



Graphene Based High Efficiency Energy Storage Systems (GREENSTOR)

Program Kodu: 2543

Proje No: 214M020

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Bursiyerler:

Mustafa GÜZELER

Deniz NALCI

EYLÜL 2017
SAKARYA



Önsöz

Bu proje çalışmalarını 214M020 numaralı “Graphene Based High Efficiency Energy Storage Systems (Greenstor)” proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Pillerin Kısa Tarihçesi	2
BÖLÜM 2.	
GRAFENİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI	11
2.1. Grafen Sentez Yöntemleri	11
2.1.1. Tabaka ayrıştırma ile grafen sentezi	12
2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme.....	13
2.1.3. Altık Üzerinde Termal Ayrıştırma	13
2.1.4. Kimyasal İndirgeme	14
2.2. Grafenin Özellikleri ve Yapısı.....	15
2.2.1. Grafenin Karakterizasyonu	15
2.3. Grafenin Özellikleri	18
2.3.1. Mekanik Özellikler	18
2.3.2. Elektriksel Özellikler	19
2.3.3. Termal Özellikler	19
2.4. Grafenin Kullanım Alanları.....	19
2.5. Tek Tabakalı Grafen Sentezi.....	21
2.5.1. Elektrokimyasal Özellikler	24
BÖLÜM 3.	
LİMPO ₄ ESASLI KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	27
3.1. Olivin Yapısına Sahip Diğer Metal Fosfat Bileşikleri.....	28
3.2. LiNiPO ₄ Esaslı Katot Elektrotlarının Sentezi ve Karakterizasyonu	30
3.2.1. Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi	30

3.2.2. LiNiPO ₄ Ve LiNiPO ₄ -C Elektrot Sentezi.....	31
3.2.3. Serbest Elektrot Üretimi.....	31
3.2.4. Deneysel Sonuçlar.....	33
3.3. LiMnPO ₄ Esaslı Katot Elektrotlarının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	38
3.3.1. LiMnPO ₄ esaslı katot elektrotlarının deneysel sonuçları.....	38

BÖLÜM 4.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR	45
4.1. Silisyum.....	45
4.2. Silisyum Kristal Yapısı.....	45
4.3. Kütleli Silisyum	45
4.4. Mikro Silisyum	46
4.5. Anot Olarak Silisyum	46
4.6. Silisyum Anodunun Tarihsel Gelişimi	47
4.7. Nano Yapılı Silisyum Karbon Kompozit Anotlar	49
4.8. Silisyum Esaslı Çekirdek-Yumurta Sarısı/Kabuk Yapılı Kompozit Anotlar	51
4.9. Deneysel Çalışmalar	54
4.9.1. Si/C nanopartiküllerin mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi.....	54
4.9.2. Si@SiO ₂ Nano Tozlarının Sentezi.....	54
4.9.3. Si@SiO ₂ Yapılarının Karbürizasyonu	54
4.9.4. Si@SiO ₂ @C Nano Tozunun Asit Çözeltisiyle Dağlanması	55
4.9.5. Si Esaslı Anot Elektrotların Sentezi.....	55
4.9.6. Serbest Elektrot Üretimi.....	55
4.9.7. Düğme Tipi PİL Üretimi	56
4.10. Si Esaslı Anot Elektrotların Deneysel Sonuçları	57

BÖLÜM 5.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KALAY ESASLI ANOTLAR	66
5.1. Kalay (Sn) Nano Tozlarının ve Kalay Esaslı İntermetaliklerin Sentezi .	68
5.1.1. Sn nano tozlarının sentezi	69
5.1.2. Cu ₆ Sn ₅ nano intermetalik tozlarının sentezi	70
5.1.3. Ni ₃ Sn ₄ nano intermetalik tozlarının sentezi.....	70
5.2. “Yumurta Sarısı-Kabuk” Esaslı Anot Elektrotlarının Sentezi	70
5.2.1. Nano kristalin anot elektrotlarının yüzeylerinin SiO ₂ ile	



kaplanması	71
5.2.2. Mikrodalga destekli karbürizasyonu	71
5.2.3. SiO ₂ kurban tabakasının dağlama yoluyla ayrıştırılması	73
5.3. Sn Esaslı Anot Elektrotların Deneysel Sonuçları	73
BÖLÜM 6.	
TAM HÜCRE TESTLERİ	96
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR	99
7.1. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri	102
KAYNAKLAR	105

Şekiller Listesi

Şekil 1.1.	Ağırlıkça ve hacimsel enerji yoğunluklarına bağlı olarak farklı pil sistemlerinin karşılaştırılması	2
Şekil 1.2.	Ticari bir Li-iyon pil hücresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi	4
Şekil 1.3.	Sıvı bir elektrolit içerisinde açık devre enerji diyagramının şematik olarak gösterilmesi	6
Şekil 2.1.	Kimyasal yöntem ile grafen oksit üretim basamakları	15
Şekil 2.2.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit FE-SEM görüntüleri	16
Şekil 2.3.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait FE-SEM görüntüsü.....	16
Şekil 2.4.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları	17
Şekil 2.5.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu	18
Şekil 2.6.	Tek tabakalı grafen sentez parametreleri ve KBB ünitesinin şematik olarak gösterimi	22
Şekil 2.7.	KB yöntemi ile sentezlenmiş tek tabakalı grafenin Raman Spektroskopisi analizi	23
Şekil 2.8.	Fark sürelerde sentezlenmiş tek tabakalı grafenin FESEM resimleri	24
Şekil 2.9.	(a) Sn-C/grafen, (b) Sn-C/grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj deşarj eğrileri, (c) 50 döngü sonundaki pil performansı eğrileri ve (d) EIS spektroskopisi sonuçları	26
Şekil 3.1.	LiFePO ₄ katot aktif malzemesinin kristal yapısının şematik olarak gösterimi	27
Şekil 3.2.	(a) LiNiPO ₄ 'ün atomik yapısı (b) LiNiO ₄ içindeki redoks çiftlerinin şematik görünümü	29
Şekil 3.3.	Grafen yapraklarının arasına LiNiPO ₄ /C dekorasyonu.....	31
Şekil 3.4.	Ultrasonikasyon işlemi.....	32
Şekil 3.5.	Vakum filtrasyonundan sonra elde edilen grafen-LiNiPO ₄ -C serbest elektrotları	32
Şekil 3.6.	Buton pillerin yapımında ve dizaynında kullanılan pil aksamaları	32
Şekil 3.7.	LiNiPO ₄ , LiNiPO ₄ -C ve LiNiPO ₄ -C/Grafen anot elektrotlarının XRD paternleri	33
Şekil 3.8.	Sol-jel yöntemiyle üretilmiş LiNiPO ₄ partiküllerinin FE-SEM	

	görüntüleri.....	34
Şekil 3.9.	Mikrodalga destekli karbonizasyon yöntemi ile üretilmiş LiNiPO ₄ -C partikül lerinin FE-SEM görüntüleri	34
Şekil 3.10.	Vakum filtrasyon yöntemiyle üretilmiş LiNiPO ₄ -C-Grafen serbest elektrotların FE-SEM yüzey görüntüleri	34
Şekil 3.11.	Vakum filtrasyon yöntemiyle üretilmiş LiNiPO ₄ -C-Grafen serbest elektrotların FE-SEM kesit görüntüleri	35
Şekil 3.12.	(a) LiNiPO ₄ -C-Grafen elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testi, (b) LiNiPO ₄ -C elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testi, (c) LiNiPO ₄ elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri.....	36
Şekil 3.13.	LiNiPO ₄ esaslı katot elektrotların çevrim performansı.....	36
Şekil 3.14.	LiNiPO ₄ esaslı katot aktif elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	37
Şekil 3.15.	Saf, karbon kaplı ve grafen takviyeli LiMnPO ₄ katot elektrotlarının XRD patternleri	39
Şekil 3.16.	Saf LiMnPO ₄ katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.17.	Karbon kaplı LiMnPO ₄ katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.18.	Grafen takviyeli LiMnPO ₄ katot elektrotlarının (a) yüzey, (b) kesit alanı FE-SEM görüntüleri	40
Şekil 3.19.	Grafen takviyeli LiMnPO ₄ serbest katot elektrotlarının EDS noktasal haritalama analizi	41
Şekil 3.20.	Karbon kaplı LiMnPO ₄ numunelerinin çevrimsel voltamometri testleri	42
Şekil 3.21.	(a) Saf LiMnPO ₄ , (b) LiMnPO ₄ -C ve (c) LiMnPO ₄ -C/Grafen katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.....	42
Şekil 3.22.	Saf LiMnPO ₄ , LiMnPO ₄ -C ve LiMnPO ₄ -C/Grafen katot elektrotların çevrim performansı	43
Şekil 3.23.	Saf LiMnPO ₄ , LiMnPO ₄ -C ve LiMnPO ₄ -C/Grafen katot elektrotların EIS spektrumları	44
Şekil 4.1.	Silisyumun kristal yapısı	45
Şekil 4.2.	Silisyum şarj vedeşarj sonrası yapısal değişimleri	47
Şekil 4.3.	Li-Si sisteminin faz diyagramı	48
Şekil 4.4.	Mezoporoz Si/C nanokompozit malzemesinin magnezotermik hazırlanmasının şematik gösterimi	50
Şekil 4.5.	Silisyum içi boş kürelerinin şematik gösterimi	51
Şekil 4.6.	Yumurta Sarısı/Kabuk yapısının TEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.7.	Farklı yapılarla sahip Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartiküllerinin	

	gösterimi	53
Şekil 4.8.	Yumurta sarısı/kabuk yapısının şematik gösterimi	53
Şekil 4.9.	Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Si-C serbest elektrotlarının üretiminin şematik görüntüsü	56
Şekil 4.10.	Grafen/yumurta sarısı/kabuk Si-C serbest elektrotlarının sentezinin şematik olarak gösterimi	56
Şekil 4.11.	Si, Çekirdek Kabuk/Si-C ve Grafen/Yumurta Sarısı Kabuk/Si-C anot elektrotlarının X-ışınları paternleri.....	57
Şekil 4.12.	Çok katmanlı grafenin yüzeyine ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri	58
Şekil 4.13.	Çok katmanlı grafenin kesitine ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri	58
Şekil 4.14.	Proje çalışmasında kullanılmış olan ticari Si nanopartiküllerinin FESEM görüntüleri	58
Şekil 4.15.	Çekirdek/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b)farkı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi	59
Şekil 4.16.	Yumurta Sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farkı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi	60
Şekil 4.17.	Grafen takviyeli Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompozit anot elektrotlarının (a) FESEM görüntüsü ve (b) (c) noktasal EDS haritalama görüntüleri	61
Şekil 4.18.	Silisyum yumurta sarısı/kabuk elektrotlarından elde edilmiş çevrimsel voltametri sonuçları	61
Şekil 4.19.	(a) Saf Si, (b) Çekirdek/Kabuk Si-C, (c) Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve (d) grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri	63
Şekil 4.20.	Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri	63
Şekil 4.21.	Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektroskopi testleri	64
Şekil 5.1.	Sn anodunun şarj/deşarj sırasında bozunması	67
Şekil 5.2.	Sn nano partiküllerinin üretiminin şematik gösterimi	69

Şekil 5.3.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri	73
Şekil 5.4.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları	74
Şekil 5.5.	Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu	75
Şekil 5.6.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn, Sn@C ve Sn@C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri	76
Şekil 5.7.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.....	77
Şekil 5.8.	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	77
Şekil 5.9.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Sn esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	77
Şekil 5.10.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Ni ₃ Sn ₄ , Ni ₃ Sn ₄ @C ve Ni ₃ Sn ₄ @C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri	79
Şekil 5.11.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Ni ₃ Sn ₄ nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.....	80
Şekil 5.12..	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Ni ₃ Sn ₄ nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	80
Şekil 5.13.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Ni ₃ Sn ₄ esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	82
Şekil 5.14.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₆ Sn ₅ @C ve Cu ₆ Sn ₅ @C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri	82
Şekil 5.15.	Kimyasal olarak indirgenmiş saf Cu ₆ Sn ₅ nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	83
Şekil 5.16.	Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Cu ₆ Sn ₅ nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	83

Şekil 5.17.	Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Cu_6Sn_5 esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları	84
Şekil 5.18.	(a) Sn@C@Grafen , (b) $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C@Grafen}$ ve (c) $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C@Grafen}$ serbest anot elektrotlarının çevrimsel voltametre analizleri	86
Şekil 5.19.	(a) Takviyesiz Sn, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Sn@C ve (c) Grafen takviyeli Sn@C@Grafen anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.....	89
Şekil 5.20.	(a) Takviyesiz Ni_3Sn_4 , (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$ ve (c) Grafen takviyeli $\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C@Grafen}$ anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri	90
Şekil 5.21.	(a) Takviyesiz Cu_6Sn_5 , (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}$ ve (c) Grafen takviyeli $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C@Grafen}$ anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri	91
Şekil 5.22.	(a) Sn esaslı anot elektrotlarının (b) Ni_3Sn_4 esaslı anot elektrotlarının ve (c) Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarınındeşarj kapasiteleri	93
Şekil 5.23.	Grafen destekli Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 , esaslı anot elektrotlarının hız testleri	94
Şekil 5.24.	Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 , esaslı anot elektrotlarının EIS spektrumları ve (b) eşdeğer elektrot devresi	95
Şekil 6.1.	Tam hücre hazırlama basamakları	96
Şekil 6.2.	Şekil 6.2.(a) Si@C@G/LiMnPO_4 tam hücrenin ve (b) Sn@C@G/LiMnPO_4 tam hücrenin 500 döngü sonunda spesifik kapasite – enerji yoğunluğu eğrileri	98

Tablolar Listesi

Tablo 2.1.	Grafenin üretim yöntemlerine göre verim, kalite ve maliyet arasındaki ilişki	12
Tablo 3.1.	Katot aktif malzeme üretiminde kullanılan kimyasallar ve miktarları	30
Tablo 4.1.	Çeşitli anot malzemelerinin karşılaştırılması	47
Tablo 4.2.	Lityum ve Silisyum alaşımları arasındaki hacim değişimi	47
Tablo 5.1.	Nano kristalin anot aktif elektrotların sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları	69
Tablo 5.2.	Sn, Ni ₃ Sn ₄ ve Cu ₆ Sn ₅ esaslı anot elektrotlarının 1C şarj/deşarj şartları altında spesifikdeşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.....	92

Özet

Küresel olarak enerjinin çevresel olarak temiz olarak temini ve güvenilir bir şekilde dağıtımı günümüzde önemli bir problem olmuş ve birçok bilim insanının temel görevi haline gelmiştir. Temiz enerjinin sera gazlarının azaltılması ve dünya iklimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu tartışılmazdır. Bu proje önerisi kapsamında Türkiye ve Fas'tan bir araya gelmiş bilim insanları sürdürülebilir bir toplum için enerji depolamadaki temel problemleri araştırmak üzere bir araya gelmişlerdir. Günümüzdeki pratik uygulamalar irdelendiğinde enerji yoğunluğu en yüksek şarj edilebilir piller Li-iyon ya da Li-polimer piller olduğu görülmektedir. Ticari olarak bu tip piller cep telefonlarında, taşınabilir bilgisayarlarda ya da video kaydedici cihazlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu tür pillerin daha da geliştirilmesi ile hibrit araçlar için daha büyük ya da daha da küçültülerek "çip üzerinde pil" konseptine uygun olarak daha küçük elektronik cihazlarında üretimi içinde önemli bir sorunun ortadan kaldırılmasına yardımcı olacaktır.

Önerilen proje kapsamında düşük maliyetli ve daha yüksek kapasiteye sahip elektrot malzemelerin sentezlenmesi öncelikli konudur. Bu nedenle, olivin-yapılı fosfatlı LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Ni, vs.) elektrot malzemeleri daha zehirsiz, düşük maliyetli, gelişmiş termal ve kimyasal kararlılığa ve Fas topraklarında daha fazla bulunması nedeniyle tercih edilmiştir. Ancak fosfat esaslı malzemelerin daha düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle yüksek kapasite değerlerine sahip LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Ni, vs.) elektrot malzemelerinin sentezlenmesi oldukça güçtür.

Bu proje önerisi kapsamında özellikle elektrokimyasal enerji depolama alanında çok bileşenli hibrit nanokompozit elektrotlar geliştirilecektir. Proje ekibi geliştirdiği yüzey aktif madde destekli kimyasal yöntem tekniklerini kullanarak ilk kez gram mertebesinde en az 8-12 katmanlı grafen üretecektir. Üretilen grafen araştırmacılara ücretsiz temin edilecek ve aynı zamanda proje ekibine özgün yolk-shell (yumurta tipi) karbon kaplı Si ve Sn esaslı grafen takviyeli nanokompozit hibrit negatif ve pozitif elektrotlar geliştirilecektir. Böylece hem literatüre ve hem de Li pillerin taşınabilir ve elektrikli araçlar (EV) gibi uygulamalarda ileride daha uzun süre serviste kalmasına katkı sağlanacaktır.



Abstract

To globally solve the problem of an environmentally clean and secure distribution of energy is a major task for scientist worldwide. The use of clean energy will have a direct positive influence on, for example, the emission of greenhouse gases and our future climate. In this project the joint collaboration between Turkey and Morocco will address the issue of energy storage for a sustainable society. Today the rechargeable battery with the highest energy density is the Li-ion or Li-polymer battery. Commercially this battery is used for mobile phones, laptops and camcorders. The development of new batteries of this type has to go towards larger batteries for hybrid vehicles or towards further miniaturisation for smaller electronic devices where “battery on a chip” is one solution

Seeking for some other cost-effective cathode materials with better performance is a significant task. And therefore, olivine-structured phosphate LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Ni, etc.}$) materials have attracted great attention due to many advantages, such as lower toxicity, lower cost, better thermal, chemical stability and it's large availability in the Moroccan earth. Unfortunately, phosphate based cathode material possesses low intrinsic electronic and ionic conductivity. So, that it is difficult to prepare LiMPO_4 ($M: \text{Fe, Mn}$) with a high performance, and many groups have explored various solutions to solve the problems, including enhancing the electronic conductivity among particles

In this current project proposal, it is aimed to develop graphene based hybrid nanocomposite electrode materials for high capacity Li ion batteries. Literature reports show that several methods can be applied to obtain graphene structures. Particularly, it is possible to obtain monolayer graphene via chemical vapor deposition techniques (CVD) while it is also possible to obtain multilayer graphene via chemical reduction methods. However, it is not possible to produce more than a few milligrams by using both of these methods. Most of the time, the researchers in the field of graphene based materials have not reported the exact number of graphene layers. This is mainly due to the re-agglomeration of graphene nano layers after reduction processes applied from the graphene oxide. In this project proposal, as a first attempt in the national level, the project team is going to produce gram scale graphene materials having at least 8-12 layers. Project team is also going to produce hybrid yolk-shell carbon coated Si and Sn, reinforced with multi and mono layer graphene nanocomposite negative and positive electrode materials for Li-ion batteries.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

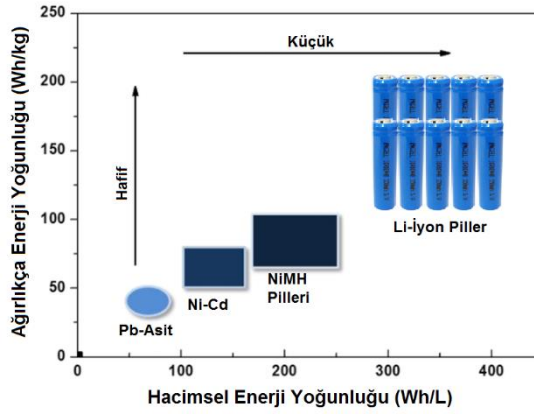
Modern toplumun ihtiyaçlarındaki artışlar ve ortaya çıkan ekolojik kaygılar, düşük maliyetli ve çevre dostu enerji dönüşümü ve depolama sistemlerinin hızla gelişmesini teşvik etmek artık zaruri hale gelmiştir. Bu nedenle küresel olarak ucuz ve sürdürülebilir enerji arzına dayanan yeni bir enerji ekonomisi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

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

Piller depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir veya daha fazla elektrokimyasal hücreden oluşur. Her hücre bir pozitif terminal (katot) ve bir negatif terminal (anot) meydana gelmektedir. Elektrolitler ise hücre içerisinde iyonların elektrotlar ve terminaller arasında hareket etmesine izin verir. Elektrotlara harici bir aygıt bağlandığında, elektronlar kendi kendine negatif terminalden pozitif elektroda doğru akış sağlar. Elektrolit içerisindeki iyonik şarj dengesi sürekli olarak korunarak prosesin sürekliği sağlanır.

Günümüzde, piyasada bulunan şarj edilebilir piller arasında lityum iyon, nikel-metal-hidrit ve nikel-kadmiyum cihazları bulunmaktadır. Şekil 1.1'den de görülebileceği gibi, lityum iyon ve diğer lityum esaslı piller, şarj edilebilir pillerin tümü ile karşılaştırıldığında (birim hacim veya birim kütle başına) en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bilinen en hafif metal olan Lityum pillerde anot elektrotu olarak kullanıldığında 3860 mAh g⁻¹'lık yüksek bir teorik kapasite değerine sahiptir. Bunun yanı sıra, tek başına Lityum metali bilinen en güçlü indirgeyicilerden de bir tanesidir. Böylelikle anot elektrotu olarak kullanıldığında anot ve katot arasında ciddi bir potansiyel farkın oluşmasına neden olarak elektrokimyasal işlemler sonrasında büyük bir

enerji çıkışı sağlar [1]. İlk olarak 1991 yılında Sony tarafından üretilen Lityum iyon piller (LIB'ler) günümüzdeki dizüstü bilgisayarlarda, cep telefonlarında ve kameralarda alternatifsiz olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra dünya pil pazarında satışlarında doğrudan %60'ını oluşturmaktadır. Yeni çıkan elektronik cihazların ve yeni nesil iletişim araçlarının da artan güç taleplerini karşılayabilmek amacıyla LIB'lar üzerinde yapılan çalışmalarında büyük artışlar gösterdiği literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır. Dünya genelinde çevresel kaygılardaki artışlardan ötürü de LIB'ların elektrikli araç pazarından da en önemli aday olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur.



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

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

1.1. Pillerin Kısa Tarihçesi

Pil olarak tanımlanabilecek en eski elektrokimyasal enerji depolama sistemi Bağdat Pili olarak bilinmektedir. Ancak, 1799'da Alessandro Volta, voltaik hücreler olarak bilinen ilk gerçek bataryayı keşfetmiş ve elektrik üretmenin ilk pratik yöntemi böylelikle ortaya çıkmıştır [3]. Üst üste konulmuş bakır ve çinko disklerden meydana gelen voltaik hücreler birbirlerinden tuzlu su ile ıslatılmış bir parça kumaş ve kartonlarla birbirlerinden ayrılmaktaydı. Bu voltaik hücre arasındaki diskler bir tel

yoluyla birbirlerine bağlandığında sürekli ve istikrarlı bir elektrik akımının ortaya çıkması sağlanabilmekteydi.

1836'da ise John Frederic Daniell adlı bir İngiliz kimyager, önceki pillerin ürettiği hidrojeni ortadan kaldırmanın bir yolunu bulmuştur. Keşfettiği ve Daniell hücresi olarak bilinen pil, içi sülfürik asit ve çinko elektrotundan oluşmuş sırsız bir toprak kap içerisine daldırılmış bakır sülfat içeren bir bakır kaptan oluşmaktaydı. Toprak kabın yüzeyinin porlu olması iyonların geçişine izin vermekte ancak çözeltilerin karışmasına engel olmaktaydı. Bu pil sisteminde porlu toprak kap kullanılmazsa, bakır iyonları doğrudan çinko anoduna hareket ederek yüzeyine indirgenerek pilin tek seferde tamamen tükenmesine neden olacaktı. Buna rağmen, söz konusu pillerde toprak kabın gözenekli yapısı zamanla indirgenen bakır ile tıkanıp, pilin tükenmesine engel olamamaktadır. Bununla birlikte, Daniell hücresi pil geliştirmenin ilk günlerinde kullanılan mevcut teknolojiye göre büyük bir gelişme göstermiş ve ilk pratik elektrik kaynağı olarak bilinmektedir.

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

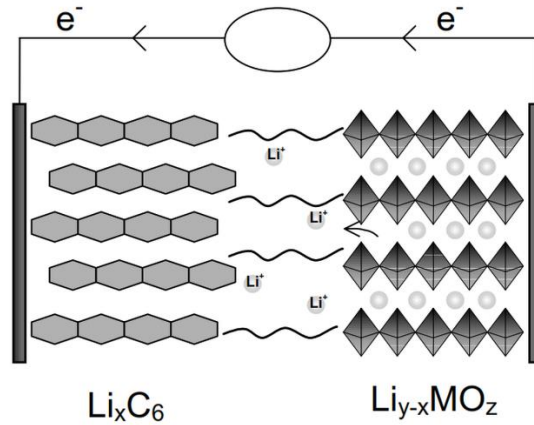
LIB ile ilgili çalışmalar 1912'de G.N. Lewis önderliğinde başlamıştır ve 1970'lerde birincil lityum piller pil pazarında yerini almıştır. 1980'de ise Prof. John B.

Goodenough, LiCoO₂ katodunu (pozitif elektrot) [4] ve bir Fransız araştırmacı bilim adamı Rachid Yazami ise grafit anodu (negatif elektrot) keşfetmişlerdir. İki elektrot sonrasında Japon Asahi Chemical firması bünyesinde Akira Yoshino tarafından yönetilen bir araştırma ekibi tarafından 1985 yılında prototip olarak üretilmiş ve 1991'de Sony tarafından ticarileştirilmiştir.

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

1.2. LIB'da Temel Kavramlar

Tipik bir LIB hücresinde, Li⁺ iyonları şarj ve deşarj işlemleri sırasında katot ve anot elektrotları arasında dolaşmaktadır. LIB temel çalışma prensipleri ise Şekil 1.2'de gösterilmektedir.

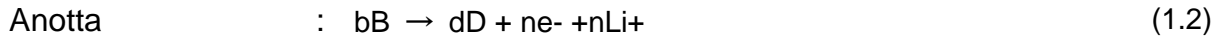
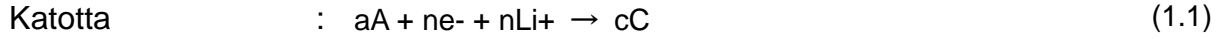


Şekil 1.2. Ticari bir Li-iyon pil hücresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.

Deşarj işleminde, anot elektrokimyasal olarak oksitlenir, bu da elektrolit içerisine Li⁺ iyonlarının salınmasına veya boşalmasına neden olur. Aynı zamanda, elektronlar harici devrenin yoluyla katottan geçer. Li⁺ iyonları, dış devreden akan negatif yükü

telafi etmek için elektrolitten geçer ve katyonun içine Li⁺ iyonlarının alımını veya araya girmesini sağlar. Pil tekrar şarj edildiğinde ters işlemler gerçekleşir. Bu çalışma modunda, LIB'lar genellikle anot ve katot arasında ileri geri Li⁺ iyonlarının geçişini tanımlamak için sallanan sandalye pilleri olarak da adlandırılırlar.

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



- *Potansiyel*

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

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

Denkleminde;

ΔH =entalpiyi,

T =mutlak sıcaklığı,

ΔS^0 =entropiyi ifade etmektedir.

Serbest kalan Gibbs enerjisinin tamamen elektrik enerjisine döndüğünü düşünecek olursa;

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

Denkleminde ise;

ΔG =standart Gibbs serbest enerjisini,

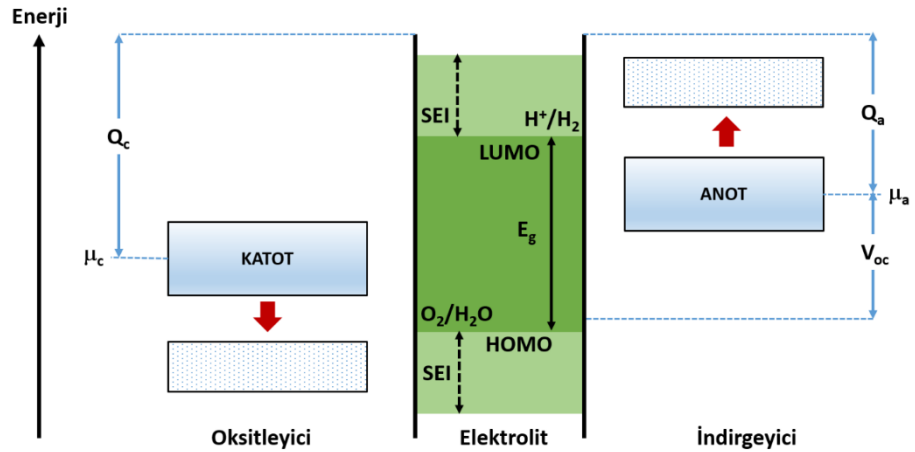
n =transfer edilen elektronların sayısını,
 F =Faraday sabitini (96,487 C)

Ve standart şartlar altında;

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

- *Açık Devre Voltajı (V_{oc})*

Bir LIB hücrenin tasarımında yüksek çalışma voltajı (V_{oc}) elde edilebilmesi amacıyla anot ve katot elektrotlarının dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Şekil 1.3'de sulu bir elektrolit ile termodinamik olarak kararlı pil hücrenin elektrotlar arasındaki elektrolitte bağlı elektron enerjilerinin şematik bir diyagramı gösterilmektedir [5-7].



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

Boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalinin (LUMO) E_g enerji ayrışması ve elektrolitin dolu olan en yüksek enerjili orbitali (HOMO) "Çalışma Potansiyelini" ifade etmektedir. Anot ve katot elektrotları ise elektrokimyasal potansiyelleri μ_A ve μ_C olan elektronik iletkenlerdir. LUMO'nun üzerinde bir μ_A 'lık bir elektrokimyasal potansiyele sahip olan anot elektrotu bir pasifizasyon katmanının elektrottan elektrolite elektron transferine engel oluşturmadığı sürece elektrolitte indirgenme reaksiyonlarının meydana gelmesine yardımcı olacaktır. Benzer şekilde, HOMO'nun altında bir μ_C 'lik bir elektrokimyasal potansiyele sahip olan katot, bir pasifizasyon tabakasının elektrolitin katottaki elektron transferini bloke etmedikçe elektroliti oksitleyecektir. Bu

nedenle, anot ve katot malzemelerinin seçimi bir pil hücrenin açık devre voltajını V_{oc} sınırlayan elektrolit penceresi içinde termodinamik olarak aşağıdaki ifadeye bağlı olarak kararlı olmalıdır;

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

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

- *Deşarj*

Bir hücre içinde depolanan kimyasal enerjinin bir yük yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülmesidir.

- *Şarj etmek*

Şarj etmek, enerjinin ikincil bir hücrede veya şarj edilebilir bir pilin içine elektrik akımı yoluyla depolanması işlemidir. Pil, şarj yoluyla orijinal şarj durumuna geri yüklenir.

- *Aşırı şarj etme*

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

- *Elektriksel iletkenlik*

Elektrik iletkenliği, bir malzemenin iletken olduğunun bir ölçüsüdür.

- *Kısa devre*

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

- *Teorik spesifik kapasite*

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

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

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

- *Spesifik kapasite*

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

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

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

- *Enerji yoğunluğu*

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

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

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

- *Şarj / deşarj oranı*

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

- *Geri dönüşümsüz kapasite kaybı*

Geri dönüşümsüz kapasite, geri dönüşümsüz lityum reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Şarj ve deşarj işlemleri sonrasında lityum iyonları bir sonraki çevrimde aktif malzemenin elektrokimyasal bozulmalardan ötürü tekrardan difüze olamaz veya difüzyon sonrası kristal yapı içerisinde çıkamaz. Geri dönüşümsüz kapasite kaybı “n.” çevrim sonunda için şarj ve deşarj kapasiteleri arasındaki farka eşittir ve Denklem 1.1 yoluyla hesaplanabilir;

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

- *Kapasite korunumu*

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

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

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

- *Kulombik verimlik*

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

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

- *Yüksek sıcaklık*

Kimyasal reaksiyonlar, düşük sıcaklıklardan ziyade yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşir. Bunun yanı sıra, aktif malzemeler gözenekli olarak sentezlenirler ve böylelikle iç dirençleri yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Ancak, yüksek sıcaklıklardaki elektrolitlerde oluşan asit, aktif maddelerde bozulmalara neden olur ve bataryadan herhangi bir akım çekilmese bile ciddi katı elektrolit fazların (SEI) oluşmasına neden olur. Diğer zararlı etkiler arasında, pillerde kullanılan selüloz esaslı seperatörlerin sıcak asidin tahrip edici etkileri de verilebilir. Aktif maddelerde meydana gelen hacimsel genleşmelerde yüksek sıcaklıklarda daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle, LIB'ler için şarj sıcaklık sınırları çalışma limitlerine göre daha sıkıdır. LIB'lerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda ($> 45 \text{ }^\circ\text{C}$) daha kolay gerçekleşebilir. Bunun yanı sıra, şarj işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi pilin bozulmasına ve deşarj sırasında ise pil performansını düşürmektedir.

