 ml Pirana çözeltisi ($H_2SO_4:H_2O_2$, 70:30) içerisine ilave edilmiştir. Hazırlanan yeni çözelti şiddetli bir karıştırma altında $90\text{ }^{\circ}C$ 'ye yavaş bir şekilde ısıtıldıktan sonra 1 saat boyunca $90\text{ }^{\circ}C$ 'de oksidize edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti seyreltik sodyum karbonat çözeltisi içerisine ilave edilerek, sülfürik asit nötrale edilmiştir. -OH ile fonksiyoneleştirilmiş silisyum partikülleri santrifüj ile 4000 dev/dk'da çöktürülmüş ve daha sonra su ve etanol ile yıkanmıştır. Silisyum partikülleri $40\text{ }^{\circ}C$ 'de vakum altında gece boyunca kurutulmuştur.

Silisyum partiküllerinin yüzeyi karbon ile mikrodalga destekli hidrotermal yöntem vasıtasıyla kaplanmıştır. Silisyum partiküllerinin yüzeyini karbon kaplamak için, 1 gram sukroz 60 ml saf su içerisinde berrak bir çözelti elde edene kadar çözdürülmüştür. Daha sonra 0,5 gram silisyum tozu ultrasonik homojenizatör yardımıyla çözelti içine disperse edilmiştir. Elde edilen yeni çözelti teflon (PTFE) kaplı otoklav kap içine transfer edildikten sonra mikrodalga fırına (Milestone ROTOSYNTH) yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon $200\text{ }^{\circ}C$ 'de 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. $200\text{ }^{\circ}C$ 'nin karbonizasyon sıcaklığı olarak seçilmesinin nedeni glikozdaysan sıcaklığının üstünde bir sıcaklık olup karbonlaşmanın oluşmasını sağlamaktadır [113-115]. Hidrotermal reaksiyondan sonra elde edilen kahverengimsi çözelti su ve aseton ile birkaç kere yıkandıktan sonra bir gün boyunca vakum altında kurutulmuştur.

Si/Karbon kompozit elektrotları hazırlamak için, karbon kaplanmış silisyum tozları, PVDF ve karbon karası sırasıyla 7:2:1 oranında 10 ml NMP içerisinde çözdürülmüştür. Karışım homojen bir duruma gelene kadar karıştırıldıktan sonra, karışım doktor blade yardımıyla bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Daha sonra vakum altında $150\text{ }^{\circ}C$ 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Üretilen kompozitlerin yüzey morfolojisi SEM yardımıyla incelenmiştir. Buton tipi CR2016 elektrokimyasal hücreler glove box içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. Si/Karbon kompozitler çalışma elektrotu olarak kullanılırken Li folyo da karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma ve karşıt elektrotun birbirine temas edip kısa devre oluşturmaması amacıyla polypropilen membran yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. EC:DMC içerisinde çözülmüş 1M LiPF₆ elektroliti elektrokimyasal şarj ve deşarj testleri için kullanılmıştır. Elektrokimyasal şarj ve deşarj testleri 0,05V-1,5V arasında 0,20 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir

3.6.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

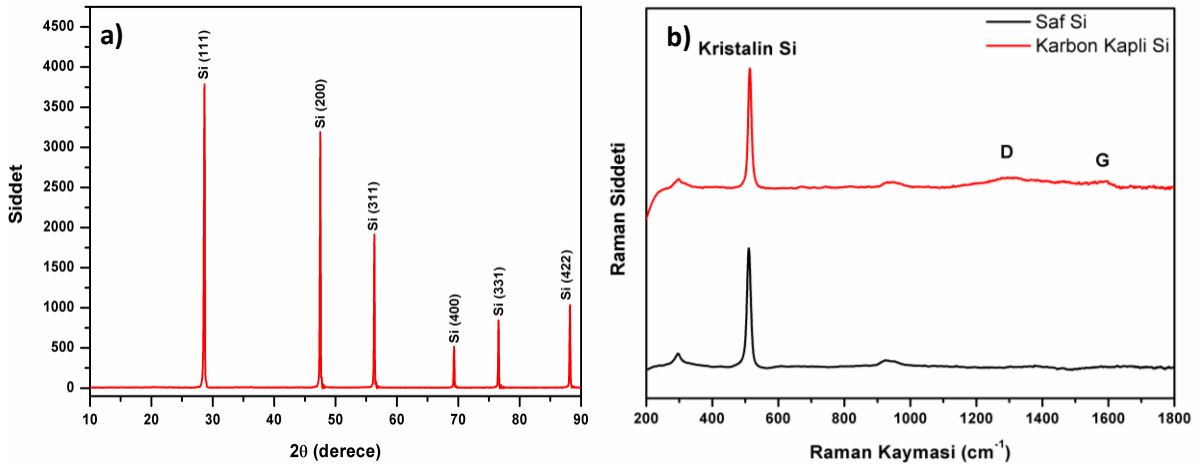
Şekil 3.23'te karbon kaplanmış silisyum partiküllerinin farklı büyütmelerde SEM resimlerini gösterilmektedir. Düşük büyütmadaki SEM resminde (Şekil 3.23a) de anlaşılacağı üzere, silisyum partiküllerinin homojen bir şekilde karbon ile kapsüle olmuşlardır. Yüksek büyütmelerdeki SEM resimlerinden (Şekil 3.23b-d) yaklaşık olarak 1 mikron boyutunda karbon küreler gözükmektedir. Şekil 3.23b'de karbon ile daha az kaplanmış silisyum partiküllerinin karbon kapsülü ile sarılarak kapsül içerisine gömülmüş olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



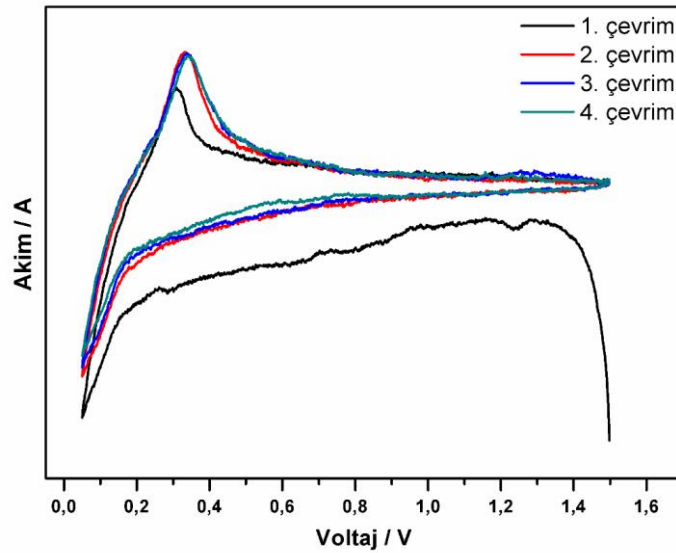
Şekil 3.23: Si/Karbon kompozit tozların farklı büyütmelerdeki FESEM resimleri.

Şekil 3.24a'da Si/Karbon kompozitlere ait XRD paternleri verilmiştir. $26,6^{\circ}$; $47,5^{\circ}$; $56,3^{\circ}$; $69,3^{\circ}$; $76,5^{\circ}$; $88,2^{\circ}$ (JCPDS no. 98-000-0092) 2θ derecelerinde sırasıyla silisyumun (111), (200), (311), (400), (331) ve (422) düzlemlerine ait paternler görülmektedir. XRD paternlerinde silisyumun herhangi bir oksit formu bulunmaması, hidrotermal destekli karbon kaplama prosesin sırasında herhangi bir oksitlenme olmadığını kanıtlamaktadır. Karbon miktarı ağırlıkça %5'in altında olduğundan dolayı XRD analizinde belirlenememiştir. Kompozit yapı

İçinde karbonun varlığını kanıtlamak ve silisyum tozları ile karşılaştırmak adına silisyum ve Si/Karbon kompozit tozları Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Silisyum ve Si/Karbon kompozit tozlarına ait Raman spektrumları Şekil 3.24b'de verilmiştir. Her iki Raman spektroskopisinde kristalin silisyuma ait spektrumlar gözükmemektedir. Karbon kaplanmış silisyum tozlarına ait Raman spektroskopisinde kristalin silisyuma ait olan spektrumların yanı sıra, karbona ait olan D ve G bandları da görülmektedir. Raman spektroskopisinde görülen ve karbona ait olan D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalardaki titreşimini ifade etmektedir [116]

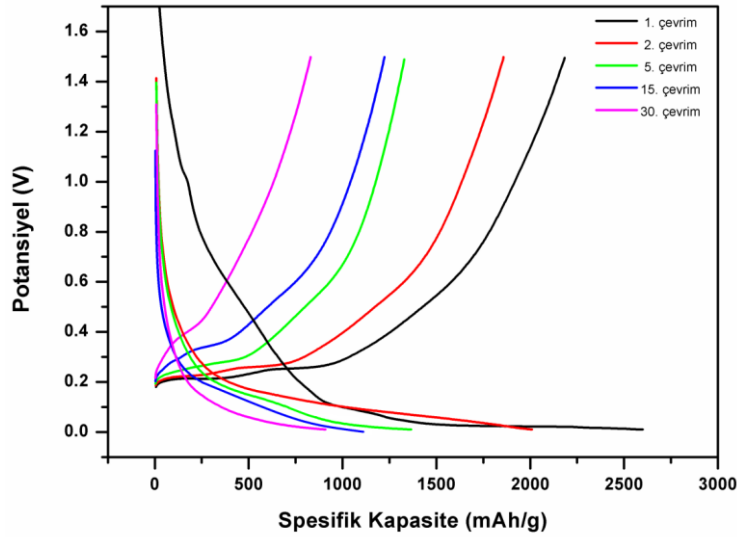


Şekil 3.24: Si/Karbon kompozit tozların ait (a) XRD patternleri ve (b) Raman spektrumu.



Şekil 3.25: Si/Karbon elektrotun 0,05V-1,5V arasında 0,5 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilen çevrimsel voltamogram değerleri

Şekil 3.25’de Si/Karbon kompozit elektrotun ilk dört çevrimine ait çevrimsel voltamogram eğrileri verilmiştir. Çevrimsel voltamogram çalışmaları 0,05V-1,5V voltaj aralığında ve 0,5 mVs⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Si/Karbon kompozit elektrotların çevrimsel voltamogram eğrilerinden lityum alaşımlama ve de-alaşımlama pikleri açıkça gözükmemektedir. Si/Karbon elektrotlarına ait CV eğrilerinin anodik kısmında, yaklaşık olarak 0,2 V mertebelerinde ile karbonun reaksiyonunu ve 0,3-0,6V arasında ise silisyum ile lityumun de-alaşımlama reaksiyonu görülmektedir [108]. Si/Karbon elektrotuna ait CV eğrilerinin katodik kısmında, 0,05V-0,7V potansiyelleri arasındaki geniş bir indirgenme piki elektrolitin bozunmasına ve SEI tabakasının oluşmasına işaret etmektedir. Daha sonraki çevrimlerde ise bu pik kaybolmaktadır [106]. Katodik kısımda bulunan oksidasyon piki Li-Si alaşımlama reaksiyonunu ($\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}$) ve lityumun karbon kabuk kısmının iç tarafında bulunan silisyuma doğru ilerleyip, silisyum ile lityumun reaksiyona girdiğini göstermektedir. [107]. Birinci çevrimden sonra, 0,2 V mertebelerinde bulunan anodik pik daha geniş ve daha kuvvetli olmaya başlar, bunun sebebi olarak ise hızlı CV analizi sonucu Si partiküllerinin ileriki çevrimlerde daha fazla reaksiyona girmesi ve lityum ile alaşımlama ve de-alaşımlama prosesi sırasında silisyumun kristalinitisinin bozulmasının sebep olduğu söylenebilir [105].