BÖLÜM 2. GRAFENİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Bundan yaklaşık 80 sene önce Landau ve Peierls, 2-boyutlu (2D) kristallerin termodinamik bakımdan kararsız olduğunu ve mevcut olamayacaklarını ileri sürmüşlerdir [2, 3]. Bu tartışma, daha sonra Mermin tarafından genişletilmiş, ince filmlerin ergime sıcaklığının malzeme kalınlığı azaldıkça hızla düştüğü ve filmlerin genellikle düzensizleştiği deneysel çalışmalar ile desteklenmiştir [8]. Bu nedenle, atomik tek tabaka şimdiye kadar yalnızca daha büyük 3-boyutlu (3D) yapıların bir parçası olarak bilinmekteydi. Ancak bu teori 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından grafenin üretimi ile geçerliliğini yitirmiştir [9]. Bu buluş daha sonra “iki boyutlu grafen üretiminde çığır açan deney” adıyla 2010 Nobel Fizik Ödülü ile ödüllendirilmiştir. Ürettikleri yüksek kaliteli grafen kristali, araştırmacıların ilgisini çekmiş, bu konudaki araştırmalar ve yayın sayısı katlanarak artmıştır.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından daha önce karbonun 3-boyutlu istiflenmesi ile oluşan grafitten gelen ismi olan “grafit tabakası” teriminin yeterli bulunmaması gerekçesi ile “Grafen” terimi önerilmiştir [10].

Grafenin son tanımı, grafit malzemelerdeki temel yapım bloğu olan karbon atomlarının iki boyutlu tek katmanı olarak verilebilir. Tek atom kalınlığındaki grafen, karbon nanotüp, fulleren, elmas ve grafit gibi karbonun bir allotropudur ve karbon atomlarının birbirleri ile bal peteği örgüsü oluşturacak şekilde kovalent bağ yapmasıyla oluşan bir yapıdadır [11]. Grafenin yüksek elektron mobilitesi, oda sıcaklığında yüksek ısı iletkenliği, üstün mekanik özellikleri ile bilim adamları için gelecek vadeden bir malzeme olduğu şüphe götürmemektedir.

Bu incelemede, grafenin ve türevlerinin sentezi, yapıyla ilgili çeşitli karakterizasyon teknikleri ele alınmıştır. Grafenin gösterdiği üstün elektriksel, mekanik ve yapısal özellikleri ile bu özelliklerin günümüzdeki çeşitli kullanım alanları incelenmiştir.

2.1 Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen üretiminde literatürde mekanik soyma [9], kimyasal soyma [12], grafen oksitin indirgenmesi [13], moleküler aşağıdan-yukarı sentez [14], kimyasal buhar biriktirme [15] ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (KBB ve PDKBB) [16], SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma [17], organik sentez [18], grafitin sıvı fazda soyulması [19], grafitin elektrokimyasal soyulması [20], grafitin öğütülmesi [21], karbon nanotüplerin açılması [22]

gibi birçok çalışma bulunmaktadır. Üretim yöntemine göre grafenin gösterdiği özellikler, kalitesi ve maliyeti değişebilmektedir. Üretilen malzeme miktarı (verim), kalite ve maliyetine göre üretim yöntemleri Tablo 2.1’de kıyaslanmıştır.

Tablo 2.1. Grafenin üretim yöntemlerine göre verim, kalite ve maliyet arasındaki ilişki.

Üretim yöntemi	Verim	Kalite	Maliyet
Mekanik Soyma	Oldukça az	Yüksek kaliteli	Yüksek
Kimyasal Buhar Biriktirme	Az	Kaliteli	Yüksek
Kimyasal indirgeme	Fazla	Düşük kalite	Düşük
SiC altlık üzerinde termal ayrışma	Az	Kaliteli	Yüksek

2.1.1 Tabaka ayrıştırma ile grafen sentezi

Grafen üretiminde kullanılan ilk tekniktir, Novoselov ve arkadaşları tarafından 2004 yılında mono kristalli grafit filmlerden grafen hazırlamak amacı ile geliştirilmiştir. Saf grafitin tepeliklerinin ayrıştırılıp soyulması ile gerçekleştirilir. Veriminin çok düşük olması itibariyle büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir, ancak küçük ölçekte malzeme hazırlamak için en basit yöntemdir. Bu yöntem aynı zamanda tabaka ayrıştırma veya yukardan-aşağı (top-down) yöntem de denilmektedir. Tipik olarak, bu yöntem onlarca mikron boyutlarına sahip olan bir, iki ve çok tabakalı grafen pullarının bir karışımını üretir.

Mekanik soyma yöntemi, çok düzenli pirolitik grafit tabakaların oksijen plazmada dağlandıktan sonra bir fotorezist üzerinde sıkıştırılıp bir bantla soyulması işlemidir. İnce pulcuklar aseton banyosunda yıkanarak fotorezisten kaldırılır ve silikon yonga üzerine taşınırlar. Bu yöntemle üretilmiş olan grafenin tek ya da birkaç tabakadan ibaret olduğu raporlanmıştır [23].

Ancak bu yöntem ile elde edilen malzeme miktarı oldukça sınırlı olduğundan grafitin sıvı fazda tabakalarına ayrıştırma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde grafenin pul pul ayrılması için yüzey enerjisi grafeninkine uygun olan organik çözücüler ile grafen tabakası arasında etkileşim sağlanarak c-ekseninde grafen tabakalar arasında oluşacak olan van der Waals bağlarını önlemek amaçlanır [24]. 1-metil-2-pirolidinon (NMP) [25], N, N-dimetilformamid(DMF) [26], 1,2-diklorobenzen (ODCB) [27] ve c-butirolakton (GBL) [28] gibi yüksek polar çözücüler, benzen ve heksaflorobenzen gibi apolar çözücüler kullanılmaktadır [29]. Bu yöntemle üretilen grafen, diğer yöntemlerden nispeten daha az kusur gösterir ve oksitlenmez, ancak grafen katmanlarının yanal boyutları birkaç mikrondan fazla değildir.

2.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme

Grafen üretiminde nispeten maliyeti düşük olan bir yöntem olan kimyasal buhar biriktirme, (Chemical Vapour Deposition- KBB) Ni, Pd, Ru, Ir ve Cu gibi çeşitli geçiş metallere oluşan altlıklar üzerine uygulanabilmesi sebebiyle kendi içinde en fazla çeşitliliğe sahip olan en popüler yöntemdir. Bu yöntemdeki amaç sıcak kapalı bir hücreye yerleştirilmiş altlık üzerine hidrokarbon gazı salınarak karbonun altlık üzerinde çözünmesi ve altlık soğuduğunda ise altlığın üzerine çöktürülmesidir. Karbon çözünürlüğü, birikim mekanizması ve büyüme koşulları grafen filmlerinin morfolojisini ve kalınlığını belirler.

KBB yöntemi kullanılarak, birkaç katmanlı grafen filmlerin başarılı olarak üretimi karbon kaynağı olarak asetilen ve altlık olarak Ni folyo kullanılarak ilk defa Somani ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [30]. KBB sırasında, Ni altlık reaksiyon sıcaklığı 1000 °C'nin altında olan ve seyreltilmiş bir hidrokarbon gazı ile 10^{-3} Pa vakuma alınmış bir boru fırına yerleştirilmiştir. Bu yöntemde ilk olarak karbon Ni altlık üzerinde çözünmüş ve Ni soğuduğu zaman karbon altlık yüzeyine çökelmiştir.

Yapılan çalışmalarda Ni altlık ile çalışıldığında üretilen grafenin elektronik özelliklerinin çok iyi olmasına rağmen soğutma süresi, basınç ve sıcaklığın kontrolünün hassas bir şekilde sağlanması gerektiği, aksi takdirde üretilen grafenin heterojen kaplandığı ve çok tabakalı olduğu gözlemlenmiştir. Cu altlıkta ise büyütme zamanı, sıcaklık ve soğutma aşamasına bağlı olmadan 2-3 tabakalı ve kaliteli grafen üretilebildiği gözlemlenmiştir [31].

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - PDKBB) yöntemi ile geleneksel KBB yöntemi karşılaştırıldığında, daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında grafen üretimi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Tek ve birkaç tabakalı grafenin ilk üretimi radyo frekansı PDKBB yöntemi ile 900 W ve 680 °C reaksiyon sıcaklığında CH_4 ve bir H_2 gaz karışımı kullanılarak çeşitli altlıklar üzerinde gerçekleştirilebilmektedir. KBB ile karşılaştırıldığında PEKBB'nin biriktirme süresi 5 dakikadan az olması ve 650 °C gibi düşük bir sıcaklıkta yapılabilmesi avantajları vardır. Bu avantajlar maliyeti de düşürmektedir [32].

2.1.3 Altlık üzerinde termal ayrıştırma

SiC yüzeyinin ultra yüksek vakumla (UHV) tavlama yoluyla grafit üretme yöntemi, özellikle SiC yüzeylerde elde edilebildiğinden ve üretim sürecinde hiçbir transfer gerektirmediğinden

yarı iletken endüstrisi için cazip bir yaklaşım olmuştur [33]. Saf ve tek tabakalı grafen üretim yöntemlerinden bir tanesi olan silisyum karbür (SiC) altlık üzerinde termal ayrışma yöntemi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada SiC yüzeyi H₂ ortamında 1400 °C – 1600 °C'de temizlenmektedir. Bu işlem sırasında yüzey H₂ atomlarıncı dağlanılıp altlık üzerinde mikron mertebesinde çizikler oluşturulmaktadır. İkinci aşamada ise numune yüksek vakum altında 1100 °C – 1500 °C'ye ısıtılmaktadır. Bu aşamada Si'nin süblimleşmesi ile yüzeydeki karbon atomlarının grafen tabakaları halinde yeniden düzenlenmesine sebebiyet vermektedir. Grafen katmanlarının kalınlığı tavlama süresi ve sıcaklığına bağlıdır [34].

Grafen oluşumu iki farklı şekilde gelişmektedir. Birincisi, Si yüzeyi üzerinde oluşan tek veya çift tabakadır. İkincisi ise bu tabakaların üzerinde büyütülen grafen tabakalarıdır. Bu iki yapı birbirinden farklı elektriksel özellikler göstermektedir [35].

Ancak bu yüksek sıcaklığa UHV ortamında çıkmak ideal gaz denkleminde de bilindiği üzere oldukça zordur. Bu nedenle, bu yöntem ile üretilen grafen kaliteli olmasına rağmen en yüksek maliyete sahiptir.

2.1.4 Kimyasal indirgeme

Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ile grafen elde etme yöntemi, grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilen grafen oksitin bir indirgeyici vasıtasıyla oksijenli fonksiyonel gruplardan arındırılarak elde edilen yöntemdir. Mekanik soyma yönteminin tersine bu yöntemde fazla miktarda ürün elde edilebilirken, elde edilen grafen üzerinde kusurlar oluşabilmektedir.

Grafen oksit, karbon/oksijen atomik oranı yaklaşık 2 olan, aşırı oksitlenmiş bir grafendir. Genellikle ultrasonikasyon ile sıvı fazda pul pul döküm yoluyla grafit oksitten hazırlanmaktadır. Grafitin oksidasyonu ilk olarak yaklaşık 150 yıl önce Brodie tarafından [36], ardından Staudenmaier [36] ve Hummers [37] tarafından gerçekleştirilmiştir. Grafitin sülfirik asit ve potasyum permanganat ile oksitlenmesi sonucu karbonun ağır oksitlenmesi ile elde edilen grafit oksit hidrofilik bir yapıya sahip olup, suyun içinde hızlıca dağılmaktadır. Suyun içinde dağılan grafit oksit tabakaları arası mesafe açılmaktadır. Elde edilen bu yapıya ise grafen oksit adı verilmektedir. Bu işlemin üretim basamakları Şekil 3.1.'de verilmiştir. Grafen oksit ve grafit oksidin kimyasal özellikleri aynı olsa da yapıları farklıdır. Ultrasonikasyonla dağıtılmış grafen oksit kararlı ve homojen yapıdadır [38].



Şekil 2.1. Kimyasal yöntem ile grafen oksit üretim basamakları.

Grafen oksidin kimyasal indirgenmesi hidrazin [39-41], sodyum borohidrür (NaBH_4) [42-44] gibi indirgeyici ajanların oksijenli fonksiyonel grupları temizlemesi ile sağlanır. Diğer güçlü indirgeyiciler ile kıyaslandığında hidrazin hidrat, su ile reaksiyona girmeyerek çok ince grafen tabakaları üretebildiğinden ve oksijen gruplarını tamamen temizleyebildiğinden dolayı tercih edilmektedir [41, 45]. İndirgeyici olarak NaBH_4 kullanıldığında ise elde edilen yapıda topaklanmaya uğradığı ve kırılabilir yapıda olduğu gözlenmektedir [46].

Grafen oksidin bir diğer indirgeme yöntemi ise termal indirgemedir. Bu yöntem, kimyasal indirgemenin karmaşık işlemlerden oluşması ve toksik gazlar ile çevreye zarar vermesi sebebiyle kullanılmaktadır [47]. Yöntemin amacı yüksek bir sıcaklığa çıkarak grafen oksitteki oksijen gruplarının yok edilmesidir.

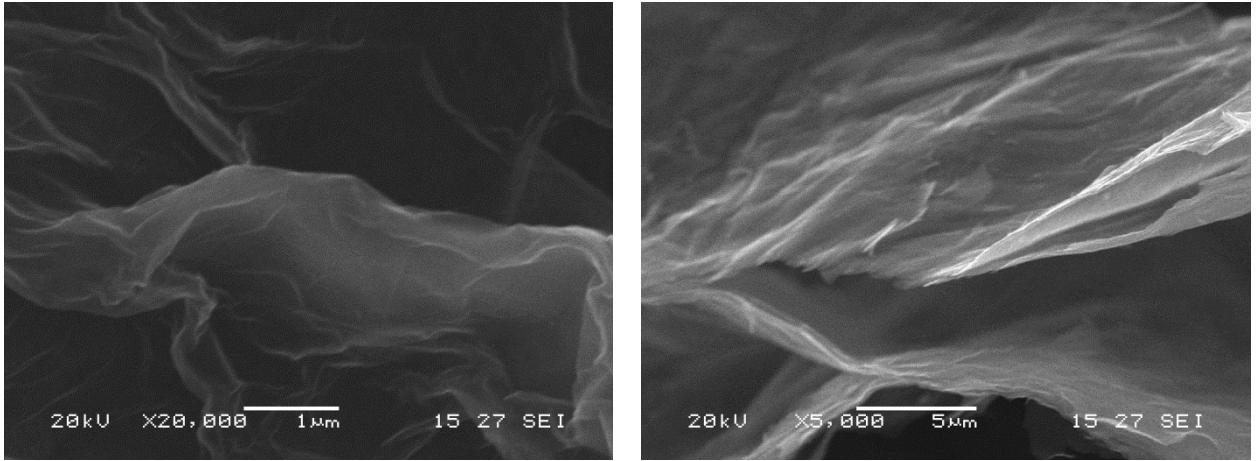
İndirgenen grafen oksidin kimyasal özellikleri ve yapısı tamamıyla değişmektedir. Grafen oksit hidrofilik ve yalıtkan olmasına rağmen indirgeme sonrası oksijenli grupların gönderilmesi ile hidrofobik ve iletken hale gelmektedir [48].

2.2 Grafenin Özellikleri ve Yapısı

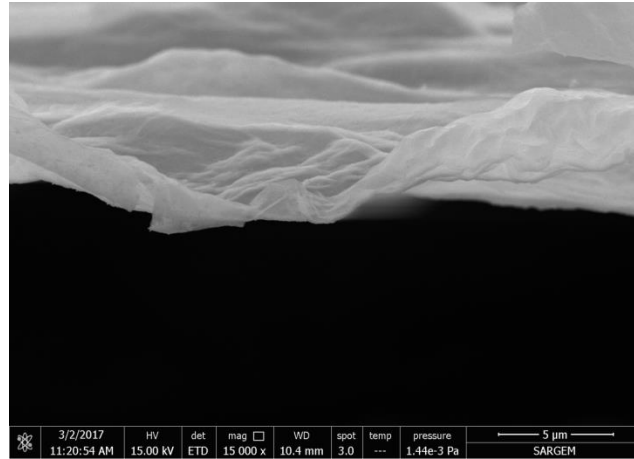
2.2.1 Grafenin Karakterizasyonu

Çoğu zaman bir malzemenin sağlıklı analizi için birden fazla tekniğe ihtiyaç duyulmaktadır. Tek tabakalı, iki tabakalı ve çok tabakalı grafenin karakterizasyonu için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi kaliteli görüntüleme analiz teknikleri ile yapısı; enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X-ışınları kırınımı (XRD) gibi teknikler ile kimyasal yapısı incelenebilmektedir.

SEM, ESEM ve TEM analizleri grafen için öncelikli analiz metotlarıdır. Grafen yapraklarının dağılımı ve boyutları hakkında bilgi verir. Grafen tabakalarının düz değil, kırışıklı yapıda olduğu, katlanma eğiliminde olduğu bilinmektedir [49]. TEM ile grafenin atomik yapısı ve kafes görüntüsü elde edilebilir [50]. Şekil 2.2'de SEM ile alınmış kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksite ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere grafen transparan, dalgalı ve tabakalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.3'deki ESEM görüntüsünde ise tek grafen tabakasının kesit görüntüsü ile 2-boyutlu grafen yapısı daha net gözlemlenmektedir.



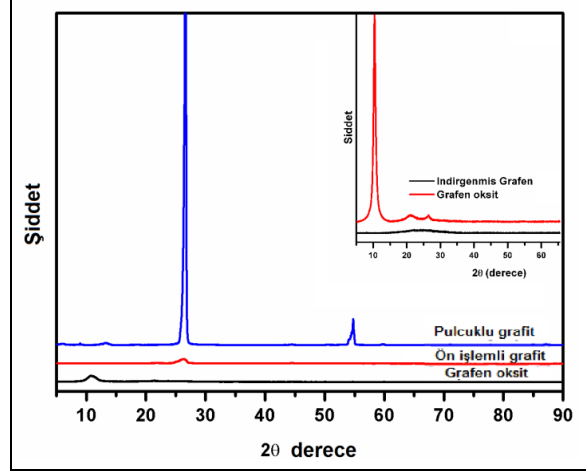
Şekil 2.2. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit FE-SEM görüntüleri.



Şekil 2.3. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait FE-SEM görüntüsü.

X-ışınları kırınımı (XRD) ise diğer bir önemli tekniktir. Bu teknik özellikle indirgenmiş grafen oksit üretiminde net bilgi vermesi sebebiyle kullanılmaktadır. Grafit $\text{Cu-K}\alpha$ kırınımında Şekil 2.4'deki gibi $2\theta=26^\circ$ 'de keskin bir pik vermektedir. Bu pik, oksidasyon sonucu yapının değişmesi ile tamamen kaybolup grafen oksite ait $2\theta=11^\circ$ 'de bir pik ortaya çıktığı

görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında ise oksijenli grupların giderilmesi ile yapı tekrar değişir ve grafit ile aynı yerde fakat daha geniş ve düşük şiddette bir pik elde edilir. Bu sonuç tabaka sayısının azalması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [51].



Şekil 2.4. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları.

Aynı zamanda XRD analizi sonuçları yardımı ile Eşitlik (2.1) ve (2.2)'deki Debye-Scherrer formülünden grafenin tabaka sayısı da hesaplanabilmektedir [52].

$$L=0,9 \lambda \beta \text{ Cos}\theta \quad (2.1)$$

$$n=Ld \quad (2.2)$$

Denklemden;

L =istif yüksekliğini;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

θ = Bragg difraksiyon açısını;

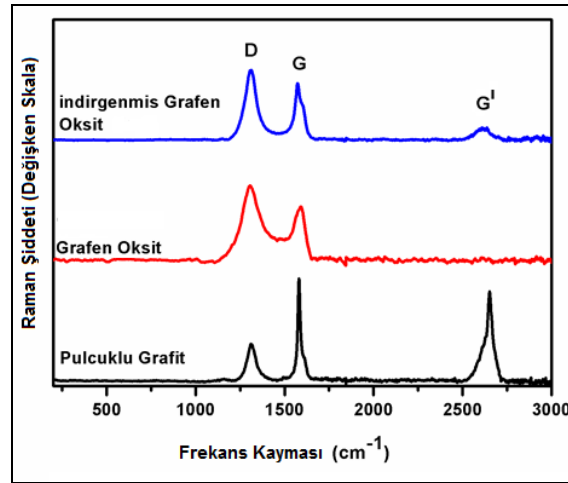
d = düzlemler arası mesafeyi;

n = tabaka sayısını ifade etmektedir

Proje ekibi tarafından yapılan çalışmalarda kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafenlerin tabaka sayısı 8 olarak hesaplanmıştır.

Raman spektrumu ise malzeme üzerine düşürülen ışık demetinin gelen ışık demeti ile farklı dalga boylarında saçılması prensibinden yararlanarak malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Grafenin Raman Spektroskopisinde genellikle karbonla özdeşleşmiş

1350 cm^{-1} 'de D bandı denen, 1595 cm^{-1} 'de G bandı ve 2600 cm^{-1} 'de 2D veya G' denen üç pik bulunmaktadır. D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. G' bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [53]. Grafit D bandında çok düşük bir şiddete sahip bir pik, G bandında ise çok şiddetli bir pik verir. 2600 cm^{-1} 'deki G' bandında ise keskin ve şiddetli bir pik verir. Bu da grafitin istifli ve çok tabakalı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Grafende ise grafitte kıyasla kusurların artması sebebi ile daha şiddetli bir D bandı elde edilmektedir. G' bandı ise daha az şiddetlidir çünkü istiflenme yani tabaka sayısı azalmıştır [54]. Şekil 2.5'de verilen Raman spektrumu sonuçlarından kimyasal indirgenmiş grafen oksitin G' bandındaki pikin oldukça küçük olması, birkaç tabakalı grafen olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.5. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu.

Grafenin gözenek boyutu ve yüzey alanını ölçmek için ise BET (Brauner-Emmett-Teller) analizi uygulanmaktadır. Yöntem ucuz ve tahribatsız bir yöntem olduğundan tercih edilmektedir. Tek tabakalı grafenin yüzey alanı 2630 m^2/g iken bu rakam tabaka sayısı yani kalınlık arttıkça düşmektedir [55-56].

2.3 Grafenin özellikleri

2.3.1 Mekanik özellikler

Grafenin mekanik özelliklerini belirlemek klasik mekanik testler ile mümkün değildir. Malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için öncelikle elastik modülü ve kopma gerilmesi bilinmelidir. Tek katmanlı grafenlerin üretilmesinin ardından özellikle Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile mekanik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları başlamıştır. Lee ve

arkadaşları [57]. tarafından yapılan çalışmada tek tabakalı grafenin mekanik özellikleri AFM ile silikon altlık üzerinde nano çentik yöntemi çalışılarak belirlenmiştir. Kuvvet parametrelerine göre çentiklerin derinlikleri optik mikroskop ile belirlenip Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Çalışmada lineer olmayan bir gerilme genleme diyagramı elde edilip %20 esneyebildiği ve 0.335 nm kalınlığındaki tek tabakalı grafenin Young modülünün ise 0.5 TPa olduğu ölçülmüştür.

2.3.2 Elektriksel özellikler

Grafen üzerindeki deneysel araştırmaların çoğu elektronik özelliklere odaklanmaktadır. Grafen, yarı metal veya sıfır boşluklu yarı iletken olarak karakterize edilmiştir, Elektriksel karakterizasyonundan, oda sıcaklığında $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerinde oldukça yüksek bir elektron mobilitesi olduğu rapor edilmiştir [8]. Grafen tabakasının oda sıcaklığında elektriksel direnci 10^{-6} ohm-cm ölçülerek bilinen en düşük dirençli gümüşün direncinden daha düşük olduğu bulunmuştur [58, 59].

2.3.3 Termal özellikler

Termal iletkenlik (K), bir malzemenin ısıyı iletme yeteneğidir ve genellikle termal iletkenlik Fourier kanunu ile hesaplanır. Katı maddelerin termal iletkenliği genellikle akustik fononlar ile gerçekleşir. Metallerin termal iletkenliği yüksek konsantrasyonlarda serbest elektronlar ile sağlanırken (K_e), karbon malzemelerin termal iletkenliği fononlar (K_p) ile sağlanır. Amorf karbonun termal iletkenliği $\sim 0,01 \text{ W mK}^{-1}$ iken grafen ve elmas için bu değer $\sim 2000 \text{ W mK}^{-1}$ 'dir [60]. Bu değer bakırın termal iletkenliğinden ($\sim 400 \text{ W mK}^{-1}$) çok daha yüksek bir değerdir.

2.4 Grafenin Kullanım Alanları

Şeffaflığı, iletkenliği ve esnek doğası nedeniyle, grafen organik elektronik ve optoelektronik, transistör, Lityum pil, süperkapasitör, sensör uygulamaları için umut verici bir malzeme olarak görülmüştür. Optoelektronik cihazlar, ışık üreten ışıklı diyotlar ve lazerler gibi ışık üretmek için elektrik yükünü kullanan veya fotovoltaik cihazlar ve fotodetektörler gibi elektrik üretmek için ışık kullanan elektronik cihazlardır [61]. Günümüzde, optoelektronik uygulamalarda indiyum katkılı kalay oksit (ITO), şeffaf ve iletken elektrotlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, ITO tabanlı materyallerin pahalı ve mekanik esnekliklerinin

kısıtlı olması onları esnek ekran ve güneş pilleri uygulamalarında grafeni cazip hale gelmiştir. Çeşitli araştırma grupları organik ışık yayan diyotların (OLED) ve güneş pillerinin üretimi için grafen elektrotları başarıyla kullanmıştır [62].

Biyosensörler, biyolojik bir algılayıcı tarafından algılanan sinyalin elektriksel sinyale dönüştürüldüğü aygıtlardır [63]. Bu alanda da nanoboyutlu malzeme ihtiyacına olan kararlılığın, yüzey alanı/hacim oranının artırılması ve algılama aralığının genişletilebilmesi amacı ile artmıştır. Karbon esaslı malzemeler elektroanaliz ve elektrokataliz malzemesi olarak en çok kullanılan malzemelerdir. Ancak elektrokatalitik etkinlik ve makroskopik ölçekte iletkenliğinin üstün olması sebebiyle grafen biyosensörlerde kullanılmaya başlanmıştır [64, 65].

Alan etkili transistörler (FET) bir yarıiletken içerisinde akımı ve iletkenliği yük taşıyıcılar vasıtası ile değiştirmeye yarayan bir devre elemanıdır. Yarıiletken teknolojisinin kullanıldığı FET’de grafenin kullanımı bant aralığının sıfır olması sebebi ile başlangıçta etkili olamayacağı öngörülmüştür. Ancak sahip olduğu eşsiz elektronik özellikler grafeni nanoelektronikte vazgeçilmez bir malzeme olarak göstermektedir. Bununla birlikte teorik hesaplamalar ve optik ölçümler iki tabakalı grafene dikey elektrik alan uygulandığında birkaç yüz meV’luk bir bant aralığı oluşturulabildiğini göstermiştir [66]. Günümüzde grafen kullanımı ile yüksek akım yoğunluğunda yüksek açma kapama oranları elde edilmektedir [67].

Kapasitörler elektrokimyasal reaksiyon yerine elektrostatik olarak enerji depolayan elektriksel birimlerdir. Süperkapasitör ise iletken bir sıvı veya iletken polimer elektrolite daldırılmış iki elektrottan oluşan bir çeşit kapasitör türüdür. Kapasitörler ile karşılaştırıldığında olağanüstü yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir elektrokimyasal kondansatördür. Nano gözenekli malzeme kullanılarak enerji depolama yoğunluğu artırılır. Çok geniş yüzey alana sahip gözenekli iki elektrot elektrolite batırılır. Bu iki tabaka arasında enerji depolanır. Yüksek şarj ve deşarj hızına sahip uzun çevrim ömrü olan enerji depolama sistemleridir. Süperkapasitörler için karbon esaslı malzemeler, yüksek yüzey alanı, hafifliği, iyi elektrik iletkenliği, diğer malzemelerle uyumluluk ve kontrollü gözenek boyutu dağılımı gibi özelliklerin benzersiz bir bileşimi sayesinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Tüm bu özellikleri sağlaması sebebiyle grafen süperkapasitör elektrodu olarak araştırılmaya başlanmıştır. Stoller ve arkadaşları tarafından hazırlanan kimyasal modifiye edilmiş grafen ve hazırladıkları elektrot sırasıyla sulu ve organik elektrolitlerdeki 135 F/g ve 99 F/g’lık spesifik kapasiteler elde etmişlerdir. Buna ek olarak, yüksek elektrik iletkenliğinin geniş bir aralıktaki voltaj tarama aralığı üzerinde iyi performans sağladığı gözlemlenmiştir [68].

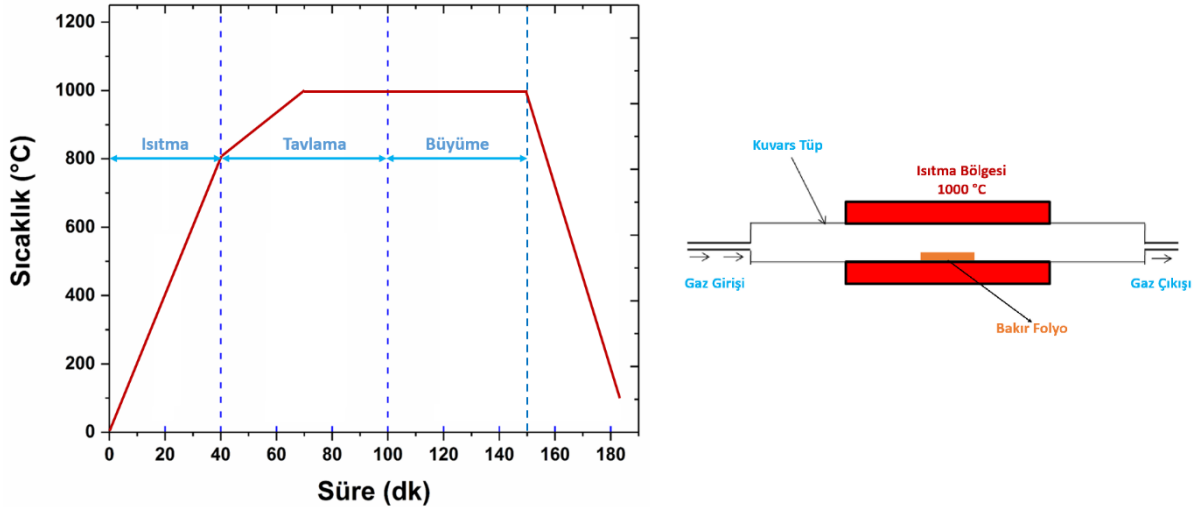
Şarj edilebilir piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilmek amacıyla oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının sağlandığı aygıtlardır. Lityum (Li) standart hücre potansiyeli en yüksek negatif potansiyel gösteren (-3,035 V) indirgendir. Gelecekte fosil yakıtların yerini alması beklenen Li-iyon pillerin elektrokimyasal özelliklerinin üstün olması yanı sıra çevreyle dost ve düşük maliyetli olması da arzu edilmektedir. Li-iyon pil teknolojisi düşük maliyetli, yüksek kapasiteli, kullanım açısından güvenli, hafif katot ve anot malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde ticari Li-iyon pillerde kullanılan grafit anodun kapasitesi 372 mAh g⁻¹ iken anot malzemesi olarak grafen kullanıldığında 544 mAh g⁻¹ kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [69]. Bunun yanında katot malzemelerinde de katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Li-iyon pillerde bilinen başlıca katot malzemeleri olan LiCoO₂, LiFePO₄ ve LiMn₂O₄'e katkılanarak özellikleri incelenmektedir. Hu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon kaplı LiFePO₄'e %2 oranında grafen katkılanarak 208 mAh.g⁻¹ spesifik kapasite elde edilmiştir [70]. Bak ve arkadaşları tarafından hazırlanan LiMn₂O₄/Grafen katotta ağırlıkça %27 grafen kullanılarak 100 çevrim sonunda kapasitenin %90 korunduğunu bulunmuştur [71].

Şarj edilebilir pillerin en yeni üyelerinden lityum-hava pilleri ise şu anda halen araştırılmakta olup, 1 kg Li metalinin oksidasyonunun teorik 11.680 Wh/kg güç yoğunluğu ile fosil yakıtlardan (13.000 Wh/kg) elde edilen enerji yoğunluğuna yakın olması nedeniyle modern elektrik taşıtlarda güç kaynağı olarak kullanım potansiyeline sahiptir [68]. Xiao ve arkadaşları tarafından fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakaları ile üretilen karbon katot 1500 mAh g⁻¹ 'lık spesifik kapasiteye ulaşmıştır. Bu sonuç, O₂ difüzyonunu kolaylaştıran mikro gözenekli kanallardan oluşan eşsiz gözenekli yapısına atfedilmiştir [69, 70].

2.5. Tek Tabakalı Grafen Sentezi

Proje kapsamında tek tabakalı grafen filmler, Vaksis CVD Handy kimyasal buhar biriktirme (KBB) tüp fırını içerisinde gerçekleştirilmiştir. KBB sistemi 22 mm kalınlığında 100 cm uzunluğunda bir kuvars tüpe sahiptir ve ısıtma işlemi halojen lambalarla sağlanmaktadır. Tek katmanlı grafen 100 mm kalınlığındaki Cu folyolar üzerine kaplanmıştır. Kaplama öncesi Cu folyolar aseton ve bidestile su ile iyice yıkanmıştır. Tipik bir tek tabaka grafen kaplama işleminde Cu folyo fırının tam ortasına yerleştirilmiş ve fırın içi 40 mTorr olana kadar mekanik pompa yardımıyla vakuma alınmıştır. Vakuma alınan sistem sıcaklık 1000 °C'ye 20 °C/dk'lık bir hızla yavaşça ısıtılır. Isınan fırın içerisinden 2 sccm akış hızında H₂ (g) gazı 60 dk boyunca sistem içerisinden geçirilir. 1000 °C'de stabilize edilen fırın içerisinden H₂ (g) gazına ilaveten 35 sccm CH₄ (g) gazı toplam iç basınç 500 mTorr olana kadar ilave edilir. CH₄ (g)

gazı ilavesi sonrasında Cu altlık üzerinde grafen büyümeye başlar. Prosesin optimize edebilmek amacıyla 15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 75 dk'lık sürelerde grafen büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süreler dolduğunda CH₄ (g) gazı kesilerek fırın hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Büyütme işleminde kullanılan fırının şematik görüntüsü ve deneysel parametreler (sıcaklık profili, gaz bileşimi/akış hızı ve sistem basıncı) Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Farklı sürelerde büyütülmüş olan grafen yapısının filmler belirgin farklar gösterdiği yapılan analizlerde anlaşılmıştır.

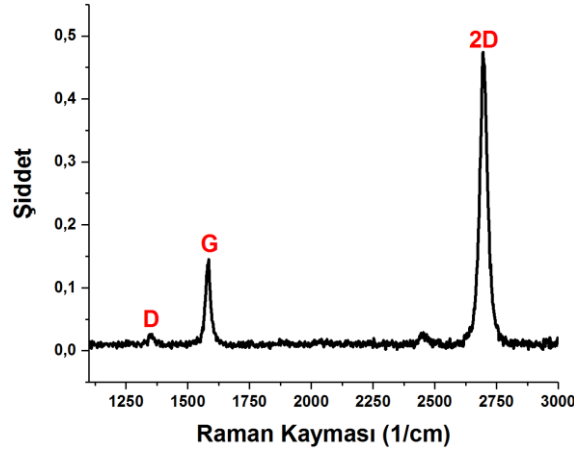


Raman spektroskopisi, tek tabakalı grafeni karakterize etmek için kullanılacak önemli bir araçtır. Grafenin iyi bilinen Raman pikleri arasında G piki, birinci derece Raman saçılım sürecinden gelen tek piktir. D pik ve 2D (veya G') ikinci derece Raman saçılım sürecinden gelir. G piki ise ITO (çapraz optik düzlemde) ve LO'de (boyuna optik düzlem) Brillouin bölgesinin merkezinde E_{2g} simetrlili fonon modu ile ilişkilidir [71]. D pik, halkalardaki sp² atomlarının hareket modundan ortaya çıkar ve aktivasyonu, grafenin kusurlu veya kenar yapısı için gereklidir. D pikinin konumu lazer ışınından uyarılma enerjisine bağlı olarak değişir [72,73]. Ayrıca, 2D pik A₁' simetri ile K yakınındaki momentumlu iki fonon nedeniyle ortaya çıkmıştır [74]. Ayrıca, 2B tepe noktasının tepe konumu nedeniyle elektronik bant yapısı için fonon dalga vektörü bağlar çift rezonans işlemine uyarım enerjisine bağlıdır [75,76]. Basitçe, 2D, D tepesinin tonudur ve bu pikin aktivasyonu için kusur gerekmez [77].

Genellikle, tek katmanlı grafen 2.41 eV'luk bir lazer uyarımı için 1582 cm⁻¹'de G piki, 2700 cm⁻¹'de 2D (G') ve 1350 cm⁻¹'de ise D pikini göstermektedir [78]. Bu değerlerin, gerinim seviyesine, emprürite miktarlarına ve sıcaklık gibi bazı durumlarda değiştirilebileceğini

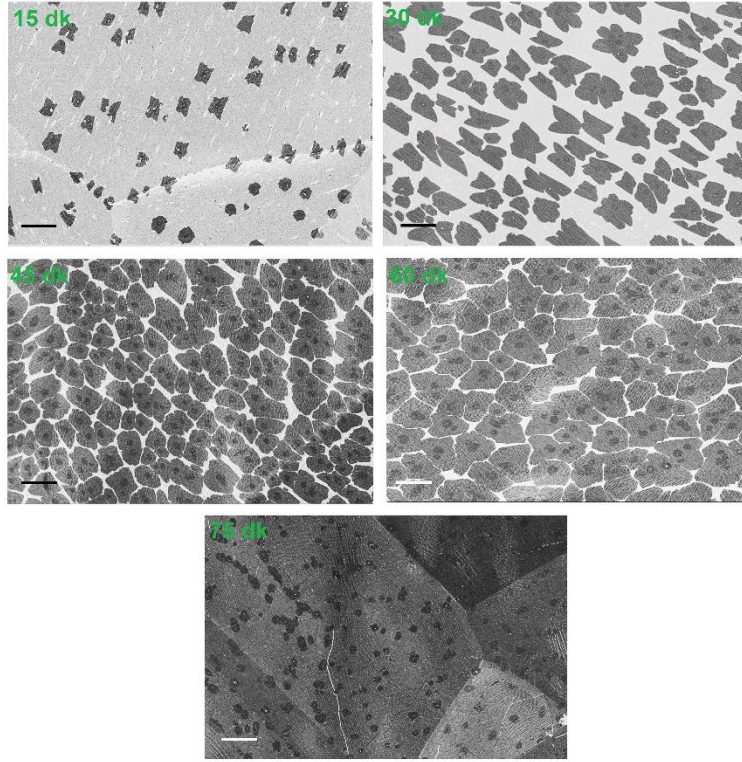
bilinmektedir [79]. Bunun yanı sıra, Grafenin kusur oranı ve mevcut katman sayısını analiz etmek için yoğunluk oranları (I_D/I_G ve I_{2D}/I_G) kullanılabilir. Çünkü D pikinin yoğunluğu, lazer spotuyla kaplanan kusurların sayısı ile orantılı iken G piki lazer noktasının taradığı grafenin alanı ile orantılıdır [79]. Genellikle, I_{2D}/I_G oranı tek tabakalı grafen için 2 veya daha yüksek bir değer olarak elde edilirken iki katmanlı grafen için bu oran 1 ila 2 arasında elde edilir [75].

Şekil 2.7’de 75 dk’lık işlem sonucunda elde edilmiş tek tabaka grafenin Raman spektroskopisi sonuçları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere KBB yöntemi ile Cu altlıklar yüzeyinde grafenin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır. Elde edilmiş grafenin tabaka sayısını anlaşılabilmesi amacıyla I_{2D}/I_G oranı da hesaplanmıştır. Spektroskopi sonucundan I_{2D}/I_G (0,47/0,14) oranının 3,35 olduğu görülmektedir. Elde edilen değer sentezlenmiş grafenin tek tabakadan oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.7. KBB yöntemi ile sentezlenmiş tek tabakalı grafenin Raman spektroskopisi analizi.

Şekil 2.8’de ise farklı büyütme sürelerine bağlı olarak Cu altlık üzerinde büyüyen grafeni göstermektedir. 15 dk’lık büyütme sonrasında alınmış FESEM resmi incelendiğinde grafenin adasal büyüme modeline göre büyüdüğü görülmektedir. Büyütme işlemi kullanılan Cu altlığın polikristalin olması buhar formundaki C iyonlarının Cu altlık yüzeyinde homojen olarak dağılamamasını tane sınırlarında heterojen olarak çekirdeklenmiş grafen adalarının bekleme ile büyümesi ile işlem tamamlanmıştır. Literatür çalışmaları incelendiğinde grafenin sürekli ve tek tabaka şeklinde çekirdeklenmesi arzu edilmektedir [80,81]. Bu nedenle, büyütme işlemi yapılacak Cu altlığın büyütme işlemi öncesi iyi bir tavlama işlemine tabi tutulması gereklidir. Tavlama süresinin özellikle grafenin tek tabakalı büyümesi ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olması hususunda büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir [82].



Şekil 2.8. Farklı sürelerde sentezlenmiş tek tabakalı grafenin FESEM resimleri.

2.5.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon

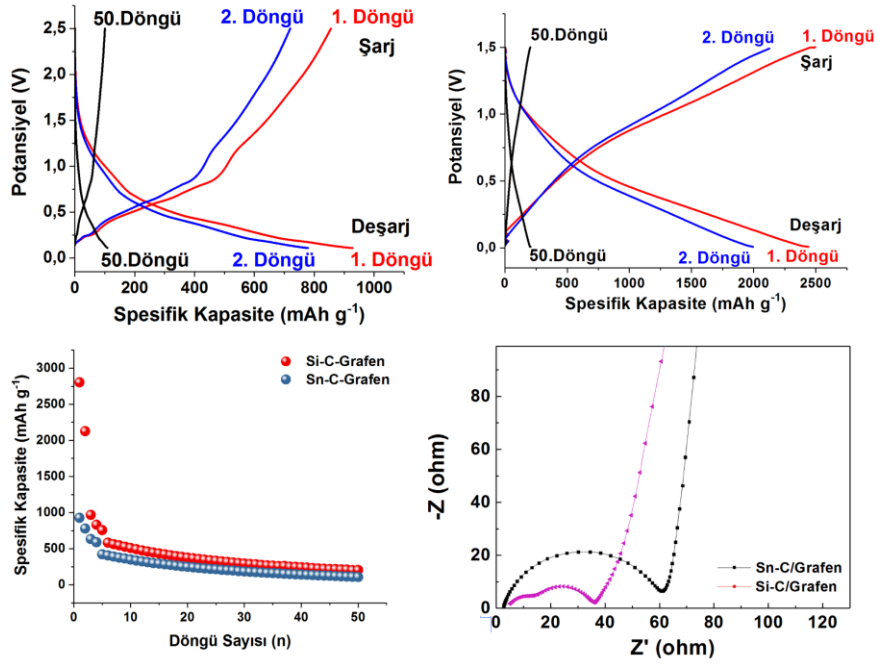
Proje kapsamında sentezlenmiş olan “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde sentezlemiş olan silikon ve kalay tozları tek tabakalı grafen ile takviye edildikten sonra, Li-iyon pil CR2016 hücrelerinde anot aktif maddeler olarak test edilmiştir. 4 adet 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarında üzerleri grafen ile kaplanmış Cu altlıklar FeCl_3 çözeltisi yoluyla çözündürülmüş ve elde edilen tek tabakalı grafen N-metil-2-pirolidinon (NMP) çözeltisi içinde çözündürülmüş ağırlıkça % 15 PVDF bağlayıcı içeren çözelti içerisinde yaklaşık 2 saat karıştırılmıştır. Karışım içerisinde için ağırlıkça% 85 % Si-Sn / C kompozit tozları ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çamurumsu karışım bir bakır folyoyla dökülmüş, bir doktor bıçağı kullanılarak sıvanmış ve 120 °C’de vakum fırınında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bundan sonra bakır folyo üzerindeki numune bir diskli kesici kullanılarak kesilerek anot elektrotları hazırlanmıştır.

CR2016 test hücreleri, argon dolu bir eldiven kutusuna monte edilmiştir. Hazırlanan elektrotlar çalışma elektrotu, Li folyo ise karşı elektrot olarak kullanılmış ve etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) (hacim olarak 1: 1) karışımında hazırlanmış 1 M LiPF_6 elektroliti kullanılmıştır. Çalışma ve karşı elektrotlar, bir polipropilen (PP) ayırıcı kullanılarak

ayrılmıştır. Elektrotların şarj-deşarj özellikleri, bir Gamry Reference 600 pil test cihazı kullanılarak Si ve Sn ağırlığına dayanılarak 1 C sabit bir akımda Si esaslı elektrotlar için 0,05 V–1,5 V ve Sn esaslı elektrotlar içinse 0,05-2,5 V arasında test edilmiştir. Üretilen elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), üretilen elektrotun direncini araştırmak için yapılmıştır.

Şekil 2.9 (a) ve 2.9 (b) sırasıyla, 1C akım yoğunluğundaki CR2016 hücrelerindeki Si-C/Grafen ve Sn-C/Grafen kompozit elektrotların galvanostatik şarj vedeşarj profilini göstermektedir. Şekil 2.9 (a) ve 2.9 (b), Si ve Sn partiküllerinin yüzeyindeki C içeriğinin ve grafen takviyesinin artması ile şarjın ve elektrotlarındeşarj kapasiteleri arttığını göstermektedir. Bunun nedeni büyük olasılıkla elektronların lityum ile alışım ve alışım işlemi sırasında hızlı bir şekilde pulverizasyonunu önleyen Si ve Sn partiküllerinin akım toplayıcı ile elektronik temasının geliştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak Şekil 2.9 (c)'den de görülebileceği üzere yalnızca 50 döngü sonunda üretilmiş pillerin hızlı bir şekilde tükendiği de görülmektedir. Karbon kaplamanın pil kapasitesini geliştirirken tek tabaka grafen takviyesi partikülleri bir ağ yapısı benzeri içerisinde hapsederek elektrot içerisinde önemli derecede aglomerasyona neden olduğu düşünülmektedir.

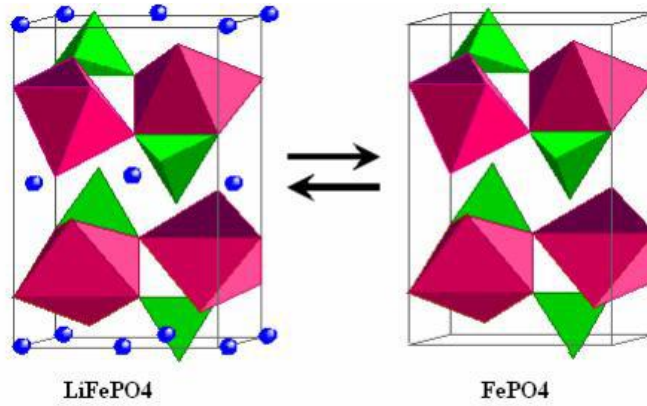
C kaplamanın ve tek tabakalı grafen takviyesinin etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla Si-C/Grafen ve Sn-C/Grafen kompozit elektrotlarının elektrik direnci üzerindeki etkisini araştırmak 5 döngü sonunda EIS analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 2.9 (d)'de sunulmuştur. EIS spektrumunun çapı, elektrotların yük transfer direncini temsil etmektedir. 5 döngü sonunda spesifik kapasite değerlerinde önemli düşüşler olmasına karşılık numunelerin R_{ct} değerlerinde büyük değişimlerin olmadığı görülmektedir. Söz konusu değerler gerek karbon kaplamanın gerekse grafen takviyesinin elektronik özelliklere önemli katkılar sunduğunu göstermektedir.



Şekil 2.9. (a) Sn-C/grafen, (b) Sn-C/grafen anot elektrotlarının galvanostatik şarj deşarj eğrileri, (c) 50 döngü sonundaki pil performası eğrileri ve (d) EIS spektroskopisi sonuçları.

BÖLÜM 3. LiMPO₄ ESASLI KATOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

LiFePO₄ bileşiği; ucuz, çevre dostu, güvenli, kimyasal ve termal olarak kararlı, uzun şarj-deşarj döngü ömrü, yüksek teorik kapasite (170 mAh g⁻¹) ve düz bir voltaj platosuna (Li/Li+ elektroda karşı 3.4V) sahip olması nedeniyle katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir. Bütün avantajlara rağmen saf LiFePO₄ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği (10⁻⁵ S cm⁻¹) ve elektronik iletkenliğinin (10⁻⁹-10⁻¹⁰ S.cm⁻¹) düşük olması, ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliğin düşük olması, bileşiğin Şekil 3.1'de görüldüğü gibi olivin yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır [83].



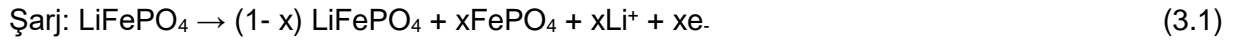
Şekil 3.1. LiFePO₄ katot aktif malzemesinin kristal yapısının şematik olarak gösterimi.

LiFePO₄ doğada, ortorombik olivin tipi yapıya sahip, Triphlite minerali şeklinde bulunur. Triphlite minerali lityumun en zengin doğal kaynaklarından biridir. Doğal Triphlite, Li(Fe,Mn)PO₄, mavi veya gri renkte camsı görünüme sahiptir. LiFePO₄ olivin yapısı, oksijenin oluşturduğu bozuk hegzagonal sıkı paketlenmiş yapının sekizyüzlü 4a konumuna Li atomları, sekizyüzlü 4c konumuna Fe atomları ve dörtyüzlü 4c konumlarına da P atomlarının yerleştiği ortorombik grubuna sahiptir. Sekizyüzlü FeO₆ ve LiO₆ ve dörtyüzlü PO₄ birimleri kristal yapıda lityum iyonlarının 37 göç edebileceği tek boyutlu bir tünel oluşturacak şekilde dizilmiştir.

Li ve arkadaşları yaptıkları tek kristal çalışmasında LiFePO₄ bileşiğinde Li⁺ iyon difüzyonunun tek boyutlu olduğunu (b doğrultusu) bulmuşlardır [84]. Tünelde bulunan lityum iyonları bir tünelden başka bir tünele geçiş yapamaz ve lityum iyonu difüzyonu tek boyutlu olarak gerçekleşir. Lityum iyonu difüzyonunun tek boyutlu olması nedeniyle tünelde olan herhangi bir tıkanma lityum iyonunun difüzyonunu ve dolayısı ile maddenin kullanıldığı pilin pil

kapasitesini düşürür. Nitekim tünelde demir bulunduran LiFePO_4 bileşiğinin pratik kapasitesinin teorik kapasiteden oldukça düşük olması, lityum difüzyonunun kısıtlandığını göstermektedir [85].

Fang ve ekibi, LiFePO_4 kristalindeki tek boyutlu tünelleri tıkayacak şekilde herhangi bir kusur içermeyen olivin fazlı maddelerin elektrokimyasal performansının oldukça iyi olduğunu teorik olarak hesaplamışlardır [86]. Pilin şarj olurken Li^+ iyonları yapıdan uzaklaşırken LiFePO_4 bileşiği kendisi gibi olivin geometriye sahip olan FePO_4 bileşiğine dönüşmektedir. Bu esnada yaklaşık % 6,8'lik bir hacim değişikliği olurken kristal yapı değişmemektedir. Söz konusu durum Eşitlik 3.1 ve 3.2'ye göre gerçekleşmektedir.



Rava ve arkadaşları, yaptıkları ölçümlerde mineralin teorik kapasitesinin % 50 kadarına ulaşabilmişler ve 10 şarj/deşarj döngüsü sonunda başlangıç kapasitesinin % 20 kadarı gibi yüksek bir kapasite kaybı elde etmişlerdir. Sentetik LiFePO_4 bileşiği, saflığının yüksek olması nedeniyle katot aktif madde olarak daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir [87].

Chung ve arkadaşları, lityum yerine katyon katkılıandığında, katyon kusuru olan $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ (burada a lityum iyon boşluğunu göstermektedir) gibi sistemlerin kararlı hale geldiğini ve tek değerli Fe^{2+} iyonunun karışık yükseltgenme basamağına sahip $\text{Fe}^{2+/3}$ iyonuna dönüşerek p tipi bir iletkenin oluştuğunu iddia etmişlerdir [88].

Islam ve arkadaşları atomistik modelleme tekniği kullanarak LiFePO_4 bileşiğindeki lityum iyonu göçünü, katkılanmayı ve öz kristal kusurunu incelenmiştir [89]. Hesaplama demir yerine yükseltgenme basamağı aynı olan katyon (örneğin Mn^{2+} gibi) katkılanmasının enerji bakımından uygun olduğu ancak demir veya lityum yerine yükseltgenme basamağı farklı olan katyonların (Al, Ga, Zr, Ti, Nb ve Ta) katkılanmasının enerji bakımından uygun olmadığını buldular.

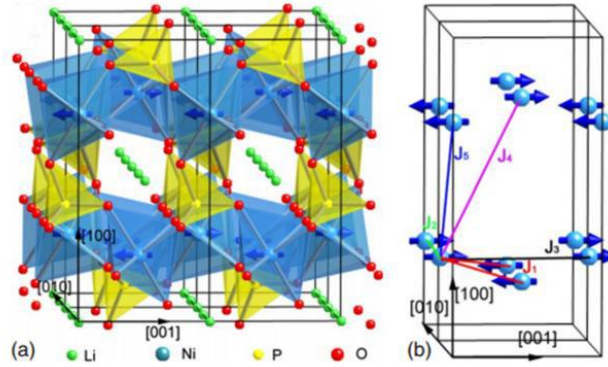
3.1 Olivin Yapısına Sahip Diğer Metal Fosfat Bileşikleri

Düzenli olivin yapıdaki katot malzemelerinin genel formülü LiMPO_4 (M= Fe, Mn, Co ve Ni) şeklindedir. Bu yapının özellikleri; yüksek tersinir kapasitesi, toksik olmayışı, düşük hammadde maliyeti, çevre dostu olması, fazla şarj durumunda dahi kararlı olması, şarj ve

deşarj esnasında en yüksek termal kararlılığa sahip ve güvenli olması, mükemmel çevrim performansı gibi üstünlükleri vardır [90,91].

Ancak LiNiPO_4 yapısı birçok avantajına karşın yavaş lityum iyon difüzyonu, düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu faktörler partikül boyutunun azaltarak veya katot karbon kaplanarak geliştirilebilir. Elektrik iletkenliğini arttırmak için çeşitli araştırmalar yapılmış ve partikül yüzeyi karbon kaplanarak elektrik iletkenliği 2-3 kat artırılmıştır.

LiNiPO_4 'ün şarj vedeşarj performanslarının dikkat çekecek bir şekilde iyileşmesi karbon modifiyesini işaret etmektedir. [90-92]. LiNiPO_4 yukarıda belirtilen olivin yapılı malzemelerin özelliklerinin hepsini kapsamaktadır. Bu özelliklere ilaveten yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek potansiyele sahiptir. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ve $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 'nın potansiyelleri sırasıyla 3.5, 4.8, 4.1, ve 5.2 V olması tahmin edilmektedir. Bu fosfatlar arasında LiNiPO_4 en yüksek redoks potansiyeline sahiptir [93,94]. LiNiPO_4 'ün kristal yapısının şematik olarak gösterimi ise Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. (a) LiNiPO_4 'ün atomik yapısı (b) LiNiO_4 içindeki redoks çiftlerinin şematik görünümü.

Wolfenstine ve arkadaşları [95], elektrolit olarak 1M LiPF_6 tuzunun tetramethylene sulfone'daki çözeltisini kullanarak LiNiPO_4 bileşiğinde $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redoks çiftinin potansiyelini 5.2 V bulmuşlardır. Bileşiği havada sentezlediklerinde herhangi bir redoks piki gözlemezken, argon atmosferinde sentezledikten sonra propanın 800 °C de pirolizi sonucu oluşan karbon ile kaplama yapıldığında redoks piki gözlemişlerdir. LiCoPO_4 ve LiNiPO_4 bileşikleri hem kendi aralarında hem de LiFePO_4 bileşiği ile katı çözelti oluştururlar.

Delacourt ve arkadaşları [96], LiMnPO_4 bileşiğinin C/20 akım yoğunluğundaki kapasitesini 70 mAh.g^{-1} bulurken Yang ve arkadaşları [97] sol-jel yöntemiyle sentezledikleri bileşiğin kapasitesini 42 mAh.g^{-1} bulmuşlardır. Benzer sonuçlar bulan Aono ve arkadaşları [98],

LiMnPO_4 bileşiğinin kapasitesinin düşük olmasının MnPO_4 olivin fazının, Mn^{3+} iyonunun Jahn-Teller etkisi nedeniyle, kararsız olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

3.2 LiNiPO_4 Esaslı Katot Elektrotlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

LiNiPO_4 tozları sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. LiNiPO_4 tozlarının hazırlanmasında tartarik asit($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) sol-jel metodu kullanılmıştır. Öncelikle 150 ml saf suda 0.1 M'lık çözelti hazırlanmıştır. Tablo 3.1'de görülen oranlarda lityum hidroksit (LiOH), nikel asetat($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amonyum dihidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) ve tartarik asit($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) birleştirilerek karışım hazırlanmıştır.

Tablo 3.1 Katot aktif malzeme üretiminde kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Bileşik	Miktar (g)
Lityum Hidroksit(LiOH)	0.629
Nikel Asetat($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	3.7326
Amonyum Dihidrojen Fosfat($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$)	1.7253
Tartarik Asit($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)	6

Hazırlanan karışım 150 mL saf su içerisine ilave edilerek ısıtıcı karıştırıcı üzerinde homojen bir çözelti oluşuncaya kadar yaklaşık 15 dk karıştırılmıştır. Numunenin pH'ının 7-10 arasında tutulması için amonyak kullanılmıştır. Sonrasında sıcaklık 200 °C'de karıştırılmıştır. Numune jelleşinceye kadar bekletilmiştir. Jelleşen numune etüve koyularak 80 °C 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan numune fırına yerleştirilerek 300 °C'de 3 saat sonrasında 700 °C'de 6 saat olmak üzere iki aşamalı sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi

Üretilen LiNiPO_4 tozları karbon ile kaplanmış. Kaplama işlemi mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır.

60 mL saf su içerisine 3 g glikoz eklenmiş ve tamamen çözünene kadar manyetik ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiliye üretilen 1 gr LiNiPO_4 tozu eklenmiştir ve manyetik ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözünen numune daha sonra mikrodalga fırına yerleştirilmiştir. Sistem 22 °C dk^{-1} de 20 °C den 85 °C'ye kadar, sonra 7 °C dk^{-1} da 85 °C den 145 °C'ye kadar ve 14 °C dk^{-1} de 145 °C den 180 °C'ye kadar son olarak 5 dakika boyunca izoterm olarak 180°C'de ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karbürizasyon

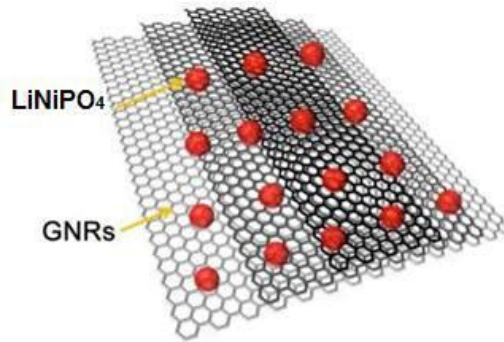
işleminde sonra numune oda sıcaklığında soğutulmuştur ve karbürize edilen malzeme vakum pompası kullanılarak süzümüştür ve daha sonra nötr (7) PH elde edilene kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 12 saat boyunca 60 °C' de etüvde kurutulmuştur.

3.2.2 LiNiPO₄ ve LiNiPO₄-C elektrot sentezi

LiNiPO₄ ve LiNiPO₄-C elektrotlarının üretimi için çamur yapılmıştır. Çamur için 9 mL 1-metil-2-prolidin (NMP) çözücü içerisinde 100 mg polivinilidin florür (PVDF) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözüne kadar (yaklaşık 2 saat) karıştırılmıştır. Bu karışıma 200 mg iletken olarak karbon karası ve 700 mg LiNiPO₄ tozu eklenmiş ve 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 90°C'ye getirilmiş ve çamur olana kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamur olduktan sonra Doctor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında alüminyum folyo üzerine sıvanmıştır. Folyo üzerine sıvanan numune 24 saat boyunca 70 °C'de etüvde kurutulmuştur. Aynı işlemler LiNiPO₄-C elektrot üretimi içinde gerçekleştirilmiştir

3.2.3 Serbest elektrot üretimi

Bu çalışmada aktif katot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır. LiNiPO₄/C grafen yapraklarının arasına şekilde gösterildiği gibi dekore edilmiştir.



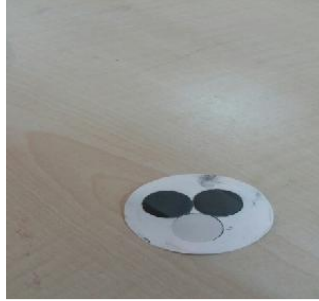
Şekil 3.3. Grafen yapraklarının arasına LiNiPO₄/C dekorasyonu.

Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg NiPO₄, 5.6 mL hidrazin hidrat, 2 kristal polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içinde 30 dk ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Bu solüsyona daha sonra 90 mg sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir ve Şekil 3.4'den de görülebileceği gibi 30 dk daha ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür.

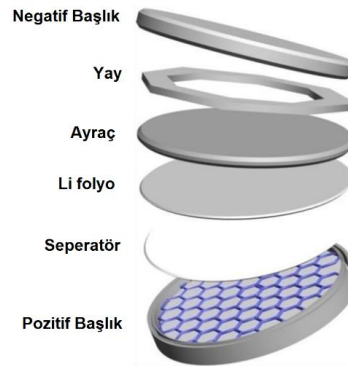


Şekil 3.4 Ultrasonikasyon işlemi.

İşlem görmüş solüsyon vakum filtrasyon tekniği ile 16 mmlik aparat yardımıyla süzölmüştür. Tüm üretim adımları açık atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbest elektrot 40 °C'de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuş ve Şekil 3.5'den de görülebileceği üzere serbest elektrotlar elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Vakum filtrasyonundan sonra elde edilen grafen-LiNiPO₄-C serbest elektrotları.



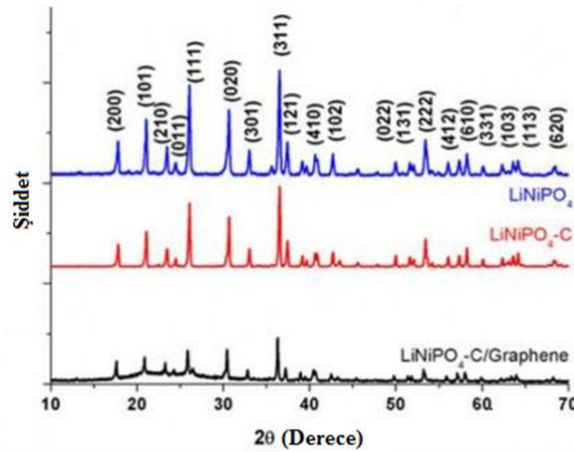
Şekil 3.6. Buton pillerin yapımında ve dizaynında kullanılan pil aksamaları.

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için glovebox içerisinde buton pillerin hazırlanma işlemi gerçekleştirildi. Alt kapak üzerine 17 mm çapında kesilen katot

yerleştirildi. Üzerine çapı 19,25 mm olan dairesel şekilli 2 adet seperatör yerleştirildi. Üzerine ticari elektrolit damlatılarak üzerine lityon iyon plaka, pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek preslendi. Buton pil dizaynı Şekil 3.6'da görülmektedir. Eldivenli kutudan çıkarılan pil 10 saat yaşlandırıldıktan sonra elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.