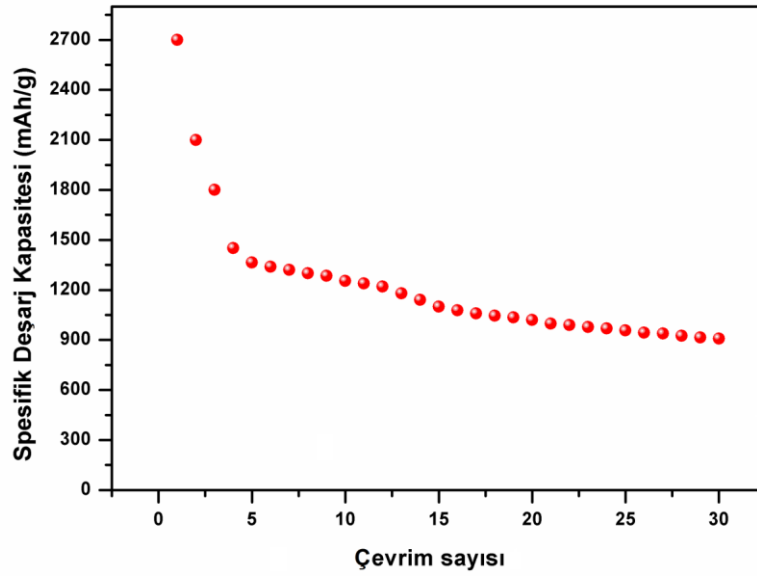


Şekil 3.26: Si/Karbon kompozit elektrodun birinci, on beşinci ve otuzuncu şarj/deşarj eğrileri.

Si/Karbon kompozit elektrodun elektrokimyasal performansları galvanostatik şarj-deşarj testleriyle ölçülmüş ve 1.,2.,5.,15. Ve 30. Çevrimlere ait şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.26 de verilmiştir. Galvanostatik şarj vedeşarj testleri 0,05V-1,5V değerleri arasında, 0,20 mA/cm²'lik bir sabit akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Birinci çevrimde, hücrenin başlangıç kapasitesi 2700 mAh/g iken ikinci çevrimde 2100 mAh/g'a ve 30. çevrim sonunda ise 910 mAh/g olarak elde edilmiştir. Birinci çevrim sırasında 0,6V-0,9V'tan yavaşça düşen

deşarj voltajı ve diğer çevrimlerde kaybolması daha önce Şekil 3.26'daki CV eğrilerinde de açıklandığı gibi SEI oluşumu ile ilgilidir. [100].

Si/Karbon kompozit elektrotlara ait çevrim performansı Şekil 3.27'de gösterilmektedir. Si/Karbon kompozit elektrotundeşarj kapasitesi ilk dört çevrimde hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir. 4 çevrimden sonra, Si/Karbon elektrotundeşarj kapasitesi kararlı bir hale gelmeye başlamıştır ve 30. Çevrim sonunda 909 mAh/g'lık birdeşarj kapasitesi sergilemiştir.



Şekil 3.27: Si/Karbon kompozit elektrotun çevrim performansı.

4. GENEL SONUÇLAR

Mevcut proje kapsamında Silisyum/Grafen, karbon kaplanmış Silisyum anotlar ve α -MnO₂/Grafen katotlar üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Çok katmanlı Grafen yapısı, ham grafit tozları kullanılarak maliyeti düşük olan yöntemler kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Ortalama çapı 50-60 nm olan nano tel formundaki α -MnO₂ yapılar mikro-dalga Hidrotermal sentezleme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Ağırlıkça %10, %30 ve %50 grafen takviyeli α -MnO₂/Grafen kompozit katotlar, ultrasonik ve mekanik alaşımlama yöntemleri kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- α -MnO₂'in elektrokimyasal özelliklerinin Grafen takviyesi ile belirgin bir şekilde iyileştiği belirlenmiş ve ağırlıkça %50 grafen takviyesi yapılan α -MnO₂/Grafen katot 200 çevrim sonunda 225 mAh/g spesifik kapasite göstermiştir.
- Ağırlıkça %10, %30 ve %50 grafen takviyeli Si/Grafen kompozit anotlar, ultrasonik ve mekanik alaşımlama yöntemleri ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Grafen kapsülü içerisine hapsedilmiş Si/Grafen kompozit yapıları elde edilmiştir.
- Ağırlıkça %50 grafen takviye edilen Si/Grafen kompozit anot 30 çevrim sonunda yaklaşık 2000 mAh/g spesifik kapasite göstermiştir.
- Piroliz yöntemi ile amorf karbon kapsülü içerisine hapsedilmiş Si/Karbon kompozit anotlar başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Piroliz yöntemi ile üretilen Si/Karbon kompozit anot 30 çevrim sonunda 770 mAh/g spesifik kapasite değeri göstermiştir.
- Mikro dalga Hidrotermal sentezleme yöntemi ile karbon kapsülü içerisine hapsedilmiş Si/Karbon kompozit anotlar başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Mikro dalga Hidrotermal sentezleme yöntemi ile üretilen Si/Karbon kompozit anot 30 çevrim sonunda 909 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., Tarascon, J.M. 2012. "Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage", *Nature Materials*, 11, 19-29.
- [2] Li, Y., Song, J., Yang, J. 2014. "A Review on Structure Model and Energy System Design of Lithium-ion Battery in Renewable Energy Vehicle", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 627-633,
- [3] Johansson, B. 2013. "Abroad and Typology of Energy and Security", *Energy*, 53, 199-205.
- [4] Armand, M., Tarascon, J.M. 2014. "Building Better Batteries", *Nature*, 451, 652-657.
- [5] Thomas, H., Frank, A.A. 2009. "Design, Demonstrations and Sustainability Impact Assessments for Plug in Hybrid Electric Vehicles", *Renewable Sustainable Energy*, 13, 115-128.
- [6] Datta, M.K., Maranchi, J., Chung, S.J., Epur, R., Kadakia, K., Jampani, P., Kumta, P.N. 2011. "Amorphous Silicon-Carbon Based Nano-Scale Thin Film Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 56, 4717-4723.
- [7] Wang, W., Kumta, P.N. 2010. "Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-ion Anodes", *ACS Nano*, 4, 2233-2241.
- [8] Gu, P., Cai, R., Zhou, Y., Shao, Z. 2010. "Si/C Composite Lithium-ion Battery Anodes Synthesized from Coarse Silicon and Citric Acid Through Combined Ball Milling and Thermal Pyrolysis", *Electrochimica Acta*, 55, 3876-3883.
- [9] Dimov, N., Kugino, S., Yoshio, M. 2003. "Carbon-Coated Silicon as Anode Material for Lithium-ion Batteries: Advantages and Limitations", *Electrochimica Acta*, 48, 1579-1587.
- [10] Xu, Y.H., Yin, G.P., Ma, Y.L., Zuo, P.J., Cheng X.Q. 2010. "Simple Annealing Process For Performance Improvement Of Silicon Anode Based on Polyvinylidene Fluoride Binder", *Journal of Power Sources*, 195, 2069-2073.
- [11] Ding, N., Xu, J., Yao Y., Wegner, G., Lieberwirth, I., Chen, C. 2009. "Improvement of Cyclability of Si as Anode for Li-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 192, 644-651.
- [12] Datta, M.K., Kumta, P.N. 2007. "Silicon, Graphite and Resin Based Hard Carbon Nanocomposite Anodes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 165, 368-378.
- [13] Yoshio, M., Tsumura, T., Dimov, N. 2005. Electrochemical Behaviors of Silicon Based Anode Material, *Journal of Power Sources*, 146, 10-14.