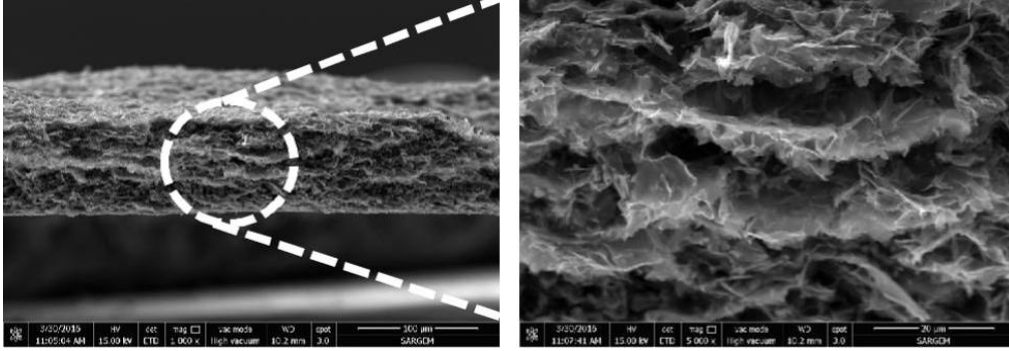
3.2.4 Deneysel sonuçlar

Üretilmiş olan LiFePO_4 bileşiğinin LiNiPO_4 , $\text{LiNiPO}_4\text{-C}$ tozları ve LiNiPO_4 -karbon-grafen serbest elektrotlarının X-ışınları paternleri Şekil 3.7'deki gibidir.



Şekil 3.7. LiNiPO_4 , $\text{LiNiPO}_4\text{-C}$ ve $\text{LiNiPO}_4\text{-C/Grafen}$ anot elektrotlarının XRD paternleri.

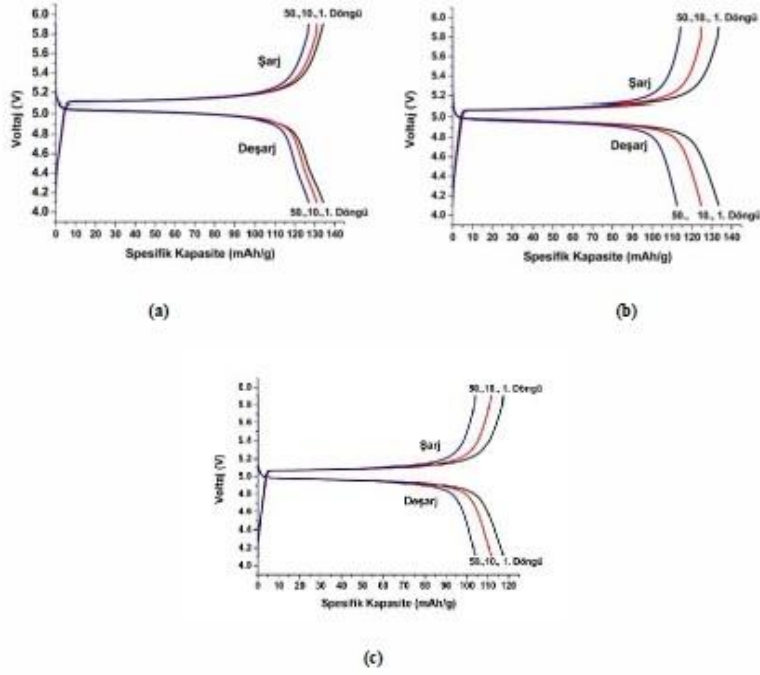
Saf LiNiPO_4 'e uygulanan XRD analizleri JCPDS kart numarası 81-1528 ile birebir uyum göstermektedir. Şekildende görüleceği üzere $2\theta=17.83^\circ$, 21.09° , 23.48° , 24.5° , 33.03° , 36.53° , 37.44° , 39.18° , 39.67° , 50° , 51.64° , 53.44° , 56.08° , 57.36° , 58.24° , 60.12° , 62.36° , 64.18° piklerinin (200), (101), (210), (011), (111), (020), (301), (311), (121), (410), (102), (022), (131), (222), (412), (610), (331), (103), (113), (620) yönle rine ait olduğu görülmektedir. Mikrodalga destekli karbü rizasyon işlemi sonrasında elde edilmiş $\text{LiNiPO}_4\text{-C}$ XRD paternlerinde karbon pikinin ortaya çıktığını ve LiNiPO_4 partiküllerinin pik şiddetlerinin düştüğünü göstermektedir. $\text{LiNiPO}_4\text{/C/G}$ serbest elektrotlarının paternleri şekilde verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere artan grafen miktarına bağlı olarak LiNiPO_4 partiküllerinin şiddetleri yüksek oranda düşmüştür. Bunun yanı sıra grafene ait amorf benzeri pik 24.5° 'de görülmektedir.



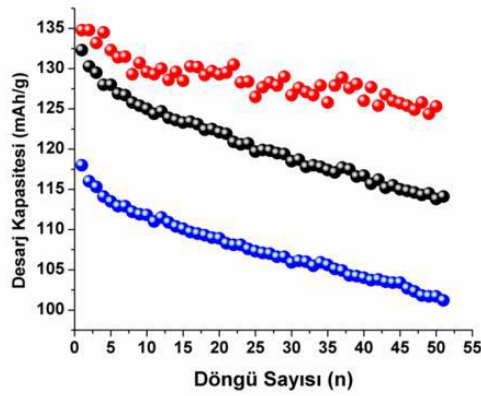
Şekil 3.11. Vakum filtrasyon yöntemiyle üretilmiş LiNiPO₄-C-Grafen serbest elektrotların FE-SEM kesit görüntüleri.

Vakum filtrasyon yöntemi ile LiNiPO₄-C ve grafenden elde edilmiş serbest elektrotların yüzey ve kesit resimleri ise sırası ile Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'da sunulmuştur. Şekil 3.10.'dan da anlaşılacağı üzere grafen levhaları bükülmüş ve dalgalı bir morfoloji sergilemekte ve grafen levhaları arasına karbon kaplı LiNiPO₄ partiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Şekil 3.11'den de anlaşılacağı üzere serbest elektrotun yüzeyinden aşağıya doğru LiNiPO₄ partikülleri homojen bir dağılım sergilemektedirler. Bunun yanı sıra oldukça kıvrımlı mikroyapı yüzeyde nano seviyede çok fazla boşluğunda olabileceğini göstermektedir. Şekil 3.11 aynı zamanda grafen takviyeli serbest elektrotun üst üste birikmiş nano grafen levhalarından oluştuğu görülmektedir. Üst üste biriken grafen levhaları mekanik olarak elektrotu kilitlemekte ve yapıya esneklik sağlayarak dağılmasını engellemektedir.

LiNiPO₄-C-Grafen, LiNiPO₄-C, LiNiPO₄ katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri sabit akım yoğunluğunda ve 3 ile 4.4 V arasında gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekillerden anlaşılacağı üzere 50 döngü sonunda saf LiNiPO₄, LiNiPO₄-C ve LiNiPO₄-C-Grafen katot elektrotlarından 50 döngü sonunda elde edilmiş kapasite değerleri ise sırasıyla 126 mAh g⁻¹, 115 mAh g⁻¹ ve 101 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Galvanostatik şarj vedeşarj eğrilerinden de anlaşılacağı üzere karbon kaplı ve grafen takviyeli katot elektrotlarının yni şarj vedeşarj hızlarında spesifik kapasite değerlerinde olumlu gelişmelerin olmasını sağlamıştır. Gerek iyonik iletkenliğin geliştirilmesi gerekse Ni çözünmesine karşı elektrotlar önemli ölçüde korunmuştur.



Şekil 3.12 (a) LiNiPO₄-C-Grafen elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testi, (b) LiNiPO₄-C elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testi, (c) LiNiPO₄ elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri.

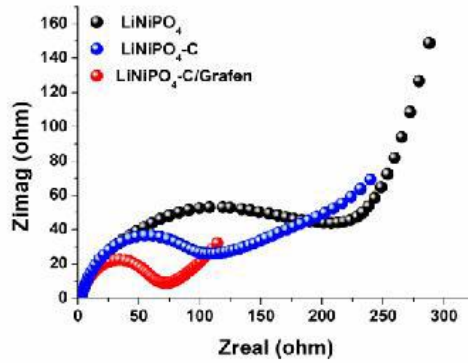


Şekil 3.13. LiNiPO₄ esaslı katot elektrotların çevrim performansı.

LiNiPO₄, LiNiPO₄-C, LiNiPO₄-C-Grafen katot elektrotların şarj-deşarj eğrileri ise Şekil 3.13'deki gösterildiği gibidir. Yüksek deşarj kapasitesi ve hızının, elektrot ve pil uygulamalarında önemli elektrokimyasal performans etkeni olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, grafen takviyeli LiNiPO₄-C elektrotlarda görülen yüksek performanslı deşarj kapasitelerinin saf LiNiPO₄ elektrotlardan daha yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. Grafen nanokompozit elektrotlarda elde edilen yüksek kapasite ve yüksek hız kapasite değerleri Li⁺un daha kısa ve daha kolay difüzyonundan ileri gelmektedir. Şekillerden anlaşılacağı

üzere 50 döngü sonunda saf LiNiPO₄, LiNiPO₄-C ve LiNiPO₄-C-Grafen katot elektrotlarından 50 döngü sonunda elde edilmiş kapasite kaybı değerleri sırasıyla değerleri ise sırasıyla %21, %18 ve %13 olarak elde edilmiştir.

LiNiPO₄ nanotozların elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.14'de verilmiştir. Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek – orta frekanstaki yarım çember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)' e hareket ve film direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarım çember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarım çember hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarım çemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir. LiNiPO₄ katot pillerde genel olarak, artan çevrim sayısı ile birlikte pilin şarj transfer direncinde artmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, katot elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu, katot yüzeyinde bir pasivasyon tabakasının oluşmasıdır. Oluşan pasivasyon tabakasının lityum iyonlarının katottan çıkarak anoda hareketini, aynı şekilde anottan gelen lityum iyonlarının da katot içerisine difüzyonunu zorlaştırmaktadır. Amaç, oluşan bu şarj transfer direncini düşürmek ve dolayısıyla bataryanın kullanım ömrünü uzatabilmeğdir.



Şekil 3.14. LiNiPO₄ esaslı katot aktif elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

Şekilde, LiNiPO₄, LiNiPO₄-C tozları ve sonrasında ise vakum filtrasyonu tekniği ile grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. LiNiPO₄'in grafen ile dekore edilmesi, katot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinde bazı farklılıklar meydana getirmektedir. Şekilde saf LiNiPO₄, LiNiPO₄-C ve grafenle dekore edilmiş LiNiPO₄-C'in şarj transfer direncinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. 700 °C'de sinterlenmiş saf LiNiPO₄ katotun şarj transfer direnci yaklaşık olarak 225 Ω olarak elde edilirken, LiNiPO₄-C katotun şarj transfer direnci yaklaşık

olarak 107 Ω grafenle dekore edilmiş LiNiPO₄-C 75 Ω değerlerine kadar düşmektedir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş, LiNiPO₄-C-Grafen nanopartikülleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. Aynı zamanda grafen elektrotun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır.

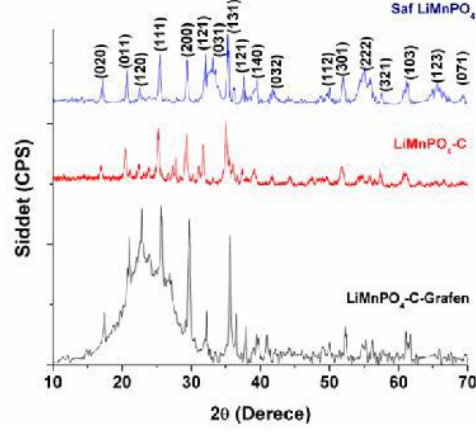
3.3 LiMnPO₄ Esaslı Katot Elektrotlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

Proje kapsamında üretilmiş olan LiMnPO₄ partikülleri mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu yöntem esası ile 1 mmol'lük MnSO₄.H₂O ve 1mmol'lük H₃PO₄ esaslı çözelti 25 mL'lik bidestile su kullanılarak hazırlanmıştır. İkinci bir çözelti olarak ise 3 mmol'lük LiOH çözelti 25 mL'lik su içerisinde hazırlanmış ve ilk çözelti ikinci çözelti içerisine damla damla eklenerek hidrosol çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen hidrosol çözeltisi sentez öncesi 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen kırmızı renkli hidrosol çözeltisi teflondan imal edilmiş bir basınçlı kap içerisine eklenerek mikrodalga sentez işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalga hidrotermal sentez işlemi Milestone ROTOSYNTH marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu işlemde fırın sıcaklığı 200 °C'ye hızlı bir şekilde çıkmış ve busıcaklıkta 5 dakika bekleme sonrasında işleme son verilmiştir. Çözelti içerisinde çökelmiş partiküller sırası ile bidestie ve etanol ile yıkarak süzölmüş ve 120 °C'de kurutularak katot aktif elektrotları başarılı bir şekilde sentezi sağlanmıştır. Sonrasında elde edilmiş ürünlerin karbon kaplama ve serbest elektrot üretimleri Bölüm 3.2.2 ve Bölüm 3.2.3'deki aynı parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 LiMnPO₄ esaslı katot elektrotlarının deneysel sonuçları

Mikrodalga hidrotermal sentez sonrası elde edilmiş LiMnPO₄ numunelerinin X-ışınları paternleri Şekil 3.15'de gösterildiği gibidir. Sentezlenmiş LiMnPO₄ esaslı numunenin X-ışınları paternleri ortorombik LiMnPO₄ yapısı ile tam olarak uyum göstermektedir (JCPDS no. 74-0375). Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilen ürünlerin yüksek safiyetli ve herhangi bir empürite içermediği görölmektedir. Ancak mikrodalga karbürizasyon işlemi sonrasında karbon kaplanmış ürünlerden elde edilmiş katot aktif elektrotlarının patern şiddetlerinde önemli düşüşler meydana geldiği görölmektedir. Şiddetlerdeki söz konusu azalmalar karbürizasyon işlemi sonrasında katot aktif elektrotlarının yüzeylerinin başarılı bir şekilde karbonla ile kaplandığını göstermektedir. Karbon kaplı numunelerin X-ışınları paterninde herhangi bir karbon pikinin bulunmaması elde edilmiş karbon tabakasının oldukça ince ve amorf bir yapıya olduğunu da göstermektedir. Grafen esaslı serbest elektrotlarının X-ışınları paternlerinde 24.5°'de elde edilmiş pikin ise karakteristik grafen piki olduğu bilinmektedir.

Grafen oksidin grafene indirgenmesi sonrasında (002) düzleminin düzlemler arası mesafesinin 0.769 nm'ye genişlemesi nedeniyle söz konusu pik elde edilmiştir.



Şekil 3.15. Saf, karbon kaplı ve grafen takviyeli LiMnPO₄ katot elektrotlarının XRD patternleri.

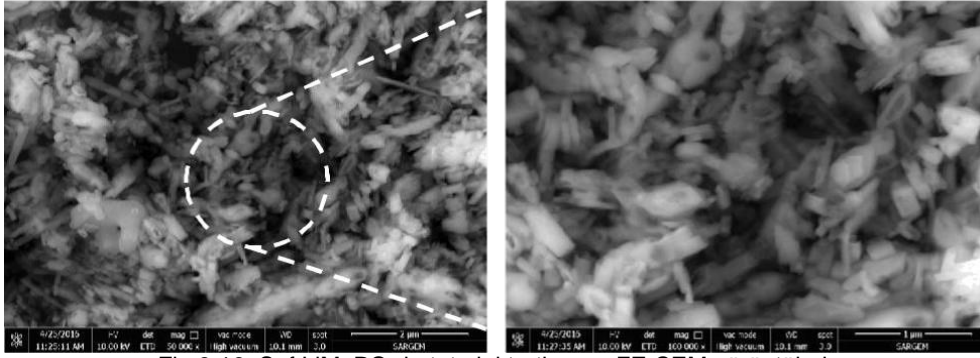


Fig 3.16. Saf LiMnPO₄ katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.

Mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş olan saf LiMnPO₄ partiküllerinin FE -SEM görüntüleri Şekil 3.16'daki gibidir. Resimlerden de anlaşılacağı üzere elde edilmiş partiküller aglomere olmuş genişliği 20-80 nm ve boyu ise 200-600 nm arasında değişen iğne benzeri yapılar şeklindedir. Elde edilmiş iğne benzeri geometrinin LiMnPO₄ partiküllerinin sentezinde kullanılmış MnSO₄.H₂O ve H₃PO₄ kimyasallarının mikrodalga sentezi süresince geniş bir alanda çekirdeklenmeyi teşvik etmesi ile açıklanabilir.

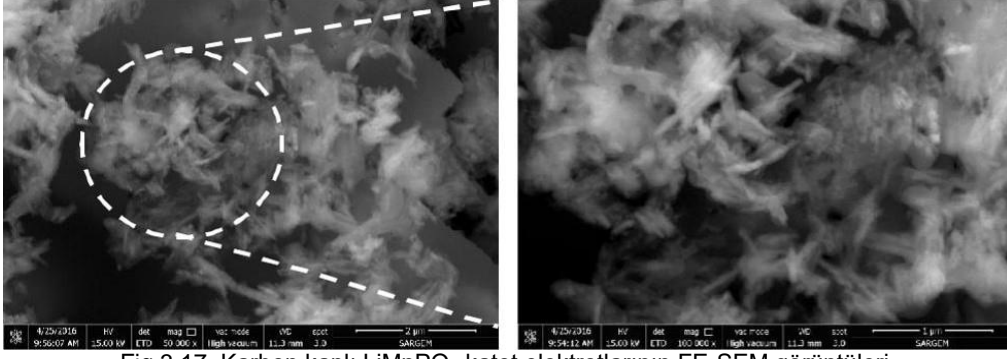


Fig 3.17. Karbon kaplı LiMnPO₄ katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.

Mikrodalga kabürizasyon yöntemi sonrasında elde edilmiş karbon kaplı LiMnPO₄ partiküllerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 3.17’de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kabürizasyon işlemi sonrasında LiMnPO₄ partikülleri geniş bir alanda iletken bir karbon ağı ile kaplanmıştır. Söz konusu karbon şarj ve deşarj işlemleri süresince meydana gelebilecek hacimsel genişlemelere karşı mekanik özellikleri korumanın yanı sıra elektronik ve iyonik iletkenliği de önemli ölçüde koruyacaktır.

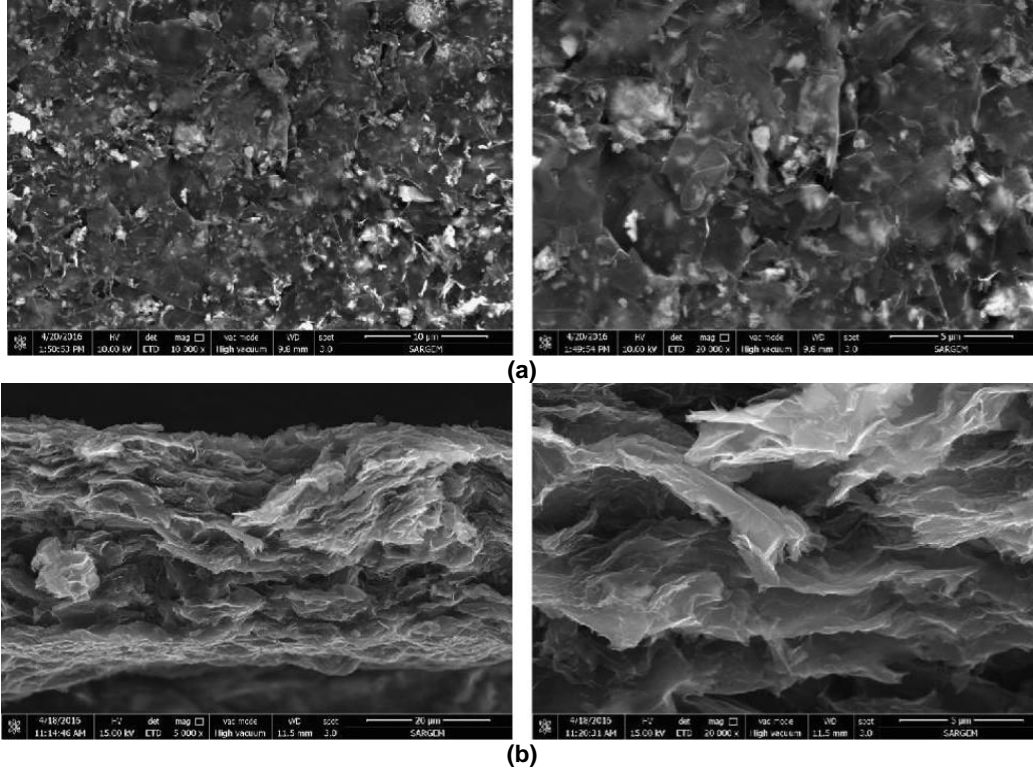
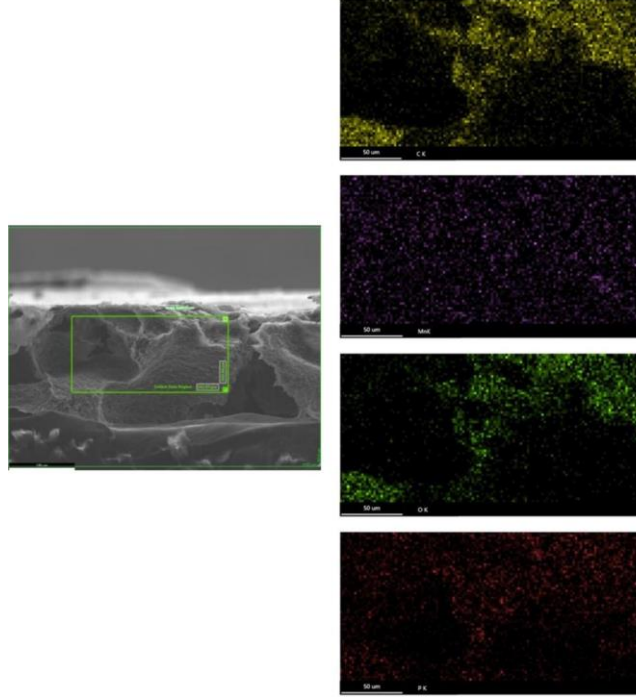


Fig 3.18. Grafen takviyeli LiMnPO₄ katot elektrotlarının (a) yüzey, (b) kesit alanı FE-SEM görüntüleri.

Grafen takviyeli LiMnPO₄ esaslı katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri ise Şekil 3.18’deki gibidir. Şekil 3.18 (a)’dan da anlaşılacağı üzere grafen nano tabakalarının kıvrılmış ve dalga görünümlü olduğu görülmektedir. Kıvrılmış ve dalga görünümlü tabakaların serbest

elektrotlar üzerinde önemli ölçüde boşluk ve porozite oluşturduğu ise Şekil 3.18b'de görülmektedir. Vakum filtrasyon işlemi sonrasında LiMnPO_4 partiküllerinin grafen tabakaları arasına vakum filtrasyon yöntemi sonrasında dekore edilmesi tabakaların birbirleri üzerinde aglomere olmalarına engel olmaktadır. Kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere grafen tabakalarının Van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine tutunduklarını, mekanik olarak birbirlerini kilitledikleri ve yüksek oranda porozite içeren bir yapı oluşturdukları görülmektedir.

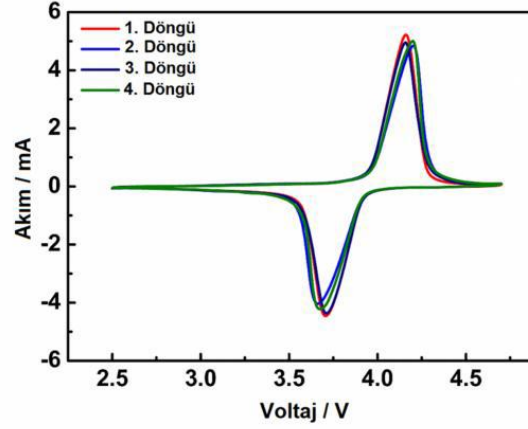


Şekil 3.19. Grafen takviyeli LiMnPO_4 serbest katot elektrotlarının EDS noktasal haritalama analizi.

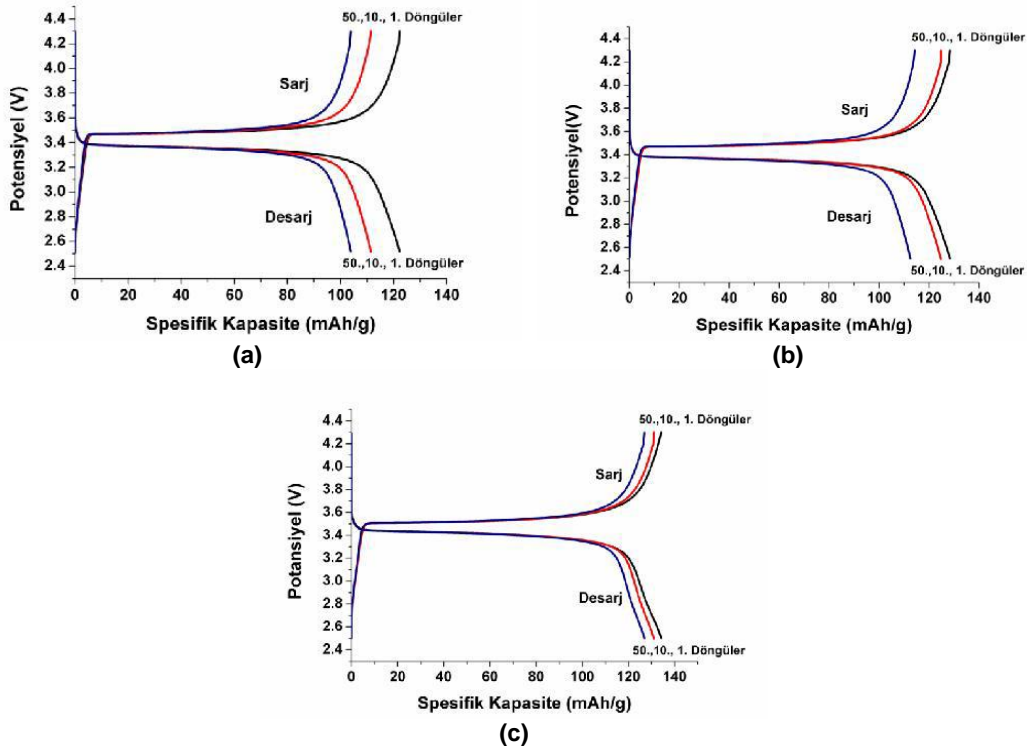
Grafen takviyeli serbest elektrotlara uygulanmış olan enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizi ise Şekil 3.19'daki gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere LiMnPO_4 partiküllerinin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği ve grafen tabakaları arasına homojen bir şekilde dekore edildiği görülmektedir.

Karbon kaplı LiMnPO_4 partiküllerinin elektroki myasal reaktivitelerinin anlaşılabilmesi için Çevrimsel Voltamometri analizi uygulanmış ve sonuçlar 3.20'de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere indirgenme ve oksidasyon pikleri sırası ile 3.75 V ve 4.21 V civarlarında gözlemlenmiş ve indirgenme ile oksidasyon pikleri arasında 0.46 V'luk bir farkın olduğu görülmüştür. 4.21 V'daki anodik pik ve 3.75 V'daki katodik pik $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redoks çiftini işaret etmektedir ve galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ile uyum göstermektedir. İlk 4 döngü sonrasında elde edilmiş piklerin boyut ve pozisyonlarının aynı olması oda sıcaklığında söz

konusu elektrotların mükemmel bir elektrokimyasal özelliklere sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 3.20. Karbon kaplı LiMnPO₄ numunelerinin çevrimsel voltamometri testleri.

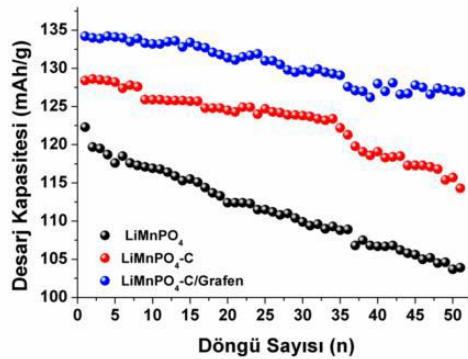


Şekil 3.21. (a) Saf LiMnPO₄, (b) LiMnPO₄-C ve (c) LiMnPO₄-C/Grafen katot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

Saf LiMnPO₄, LiMnPO₄-C, LiMnPO₄-C-Grafen esaslı elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 3.21.'de görülmektedir. LiMnPO₄, LiMnPO₄-C, LiMnPO₄-C-Grafen'in ilkdeşarj kapasiteleri sırası ile 134 mAh/g, 128 mAh/g ve 122 mAh/g olarak elde edilmiştir. Katot elektrot olarak sentezlenmiş voltaj profilleri, Li/Li⁺'ya karşılık 4.1 V civarlarında düz bir

potansiyel göstermiştir, şarj/deşarj reaksiyonu LiMnPO_4 and MnPO_4 arasında birinci dereceden faz geçişi yoluyla ilerlediğini belirtmektedir. Bunlara ek olarak, saf ve karbon kaplama yapılmış olan LiMnPO_4 numunelere göre Şekil 3.21c'de daha uzun ve düz bir voltaj elde edilmiştir. Bu özellik LiMnPO_4 partiküllerinin karbon ile ve grafen tabakaları arasında elektrotların dekore edilmesi yüzey modifikasyonuna açıklanabilmektedir. Yüzey modifikasyonu ve grafen takviyesi ile desteklenmesi sonucunda LiMnPO_4 partikülleri arasında son derece etkili bir iletkenliğin oluşumu etkili olmaktadır, şarj/deşarj boyunca aktif malzeme olarak LiMnPO_4 'ün düşük polarizasyon ve kullanılabilirliği ile sonuçlanmaktadır.

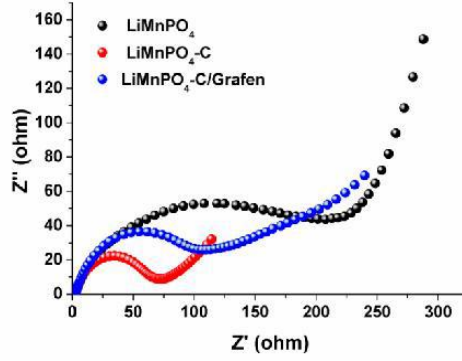
Şekil 3.22.'de oda sıcaklığında 3.0 – 4.3 (Li/Li⁺ reaksiyonu) voltaj aralığında, 1C sabit bir oranda iki elektrotun çevrim performansı karşılaştırılmaktadır. Sonuçlar saf LiMnPO_4 , $\text{LiMnPO}_4\text{-C}$ ve $\text{LiMnPO}_4\text{-C/Grafen}$ numunelerinin 50 çevrim sonrasında çevrim performanslarının kararlı olduğunu göstermektedir. Saf LiMnPO_4 , $\text{LiMnPO}_4\text{-C}$ ve $\text{LiMnPO}_4\text{-C/Grafen}$ numunelerinin ilkdeşarj kapasitelerinin sırasıyla 122, 128 ve 134 mAhg⁻¹ olduğu görülmekte ve 50 döngü sonrasında toplam kapasite kayıpları sırasıyla 14%, 11% ve 5% olarak elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, 3 numune arasında en iyi çevrim performansına sahip olanın $\text{LiMnPO}_4\text{-C/Grafen}$ olduğunu göstermektedir. Numunelerin mükemmel çevrim performansı LiMnPO_4 'ün iyi karbon kaplanması ve grafen levhaları arasında dekore edilmesi ile elde edilebilmektedir. Karbon kaplama ve grafen takviyeli elektrot ve elektrolitin doğrudan temasını önemli ölçüde engellemektedir, böylece bunlar şarj durumunda katodun direkt temas alanlarını azaltmaktadır ve çevrim kararlılığını artırırken aynı zamanda yan reaksiyonları bastırmaktadır.



Şekil 3.22. Saf LiMnPO_4 , $\text{LiMnPO}_4\text{-C}$ ve $\text{LiMnPO}_4\text{-C/Grafen}$ katot elektrotların çevrim performansı.

Saf LiMnPO_4 , $\text{LiMnPO}_4\text{-C}$ ve $\text{LiMnPO}_4\text{-C/Grafen}$ numunelerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları Şekil 3.23'deki gibidir. EIS analizleri düğme tipi CR2016 pilleri kullanılarak ilk şarj/deşarj sonrası alınmıştır. EIS analizinin ilk döngü sonunda yapılması

metalik Li ile elektrolit arasında meydana gelebilecek arayüzey direncinin ortadan kaldırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EIS eğrileri sonrasında Şekil 3.23. içerisinde çizilmiş olan devreye uyarlanmıştır. Söz konusu devrede R_s elektrolit ve hücre bileşenleri arasındaki direnci, R_{int} ise katot yüzeyinde meydana gelebilecek bir katı elektrolit arayüzeyi direncini ifade etmektedir. R_{ct} bileşeni ise şarj transfer direncini ve W_{dif} ise elektrot yüzeyine lityum iyonlarının difüzyonunu göstermektedir. Eğrilerin söz konusu devreye uyarlanması sonrasında R_{ct} değerinin karbon kaplama ve grafen takviyesi sonrasında önelli ölçüde düştüğünü göstermektedir. $LiMnPO_4$, $LiMnPO_4-C$ and $LiMnPO_4-C/Grafen$ numunelerinden elde edilmiş R_{ct} değerleri sırasıyla 211 Ω , 70 Ω ve 11 Ω olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş söz konusu değerler gerek karbon kaplama gerekse grafen takviyesinin şarj transfer direnci niteliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermektedir.



Şekil. 3.23. Saf $LiMnPO_4$, $LiMnPO_4-C$ ve $LiMnPO_4-C/Grafen$ katot elektrotların EIS spektrumları.

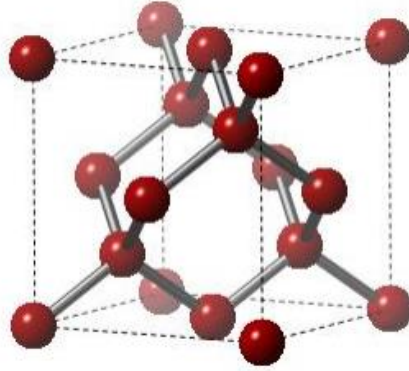
4. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR

4.1 Silisyum

Yer kabuğunun yaklaşık %28 ini oluşturan Silisyum, doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Çevreye duyarlı, düşük maliyetli ve zehirli değildir. Serbest olarak bulunamaz, ancak SiO_2 ve pek çok çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklindedir. Periyodik cetvelde 14 atom numaralı olan Silisyumun atom ağırlığı 28.5096 olup yarı metal özelliği göstermektedir. Elektronlarının yerleşimi 2-8-4 ya da $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 'dir. Oksidasyon sayısı (4±)'dir [99].

4.2 Silisyum Kristal Yapısı

Saf kristal silisyum saydam olmayan koyu gri renkli, parlak, sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Silisyum kristal ve kübik yapısı bakımından elmasa benzerlik gösterir ve yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir. Elmas yapısında kristalleşen silisyumun örgü sabiti $a=5.43\text{Å}$ 'dür [100].



Şekil 4.1. Silisyumun kristal yapısı [100].

4.3 Kütleli Silisyum

Yeryüzünde en çok bulunan ikinci element olarak, silisyum çok düşük bir maliyetle bir lityum iyon pil anot olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Silisyum wafer ve nano boyutlu silisyum partüküller sıklıkla yukarıdan aşağıya metodu ile gözenekli veya nano boyutlu silikon sentez başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Nano yapıli silisyum anotların, kütleli silisyum kullanımına göre bazı avantajları vardır. Nano yapıli silisyum, lityum ve silisyumun

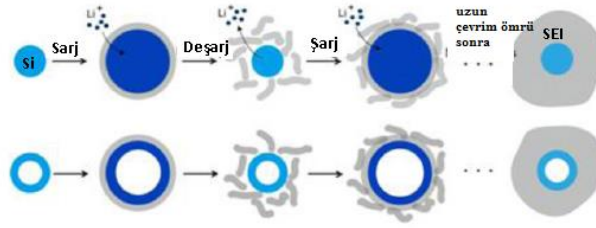
alaşım yapmasından doğan şekil değişimine daha fazla dayanabilmekte sonuç olarak daha iyi gerilim toleransı ile daha uzun çevrim ömrü sergilemektedir [101].

4.4 Mikro Silisyum

Mikro-Si anotların düşük çevrim kararlılığının nedenlerini anlayabilmek için, şarj ve deşarj çevrimi sırasında elektrokimyasal iç direnç değişimlerini anlamak gereklidir. Şarj sırasında Li-Si alaşımı oluşmaktadır ve bu alaşım saf silisyuma göre daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Alaşımın bozulması sırasında hacim daralması gerçekleşeceği için direnç artar. Şarj transfer direnci ve temas direnci artması ile partiküller arasındaki elektronik temas daha az etkili olur. Sonuç olarak deşarj sırasında Li-Si alaşımının bozulması ile anot partikülü içinde Li⁺ tuzaklanması meydana gelir ve deşarj işlemi tamamlanamaz [102].

4.5 Anot Olarak Silisyum

Tablo 4.1.'de lityum iyon pillerde anot elektrotu malzemesi olarak kullanılacak birçok elektrot malzemesinin olduğu görülmektedir. Ancak tablodan da anlaşılacağı üzere lityum iyon piller için en yüksek kapasite silisyum ile sağlanılmaktadır. Silisyum (Si), lityum iyon piller için kullanılacak anot malzemeleri arasında en çok gelecek vaat eden malzemedir. Silisyum ticari olarak kullanılan grafitte göre yaklaşık on kat daha yüksek teorik kapasiteye (~ 4200 mAh/g) sahiptir. Gerçekte en zengin Li_xSi fazı 4200 mAh/g' e karşılık gelir [103]. Silisyumun yüksek kapasitesine rağmen silisyumun anot olarak lityum iyon pillerde kullanımı üç ana sorunla sınırlıdır. Bunlar çok büyük yapıdan dolayı elektrodun hızlı bozunması, şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler (300% den daha fazla) ve malzemenin düşük elektronik iletkenliğe sahip olmasıdır. Meydana gelen yüksek miktarda hacimsel değişimden kaynaklanan gerilim, anotta çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, elektriksel kontakın kaybolmasına ve kapasitede düşüşe neden olur [104]. SEI tabakasının elektrolit ve silisyum arasında pillerde uzun döngülerde bile kararlılığını sağlaması çok önemlidir fakat bu kararlılığı sağlaması çok kolay değildir. Çünkü silisyum gibi malzemeler şarj deşarj sırasında lityum ile alaşımlama ve deşarj sırasında lityum ile alaşımlama yaptığında hacimsel olarak genişir ve şarj sırasında lityum ile alaşımlama yaptığında hacimsel olarak genişir ve SEI tabakası oluşur. Deşarj sırasında lityum ile dealaşımlama yaptığında hacimsel olarak büzülür ve SEI tabakası Şekil 4.2.'den de görülebileceği üzere parçalanır [105].



Şekil 4.2. Silisyum şarj ve deşarj sonrası yapısal değişimleri [105].

Tablo 4.1. Çeşitli anot malzemelerinin karşılaştırılması.

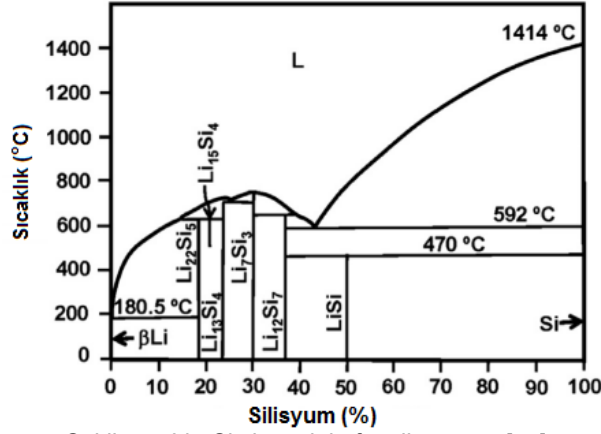
Malzeme	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Yoğunluk (g/cm ³)	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Oluşan faz	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4.4} Si	Li _{4.4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg
Teorik Spesifik kapasite (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Hacimsel Değişiklik(%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potansiyel(V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

4.6 Silisyum Anodunun Tarihsel Gelişimi

Silisyumun Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı 1970'lerin başlarında başlamıştır. 1971'de Dey ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityumun Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag ve Mg de dahil olmak üzere oda sıcaklığında bir dizi metalle elektrokimyasal olarak alaşım olabileceğini bulmuştur ve söz konusu fazların özellikleri ise Tablo 4.1'de gösterildiği gibidir [106]. 1976'da Sharma ve Seefurth, tarafından yapılan çalışmada 400 °C ile 500 °C aralığında çalışan yüksek sıcaklık hücrelerinde Li-Si alaşımlarının oluşumunu gözlemlenmiştir [107]. Yüksek sıcaklarda dört Li_xSi (~415 °C) için dört farklı faz elde edilebilir [108]. İlk üç faz Li₁₂Si₇, Li₇Si₃ and Li₁₃Si₄ şeklindedir. Ancak en zengin Si alaşımı ile ilgili tartışmalar hala vardır ve Li₂₂Si₅ önerilmiştir. (Her Si atomu 4,4 tane Li atomunu barındırarak Li₂₂Si₅ oluşur) Şekil 4.3.'de Li_xSi fazlarının oluşumunu faz diyagramında gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Lityum ve Silisyum alaşımları arasındaki hacim değişimi [94].

Alaşım	Kristal Yapısı	Silisyum Atomunun Hacmi	Birim Hücre Hacim
Si	Kübik Silisyum	20	160.2
Li ₁₂ Si ₇	Ortorombik	58	243.6
Li ₁₄ Si ₆	Rombohedral	51.5	308.9
Li ₁₃ Si ₄	Ortorombik	67.3	538.9
Li ₂₂ Si ₅	Kübik	82.4	659.2



Şekil 4.3. Li - Si sisteminin faz diyagramı [97].

Silisyum aşağıdaki (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarında gösterildiği üzere $Li_{4,4}Si$ alaşımının oluşumu ile ilgili olarak 4200 mAh/g teorik şarj kapasitesine sahiptir. Ayrıca grafitte göre daha yüksek çalışma voltajına sahiptir ve bu da hızlı çevrimler esnasında daha güvenli çalışma sunar.



Dahn ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada atmosfer koşulları altından silisyum içeren polimerlerin pirolizlenmesiyle silisyum anodunu sentezlemeyi başarmışlardır [109]. 1990'lı yılların sonlarına doğru, karbonlu malzemelerle birleştirilen nano boyutlu silisyum, silisyumun anot malzemesi olarak hazırlanmasıyla elektrokimyasal performansını artırmak için umut verici bir yöntem olarak görülmüştür.

Wilson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kompozitin toplam kapasitesini arttırmak için KBB ile sentezlenen nano boyutlu Silisyumu karbon matrisine molar oranla %11 disperse etmiştir. Böylelikle kapasitenin, ticari grafitin kapasitesine göre yaklaşık % 50 daha yüksek 600 mAh/g 'e ulaştığı tespit edilmiştir. Bilyalı değirmen kullanılarak öğütme işlemi yapıldığında kapasitesinin 1039 mAh/g'a arttığını gözlemlemişlerdir [110].

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise Si/C nanokompoziti (78 nm) anodu hazırlamışlardır ve 10. çevrimin sonunda kapasitesinin 1700 mAh/g olduğunu gözlemlemişlerdir. 1986 yılından beri ise intermetalik silisyum alaşımları, anot malzemeleri olarak çalışılmaktadır [111].

1999'da Kim ve Moringa tarafından yapılan araştırmada Mg_2Si alaşımının lityum ekleme reaksiyon mekanizmasını araştırmışlardır. 1 mol Mg_2Si ve 3,9 mol Li ile reaksiyona girdiğinde yaklaşık 1370 mAh/g'lik bir desarj kapasitesinin elde edildiğini keşfetmişlerdir [100]. Si alaşımlarının ve alaşım kompozitlerinin yapı tasarımı ve hazırlanma yöntemleri son yıllarda daha da çeşitlenmiştir. Çekirdek kabuk yapıları ve gözenekli yapılar, performansını artırmak için alaşım kompozitlerine dahil edilmiştir [112]. Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Mg_2Si kompozitini karbonla kaplamışlardır ve Mg_2Si/C anot malzemesinin ilk desarj kapasitesinin 1405 mAh/g'a arttığını gözlemlemişlerdir [113].

Kwon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, amorf karbon kaplı Si kuantum noktaların sentezi rapor edilmiştir. Bu yapılarda, % 71'lik kulombik verim ile 1257 mAh/g ilk şarj kapasite değeri elde edilmiştir [114].

4.7 Nano Yapılı Silisyum Karbon Kompozit Anotlar

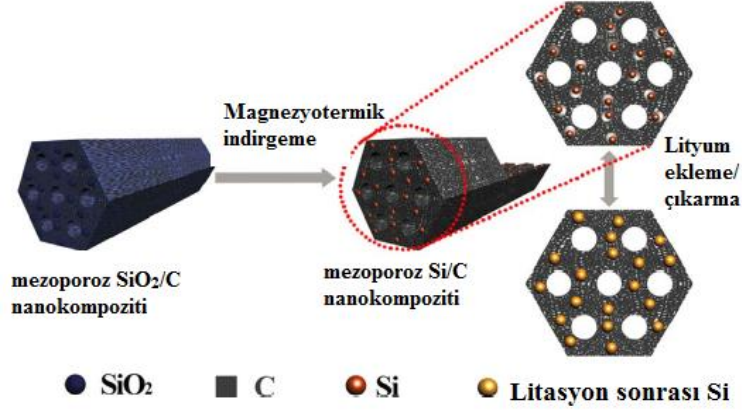
Karbon kaplanmış silisyum nanopartikülleri şarj ve deşarj hızları 0,5 C'nin altında olduğunda 800 ve 1500 mAh/g arasında kapasite göstermeyi başarmışlardır [115]. Karbon kaplama sayesinde yapısal kararlılığı artırırken, silisyum nanopartikülleri arasındaki elektriksel teması muhafaza ederek bölgesel kapasite kayıplarının da önüne geçmektedir.

Karbonun birkaç çevrim sonrasında, çok kararlı katı-elektrolit ara fazı oluşturur ve Silisyumda bu durum tam tersidir. Oluşan katı-elektrolit ara fazı hacimce değişiklik sırasında kırılır ve ara faz oluşumu için yeni silisyum partiküllerinin ortaya çıkmasına sebep olur. Sonuç olarak birkaç çevrim sonrasında oluşan hacimsel genleşmeden dolayı daha fazla kapasite kaybı görülür [116]. Bunu engellemek için karbon kaplı silisyumun elektrolit ile temas etmesine izin vermeyip, minimum düzeyde bir kapasite kaybı ile kararlı elektrolit ara fazı oluşturmak mümkündür.

Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityum iyon piller için yüksek performanslı anot Si/C nanokompozit elde etmişlerdir. Silisyumda meydana gelen hacimce değişikliği önlemek için Silisyumu karbon ile kaplamışlardır. Karbon ile kapladıkları zaman silisyumun teorik kapasitesine ulaşılmıştır.

Wang ve arkadaşları yaptığı çalışmada resorsinol formaldehit reçinesindeki mezo-gözenekli Si/C kompozitini sentezlemişlerdir. Si nanoparçacıkları (<100 nm) mezo-gözenekli karbon matrisine eşit olarak dağıtılmıştır ve bu hacim değişimini engelleyip, mekanik destek

sağlamıştır. Sentezlenen mezoporoz Si/C ün 100 çevrim sonrası %78 kapasite korunumu göstermiştir [117]. Söz konusu çalışmadan elde edilmiş yapı ise Şekil 4.4.'deki gibidir. Benzer çalışma Park ve arkadaşları tarafından doğrulanmaktadır. 50. çevrimin sonunda kapasitesinin 2000 mAhg^{-1} olduğunu gözlemlemişlerdir [118].



Şekil 4.4. Mezoporoz Si/C nanokompozit malzemesinin magnezotermik hazırlanmasının şematik gösterimi [105].

Karbon nanotüplerin (KNT) üstün mekanik mukavemeti, mükemmel elektrik iletkenliği, geniş en boy oranı ve yapısal esneklik nedeniyle Si anotların elektrokimyasal performansını artırmak için ana madde matrisi olarak kullanılmıştır. Birkaç grup, Si/C kompozit nanofiberlerde KNT'lerin eklenmesinin yüksek oranlı kapasiteleri arttırdığını bildirmişlerdir [119].

2012 yılında Laik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada KNT ile dekore edilmiş Silisyumun elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Şarj ve deşarj hızları 1.3 C olduğunda 3000 mAh/g , 5 C olduğunda 1900 mAh/g ve 15 C olduğunda 760 mAh/g kapasite göstermeyi başarmışlardır. İyi çevrim özellikleri için ana faktörün elektron ve lityum iyonu taşınmasını kolaylaştıran, akım toplayıcıya ve Si parçacıklarına doğrudan bağlı KNT'ler arasında mükemmel bir yapışma olduğu bulunmuştur [120]. Benzer çalışma Kumta ve arkadaşları tarafından da gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında bağlayıcı içermeyen Si/KNT lityum iyon anot elektrotlarını sentezlemeyi başarmışlardır. Üretilen bu anot ilk çevrimde 3112 mAh/g deşarj kapasitesi değeri göstermiştir ve 50. çevrim sonunda kapasitesinin %76 'sını korumuştur [121].

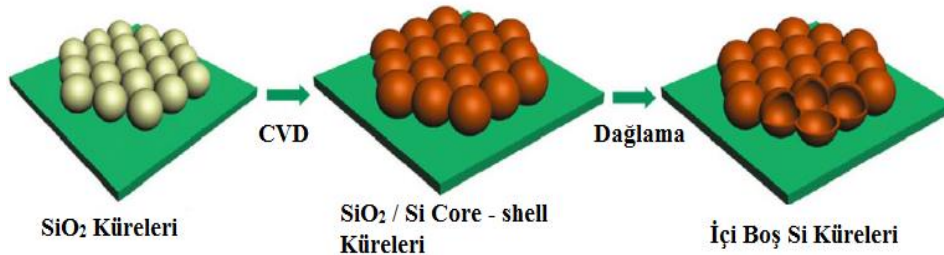
KNT'in yanında, grafenin kendine has mükemmel özelliklerinden dolayı Si ile kompozit olarak kullanılmaya devam edilmiştir. Özellikle grafenin 2 boyutlu özelliğinden dolayı, sandviç yapıları içeren Si/grafen kompozitleri yapılmıştır. Xia ve arkadaşları tarafından yapılan

çalışmada üretilen SiO_2 parçacıklarının magnezyotermik indirgemesiyle grafen lavhalar üzerine Si/grafen kompoziti üretmeye başarmışlardır. Elde edilen anodun başlangıçta 1750 mAh/g geri dönüşüm kapasitesine ve 100 mA/g akım hızına sahip olduğu görülmüş ve mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir. 120 çevrimin üzerinde 1374 mAh/g'lık kapasite sergilemiştir [122]. Si/grafen kompozit anodun elektronik iletkenliğini ve yapısal stabilitesini daha da geliştirmek için, Guan ve arkadaşları, grafen/Si/amorf karbon hibrit anotlarını sentezlemek için çift koruma stratejisi geliştirmişlerdir. Bu yöntemde hem grafen ve amorf karbon kaplama tabakalarında hacimsel olarak genişmesi sağlanmış hemde Si parçacıklarının toplanmasını ve tahrip edilmesi önlenmiştir. Sentezlenen grafen/Si/C kompozitinin 100. çevrimden sonra deşarj kapasitesinin değeri 902 mAh g^{-1} civarında olduğu gözlenmiştir [123].

4.8 Silisyum Esaslı Çekirdek-Yumurta Sarısı/Kabuk Yapılı Kompozit Anotlar

Si/C nanokompozitlerinin sentezinde Çekirdek/Kabuk ve Yumurta Sarısı/Kabuk yapılarında Si/C nanokompozitleri sentezlenmiş ve sentezlenen nanokompozit yapılar lityum iyon piller için anot olarak kullanılmıştır. Si/C kompozitleri ile karşılaştırıldığında, Si-parçacıkları sadece sınırlı karbon tabakası ile çevrelendiğinden çekirdek-kabuk Si/C kompozitlerinin elektrokimyasal kinetikleri arttırılmıştır. Silisyum esaslı core Shell anodunun tersinmez kapasitesi 1800 mAh/g olduğu ve 50 çevrim sonrasında bile kapasitesinin iyi bir şekilde korunduğu gözlenmiştir [124].

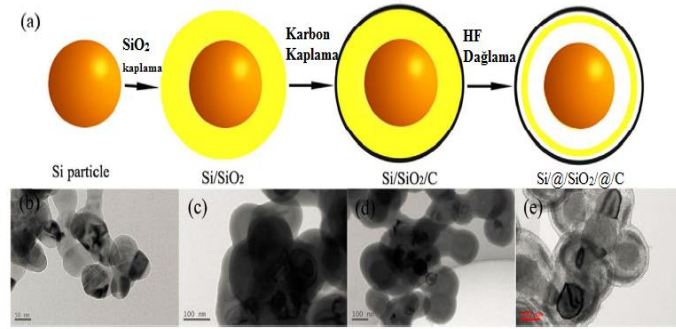
Diğer bir çalışmada Kim ve Cho tarafından Si/C çekirdek/kabuk nano teller mezoporoz silisyum nano partikül tipi olan SBA-15 (Santa Barbara Amorf Tipi) kullanımı ile sentezini rapor etmişlerdir. Sentezlenen nano teller 6,5 nm çapa sahip olup, 0,2 C çevrim hızında 80 çevrimden sonra, kapasitesinin % 87'sinin korunduğunu göstermişlerdir. Elde edilen ilk şarj kapasitesi ise 3163 mAh/g değerindedir [125].



Şekil 4.5. Silisyum içi boş kürelerinin şematik gösterimi [112].

Çekirdek/Kabuk yapıları ile Yumurta Sarısı/Kabuk yapıları karşılaştırıldığında, Yumurta Sarısı/Kabuk yapısında boşluktan dolayı silisyumun hacimce genişlemesine uyum sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Boşlukların varlığı nedeniyle, hacim genişlemesiyle mekanik stresin oluşumu oldukça sınırlıdır. Sonuç olarak, Yumurta Sarısı/Kabuk yapısı sayesinde karbon kabuğunun ve SEI tabakasının kararlılığı önemli derecede geliştirilmiştir.

Cui ve arkadaşları Si/C kompozit elektrodunu yolk Shell yapısında tasarlanmışlardır. Sentezlenen yolk Shell yapısı ince karbon kabuğunun tamamen koruyan silisyum parçacıklarından meydana gelmektedir. Oluşan yapıda mükemmel bir kapasite (2833 mAh/g) sergilediği ve 1000 çevrim sonrasında bile kapasitesinin %74'nün korunduğu gözlemlenmiştir [126].

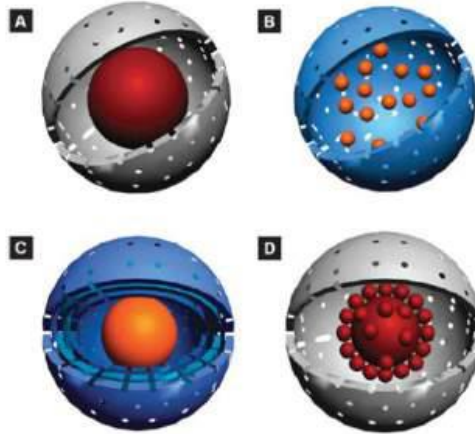


Şekil 4.6. Yumurta Sarısı/Kabuk yapısının TEM görüntüleri [114].

Son yıllarda silisyum ve silisyum nanomalzemelerinin çeşitli morfolojilerle farklı çalışmalarla Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri elde edilmiştir. Örneğin Yin ve ekibi amorf SiO₂ malzemesinin sulu bir çözeltide NaBH₄ eklenmesiyle içi boş SiO₂ kendiliğinden dönüştüğünü bildirmiştir [127].

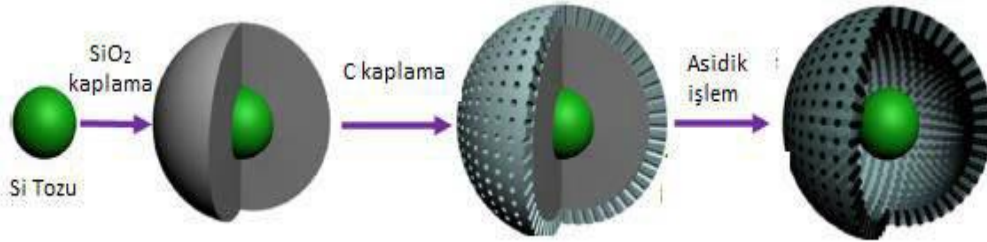
Bir diğer çalışmada Cui ve arkadaşları Çekirdek/Kabuk yapısı seçici dağlama yöntemi ile vinilpirolidon kullanılarak aşındırıcı olarak NaOH kullanılarak lityumun giriş ve çıkışı sırasında dış karbon kabuğu kırılmadan rahatça genişleyebilen yeni bir Silisyum Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompoziti tasarlamayı başarmışlardır. Bu nanokompozit yüksek spesifik kapasitesi ile lityum iyon piller için anot olarak mükemmel dayanıklılık sağladığını bildirmişlerdir [128].

Her bir metalin nanopartikül çekirdekleri dış kabuk toplanmasından dolayı korunmakta ve hareketli çekirdekler daha fazla aktif etkilere maruz kalmamaktadır. Reaktanların difüzyon hızları, çekirdek ve kabuk yapısını ayarlayarak kontrol edilebilmekte ve sınırlı reaksiyon ortamı homojen katalize edilebilmektedir [129].



Şekil 4.7. Farklı yapılar sahip Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri gösterimi [117].

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityum iyon piller için anot silisyum y Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Çalışmadan silisyumun teorik kapasitesine ulaşılmış ve 400 çevrim sonunda düşük bir kapasite kaybı ile kapasitenin %78,6 'sı korunmuştur. Öncelikle sol gel metodu ile Si@SiO₂ çekirdek/kabuk nanopartikülleri elde edilmiştir. Sonrasında elde edilen yapıdan SiO₂ nanopartiküllerini uzaklaştırıp silisyumu karbon kaplayarak Si@mC Yumurta Sarısı/Kabuk yapısı elde edilmiştir [130].



Şekil 4.8. Yumurta sarısı/kabuk yapısının şematik gösterimi [119].

Bir başka çalışmada Niu ve ekibi Si@SiO₂ kullanarak dağlama metodu ile çekirdek/kabuk ve Yumurta Sarısı/Kabuk nano partüküllerini üretmeyi başarmışlardır. Silisyum nanaparçacıkların amonyak su ethanol çözeltisi ile işlem gördüğünde içi boş SiO₂ kendiliğinden dönüştüğünü bildirilmişlerdir [131].

Nano kürelerin "yumurta sarısı kabuk yapısı" ile saf yapıları karşılaştırıldığında yumurta sarısı kabuk yapısının daha yüksek performans sergilediği görülmektedir çünkü kabuğu ve sarısı arasındaki boşluk, sarısının hacim genişlemesine uyum sağlayabilmektedir. Kabuk, döngüler sırasında sarısının çökmesini önleyebilmektedir.

4.9 Deneysel Çalışmalar

4.9.1 Si/C nanopartiküllerin mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi

Si tozlarının karbon kaplama işlemi 2. Bölümde belirtilen mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır.

4.9.2 Si@SiO₂ nano tozlarının sentezi

Si esaslı yumurta sarısı/kabuk yapısının sağlanabilmesi için nano boyutta ticari Si kullanılmıştır. Silisyumun tercih edilmesinin en önemli nedenleri arasında teorik kapasitesinin yüksek olması ve yumurta sarısı/kabuk yapısı sağlandığı zaman teorik kapasite değerlerine ulaşılması yer almaktadır. Bunun yanı sıra uzun ömürlü ve yüksek verime sahip olması da tercih edilmesinde önemli bir yer kaplamaktadır.

Ticari olarak elde edilen nano Si tozları kullanılarak yumurta sarısı/kabuk yapısını elde edebilmek için, öncelikli olarak bir beher içerisinde 240 mL etanol (Merck) ve 60 mL saf su karıştırılmıştır ve içerisine 150 mg nano Si tozu ilave edilmiştir. 30 dakika ultrasonik parçalayıcıda ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır ve sonrasında 225 mg CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid (SigmaAldrich 95%)) ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda yüzeyin aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonrasında reaksiyonun gerçekleşeceği pH aralığını (11-13) sağlayabilmek için çözeltiliye amonyum hidroksit (25% NH₃ basis, Sigma Aldrich) ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiliye TEOS (tetraetil orto silikat (C₈H₂₀O₄Si), 99%) ilave edilerek 12 saat manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir ve Si yüzeyleri SiO₂ ile kaplanmıştır. 12 saat sonrasında elde edilen çözelti pH 5 olana kadar 4000 rpm'de santrifürij işlemine tabi tutularak (Hettich Rotofix 32 A) filtre edilmiştir ve sonrasında vakumlu etüvde 60 °C'de 12 saat kurutulmuştur.

4.9.3 Si@SiO₂ yapılarının karbürizasyonu

Elde edilen Si@SiO₂ yapılarının karbürizasyonunu sağlayabilmek için karbon kaynağı olarak resorsinol ((C₆H₄-1,3(OH)₂, (SigmaAldrich, >99) kullanılmıştır. 5 mL etanol (Merck) çözeltisi içerisinde elde edilen Si@SiO₂ nanotozu manyetik karıştırıcı aracılığı ile dağıtılmış ve sonrasında içerisine resorsinol ilavesi yapılarak homojen bir karışım sonrasında kuruması

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu toz ile tüp fırında 900 °C'de 2 saat karbürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.9.4 Si@SiO₂@C nano tozunun asit çözeltisiyle dağlanması

Elde edilen Si@TEOS@C nano parçacıklarında yumurta sarısı/kabuk yapısının elde edilebilmesi için asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 15 mL hidroklorik asit (38-40%, Merck) içerisine 10 mL etanol ve 30 mL su ilave edilmiştir ve 150 mg elde edilen Si@TEOS@C nano tozu eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında vakum filtrasyon sisteminde pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve elde edilen Si@C yumurta sarısı/kabuk nano tozu 12 saat 60 °C'de kurutulmuştur.

4.9.5 Si esaslı anot elektrotların sentezi

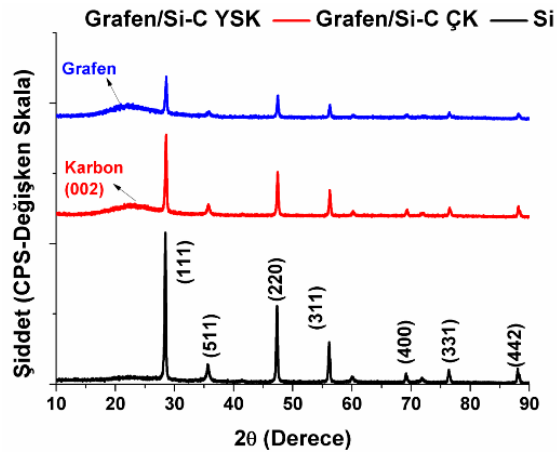
Si ve Si@C yolk-shell elektrotlarının üretimi için çamur hazırlanmıştır. Çamur hazırlamak için 9 mL NMP (1-metil-2-prolidin) çözücü içerisinde 100 mg PVDF (polivinilidinden florür) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözüneneye kadar karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 200 mg iletken olarak karbon karası ve 700 mg Si tozu ilave edilmiş ve yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 90 °C'ye artırılmış ve çözelti çamurlaşmaya kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamur elde edildikten sonra Doctor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında olacak şekilde bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Folyo üzerine sıvanan numune 24 saat boyunca 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Aynı proses Si-C yumurta sarısı/kabuk nano tozu için ve karbon kaplı Si içinde uygulanmıştır

4.9.6 Serbest elektrot üretimi

Bu çalışmada aktif anot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır ve Si-C yumurta sarısı/kabuk yapısı grafen tabakalarının arasına dekore edilmiştir. Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg Si@C yolk-shell nano tozu, 5,6 mL hidrazin hidrat, 0.1 mg kristalin polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen bu çözeltiliye 90 mg SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenmiştir ve 30 dk boyunca tekrar ultrasonik parçalayıcıda işlem uygulanmıştır. İşlem görmüş olan çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm'lik aparat yardımıyla süzümüştür. Bütün üretim adımları oda sıcaklığında açık atmosfer koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbes elektrot 60 °C'de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur ve Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da

4.10 Si Esaslı Anot Elektrotların Deneysel Sonuçları

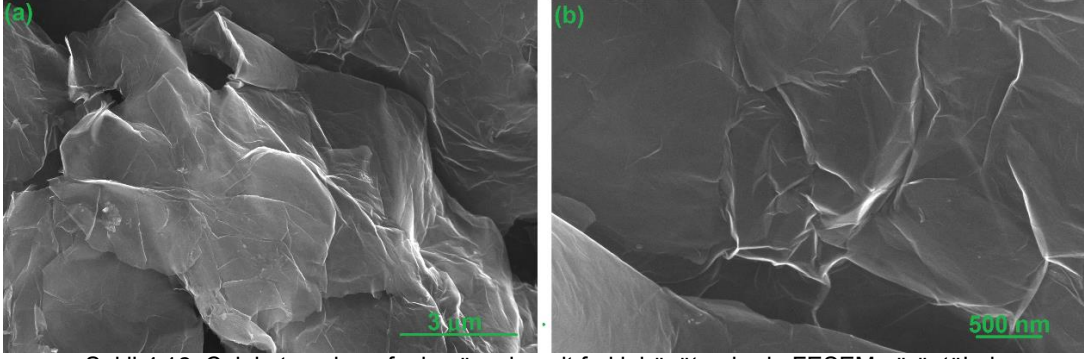
Ticari olarak satın alınan Si nano partikülleri, yolk-shell Si@C nano partikülleri ve grafen-Si@C yolk-shell elektrotlarına ait X-ışını paternleri Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Saf silisyuma uygulanan X-ışını analizleri JCPDS kart numarası 75-0589 ile birebir uyum göstermiştir. Paternlerden de anlaşılacağı üzere kübik kristal yapıda ve $a=b=c=0,732$ nm kafes parametrelerine sahip nano Si partikülleri görülmektedir. Şekil 4.11.'den de görüleceği üzere Si partiküllerinin en şiddetli pikleri (111), (220), (311) ve (422) yönlerine ait olduğu da görülmüştür. Karbürizasyon işlemi sonrasında oluşturulan malzemeye asidik işlem uygulanarak elde edilen yolk-shell Si-C kompozit nanomalzemesinin X-ışını paternlerinde ise karbona has (002) pikinin ortaya çıktığı ve Si nanopartiküllerinin pik şiddetlerinin ise düştüğü görülmüştür. Karbonun karakteristik (002) düzleminin elde edilmesi Si yüzeyinde oluşturulan yumurta sarısı/kabuk karbon tabakasının kristalin formda çekirdeklendiğini göstermiştir. Grafen/Si-C yolk-shell serbest elektrotlarının XRD paternleri de Şekil 4.11.'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi karbon kaplama sonrası ve grafen miktarına bağlı olarak Si partiküllerinin şiddetleri yüksek oranda düşmüştür. Bununla birlikte grafene ait olan amorf benzeri pik ise $24,5$ °C'de görülmüştür. Grafen oksitten grafene dönüşüm sırasında fonksiyonel gruplar yapıdan uzaklaştırılmış ve geride sadece grafene ait karbon örgüsü kalmıştır. X-ışını paternlerinden grafenin düzlemler arası mesafe $d= 3.7508$ Å olarak hesaplanmıştır. Bunlarla beraber elde edilmiş X-ışını paternlerinde başka herhangi bir pike rastlanmamış ve bu da elde edile numunelerin empürite içermediğini göstermektedir.