- [14] Si, Q., Hanai, K., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N., Takeda, Y., Yamamoto O. 2010. "A High Performance Silicon/Carbon Composite Anode with Carbon Nanofiber for Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 195, 1720-1725.
- [15] Gu, P., Cai, R., Zhou, Y., Shao, Z. 2010. "Si/C Composite Lithium-ion Battery Anodes Synthesized from Coarse Silicon and Citric Acid Through Combined Ball Milling and Thermal Pyrolysis", *Electrochimica Acta*, 55, 3876-3883.
- [16] Klankowskia, S.A., Gaiind, P.P., Brett, A.C., Liuc, J., Wuc, J., Rojeskid, R.A., Li J. 2015. "Anomalous Capacity Increase at High-Rates in Lithium-ion Battery Anodes Based on Silicon-Coated Vertically Aligned Carbon Nanofibers", *Journal of Power Sources*, 276, 73-79.
- [17] Si, Q., Hanai, K., Imanishi, N., Kubo, M., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O. 2009. "Highly Reversible Carbon-Nano-Silicon Composite Anodes for Lithium Rechargeable Batteries", *Journal of Power Sources*, 189, 761-765.
- [18] Rock, N.L., Kumta, N.P. 2007. "Synthesis and Characterization of Electrochemically Active Graphite–Silicon–Tin Composite Anodes for Li-ion Applications", *Journal of Power Sources*, 164, 829-838.
- [19] Cetinkaya, T., Uysal, M., Guler, M.O., Akbulut, H., Alp, A. 2014. "Improvement Cycleability of Core–Shell Silicon/Copper Composite Electrodes for Li-ion Batteries by Using Electroless Deposition of Copper on Silicon Powders", *Powder Technology*, 253, 63-69.
- [20] Zhang, S., Du, Z., Lin, R., Jiang, T., Liu, G., Wu, X., Weng, D. 2010. "Nickel Nanocone-Array Supported Silicon Anode for High-Performance Lithium-ion Batteries", *Advanced Materials*, 22, 5378-5382.
- [21] Tang, Y.Y., Xi, X.H., Yu, Y.X., Shi, S.J., Chen, J., Zhang, Y.Q., Tu, J.P. 2013. "Cobalt Nanomountain Array Supported Silicon Film Anode for High-Performance Lithium Ion Batteries", *Electrochim Acta*, 88, 664-70.
- [22] Howe, J.Y., Burton, D.J., Qi, Y., Meyer, H.M., Nazri, M., Nazri, G.A., Palmer, A.C., Lake, P.D. 2013. "Improving Microstructure of Silicon/Carbon Nanofiber Composites as a Li Battery Anode", *Journal of Power Sources*, 221, 455-4561.
- [23] Guo, Z.P., Milin, E., Wang, J.Z., Chen, J., Liu, H.K. 2005. "Silicon/Disordered Carbon Nanocomposites for Lithium-Ion Battery Anodes", *Journal of Electrochemical Society*, 152, A2211-A2216.
- [24] Lee, J.K., Smith, K.B., Hayner, C.M., Kung, H.H. 2010. "Silicon Nanoparticles–Graphene Paper Composites for Li-ion Battery Anodes", *Chemical Communications*, 46, 2025-27.