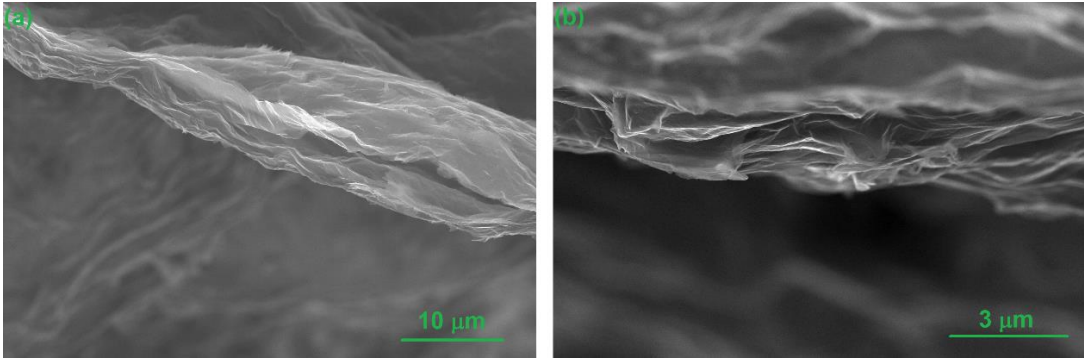
Şekil 4.11. Si, Çekirdek Kabuk/Si-C ve Grafen/Yumurta Sarısı Kabuk/Si-C anot elektrotlarının X-ışını paternleri.

Şekil 4.12.'de çok katmanlı grafenin morfolojisini göstermek üzere FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere grafen tabakaları kırışıklı ve saydam bir yapıya

sahiptir. Şekil 4.13.'de ise farklı büyütme oranlarından alınan kesit görüntüleri ile düzlemler arası mesafenin açılarak tabakaların birbirinden ayrıldığı, yani grafitik özelliğın kaybolduğu anlaşılmaktadır.

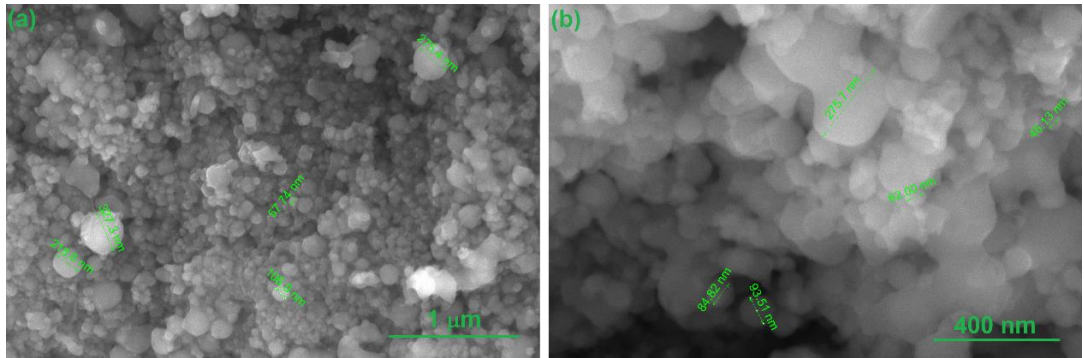


Şekil 4.12. Çok katmanlı grafenin yüzeyine ait farklı büyütme oranlarında FESEM görüntüleri.



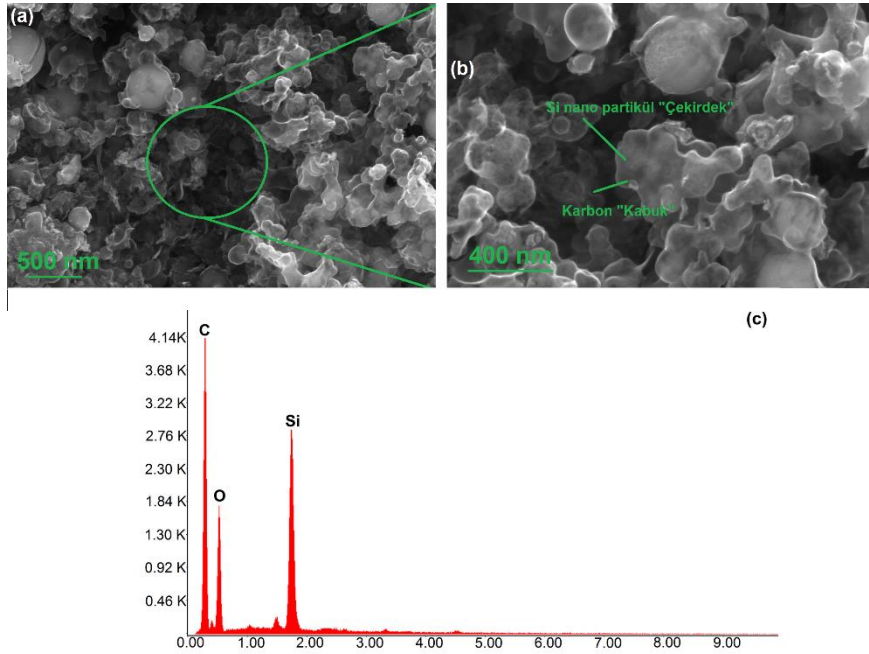
Şekil 4.13. Çok katmanlı grafenin kesitine ait farklı büyütme oranlarında FESEM görüntüleri.

Bu çalışma kapsamında temin edilmiş nano boyutta ticari Si nano partiküllerinin FESEM görüntüleri de Şekil 4.14.'de verilmiştir. Şekil 4.14.'den de görüleceği üzere Si nano partiküllerinin ortalama partikül boyutları yaklaşık 57.74 -327.3 nm civarındadır.

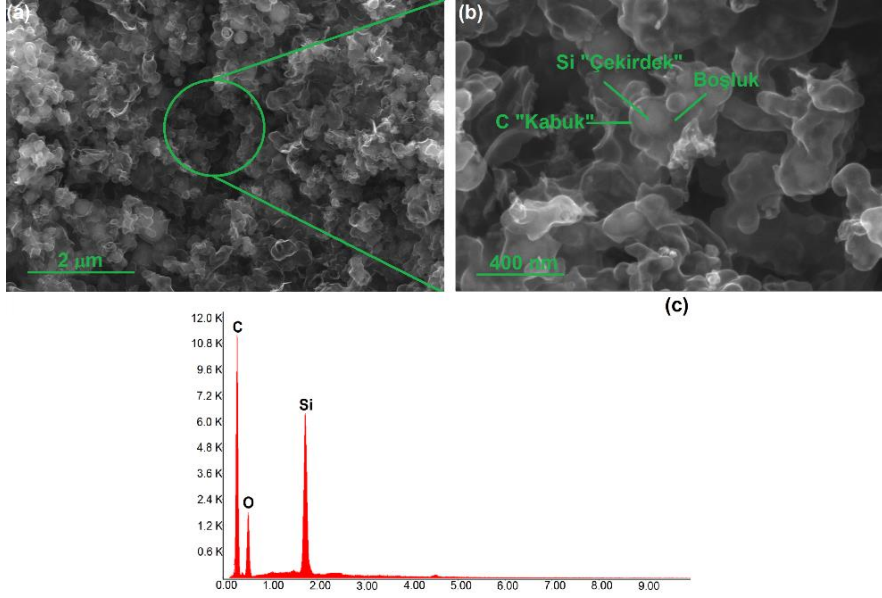


Şekil 4.14. Tez çalışmasında kullanılmış olan ticari Si nanopartiküllerinin FESEM görüntüleri.

Mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonrası elde edilmiş Si esaslı anot elektrotlarının farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi sırasıyla Şekil 4.15.(a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekil 4.15. (a) ve 4.15.(b)'den de anlaşılacağı üzere Si nano partikülleri karbon bir kabuk ile birbirlerine başarılı bir şekilde bağlanmış ve bir karbon ağ şebekesi yoluyla birbirleri ile önemli ölçüde temas halindedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere oluşan karbon tabakasının kalınlığı yaklaşık 3-5 nm'dir. Deneysel çalışmalardan elde edilen diğer önemli bir bulgu ise gerek Si nano partiküllerin gerekse karbon kaynağı olarak kullanılmış olan glikozun miktarları değiştirilerek kaplama kalınlığının istenilen ölçüde ayarlanabileceğini göstermiştir. Elde edilmiş kompozit yapının elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizi de gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.15. (c)'de sunulmuştur. Sentezlenmiş kompozit yapının yüzeyinden alınan analiz spektrumunda karbon kabuğun ve Si çekirdeğin pikleri elde edilmiştir. Karbon veya Si'dan farklı herhangi bir pikin elde edilmemesi kompozit yapının aynı zamanda yüksek safiyetli olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.15. Çekirdek/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.

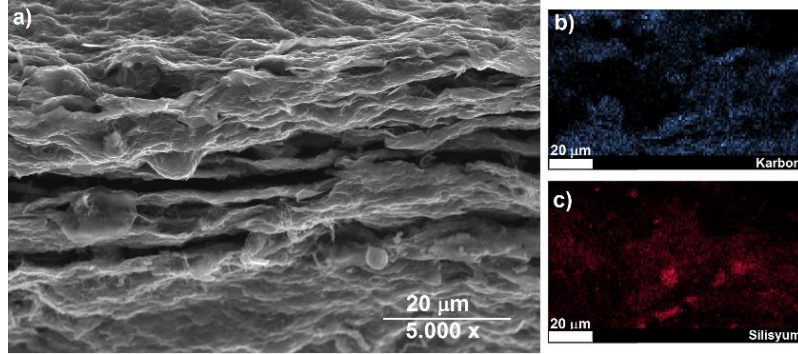


Şekil 4.16. Yumurta Sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farkı büyütmeledeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.

Mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonrası elde edilmiş Si esaslı anot elektrotlarının HF ile dağlama sonrasında farklı büyütmeledeki FESEM görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi sırasıyla Şekil 4.16.(a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yaklaşık 57.74 -327.3 nm boyutlarında küresel yapılar görülmektedir. Mikrodalga destekli karbürizasyon yoluyla çözelti içerisinde çözüldürülmüş glikozun dekompozisyona uğraması ile kurban tabaka olarak kaplanmış SiO₂ yüzeyinde iletken bir karbon tabakası elde edilmiştir. HF ile dağlama sonrasında kurban tabaka yüzeyden uzaklaştırılmış ve boşluk ihtiva eden Yumurta sarısı/kabuk modelinde anot elektrotları elde edilmiştir. Elde edilen karbon tabakası Si partikülleri arasında iyi bir elektrik bağlantısı sağlamanın yanı sıra elektrokimyasal prosesler süresince kararlı bir SEI tabakasının oluşmasını da sağlayarak pilin çevrim kapasitesini önemli ölçüde koruyacaktır.

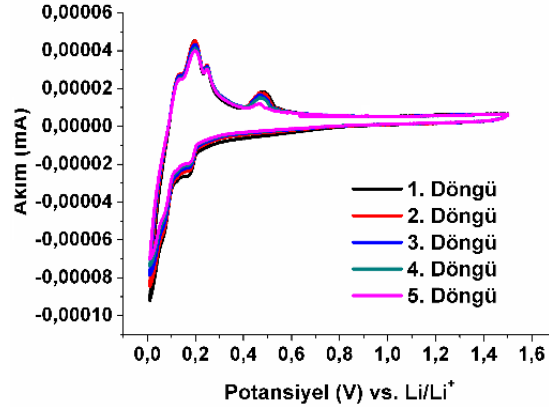
Yumurta sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş anot elektrotları vakum filtrasyon yöntemi ile grafen ile serbest elektrotlar haline getirilmiştir. Elde edilmiş elektrotların kesit görüntüsü ve EDS noktasal haritalama görüntüleri sırasıyla Şekil 4.17.(a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere vakum filtrasyon işleminden sonra Si nano partikülleri grafen tabakalarının arasına homojen bir şekilde dağılmıştır. Bunun yanı sıra oldukça kıvrımlı mikroyapı yüzeyde nano seviyede çokfazla boşluğunda olabileceğini göstermektedir. Amorf karbon tabakası ve grafen içindeki silisyum nano parçacıklar birbirleriyle bağlanmışlardır. Gözeneklerin çoğu karbonizasyon ve vakum filtrasyon işleminden sonra kapanmıştır. Bu durumda grafen/Si-C kompozit yapısı daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmuştur ve Si ile

grafen arasındaki temas daha sıkı hale gelmiştir. Bu durumda Si parçacıklarının iletkenliğini daha da artmıştır.



Şekil 4.17. Grafen takviyeli Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompozit anot elektrotlarının (a) FESEM görüntüsü ve (b) (c) noktasal EDS haritalama görüntüleri.

Ticari olan Si nano tozlarının çevrimsel voltametri analizleri 0.1 mV sn^{-1} tarama hızları ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.18.'de sunulmuştur.



Şekil 4.18. Silisyum yumurta sarısı/kabuk elektrotlarından elde edilmiş çevrimsel voltametri sonuçları.

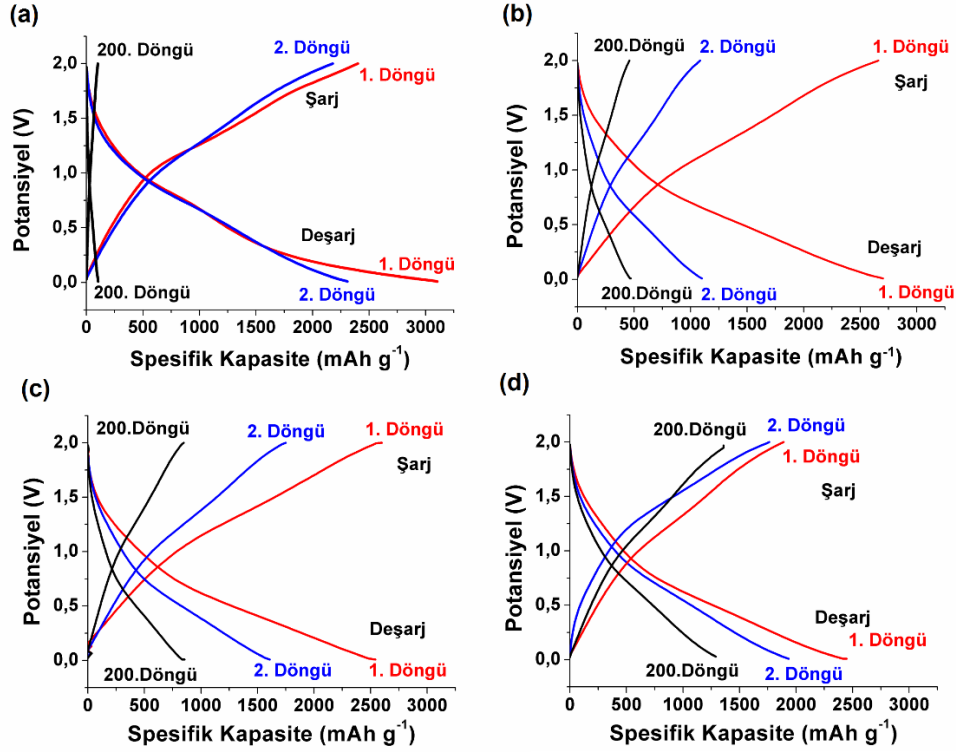
Şekil 4.18.'de Li/Li^+ ya karşı 0,02-1,5 V aralığında 0.1 mV s^{-1} tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk beş döngüdeki çevrimsel voltametri (CV) eğrileri görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV profilinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Birinci deşarj işleminde, 1,15 V' ta zayıf pik indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin reaksiyonuyla ilgilidir. 0,5-0,9 V arasındaki geniş pik, elektrot yüzeyinde SEI tabakasının oluşumu ile ilgilidir. 0,0 ve 0,2 V arasındaki pikler ise kristalin Si'un amorf Li_xSi 'ye dönüşümüne karşılık gelmektedir. 0,34 ve 0,50 V'da iki anodik pik, Li_xSi 'den amorf Si'ye faz dönüşümü ile ilgilidir. Sonraki piklerde, 0,23 V'da ek bir katodik pik, Li-Si alaşım fazlarının oluşumuna tekabül eder ve anodik pikler,

Grafen / Si-C yumurta sarısı / kabuk modelindeki elektrodunun kademeli bir şekilde aktive edilmesiyle oluşabilen döngü artış göstermektedir.

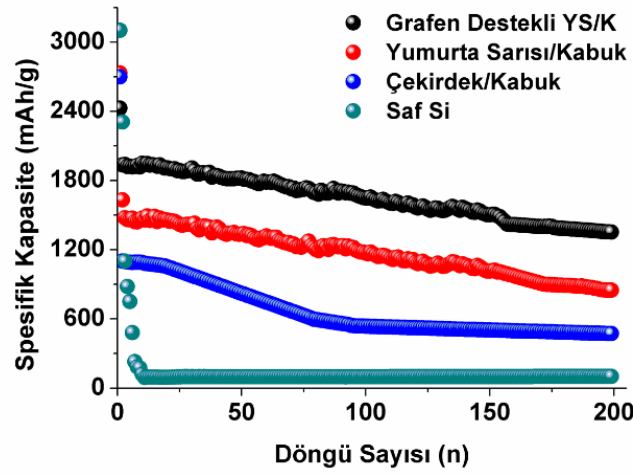
Saf Si, çekirdek/kabuk Si-C, yumurta sarısı/kabuk Si-C ve grafen takviyeli yumurta sarısı/kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri 20 mA dm^{-2} (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,1 ile 2,0 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ikinci ve iki yüzüncü şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.19.(a), Şekil 4.19.(b) Şekil 4.19.(c) ve Şekil 4.19.(d)'da sunulmuştur. Şekil 4.19.(a)'dan da görülebileceği üzere nano silisyum partiküllerinin 200 döngü sonunda tamamen tükendiği görülmektedir. Şarj işlemleri boyunca oluşan $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ bileşiği kafes hacmini %300 oranında artırmış ve pilin çok hızlı bir şekilde parçalanarak bozulmasına ve buna bağlı olarak ise akım toplayıcı üzerinden dökülmesine neden olmuştur. 200 döngü sonunda toplam pil kapasitesi 102 mAh g^{-1} gibi çok düşük bir değere ulaşmıştır. Ancak ilkdeşarj eğrisi incelendiğinde teorik kapasite değerlerine çok yakın olan 3104 mAh g^{-1} 'lik birdeşarj kapasitesi, oda sıcaklığında teorik kapasiteye çok yakın olan ilk devirden sonra elde edilmiştir. İlk çevrimdeki spesifik kapasite, lityum ekleme ve çıkarma sırasında elektrodun yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlı olmaktadır. Bunun yanı sıra ikinci çevrimden sonra spesifik kapasitesinin korunduğunu ve 100 çevrime kadar kapasitesinin saf Si nano tozunda 120 mAh/g seviyelerine düştüğü ve bu döngüden sonra hacimsel genleşmelerden kaynaklı olarak 102 mAh/g 200 çevrim tamamlanmıştır. Ancak, yüzeyleri karbürleşmiş çekirdek/kabuk Si-C ve yumurta sarısı/kabuk Si-C modellerinde sentezlenmiş olan Si-C nano kompozitlerinin ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla 2700 mAh/g ve 2732 mAh/g , ikincideşarj kapasiteleri yaklaşık 1100 mAh/g ve 1632 mAh/g ve 200 döngü sonunda isedeşarj kapasiteleri ise yaklaşık 470 mAh/g ve 847 mAh/g olarak elde edilmiştir.

Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının başlangıç şarj kapasitesi ise 2447 mAh/g elde edilmiştir. İkinci ve 200. döngülerde ise bu değerler sırasıyla 1934 mAh/g ve 1358 mAh/g olarak elde edilmişlerdir. Saf Silisyum esaslı anot elektrotlarının çevrimsel performanslarının lityum ile alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca meydana gelen hacimsel değişimlerden büyük oranda etkilendiği bilinmektedir. Ancak, yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının grafen ile takviye edilmesi sonrasında elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri ciddi oranda tolere edilmiş ve aktif partiküllerin pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülme oranı azaltılarak daha düşük polarizasyon değerlerinin ortaya çıkmasına neden olunmuştur. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest

anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.

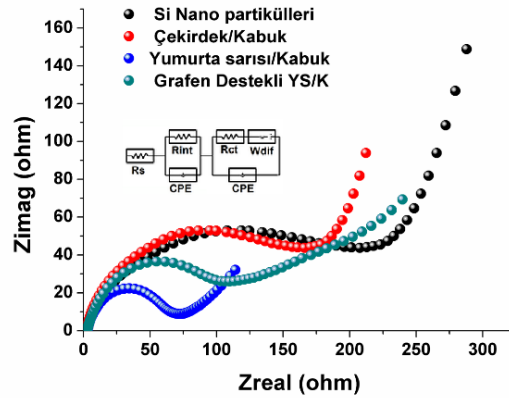


Şekil 4.19. (a) Saf Si, (b) Çekirdek/Kabuk Si-C, (c) Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve (d) grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri.



Şekil 4.20. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri.

Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri Şekil 4.20'de görülmektedir. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının ilk döngü sonunda spesifik kapasiteleri sırasıyla 3100 mAh/g, 2700 mAh/g, 2732 ve 2447 mAh/g olarak elde edilmiştir. Ancak, Saf Si'dan imal edilmiş elektrodun ömrü 11. döngüden sonra tamamen tükenmiştir. Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının ikinci döngü sonunda hacimsel genleşmelere bağlı olarak spesifik kapasite değerlerinde önemli düşüşlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra söz konusu anot elektrotların 75. çevrim sonrasında kapasite kayıplarında ciddi azalmalar olduğu Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının 200 döngü sonunda toplam kapasitelerinin sırasıyla ve %45, %32 ve %13'nün korunduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra saf Sn tozunun çevrim performansı çok zayıftır ve 75 çevrimden sonra spesifik kapasitesi 93,7 mAh/g olarak elde edilmiştir. Yumurta sarısı/Kabuk Si-C nanokompozit elektrotları kendine özgü yapısından grafenin yolk-shell üzerinde sinerjik enerjisinden dolayı performans önemli ölçüde geliştirilmiştir.



Şekil 4.21. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektroskopisi testleri.

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

Bu devre üç tane seri dirençten ve bunlara paralel, sabit faz elemanlarından (CPE) oluşmaktadır. Burada, R_e elektrolit ve hücre bileşenlerinin direncini, R_{sei} yüzeyde oluşan filmin direncini (ilk yüksek frekanslı yarı çember), R_{int} aktif malzeme ve akım toplayıcı veya PVDF yapıştırıcı arasındaki elektronik temas direncini göstermektedir (ikinci HF yarı çember). R_{ct} ise elektrot reaksiyonu için yük transfer direncini göstermektedir (orta frekanslı yarı çember).

Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının 10 çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları Şekil 4.21.'de gösterilmiştir. EIS analizleri düğme tipi CR2016 pilleri kullanılarak ilk şarj/deşarj sonrası alınmıştır. EIS analizinin 10 döngü sonunda yapılması metalik Lityum ile elektrolit arasında meydana gelebilecek arayüzey direncinin ortadan kaldırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. R_s elektrolit ve hücre bileşenleri arasındaki direnci, R_{int} ise katot yüzeyinde meydana gelebilecek bir katı elektrolit arayüzeyi direncini ifade etmektedir. R_{ct} bileşeni ise şarj transfer direncini ve W_{dif} ise elektrot yüzeyine lityum iyonlarının difüzyonunu göstermektedir. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının R_{ct} değerleri sırasıyla 228 Ω , 172 Ω , 103 Ω ve 67 Ω olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş söz konusu değerler gerek saf Si'nin gerek yolk-shell yapısına dönüşümü gerekse grafen takviyesiyle şarj transfer direnci niteliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Grafen / SiC elektrotlarındaki önemli direnç değişimi, grafen takviyesine ek olarak karbon katmanına bağlıdır, bu da elektrik iletkenliğini artırır ve direncin arttırmasına engel olur. Bu sonuçlar, kaplanan karbon tabakasının tüm elektrodun elektrik iletkenliğini kolaylaştırabileceğini ve akım toplayıcıdan aktif maddelere etkin elektron taşıma yolları sağlayabileceğini göstermektedir.

5. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KALAY ESASLI ANOTLAR

Lityum iyon piller için umut vaad edici anot malzemelerden bir tanesi de metalik kalay olmaktadır. Metalik kalayın lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk denemesi Foster ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır ve sonrasında ise bu çalışma Wen ve Huggins tarafından daha da geliştirilmiştir [132]. Özellikle üç bilim adamının çalışmaları göz önüne alındığında ikili lityum-kalay sisteminin Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği görülmüştür. Sonrasında ise Courtney'in yapmış olduğu çalışma ile lityum-kalay faz diyagramı ve lityum-kalay bileşiğinin voltaj eğrisi elde etmiştir [133]. Elde edilen teorik sonuçların ise deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu ise sonrasında yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır

Kalay lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak grafitte göre birçok avantaja sahip olmaktadır. Kalay aşağıdaki (5.1) ve (5.2) reaksiyonlarında gösterildiği üzere $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ alaşımının oluşumu ile ilgili olarak 994 mAh g^{-1} teorik şarj kapasitesine sahiptir. Ayrıca grafitte göre daha yüksek çalışma voltajına sahiptir ve buda hızlı çevrimler esnasında daha güvenli çalışma sunmaktadır



Kalay içerisinde lityum iyonlarının difüzyon katsayısı $5,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 'dir ve bu değer hızlı şarj/deşarj çevrimlerine olanak vermektedir [134]. Aslında Li-Sn ikili faz diyagramı oda sıcaklığında sekiz kristalin fazının olduğunu göstermektedir: Sn, Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ fazları oluşmaktadır. Sn esaslı alaşımlarda final lityumlanmış ürün $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımıdır. Kalay'da 993 mAhg^{-1} teorik kapasitesi, iyi çevrim yeteneği ve yüksek kulombik verimliliği ile anot malzemesi olarak ilgi çekici olmaktadır. Lityumun depolanması alaşımlama ile olan malzemelerde şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler Sn elektrotlarında da Şekil 5.1.'den de görülebileceği gibi meydana gelmektedir [135]. Bu hacimsel genleşme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna sebep olarak pilin çevrim özelliklerini etkilemektedir. Bu hacimsel değişikliği engellemenin Sn esaslı alaşımlar oluşturma ve Sn esaslı kompozitler üretme olmak üzere iki ana yolu mevcuttur [135].



Şekil 5.1. Sn anotunun şarj/deşarj sırasında bozunması.

Kalay esaslı alaşımların kullanımı saf kalayda meydana gelen hacimsel değişimi azaltmak için önerilen çözümlerden biridir. Aktif veya inaktif metallerin nispeten yumuşak bir tampon aracı olarak kullanılması kalaydaki hacim değişimini kısmi olarak ortadan kaldırmaktadır [136].

Birçok inaktif metal kalay esaslı malzemelerin çevrim özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Literatürde Sn-Fe, Sn-Ni, Sn-Co ve Sn-Cu alaşımlarının pilin elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiğine dair çalışmalar çokça yer almaktadır. Kalay esaslı elektrot malzemelerdeki hacim genişmesi problemine yönelik başka bir çözüm ise karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir. Söz konusu pillerde karbon sadece elektronik olarak iletken değildir aynı zamanda da kapasiteye de katkıda bulunur. Nano yapıları ve karbon içeren kompozitler saf haldeki anotlara veya sadece karbon içeren anotlara göre daha iyi elektrokimyasal özellikler gösterir [137].

Karbon esaslı malzemeler, saf kalay esaslı lityum iyon anotlar için büyük gelişmeler sunmaktadır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda ticari uygulamalar için en umut vaat edici çalışmaların mikron boyutlu karbon içine ince kalay nano parçacıkların homojen olarak dağılımı olduğunu göstermiştir. Bu malzemeler 100 çevrimden sonra mükemmel hız performansı, çevrede yüksek termal kararlılık ve ~450 mAh g⁻¹lık spesifik kapasite göstermektedir [138].

Chen ve arkadaşları, grafen/Cu₆Sn₅ nanokompoziti tek adımlı redoks prosesi ile hazırlamışlar ve 10 nm'nin altında homojen grafen nano plakaların arasına yerleştirmişlerdir. Bu sayede Cu ve grafenin tampon etki göstererek hem Sn'nin elektrokimyasal test sırasında pulverize olmasına engel olduğunu hem de nano yapıları Cu₆Sn₅ boşluklu yapılarını birleştirdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, daha önce Sn için elde edilememiş uzun çevrim döngüsünü sağlamayı başarmışlardır [139].

Wang ve arkadaşlarına göre, Sn/Cu esaslı intermetalik nano malzemeler elde edilerek Sn'nin pulverize olmasının önüne geçildiği tespit edilmiştir. Cu_6Sn_5 formunun ilk olarak Cu/Sn arayüzeyinde ve daha sonra Cu_3Sn formunun C_6Sn_5 ile Cu arasında olduğu bilinmektedir. Akış prosesi boyunca Cu_3Sn intermetalik yapısının 245 °C, 4 dakikada erimiş kalay içerisinde olduğu rapor edilmiştir [140].

Mladenov ve arkadaşları, düşük sıcaklıkta, indirgeyici olarak sodyum borohidrit metal tuzu kullanarak nano boyutta Cu_6Sn_5 intermetalik malzemesi elde etmişler ve kristal yapılarını incelemişlerdir. Konumlarına bağlı olarak atomların kristal yüzeye farklı şekilde bağlandığını tespit etmişlerdir. Böylece, kristal yüzeye absorbe edilen bir atom, kristale bir bağ ile bağlanmakta ve beş tane doymamış bağa sahip olmaktadır. Aksine, yüzün içine bir atom yerleştirilmiş ve beşi oymuş biri doymamış bağ elde edilmiştir. Tek istisna atomun bükülme konumunda olmasıdır. Böylece, bu konumdaki bir atomun yarı atomik bir sıraya, yarı kristal düzlemine ve yarı kristal bloğa bağlı olduğu tespit edilmiştir [141].