- [25] Wang, W., Kumta, P.N. 2010. "Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes", *ACS Nano*, 4, 2233-2241.
- [26] Sugimoto, T., Atsumi, Y., Kono, M., Kikuta, M., Ishiko, E., Yamagata, M., Ishikawa, M. 2010. "Application Of Bis(Fluorosulfonyl) Imide-Based Ionic Liquid Electrolyte to Silicon–Nickel–Carbon Composite Anode for Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 195, 6153-6156.
- [27] Lee J., Lee J.M., Yoon, S., Kim, S.O., Sohn, J.S., Rhee, K.I., Sohn, H.J. 2008. "Electrochemical Characteristics of Manganese Oxide/Carbon Composite as a Cathode Material for Li/MnO₂ Secondary Batteries", *Journal of Power Sources*, 183, 325-329.
- [28] Cetinkaya, T., Akbulut, A., Guler, M.O., Akbulut, H. 2014. "A Different Method for Producing A Flexible LiMn₂O₄/MWCNT, Composite Electrode for Lithium Ion Batteries", *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, 209-214.
- [29] Bach, S., Ramos, J.P.P., Willmann, P. 2011. "A Kinetic Study of Electrochemical Lithium Insertion in Nanosized Rutile α -MnO₂ by Impedance Spectroscopy", *Electrochim Acta*, 56, 10016–10022.
- [30] Johnson, C.S. 2007. "Development And Utility Of Manganese Oxides As Cathodes In Lithium Batteries", *Journal of Power Sources*, 165, 559-565.
- [31] Jiao, F., Bruce, P.G. 2007. "Mesoporous Crystalline MnO₂ a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials*, 19, 657-60.
- [32] Kobayashi, S., Kottogoda, I.R.M., Uchimoto, Y., Wakihara, M. 2014. "XANES and EXAFS Analysis of Nano-Size Manganese Dioxide as A Cathode Material for Lithium-ion Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 14, 1843-1848.
- [33] Kim, I.Y., Ha, H.W., Kim, T.W., Paik, Y., Choy, J.H., Hwang, S.J. 2009. "Origin of Improved Electrochemical Activity of MnO₂ Nanorods: Effect of the Mn Valence in the Precursor on the Crystal Structure and Electrode Activity of Manganates", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 21274–82.
- [34] Cheng, F., Zhao, J., Song, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., Shen, P. 2006. "Facile Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries", *Inorganic Chemistry*, 45, 2038-44.
- [35] Tu, F., Wu, T., Liu, S., Jin, G., Pan, C. 2013. "Facile Fabrication of MnO₂ Nanorod/Graphene Hybrid as Cathode Materials for Lithium Batteries", *Electrochimic Acta*, 106, 406-410.
- [36] Tang, W., Yang, X., Liub, Z., Ooi, K. 2003. "Preparation of MnO₂ Nanocrystal/Acetylene Black Composites for Lithium Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2989-95.

- [37] Li, J., Zhao, Y., Wang, N., Ding, Y., Guan, L. 2012. "Enhanced performance of a MnO₂-Graphene Sheet Cathode for Lithium Ion Batteries Using Sodium Alginate As A Binder", *Journal of Materials Chemistry*, 22, 13002-04.
- [38] Johns, P., Roberts, M., Owen, J. 2011. "Conformal Electrodeposition of Manganese Dioxide onto Reticulated Vitreous Carbon for 3D Microbattery Application", *Journal of Material Chemistry*; 21, 10153-59.
- [39] Esmanski, A. 2008. "Silicon Inverse Opal-Based Materials As Electrodes for Lithium-ion Batteries: Synthesis, Characterisation and Electrochemical Performance, Doktora Tezi, Toronto Üniversitesi.
- [40] Amartya, M., Brian, W. S. 2014. Deformation and Stress in Electrode Materials For Li-ion Batteries, *Progress in Materials Science*, 63, 58–116.
- [41] Linden, D., Reddy, T.B. 2001. Editors, *Handbook Of Batteries*, 3rd Ed. Mcgraw-Hill, New York.
- [42] ZHOU, S. 2012. "Nanonet-Based Materials For Advanced Energy Storage", Doctor Of Philosophy, Boston College The Graduate School Of Arts And Sciences Department Of Chemistry, USA.
- [43] DENİZLİ, F. 2011. "Lityum İyon Pilleri İçin Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme (EBPVD) Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [44] ALAF, M. 2014. "Lityum İyon Piller İçin Sn/SnO₂/KNT Kompozit Anotlarının Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- [45] Leite, E.R. 2009. "Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage", Springer, New York.
- [46] Subrahmanyam, G., Ermanno, M., Francesco D.A., Enzo D.F., Proietti Z.R., Claudio C. 2014. "Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 257, 421–443.
- [47] Watanabe, N., Fukuda, M. 1970. "Primary Cell For Electric Batteries", U.S. Patent 3536532.
- [48] Whittingham, M.S. 1976. "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry", *Science*, 192, 1126-1127.
- [49] Haering, R.R., Stiles, J.A.R., Brandt, K. 1980. "Lithium-Molybdenum Disulphide Battery Cathode", U.S. Patent 4224390.
- [50] Rahul, K. 2011. "Silicon Based Nano-Architectures for High Power Lithium-ion Battery Anodes", Rensselaer Polyteknik Enstitüsü, USA.
- [51] XU, K. 2004. "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries", *Chemical Reviews*, 104, 4303-4418.

- [52] Shukla, A., Kumar, T. 2008. "Materials for Next-Generation Lithium Batteries", *Current Science*, 94, 314-331.
- [53] Neudecker, B.J., Zuhr, R.A., Bates, J.B. 1999. "Lithium Silicon Tin Oxynitride (Li₂SiTON): High-Performance Anode in Thin-Film Lithium-ion Batteries for Microelectronics", *Journal of Power Sources*, 81, 27-32.
- [54] Zhang, S.S. 2007. "A Review On The Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 164, 351-364.
- [55] Thackeray, M.M., David, W.I.F., Bruce, P.G., Goodenough, J.B. 1983. "Lithium Insertion into Manganese Spinels", *Materials. Research. Bulletin*, 18, 461-472.
- [56] Amatucci, G., Tarascon, J.M. 2002. "Optimization Of Insertion Compounds such as LiMn₂O₄ for Li-ion Batteries", *Journal of. Electrochemical Society*, 149, K31-K46.
- [57] Johnson, C.S., Kim, J.S., Lefief, C., Li, N., Vaughey, J.T., Thackeray, M.M. 2004. "The Significance of the Li₂MnO₃ Component in Composite xLi₂MnO₃ (1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ Electrodes", *Electrochemical. Community*, 6, 1085-1091.
- [58] Johnson, C.S., Li, N., Vaughey, J.T., Hackney, S.A., Thackeray, M.M. 2005. "Lithium-Manganese Oxide Electrodes with Layered-Spinel Composite Structures xLi₂MnO₃ (1-x)Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (0 < x < 1, 0 ≤ y ≤ 0.33) for Lithium Batteries" *Electrochemical Communication*, 75, 528-536.
- [59] Thackeray, M.M., Johnson, C.S., Vaughey, J.T., Li, N., Hackney, S.A. 2005. "Advances in Manganese-Oxide 'Composite' Electrodes for Lithium-ion Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2257-2267.
- [60] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B. 1997. "Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochemical. Society*, 144, 1188-1194.
- [61] Chung, S.Y., Bloking, J.T., Chiang, Y.M. 2002. "Electronically Conductive Phosphoolivines as Lithium Storage Electrodes", *Natural Materials*, 1, 123-128.
- [62] Herle, P.S., Ellis, B., Coombs, N., Nazar, L.F. 2004. "Nano-Network Electronic Conduction in Iron and Nickel Olivine Phosphates", *Natural Materials*, 3, 147-152.
- [63] 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, 503-507.
- [64] Yamada, A., Chung, S.C., Hinokuma, K. 2001. "Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes", *Journal of. Electrochemical Society*, 148(3), A224-A229.
- [65] Arnold, G., Garche, J., Hemmer, R., Strobele, S., Vogler, C., Mehrens, A.W. 2003. "Fine-Particle Lithium Iron Phosphate LiFePO₄ synthesized by a New Low-cost Aqueous Precipitation Technique", *J. Power Sources*, 119, 247-251.

- [66] Kwon, S.J., Kim, C.W., Jeong, W.T., Lee, K.S. 2004. "Synthesis and Electrochemical Properties of Olivine LiFePO₄ as a Cathode Material Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Power Sources*, 137(1), 93-99.
- [67] Dominko, R., Goupil, J.M., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D., Jamnik, J. 2005. "Impact of LiFePO₄/C Composites Porosity on Their Electrochemical Performance", *Journal of Electrochemical Society*, 152(5), A858-A863.
- [68] Dongli Z. 2010. "Structural Study Of Layered Oxides And Oxysulfides As Positive Electrode Materials For Rechargeable Lithium Ion Batteries", *Doktora Tezi, Stony Brook Üniversitesi*.
- [69] Besenhard, J.O. 1976. "The Electrochemical Preparation and Properties of Ionic Alkali Metal and NR₄-graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes", *Carbon*, 14, 111-115.
- [70] Nagura, T., Tozawa, R. 1990. "Lithium Ion Rechargeable Battery. Progress in Batteries and Solar Cells", 9, 209-216.
- [71] Dey, A.N. 1971. "Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 118, 1547-1549.
- [72] Larcher, D., Beattie, S., Morcrette, M., Edstrom, K., Jumas, J.C., Tarascon, J.M. 2007. "Recent Findings and Prospects in The Field of Pure Metals as Negative Electrodes for Li-ion Batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3759-3772.
- [73] Liu, J., Poh, C.K., Zhana, D., Lai L., Lim, S. H., Wang, L., Liu X., Sahoo, N. G., Lic C., Shen, Z., Lin, J. 2013. "Improved Synthesis of Graphene Flakes from The Multiple Electrochemical Exfoliation of Graphite Rod", *Nano Energy*, 2, 377–386.
- [74] Kucinskis, G., Bajars, G., Kleperis J. 2013. "Graphene in Lithium ion Battery Cathode Materials: A Review", *Journal of Power Sources*, 240, 66-79.
- [75] Guoab, S., Dong, S. 2011. "Graphene Nanosheet: Synthesis, Molecular Engineering, Thin Film, Hybrids, and Energy and Analytical Applications, Chemical. Society. Review, 40, 2644–2672.
- [76] Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B. 2010. "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", *Chemical Review*, 110, 132–145.
- [77] Yoo, E., Zhou, H. 2011. "Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts", *ACS Nano* 5, 3020–3026.
- [78] Zhang, M., Gao, B., Vanegas, D. C., McLamore, E. S., Fang, J., Liu, L., Wu, L., Chen, H. 2014. "Simple Approach for Large-Scale Production of Reduced Graphene Oxide Films", *Chemical Engineering Journal*, 243, 340–346.

- [79] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, 666–669.
- [80] Quintana, M., Vazquez, E., Prato, M. 2013. "Organic Functionalization of Graphene in Dispersions", *Accounts of Chemical Research*, 46, 138–148.
- [81] Krishnamoorthy, K., Kim, G. S., Kim, S. J. 2013. "Graphene Nanosheets: Ultrasound Assisted Synthesis and Characterization", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 644–649.
- [82] Li Y., Umer, R., Samad, Y. A., Zheng, L., Liao, K. 2013. "The Effect of the Ultrasonication Pre-treatment of Graphene Oxide (GO) on the Mechanical Properties of GO/Polyvinyl Alcohol Composites", *Carbon*, 55, 321–327.
- [83] Liang S., Teng F., Bulgan, G., Zong R., Zhu, Y. 2008. "Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (14), 5307–5315.
- [84] Luo, J., Zhu, H. T., Fan, H. M., Liang, J. K., Shi, H. L., Rao, G. H., Li, J. B., Du, Z. M., Shen, Z. X. 2008. "Synthesis of Single-Crystal Tetragonal α -MnO₂ Nanotubes", *Journal Physical Chemistry C*, 112 (33), 12594–12598.
- [85] Yu, A., Park, H.W., Davies, A., Higgins, D.C., Chen, Z., Xiao, X. 2011. "Free-Standing Layer-by-Layer Hybrid Thin Film of Graphene-MnO₂ Nanotube as Anode for Lithium Ion Batteries", *Journal of Physical Chemistry Letter*, 2, 1855-1860.
- [86] Wu, Z.S., Ren, W., Wang, D.W., Li, F., Liu, B., Cheng, H.M. 2010. "High-Energy MnO₂, Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors", *ACS Nano*, 4, 5835-5842.
- [87] Hill, L.I., Verbaere, A., Guyomard, D. 2003. "MnO₂ Compounds Prepared by Hydrothermal-Electrochemical Synthesis: Characterization, Morphology and Lithium Insertion Behavior", *Journal of Power Sources*, 119–121:226–31.
- [88] Xing, L., Cui, C., Ma, C., Xue, X. 2011. "Facile Synthesis of α -MnO₂/Graphene Nanocomposites and Their High Performance as Lithium-ion Battery Anode", *Materials Letter*, 65, 2104–06.
- [89] Kameshima, Y., Tamura, Y., Nakajima, A., Okada, K. 2009. "Preparation and Properties of TiO₂/Montmorillonite Composites", *Applied Clay Science*, 2009, 45, 20–23.
- [90] Liu, J., Li, X., Zuo, S., Yu, Y. 2007. "Preparation and Photocatalytic Activity of Silver and TiO₂ Nanoparticles/Montmorillonite Composites", *Applied Clay Science*, 37, 275-80.
- [91] Du, C., Ao, Q., Cao, N., Yang, L., Luo, W., Cheng, G. 2015. "Facile Synthesis of Monodisperse Ruthenium Nanoparticles Supported on Graphene for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 6180-87.