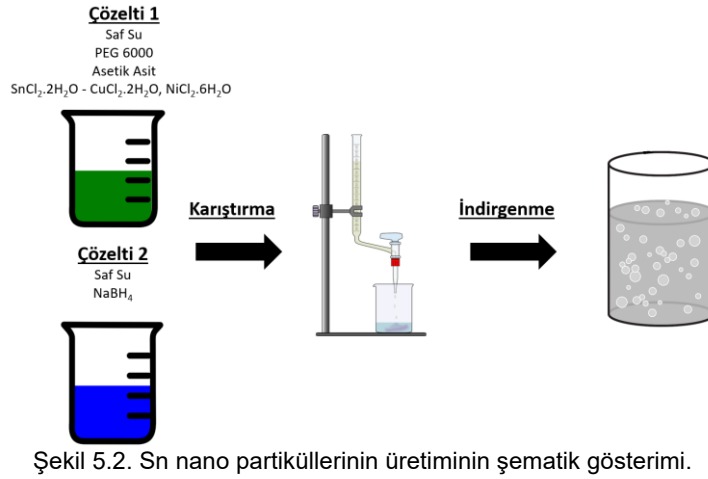
Thorne ve arkadaşlarına göre, ticari olarak uygulanabilir elektrot malzemeleri genellikle mevcut çalışmalarda incelenenden daha karmaşık olmaktadır, ancak basit materyal davranışının temel fizik bilgisini vermek, diğer ilgili sistemlerin çalışmalarını yorumlamada yardımcı olmaktadır. Çalışmalarında inceledikleri Cu-Sn ve Cu-Sn-C esaslı malzemelerin, ticari olarak uygulanabilir elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadırlar. Amorf olarak elde ettikleri $Sn_{27}Cu_{31}C_{42}$ ve $Sn_{26}Cu_{31}C_{43}$ nanokompozit tozları ile 100 döngü sonrasında $\sim 400mAhg^{-1}$ kapasite değeri ve $Sn_{27}Cu_{33}C_{40}$ nanokompozit tozları ile 80 döngü sonrasında $\sim 300mAhg^{-1}$ kapasite değerleri elde etmişler. Karbon eklenmesi sonucunda pozitif etkiler, tane boyutunun azaltılması ve kalayın saflık gösterdiği bölgelerde pulverize olması engellenmiş ve kapasite değerlerinin iyileştirmesine neden olduğu tespit edilmiştir [142].

5.1 Kalay (Sn) Nano Tozlarının ve Kalay Esaslı İntermetaliklerin Sentezi

Nano kristalin Sn, Cu_6Sn_5 ve Ni_3Sn_4 tozlarının üretilmesinde hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem olan kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı oranlarda $NaBH_4$ ve PEG 6000 kullanılarak denemeler yapılmış ve optimum oranlar Tablo 5.1.'de verilmiştir. Kimyasal çöktürme yönteminin şematik iş akış planı ise Şekil 5.2.'deki gibidir.

Tablo 5.1. Nano kristalin anot aktif elektrotların sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Aktif Malzeme	Çözelti 1					Çözelti 2		
	SnCl ₂ .2H ₂ O (g)	CuCl ₂ .2H ₂ O (g)	NiCl ₂ .6H ₂ O (g)	PEG 6000 (g)	Asetik Asit (mL)	Saf Su (mL)	NaBH ₄ (g)	Saf Su (mL)
Sn	1,13	X	X	2,5	5	100	2,5	100
Cu ₆ Sn ₅	1,13	1,02	X	2,5	5	100	2,5	100
Ni ₃ Sn ₄	0,904	X	0.714	2,5	5	100	2,5	100



5.1.1 Sn nano tozlarının sentezi

Farklı oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat (SnCl₂.2H₂O, Sigma Aldrich, 98%), Polietilen Glikol (PEG 6000, Sigma Aldrich), Asetik Asit (CH₃COOH, Merck, 99-100%) kimyasalları ile bir çözelti ve Sodyum Borohidrit (NaBH₄, Sigma Aldrich, 98%) kimyasalı kullanılarak farklı çözelti hazırlanmış ve çözeltiler birbirleriyle karıştırılarak kimyasal indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Nano Sn tozu üretiminde SnCl₂.2H₂O prokürsür, asetik asit çözeltinin pH dengesini sağlama, PEG 6000 tane boyutunu kontrol etmek amacıyla ve NaBH₄ ise indirgeyici olarak kullanılmıştır.

İlk adım olarak birinci çözelti hazırlanması için bir beher içerisinde 100 mL saf su ve asetik asit eklenerek çözününceye kadar karıştırılmıştır ve sonrasında sırasıyla PEG 6000 ve SnCl₂.2H₂O eklenerek tamamen çözünme olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda ikinci çözelti için başka bir beherde 100 mL su içerisinde NaBH₄ eklenerek tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. NaBH₄ ile hazırlanan ikinci çözelti, birinci çözelti içerisinde yavaş yavaş damlatılmış ve damlatma işlemi sonrasında elde edilen yeni çözelti 2 saat manyetik

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

5.1.2 Cu₆Sn₅ nano intermetalik tozlarının sentezi

Sn nano partiküllerinin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal indirgeme yöntemi Cu₆Sn₅ nano intermetalik tozlarının üretilmesinde de kullanılmıştır. Sn-Cu alaşım tozlarının sentezlenmesinde, Kalay (II) Klorür Dihidrat (SnCl₂.2H₂O, Alfa Aesar, 98%), Bakır (II) Klorür Dihidrat (CuCl₂.2H₂O, Alfa Aesar, 99%) kimyasalları prokürsür, Sodyum Boro Hidrür (NaBH₄, ABCR, 98%) indirgeyici olarak, Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat (C₆H₅Na₃O₇.5,5H₂O, Merck, >99%) tane boyutu kontrolünü sağlamak amacıyla ve Sodyum Hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich, >97%) pH dengesini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Sentez işlemi stokiometrik oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat ve Bakır (II) Klorür Dihidrat kimyasalları kullanılarak Sn nano partiküllerinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.1.3 Ni₃Sn₄ nano intermetalik tozlarının sentezi

Ni₃Sn₄ esaslı intermetalik nano malzemelerin sentezlenmesinde kolay, ucuz ve etkili bir yöntem olan kimyasal indirgeme methodu uygulanmıştır. Sn-Ni alaşım tozlarının sentezlenmesinde, Kalay (II) Klorür Dihidrat (SnCl₂.2H₂O, Alfa Aesar, 98%), Nikel (II) Klorür Hegzahidrat (NiCl₂.6H₂O, Alfa Aesar, 99%) kimyasalları prokürsür, Sodyum Boro Hidrür (NaBH₄, ABCR, 98%) indirgeyici olarak, Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat (C₆H₅Na₃O₇.5,5H₂O, Merck, >99%) tane boyutu kontrolünü sağlamak ve pH dengesini sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Sentez işlemi stokiometrik oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat ve Nikel (II) Klorür Hegzahidrat kimyasalları kullanılarak Sn nano partiküllerinin sentezine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.2 “Yumurta Sarısı-Kabuk” Esaslı Anot Elektrotlarının Sentezi

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

5.2.1 Nano kristalin anot elektrotlarının yüzeylerinin SiO₂ ile kaplanması

Yumurta sarısı-kabuk yapısı eldesinde öncelikli olarak beher içerisine 240 mL etanol (C₂H₅OH, Merck, 96%) ile 60 mL saf su karıştırılmıştır ve içerisine 150 mg elde edilen nano kalay tozu ilave edilmiştir. 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda ultrasonikasyon işlemi uygulanmış ve reaksiyonun gerçekleşeceği pH aralığını (pH: 11-13) sağlayabilmek için çözeltiye Amonyum Hidroksit (NH₄OH, Sigma Aldrich, 25-30% NH₃ basis) ilave edilmiştir. Sonrasında tetra etoksi silan (TEOS (C₈H₂₀O₄Si), Sigma Aldrich, 99%) ilave edilerek 12 saat manyetik karıştırıcıda sabit dönme hızında bekletilmiştir ve kalay yüzeyleri SiO₂ ile kaplanmıştır. 12 saat sonrasında elde edilen çözelti pH 5,5 olana kadar santrifürijde (Hettich Rotofix 32 A) 4.000 rpm dönme hızında filtrasyon edilmiştir. Elde edilen numune vakumlu etüvde 60 °Cde 12 saat kurutulmuş ve Sn@SiO₂ yapısına sahip nano yapıları elde edilmiştir.

Yukarıda belirtilen işlem basamakları Sn esaslı intermetalik malzeme olan Cu₆Sn₅ ve Ni₃Sn₄ nano intermetalik tozları için de uygulanmış ve Cu₆Sn₅@SiO₂ ve Ni₃Sn₄@SiO₂ yapıları elde edilmiştir.

5.2.2 Mikrodalga destekli karbürizasyonu

Elektromanyetik dalga yayını yapan mikrodalga 2,45 GHz frekansta çalışan bir sistemdir. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesi 1 cm ile 1 m arasındaki skalada yer almaktadır. Elektromanyetik dalgalardan kaynaklı enerjiyi absorbe ederek uyarılan moleküllerin kinetik enerjilerinde artış meydana gelmektedir. Bu sayede, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji sağlanmakta ve aktivasyon enerji engeli kolaylıkla aşılabilir ve reaksiyon daha hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Mikrodalga destekli kimya reaksiyonları spesifik bir maddenin (örneğin; çözücü veya katılan reaktifin) mikrodalga enerjisini absorbe ederek onu ısıya dönüştürmesi esasına dayanmaktadır.

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

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

Bu çalışmada SiO_2 ile kaplanmış olan nano yapıları Sn ve Sn esaslı intermetalik tozlarının yüzeyleri yumurta sarısı-kabuk yapılarını sağlayabilmek amacıyla ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelebilecek olan hacimsel değişimleri engellemek amacıyla yüzeylerine karbon kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir.

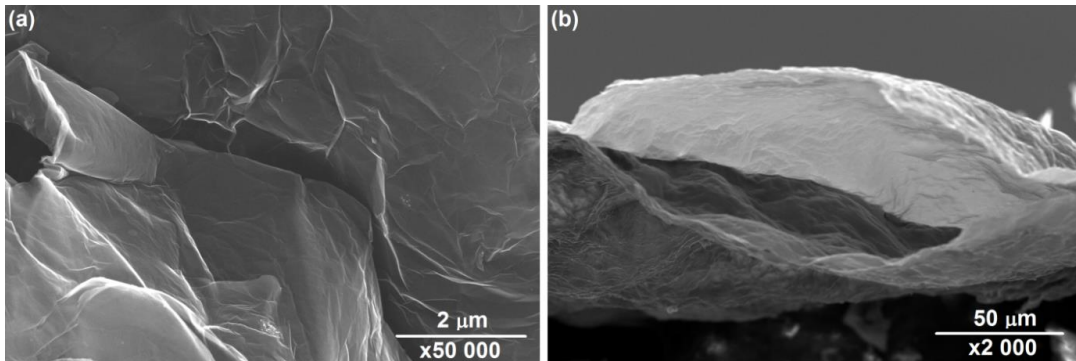
Hiyerarşik gözenekli yapısı ile yumurta sarısı-kabuk-karbon yapısı, katyonik yapıcı aktif madde olan Setil trimetilamonyum bromid (CTAB, BioXtra, $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich)) şablon olarak sürfaktan birleştirmede, resorsinol-formaldehit'i karbon kaynağı olarak ve SiO_2 yapısını boşluk oluşturmada etken madde olarak alkalın koşullar altında bir etanol-su karışım çözütüsü içinde hazırlanarak elde edilmesi sağlanmıştır. Sentezleme işlemi sırasında 0,15 mL NaOH, 6 mL etanol ve 15 mL saf su ile karıştırılmıştır. Ardından, 200 mg aktif malzeme, 150 mg resorsinol ve 150 mg CTAB ilave edilerek 30 dakika süre boyunca manyetik karıştırıcıda sabit dönme hızında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında 0,21 mL formaldehit (36.5-38% (Sigma Aldrich)) ilave edilerek 24 saat boyunca 30 °C sıcaklıkta karıştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemler sonrasında elde edilen çözelti, mikrodalga işlem için sızdırmaz reaktöre, 100 mL'lik politetrafluoroetilen (PTFE) içerisine yerleştirilmiştir. Çözelti, 2,45 GHz bir magnetron frekansta, maksimum gücü 1000W ve 10 W darbe kontrollü güç fraksiyonlarında hidrotermal mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) kullanılarak karbürize edilmiştir. Sistem 22 °C.dk⁻¹'de 20 °C'den 85 °C'ye kadar sonra 7 °C dk⁻¹'de 85 °C'den 145 °C'ye kadar ve 14 °C dk⁻¹'de 145 °C'den 225 °C'ye kadar çıkarılmış ve son olarak bu sıcaklık değerinde sabit tutularak 45 dakika boyunca izotermik olarak ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ışınması sırasında sıcaklık, referans konteyner içine yerleştirilen bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Karbürizasyon işleminden sonra, reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur ve karbürize edilen malzemeler PVDF filtresi (0,45 µm, Millipore) içinde mekanik bir vakum pompası kullanılarak süzölmüştür ve daha sonra nötr pH elde edilene kadar saf su ile yıkanmıştır. Katı ürün, 12 saat boyunca 60 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Benzeri işlemler Sn esaslı intermetalik bileşikler içinde tekrarlanmıştır.

5.2.3 SiO₂ kurban tabakasının dağlama yoluyla ayrıştırılması

Elde edilen Sn@SiO₂@C, Cu₆Sn₅@SiO₂@C ve Ni₃Sn₄@SiO₂@C nano partiküllerinde yumurta sarısı-kabuk yapılarının elde edilebilmesi için asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 80 mL Hidroflorik Asit (Merck, 38-40%,) içerisine 80 mL etanol ve 40 mL bidestile su ilave edilmiştir. Söz konusu karışım içerisine sonrasında 150 mg aktif malzeme eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında vakum filtrasyon sisteminde pH 5-5,5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve Sn@SiO₂@C, Cu₆Sn₅@SiO₂@C ve Ni₃Sn₄@SiO₂@C yapılarında ara yüzeyde bulunan TEOS uzaklaştırılmış ve yumurta sarısı-kabuk yapıları (Sn@C, Cu₆Sn₅@C ve Ni₃Sn₄@C) elde edilmiştir. Elde edilen bu nano tozlar 12 saat 60 °C'de kurutma işlemine tabii tutulmuştur.

5.3 Sn Esaslı Anot Elektrotların Deneysel Sonuçları

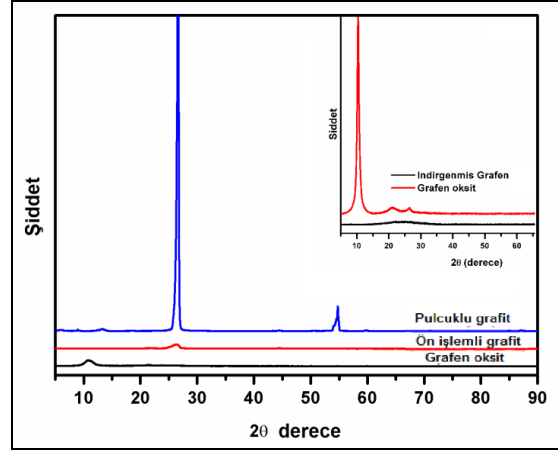
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), X-ışınları difraktometresi ve Raman spektroskopisi analizleri sentezlenmiş grafenin karakterizasyonu için önemli analiz metotlarındandır. Örneğin, FESEM analizi grafen yapraklarının dağılımı ve boyutları hakkında önemli bulguların elde edilmesini sağlar. Kimyasal yöntemlerle elde edilmiş çok tabakalı grafen tabakalarının düz değil, kıvrımlı bir yapıda ve katlanma eğiliminde olduğu bilinmektedir [143]. Şekil 5.3.(a)'da FESEM ile alınmış kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksite ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere grafen transparan, dalgalı ve tabakalı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.3.(b)'deki FESEM görüntüsü ise grafenin 2-boyutlu yapısını daha net bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 5.3. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit SEM görüntüleri.

Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlemiş olduğumuz indirgenmiş grafen oksit üretimi hususunda bilgi sahibi olabilmek amacıyla X-ışınları analizi de (XRD)

gerçekleştirilmiştir. Grafit Cu-Kα kırınımında Şekil 5.4.'deki gibi $2\theta=26^\circ$ 'de keskin bir pik vermektedir. Bu pik, oksidasyon sonucu yapının değişmesi ile tamamen kaybolup grafen oksite ait $2\theta=11^\circ$ 'de bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. İndirgeme işlemi sonrasında ise oksijenli grupların giderilmesi ile yapı tekrar değişir ve grafit ile aynı yerde fakat daha geniş ve düşük şiddette bir pik elde edilir. Bu sonuç tabaka sayısının azalması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [144,145].



Şekil 5.4. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait XRD sonuçları.

Aynı zamanda XRD analizi sonuçları yardımı ile Eşitlik (5.3) ve (5.4)'deki Debye-Scherrer formülünden grafinin tabaka sayısı da hesaplanabilmektedir [146].

$$L=0,9 \lambda/\beta \text{ Cos}\theta \quad (5.3)$$

$$n=Ld \quad (5.4)$$

Eşitliklerde;

L =istif yüksekliğini;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

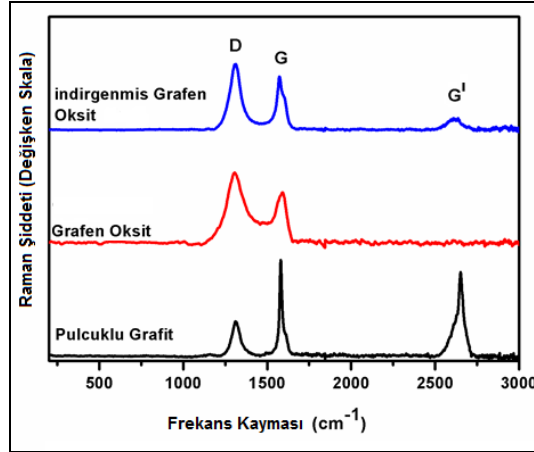
θ = Bragg difraksiyon açısını;

d = düzlemler arası mesafeyi;

n = tabaka sayısını ifade etmektedir.

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

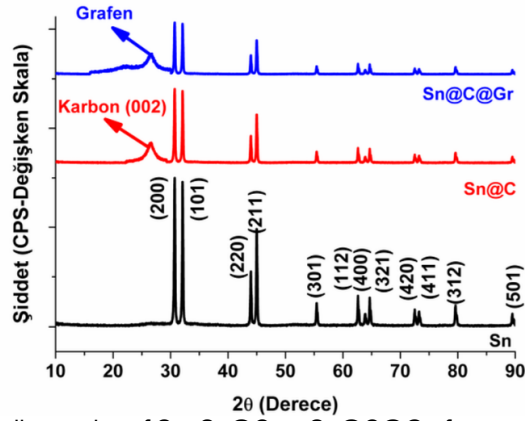
Raman spektrumu ise malzeme üzerine düşürülen ışık demetinin gelen ışık demeti ile farklı dalga boylarında saçılması prensibinden yararlanarak malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi veren bir tekniktir. Grafenin Raman Spektroskopisinde genellikle karbonla özdeşleşmiş 1350 cm^{-1} 'de D bandı denen, 1595 cm^{-1} 'de G bandı ve 2600 cm^{-1} 'de 2D veya G' denen üç pik bulunmaktadır. D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. G' bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [147]. Grafit D bandında çok düşük bir şiddete sahip bir pik, G bandında ise çok şiddetli bir pik verir. 2600 cm^{-1} 'deki G' bandında ise keskin ve şiddetli bir pik verir. Bu da grafitin istifli ve çok tabakalı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Grafende ise grafitte kıyasla kusurların artması sebebi ile daha şiddetli bir D bandı bulunmaktadır. G' bandı ise daha az şiddetlidir çünkü istiflenme yani tabaka sayısı azalmıştır [148]. Şekil 5.5'de verilen Raman spektrumu sonuçlarından kimyasal indirgenmiş grafen oksitin G' bandındaki pikin oldukça küçük olması, birkaç tabakalı grafen olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.5. Grafit, grafen oksit ve kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu.

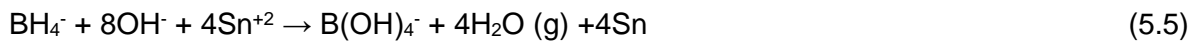
Kimyasal indirgenme ve mikrodalga karbürizasyon sonrası sentezlenmiş saf Sn, yumurta sarısı-kabuk modelindeki Sn-C ve grafen takviyeli yumurta sarısı-kabuk modelindeki Sn-C anot aktif elektrotlarının XRD paternleri Şekil 5.6.'da görülmektedir. Şekil 5.5'den de görülebileceği gibi XRD paternleri, kafes sabitleri $a = 0.5831\text{ nm}$ ve $c = 0.3182\text{ nm}$ olan Sn'ye (boşluk grubu I41/ ve (141)) tetragonal fazına (JCPDS 04-0673) açıkça endekslenmektedir. Bunu yanı sıra, elde edilmiş pik yoğunlukları da Jiang ve ark. tarafından raporlanmış çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir [149]. Kimyasal indirgenme prosesinden ötürü belirgin oksidasyon veya saf olmayan herhangi bir empürüte pikleri de tespit edilmemiştir. Bununla birlikte kalay piklerinin yoğunlukları mikrodalga karbürizasyon işleminden sonra önemli ölçüde azaldığı ve karakteristik (002) pikinin elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç, karbürizasyon işlemi sonrasında Sn nanopartiküllerinin yüzeyleri

üzerinde kristalimsi bir karbon formunun elde edildiğini işaret etmektedir. Ayrıca, yumurta sarısı-kabuk formunda elde edilmiş Sn/grafen elektrotlarından elde edilen XRD paterni ise grafene ait düzlemlere karşılık gelen, 26.5°'de karakteristik bir pikin oluşumuna neden olmuştur. Elde edilen pik, d002'nin düzlemler arası aralığının indirgeme sonrasında 0.769 nm'ye genişlediğini de göstermektedir. Zhang ve ark., 26.5°'deki pikin, grafen oksitten sonra oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait olduğunu raporlamışlardır [150].



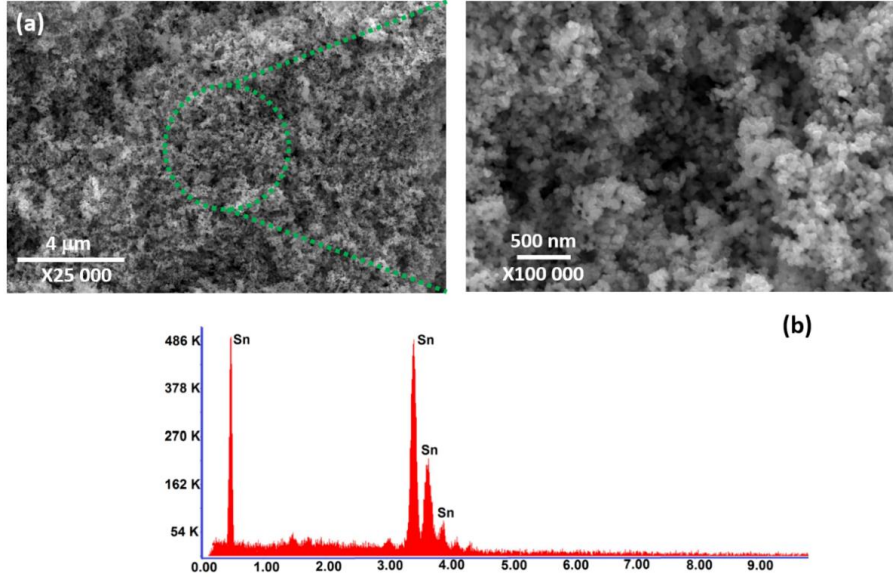
Şekil 5.6. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn, Sn@C ve Sn@C@Grafen nano partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 5.7.(a) ise kimyasal indirgeme işleminden sonra elde edilen kalay nano partiküllerinin alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntülerini göstermektedir. Kimyasal indirgeme sonrası elde edilmiş nano partiküllerin eş-eksenli ve ortalama tane boyutlarının 30-130 nm arasında değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Elde edilmiş saf tozlara “Enerji Dağılımlı Spektroskop” testi de gerçekleştirilmiş ve kimyasal indirgeme sonrasında elde edilen tozların yüksek safiyetli olduğu görülmüştür. Kalay nano partiküllerinin eş eksenli yapısı kimyasal indirgeme sürecinde meydana gelen çekirdeklenme periyotları boyunca meydana gelen çok basamaklı çekirdeklenme olayları ile açıklanabilir. Kalay (II) klorür öncülleri kullanılarak elde edilen kalay nano parçacıklarının indirgenme basamakları ise aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar yoluyla açıklanabilir [151];

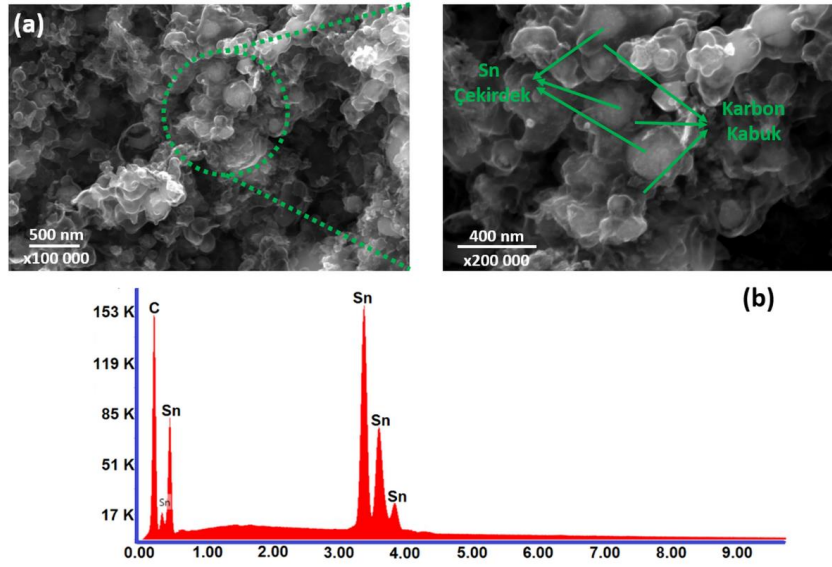


5.5'de verilen reaksiyon ise aşağıdaki gibi 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilebilir;





Şekil 5.7. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

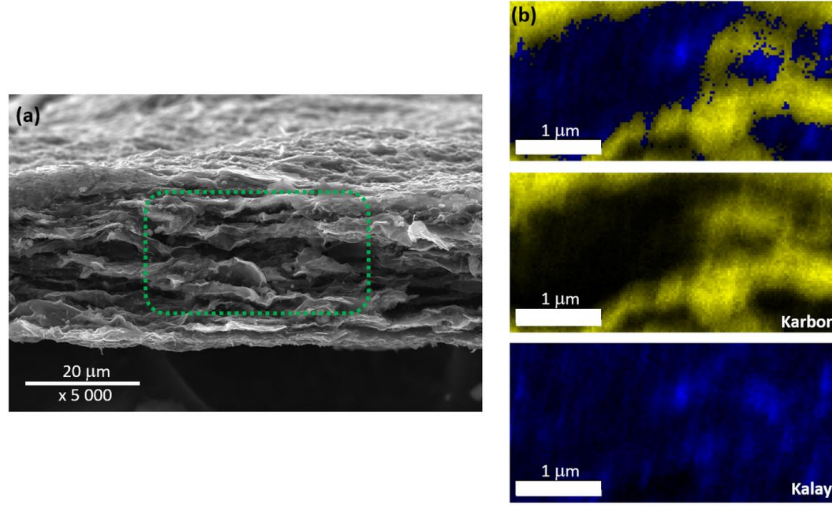


Şekil 5.8. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Sn nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Mikrodalga hidrotermal sentezi sonrası HF ile dağlanmış olan Yumurta sarısı-kabuk formundaki kompozit anot elektrotlarının FESEM görüntüleri ve EDS spektroskopisi görüntüleri Şekil 5.8'de gösterilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere mikrodalga sentez sonrası ~ 160 nm'lik bir çapa sahip küresel yapılar oluşmuş ve Sn nano partiküllerinin ise yoğun olarak aglomere olduğu görülmektedir. Karbon kaplı boşluk yapısı da Şekil 5.8(a)'da açıkça görülmektedir. İnce bir karbon tabakası içerisine hapsedilmiş Sn nano partiküllerinin LIB'lerde elektrokimyasal prosesler sırasında meydana gelen hacimsel

genleşmelerden kaynaklanan mekanik gerilmeleri önemli ölçüde azalttığı ve bir tampon olarak görev yaptığı Hsu ve Yang ve ark. [152] tarafından da raporlanmıştır. Hsu ve Yang tarafından raporlanmış diğer önemli bir husus ise ince bir karbon kabuktan oluşan benzersiz ağ yapısının anot elektrot malzemesinin elektriksel iletkenliğini geliştirmesinin yanı sıra elektrot malzemesinin mekanik, direngenlik ve dayanım özelliklerini de önemli ölçüde geliştirdiği raporlanmıştır [153,154]. Ancak, Şekil 5.7 (a)'nın yüksek büyütme FESEM görüntüsünden elde edilen diğer bir sonuç ise mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında Sn nano partiküllerinin önemli ölçüde aglomere olduğudur. Kimyasal indirgenme işlemi sonrası elde edilmiş homojen elektrot yapısı karbürizasyon sonrasında önemli ölçüde zarar görmüştür. Şekil 5.8 (b)'den de anlaşılacağı üzere HF ile dağlama sonrası kurban SiO_2 yapısının elektrot malzemesinden tamamen uzaklaştırıldığı görülmektedir. Böylelikle yüksek safiyetli Sn esaslı “Yumurta Sarısı/Kabuk” modelindeki anot aktif elektrot malzemeleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

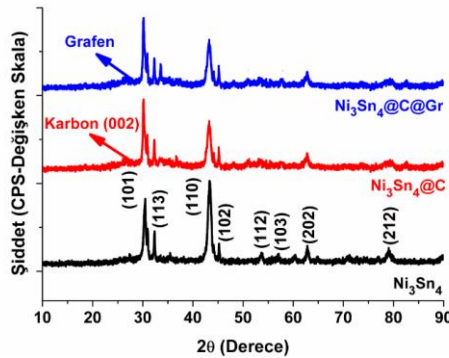
“Yumurta Sarısı/Kabuk” modelinde sentezlenmiş olan anot elektrotları vakum filtrasyon yöntemi ile Hummers Yöntemi ile sentezlenmiş olan çok tabakalı grafen levhaları arasına dekore edilmiş ve FESEM kesit ve EDS noktasal haritalama görüntüleri Şekil 5.9'de verilmiştir. Şekil 5.9. (a)'dan da görülebileceği gibi, grafen nano levhalarının düzensiz kıvrımlı ve dalgalı bir şekle sahip olduğu görülmektedir ve grafenin katmanları arasında küçük aktif Yumurta Sarısı-kabuk formunda kalay nano partiküller görülmektedir. Şekil 5.9.(a) aynı zamanda, elde edilen serbest elektrotun, yapı içindeki Van der Waals kuvvetleri ve levha içerisinde mekanik olarak kararlı ve yapısal olarak kendiliğinden kararlı olarak durduğunu teyit etmektedir. Nano Sn partiküllerin yapı boyunca homojen olarak dağılımını teyit etmek için, enerji dağılımlı bir X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi de yapılmıştır ve Şekil 5.9. (b)'de sunulmuştur. EDS analizi ayrıca yumurta kabuğu kalay parçacıklarının homojen olarak dağıtıldığını doğrulamıştır. Literatür raporları, grafen nano tabakalarının düzensiz şekli ve ebatları nedeniyle bireysel nano tabakalar arasında önemli boşluklar bulunduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, levhalar arasına dekore edilmiş Yumurta sarısı-kabuk kalay nano parçacıkları, grafen nano yapraklarının aglomere olmasını veya tekrar birleşmelerini önlemek için bir ayraç olarak görev yapmaktadır.



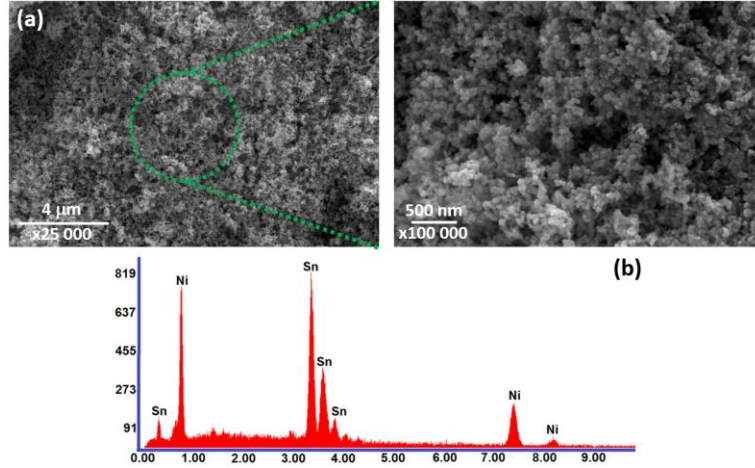
Şekil 5.9. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Sn esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Üretilen Ni_3Sn_4 , Yumurta sarısı-kabuk Ni_3Sn_4 ve Yumurta sarısı-kabuk Ni_3Sn_4 serbest grafen nano yapıları anot elektrotlarının faz kompozisyonu Şekil 5.10'da XRD analizleri ile sunulmuştur. Şekil 5.10'da da görülebileceği üzere, kimyasal indirgeme yöntemi ile yüksek saflıkta intermetalik Ni_3Sn_4 intermetalik bileşiği elde edilmiştir.