- [92] Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F., Chen, Y., Zhang, Y. 2012. "Enhanced Chemical Interaction Between TiO_2 and Graphene Oxide for Photocatalytic Decolorization of Methylene blue", *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 203–10.
- [93] Radich, J.G., Chen, Y.S., Kamat, P.V. 2013. "Nickel-Doped MnO_2 Nanowires Anchored onto Reduced Graphene Oxide for Rapid Cycling Cathode in Lithium Ion Batteries", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2, M3178-81.
- [94] Yu, G., Hu, L., Vosgueritchian, M., Wang, H., Xie, X., McDonough, J.R., Cui, X., Cui, Y., Bao, Z. 2011. "Solution-Processed Graphene/ MnO_2 Nanostructured Textiles for High-Performance Electrochemical Capacitors", *Nano Letters*, 11, 290-11.
- [95] Tang, H., Zhang, Y.J., Xiong, Q.Q., Cheng, J.D., Zhang, Q., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J.P. 2015. "Self-Assembly Silicon/Porous Reduced Graphene Oxide Composite Film as a Binder-Free and Flexible Anode for Lithium-ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 156, 86–93.
- [96] Wei, S., Renzong, H., Hui, L., Meiqin, Z., Lichun, Y., Haihui, W., Min, Z. 2014. "Embedding Nano-silicon in Graphene Nanosheets by Plasma Assisted Milling for High Capacity Anode Materials in Lithium Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 268, 610-18.
- [97] Shu-Lei, C., Jia-Zhao, W., Mohammad, C., Hua-Kun, L., John, AS., Shi-Xue, D. 2010. "Enhanced Reversible Lithium Storage in a Nanosize Silicon/Graphene Composite". *Electrochemistry Communications*, 12, 303-6.
- [98] Hai, L., Chunxiang, L., Baoping, Z.A. 2014. "Straight Forward Approach Towards Si@C/Graphene Nanocomposite and its Superior Lithium Storage Performance", *Electrochimica Acta*, 120, 96-101.
- [99] Fan, Z., Xi, Y., Yuqing, X., Ningbo, Y., Yi, H., Yongsheng, C. 2015. "Pyrolytic Carbon-Coated Si Nanoparticles on Elastic Graphene Framework as Anode Materials for High-Performance Lithium-ion Batteries", *Carbon*, 82, 161-67.
- [100] Tang, H., Zhang, Y.J., Xiong, Q.Q., Cheng, J.D., Zhang, Q., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J.P. 2015. "Self-assembly Silicon/Porous Reduced Graphene Oxide Composite Film as a Binder-Free and Flexible Anode for Lithium-ion Batteries" *Electrochimica Acta*, 156, 86-93.
- [101] Tang, H., Zhang, J., Zhang, Y.J., Xiong, Q.Q., Tong, Y.Y., Li, Y., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J. 2015. "Porous Reduced Graphene Oxide Sheet Wrapped Silicon Composite Fabricated by Steam Etching for Lithium-ion Battery Application", *Journal of Power Sources*, 286, 431-37.

- [102] Deniz, P.W., Han-Ping, T., Yit-Tsong, C., Bing-Joe, H., Li-Chyong, C., Kuei-Hsien, C. 2013. "A Stable Silicon/Graphene Composite Using Solvent Exchange Method as Anode Material for Lithium ion Batteries" *Carbon*, 63, 397-403.
- [103] Rhet, C., De, G., Jinho Y., Mark Ming, C.C., Steven, O.S. 2014. "Simon Ng KY. Effects of Graphene and Carbon Coating Modifications on Electrochemical Performance of Silicon Nanoparticle/Graphene Composite Anode", *Journal of Power Sources*, 246, 335-45.
- [104] Maroni, F., Raccichini, R., Birrozzi, A., Carbonari, G., Tossici, R., Croce, F., Marassi, R., Nobili, F. 2014. "Graphene/Silicon Nanocomposite Anode with Enhanced Electrochemical Stability for Lithium-ion Battery Applications", *Journal of Power Sources*, 269, 873-82.
- [105] Jinkui, F., Zhen, Z., Lijie, C., Wei, Z., Qing, A., ShengIn, X. 2015. "Chemical Dealloying Synthesis of Porous Silicon Anchored by in Situ Generated Graphene Sheets as Anode Material for Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, 287, 177-83.
- [106] Hongwei, Y., Suiyan, W., Zhibo, Y., Qun, L., Shumei, L., Deyan, H. 2015. "Ultra-thick Porous Films of Graphene-encapsulated Silicon Nanoparticles as Flexible Anodes for Lithium ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 174, 688-695.
- [107] Na, L., Shuaixing, J., Qingyu, L., Hao, C., Wang, C.X. 2014. "Encapsulated with in Graphene Shell Silicon Nanoparticles Anchored on Vertically Aligned Graphene Trees as Lithium ion Battery Anodes", *Nano Energy*, 5, 105-15.
- [108] Fei, L., Hongwei, Y., Zhibo, Y., Xiuwan, L., Yanli, Q., Deyan, H. 2014. "Flexible Free-Standing Graphene Foam Supported Silicon Films as High Capacity Anodes for Lithium Ion Batteries", *Materials Letters*, 128, 132-35.
- [109] So-Yeun, K., Kap S.Y., Bo-Hye, K. 2015. "Improving the Microstructure and Electrochemical Performance of Carbon Nanofibers Containing Graphene-Wrapped Silicon Nanoparticles as a Li-ion Battery Anode", *Journal of Power Sources*, 273, 404-12.
- [110] Moussa, S., Ghislain, J.F., Xintang, H. 2013. "Graphene-encapsulated Silicon Nanoparticles as an Anode Material for Lithium-ion Batteries", *Mendelev Communications*, 23, 284-285.
- [111] Jia, Z.W., Chao, Z., Shu-Lei, C., Hua-Kun, L. 2010. "Flexible Free-standing Graphene-Silicon Composite Film for Lithium-ion Batteries", *Electrochemistry Communications*, 12, 1467-70.
- [112] Qun, L., Longwei, Y., Jingyun, M., Zhaoqiang, L., Zhiwei, Z., Ailian, C., Caixia, L. 2015, "Mesoporous Silicon/Carbon Hybrids with Ordered Pore Channel Retention and

Tunable Carbon Incorporated Content as High Performance Anode Materials for Lithium-ion Batteries”, *Energy*, 85, 159-66.

- [113] Noh, M., Kwon, Y., Lee, H., Cho, J., Kim, Y., Kim, M.G. 2005. “Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery”, *Chemical Material*, 17, 1926-1929.
- [114] Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirose, H., Hayashi, N. 1996. “Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-Critical Water and Fermentation of Products” *Bioresour. Technology*, 58, 197-202
- [115] Wang, Q., Li, H., Chen, L., Haung, X. 2002, Novel Spherical Microporous Carbon as Anode Material for Li-ion Batteries, *Journal of Solid State Ionics*, 152, 43-50.
- [116] Shih, S.L, Shuei, Y.C., Pouyan, S. 2015. “Pulsed Laser Synthesis of Carbon-Overdoped Tungsten with a Body-Centered Orthorhombic Structure and Planar Defects” *CrystEngComm.*, 17, 4937-4949.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	TUĞRUL ÇETİNKAYA
Proje No:	114M424
Proje Başlığı:	Grafen İle Dekore Edilmiş Yeni Nesil Yüksek Çevrim Kapasiteli Nanokompozit Elektrotların Geliştirilmesi
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	HATEM AKBULUT
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/09/2014 - 01/09/2015
Onaylanan Bütçe:	27550.0
Harcanan Bütçe:	27542.14
Öz:	<p>Proje kapsamında grafit hammaddesi kullanılarak proje ekibine özgün yöntemler ile yüksek iletkenlik, mekanik ve yüzey alanına sahip çok tabakalı Grafen yapısı üretilmiştir. Üretilen Grafen yapısı nano silisyum tozlarına mekanik alaşımlama yöntemi ile takviye edilerek Si/Grafen kompozit anotlar üretilmiştir. Üretilen kompozit anot içerisindeki grafen miktarı değiştirilerek, grafenin silisyum esaslı kompozit anot üzerine elektrokimyasal etkisi incelenmiştir. Ayrıca piroliz ve hidrotermal yöntemler kullanılarak silisyum nano tozlar amorf karbon kapsülü içerisine hapsedilerek, silisyum/karbon kompozit anot yapıları üretilmiş ve karbon kaplamanın silisyum esaslı anotların elektrokimyasal davranışına etkisi irdelenmeye çalışılmıştır. Katot çalışmaları kapsamında mikrodalga sentezleme yöntemi ile a-MnO₂ nano teller sentezlemiş ve Grafen/a-MnO₂ kompozit katotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan Grafen/a-MnO₂ katotlarda da benzer şekilde Grafen takviyesi farklı miktarlarda uygulanarak, a-MnO₂ katotların elektrokimyasal davranışına Grafen katkısının etkisi incelenmiştir.</p> <p>Proje kapsamında üretilen kompozit anot ve katotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri incelenmiş. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile kompozit elektrotların elemental içeriği anlaşılmasına çalışılmıştır. X-ışınları kırınım analizi (XRD) ve Raman spektroskopisi kullanılarak elektrotların faz bileşenleri ve yapıları karakterize edilmiştir. Üretilen kompozit elektrotların elektrokimyasal performans testleri anotlar için 0,05V-1,5V arasında ve katotlar için 1,5V-4,5V arasında sabit akım yoğunluğunda CR2016 test hücreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit anotlar içerisinde ağırlıkça %50 grafen içeren Si/Grafen kompozit anot 30 çevrim sonunda gösterdiği yaklaşık 2000 mAh/g spesifik kapasite değeri ile en iyi anot performansını sergilemiştir. Katotlarda ise ağırlıkça %50 grafen takviyesi içeren Grafen/a-MnO₂ katot 200 çevrim sonunda gösterdiği 225 mAh/g spesifik kapasite değeri ile en iyi katot performansını göstermiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Silisyum, Grafen, MnO ₂ , kompozit, mekanik alaşımlama, karbon kaplama, elektrokimyasal performans.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- High Capacity Graphene/MnO ₂ Nanocomposite Cathodes for Li-Ion Battery (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Cost Effective Li Battery Silicon negative Electrodes with Amorphous Nanolayer Carbon Coating (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- Amorphous Carbon Coated Nano-Silicon Powder Anode for Li-Ion Batteries (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 4- Graphene Supported a-MnO ₂ Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),