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

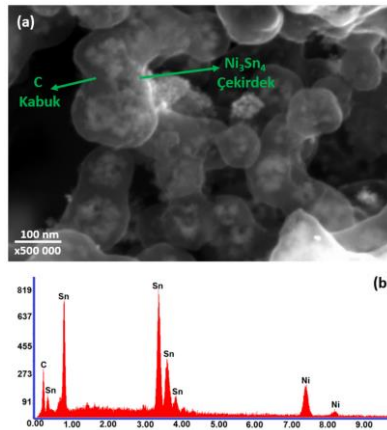


Şekil 5.10. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Ni_3Sn_4 , $Ni_3Sn_4@C$ ve $Ni_3Sn_4@C@Grafen$ nano partiküllerinin XRD paternleri.



Şekil 5.11. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

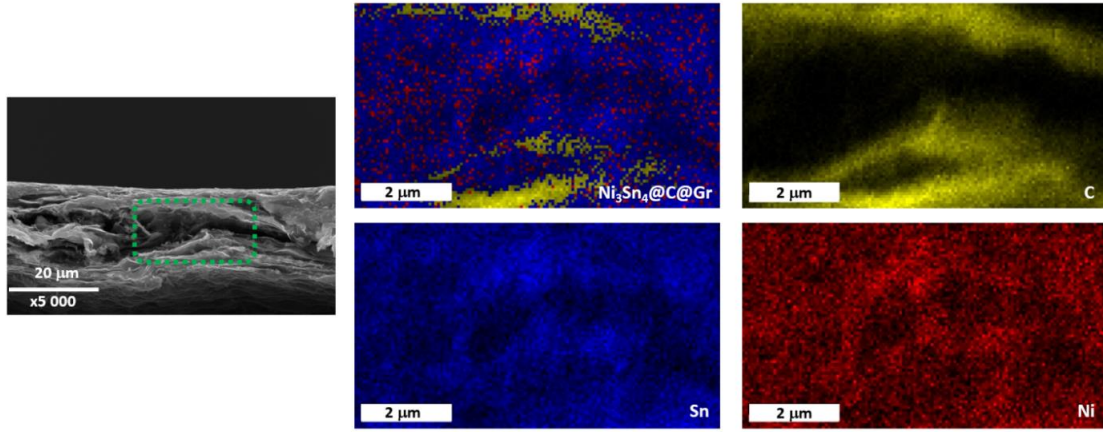
Şekil 5.11.(a) ve (b) sırasıyla sentezlenen Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin FESEM görüntülerini ve EDS analizi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.11.(a) elde edilmiş nano partiküllerin tane boyutunu ve dağılımını farklı büyütmelerde göstermektedir. Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin sentezlenmesinde kullanılan “Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat (TSSH)” yüzey aktif malzemesinin elde edilen partiküllerin hem tane boyutu ve hem de morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmektedir. Sentez işleminde TSSH’in kullanılması, Şekil 5.11.(a)’dan da anlaşılacağı üzere dar bir boyut dağılımına sahip olan nano boyutlu küresel partiküllerin elde edilmesini sağlamıştır. Şekil 5.11.(a)’dan elde edilecek diğer önemli bir sonuç ise sentez sonrası yaklaşık 30-130 nm arasında değişen eş-eksenli tanelerin elde edilmesidir. Şekil 5.11.(b)’de ise elde edilmiş elektrot malzemelere uygulanmış EDS sonuçları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kimyasal indirgeme yöntemi sonrasında elde edilmiş partiküllerin yalnızca Ni ve Sn’dan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.12. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

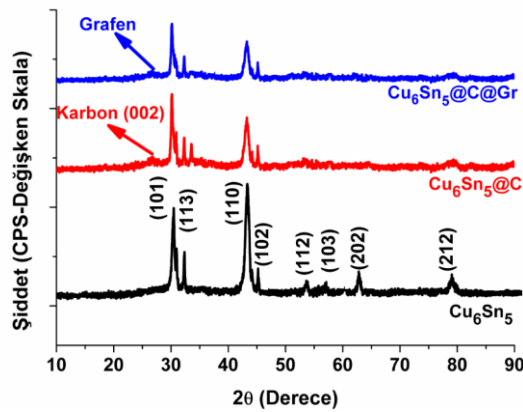
Mikrodalga hidrotermal karbürizasyon yöntemi ile hazırlanan Ni_3Sn_4 -C kompozit tozlarının morfolojilerinin görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 5.12.'de gösterilmektedir. Şekil 5.12.(a)'da gösterilen mikrodalga hidrotermal karbürizasyon yöntemi hazırlanan tozların FESEM görüntüleri Yumurta Sarısı-kabuk yapısını açıkça ortaya koymaktadır. FESEM görüntüsündeki beyaz bölgeler yoğun çekirdek kısmı, karbon bir kabuk içerisine hapsedilmiştir. Elde edilmiş numunelerin EDS analizi sonucu ise Şekil 5.12.(b)'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kimyasal indirgeme ve mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon sonrasında yüksek safiyetli ürünler elde edilmiştir.

Vakum filtrasyon sonrası serbest halde elde edilmiş anot elektrotlarının kesit görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 5.13.'de verilmiştir. Şekil 5.13.(a)'dan da görülebileceği gibi serbest elektrotun kırılma noktaları boyunca katmanlı bir yapı sergilediği görülmektedir. Grafenin hem kırışıklıkları hem de katlanmaları ve nano boyuttaki Ni_3Sn_4 'nin yapı içerisinde homojen bir şekilde disperse olduğu açıkça görülmektedir. Kırışıklıkların ve kıvrımların varlığı, grafen tabakalarının karakteristik özelliğidir. Ni_3Sn_4 nano partikülleri Şekil 5.13.(b)'den de grafen levhalar arasında homojen olarak dağılmıştır. Ni_3Sn_4 nano partikülleri grafen tabakalarının katmanlarına iyi gömülmüş ve boşluk boşluklarının cepleri açıkça görülebilmektedir. Elektrokimyasal prosesler boyunca Li^+ ekleme/çıkarma işlemi sırasında Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin hacim genişlemesini ve daralmasını önlemek için bir tampon görevi görebileceğini göstermektedir. Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin, fizik absorpsiyon, elektrostatik bağlama veya yük transfer etkileşimleri vasıtasıyla grafen levhaları ile fiziksel bir etkileşime girmektedir. Yüksek yüzey alanlı grafen levhaları, elektron transferini teşvik edebilecek daha iyi iletken bir ağ oluşturmak için yardımcı olmaktadır. Yüksek mekanik esnekliğe sahip grafen levhalar, Ni_3Sn_4 nano partiküllerinin aglomere olmasını önlemek için bir bariyer olarak davranmaktadır. Tabakalı esnek grafen yapısı içerisinde dağılmış olan Ni_3Sn_4 nano partikülleri 3B olarak sentezlenmiş serbest elektrot yapısını elektrokimyasal prosesler boyunca da koruyarak, elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirebilir.



Şekil 5.13. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Ni_3Sn_4 esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

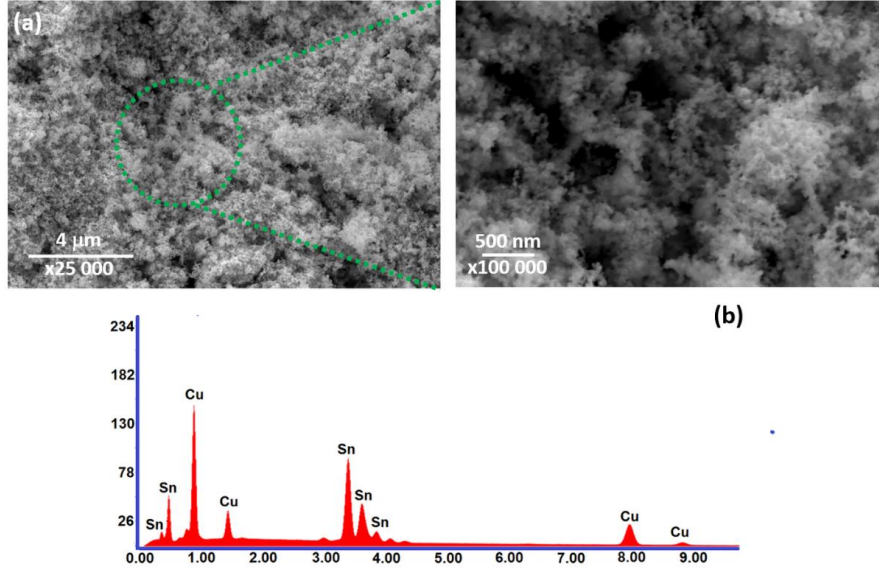
Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş olan Cu_6Sn_5 , Cu_6Sn_5-C ve grafen esaslı Cu_6Sn_5-C intermetalik anot aktif elektrotlarının XRD paternleri Şekil 5.14'deki gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilen tüm pikler saf Cu_6Sn_5 intermetalik bileşiğine aittir (JCPDS Kart No: 04-0673) ve kimyasal indirgeme veya mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında oluşmuş herhangi bir empürite fazına rastlanmamıştır. Bununla birlikte, Cu_6Sn_5 intermetalik bileşiğine ait piklerin şiddetleri, mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon işlemi sonrasında önemli ölçüde azalmaktadır. Karbürizasyon sonrasında karbonun karakteristik (002) düzlemi elde edilmiştir. 26.5° 'de karakteristik pik grafene ait düzlemlere karşılık gelmektedir ve d_{002} 'nin düzlemler arası mesafenin indirgenme sonrasında 0.769 nm 'ye kadar genişlediğini göstermektedir.



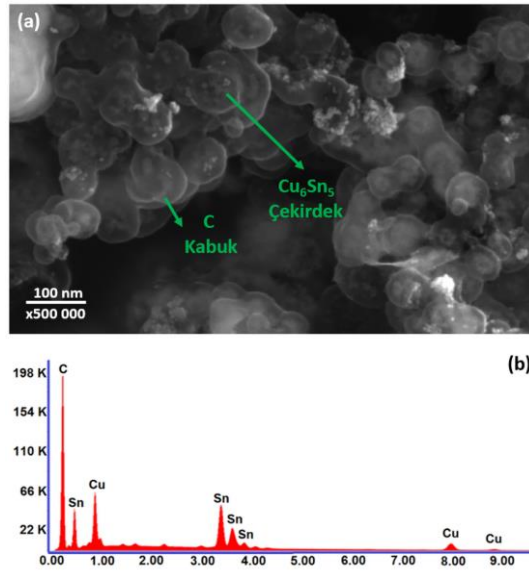
Şekil 5.14. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Cu_6Sn_5 , $Cu_6Sn_5@C$ ve $Cu_6Sn_5@C@Grafen$ nano partiküllerinin XRD paternleri.

Partikül boyutu ve yüzey morfolojisinin Cu_6Sn_5 anot aktif elektrotlarının çevrimsel performansı için önemli faktörler olması itibarıyla kimyasal indirgeme ile sentezlenmiş

elektrot malzemeleri FESEM ile analiz edilmiştir. Şekil 5.15’de, kimyasal indirgeme ile sentezlenmiş Cu_6Sn_5 anot aktif elektrotlarının yüzey morfolojileri görülmektedir. Sentezlenmiş partiküllerin morfolojileri incelendiğinde eş eksenli ve dar boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir.



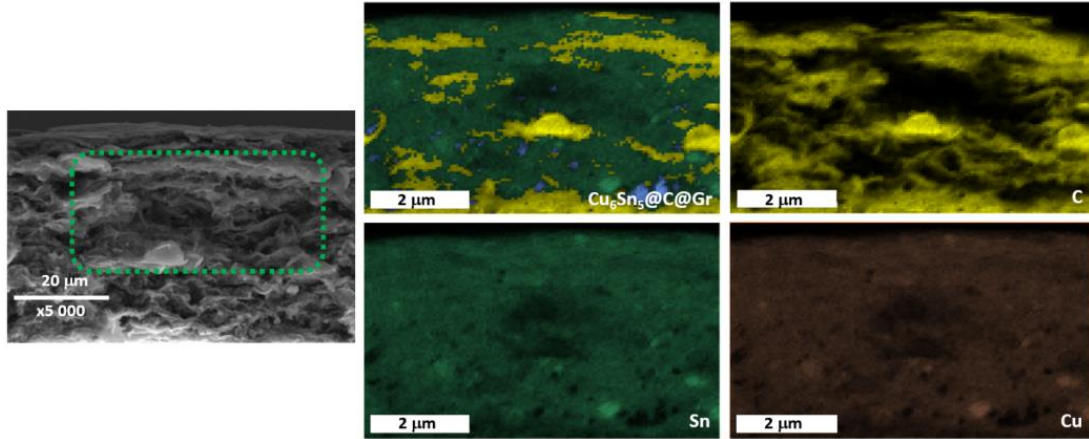
Şekil 5.15. Kimyasal olarak indirgenmiş saf Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin (a) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.



Şekil 5.16. Yumurta sarısı/kabuk formunda sentezlenmiş saf Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin (a) FESEM görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

Tez çalışmamız kapsamında Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin yüzeyleri öncelikle SiO_2 kurban tabakası ile kaplanmış ve kurban tabaka kaplı nano partiküllerin yüzeyleri ise mikrodalga

hidrotermal yöntemi ile karbürize edilmiştir. İşlemin hemen sonrasında SiO_2 kurban halindeki kurban tabakanın hidroflorik olarak seçici olarak çözündürülmesi amacıyla HF ile muamele edilerek “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde anot aktif elektrotları sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan numunelerin FESEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 5.16’da verilmiştir. Yumurta Sarısı-Kabuk” modeli yapısının, LIB alaşımlı anotlar için birkaç avantajı vardır. İlk olarak, karbon kabuğu kendi kendini destekleyen bir çerçevedir ve Cu_6Sn_5 nano partikülleri ile karbon kabuğu arasındaki iyi kontrol edilen boşluk alanı, Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin karbonu kırmadan Li^+ ile alaşımlanmasını sağlar. Bu da, karbon kabuğunun statik yüzeyinde dengeli bir SEI’nin büyümesine izin verir ve SEI’nin sürekli kopması ve yeniden oluşmasını önler. İkincisi, karbon kabuğu düzgün ve çoğunlukla elektrolitin kabuk içinde Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin yüzeyine ulaşmasını sağlar. Başlangıçta karbon kabuğunda bazı küçük kusurlar veya ince delikleri olsa bile, karbon kabuğu üzerinde oluşturulan SEI delikleri tıkayacak ve kabuk içinde elektrolit ile çevrim boyunca izole edecektir. Üçüncü ve son olarak ise, karbon kabuğun hem elektronik hem de iyonik olarak iletken olması iyi bir çevrim kinetiğinin oluşmasını sağlayacaktır.



Şekil 5.17. Serbest elektrot formunda sentezlenmiş Cu_6Sn_5 esaslı kompozit anot elektrotlarının (a) FESEM kesit görüntüsü ve (b) EDS spektroskopisi sonuçları.

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$ / grafen serbest elektrot yapısının kapsamlı bir analizi ayrıca enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.17’de sunulmaktadır. Elemental haritalama analizi ayrıca, hibrit yapının homojen olarak dağılmış grafen ve $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$ nano partiküllerinden oluşturulduğunu göstermektedir. EDS analizi ayrıca, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$ nano partikülleri yapının her yerinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir ve elektroliti erişilebilirliğini artıracak düzlem dışı gözenekli sandviç yapısına sahip olduğunu göstermektedir. $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-C}$ nano partiküllerinin ve grafen nano levhalarının iyi bağlantısı, elektrokimyasal reaksiyonda elektron taşınımı için uygundur. Sonuç olarak,

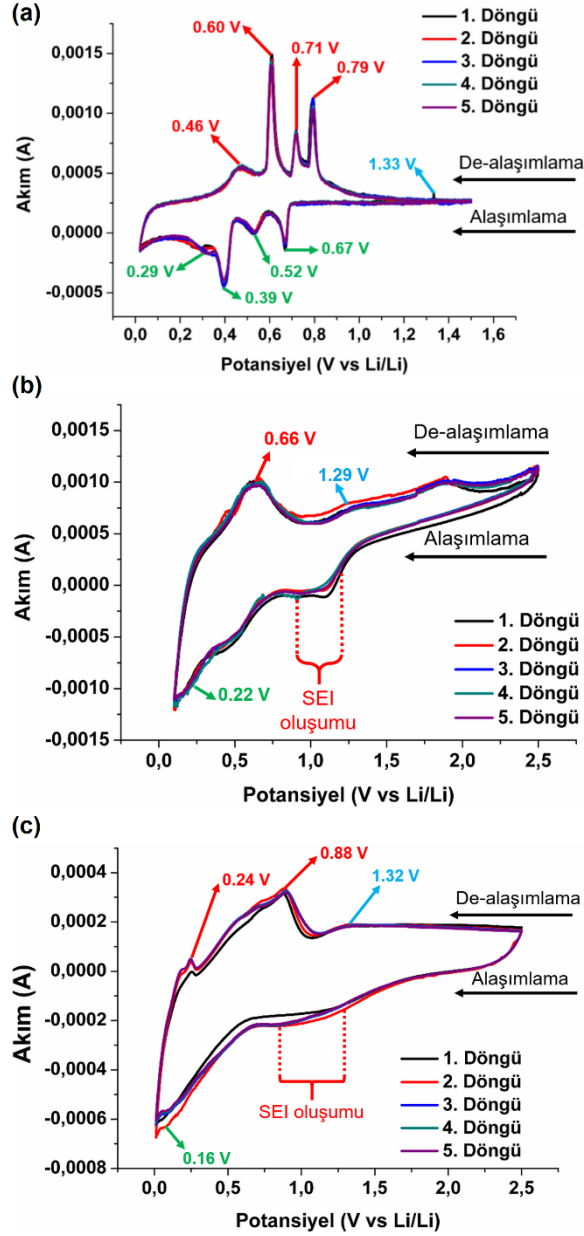
FESEM analizinin sonuçları, grafen nano levhalarının iletken bir yapı oluşturduğunu ve bu da elektrokimyasal özellikleri arttırdığını doğrulamaktadır.

Grafen takviyeli saf Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ serbest anot elektrotlarının reaksiyon mekanizmalarının detaylı bir şekilde araştırılabilmesi amacıyla çevrimsel voltametre testleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.18.'de sunulmuştur. Şekil 5.18.(a)'da Sn@C@Grafen serbest elektrotlarının 0.02 V ile 1.5 V potansiyel aralığında 0.5 mV s⁻¹ tarama hızında analiz edilmiş anot elektrotlarının 5 döngü boyunca elde edilmiş çevrimsel voltametre testleri görülmektedir. Şekil 5.18.(a)'dan da görülebileceği üzere grafen destekli “Yumurta Sarısı-Kabuk” formundaki anot elektrotlarının 4 çift katodik ve anodik pike sahip olduğu görülmektedir. Li / Li⁺ya karşılık gelen ve katodik taramada yaklaşık olarak 0.67 V, 0.52 V, 0.39 V ve 0.29 V seviyelerinde elde edilmiş olan piklerin negatifleri anodik taramada 0.79 V, 0.71 V, 0.60 V ve 0.46 V seviyelerinde elde edilmişlerdir. Bu pikler sırasıyla Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂ ve Li₂₂Sn₅ arasındaki faz geçişlerinden kaynaklanmaktadır [155]. 1,33 V'da elde edilmiş zayıf pik ise indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. Şekil 5.18.(b)'de ise Ni₃Sn₄@C@Grafen serbest çevrimsel voltametre testleri görülmektedir. Ni₃Sn₄ anot elektroda sahip bir LIB hücresindeki elektrokimyasal prosesinin, Ni'in yapıdan ayrılmasıyla Li_{4.4}Sn alaşımının oluşumunu içeren bir birinci katodik adım ile ilerlediği varsayılmaktadır.



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





Şekil 5.18. (a) Sn@C@Grafen, (b) Ni₃Sn₄@C@Grafen ve (c) Cu₆Sn₅@C@Grafen serbest anot elektrotlarının çevrimsel voltametre analizleri.

Reaksiyon 5.8 ve 5.9'da verilen mekanizma uyarınca, ilk katodik taramada, Li⁺ kıyasla yaklaşık 0,66 V'da bir pik elde edilmektedir. Elde edilmiş pik Reaksiyon 5.9'a bağlı olarak de-alaşım sürecini ifade ederken 1,29 V'da elde edilmiş pik ise indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. Çevrimsel voltametri testi ile 0,22 V'da elde edilmiş ilk katodik pik Reaksiyon 5,8'e bağlı olarak gerçekleşen reaksiyona karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1,18 V'da elde edilmiş ve ilk döngü sonrasında etkinliği önemli derecede azalmış pik ise elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakasını ifade etmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşan söz konusu pasivasyon

tabakası elektrolitin bozunması ve Reaksiyon 5.8'e bağlı olarak gerçekleştiği ifade edilebilir. Çevrimsel voltametre testlerinden elde edilen diğer önemli bir sonuç ise elde edilen eğrilerin tekrarlanabilir olması ve dolayısıyla sentezlenmiş elektrotların önemli ölçüde tersinir karakterde olduğunu ifade etmektedir [156].

Şekil 5.18.(c), potansiyel tarama hızı $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ olan $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@\text{Grafen}$ anot elektrotlarının ilk beş çevrimindeki çevrimsel voltametre eğrilerini göstermektedir. Katodik tarama incelendiğinde $1,12 \text{ V}$ civarında elde edilmiş pik, elektrolitin ayrışması ve elektrot yüzeyinde SEI filminin oluşumuna karşılık gelmektedir. $0,16 \text{ V}$ 'luk potansiyel civarında gözlemlenen katodik akımdaki artış ise Cu_6Sn_5 elektrotundan Li_2CuSn ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımlarını oluşturduğu potansiyel noktasıdır. Söz konusu alaşımların oluşması Reaksiyon 5.10 ve 5.11 yoluyla açıklanabilir;



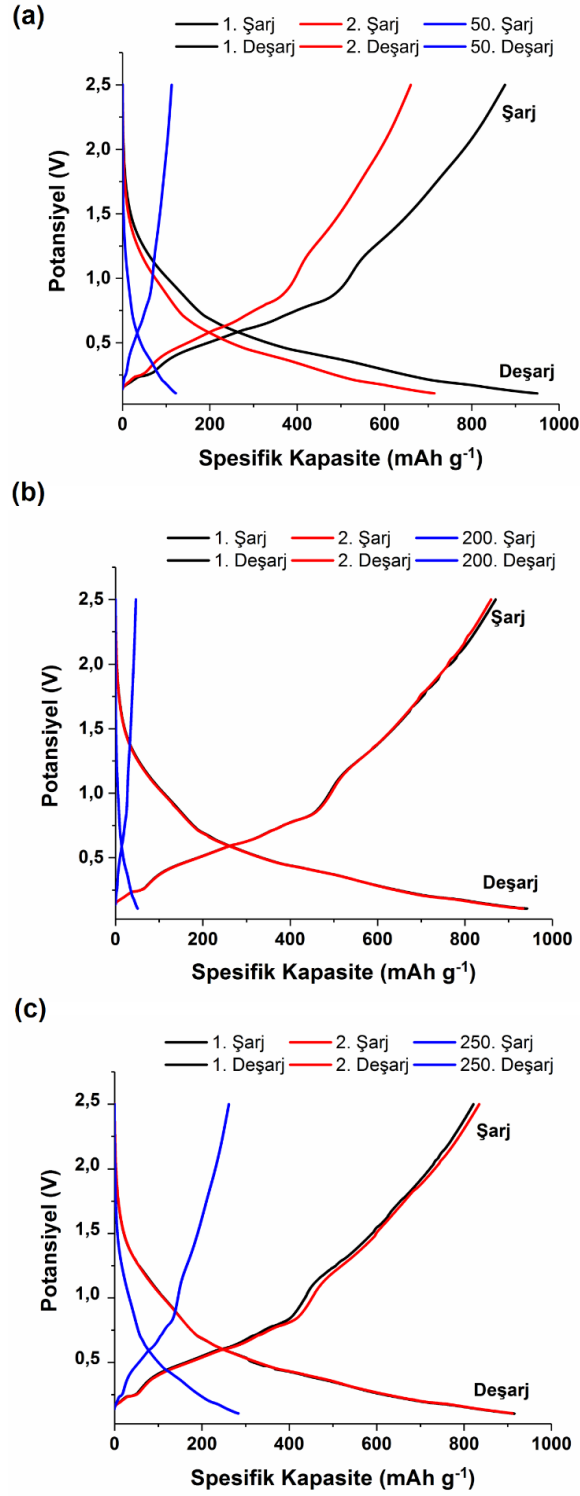
Anodik taramada ise 0.24 V , 0.88 V ve 1.32 V civarlarında 3 adet pik elde edilmiştir. 1.32 V civarındaki zayıf pikin indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin indirgenme reaksiyonunu ifade etmektedir. 0.24 V ve 0.88 V civarlarında elde edilmiş piklerin ise sırasıyla $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Li}_2\text{CuSn}$) ve Li_2CuSn ($\text{Li}_2\text{CuSn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) alaşımların de-alaşımlama reaksiyonlarını Reaksiyon 5.12 yoluyla ifade etmektedir;



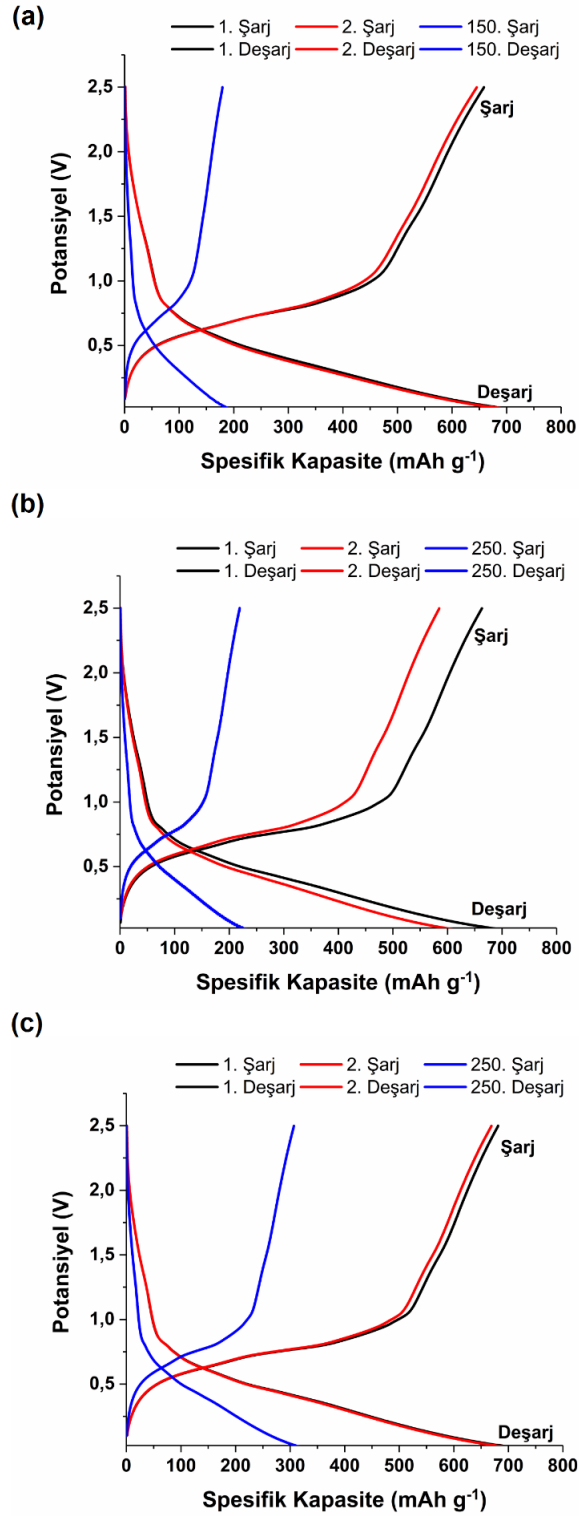
5 döngü sonunda elde edilmiş eğrilerin birbirlerine yüksek oranda benzer olması elde edilmiş elektrotlarda Sn ve Cu_6Sn_5 yapılarının sürekli olarak birbirleri ile reaksiyona girdiklerini göstermektedir [157].

Şekil 5.19, Şekil5.20 ve Şekil 5.21 sırasıyla Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda ve $0,02\text{-}2,5 \text{ V}$ potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Elde edilmiş galvanostatik eğriler incelendiğinde çevrimsel voltametre testlerinden elde edilmiş olan eğrilerle uyumlu olarak analizlerin gerçekleştiği görülmektedir. Bunun yanı sıra elde edilmiş eğrilerin literatür ile oldukça benzer şekilde elde edildiği görülebilmektedir [157,158]. Şekil 5.19'da verilmiş olan ve Sn esaslı anot elektrotlarına ait olan şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde $0,8 \text{ V}$ ile $0,4 \text{ V}$ aralığında 4 adet platonun oluştuğu çevrimsel voltametre testleri ile uyumlu olacak şekilde gözlemlenmektedir.

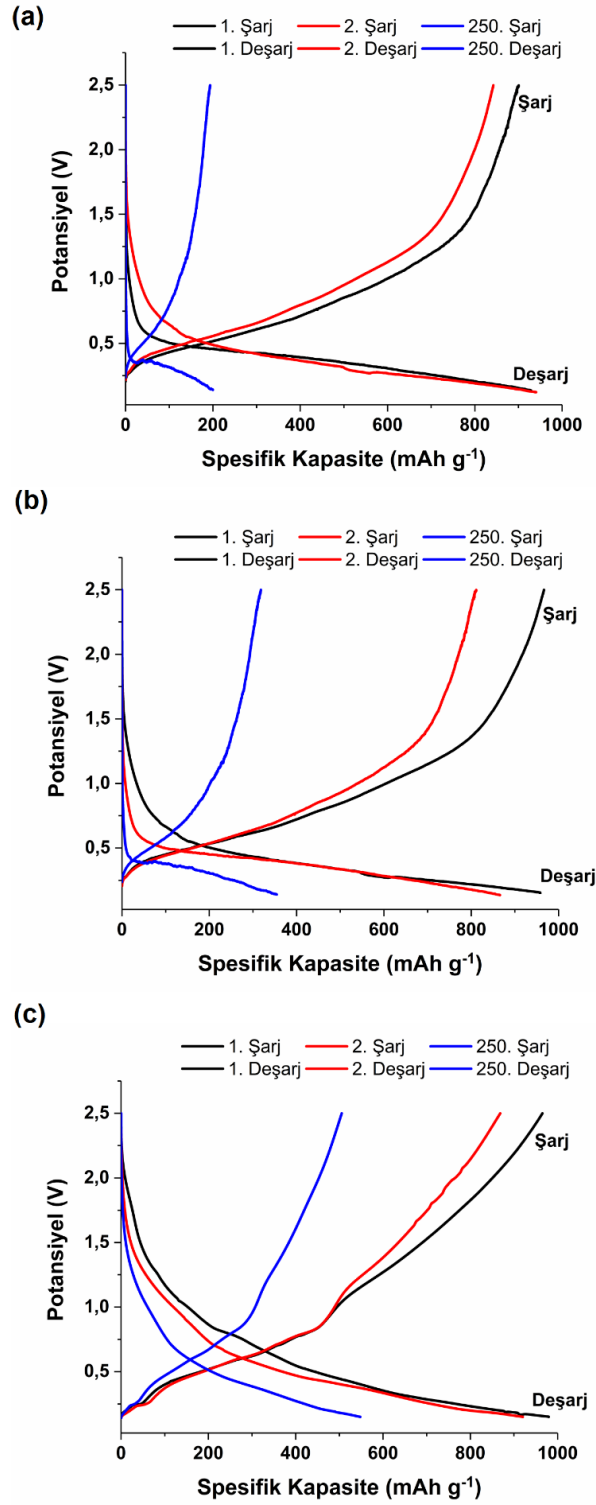
Benzeri durum Ni_3Sn_4 esaslı anot elektrotlarında da açık bir şekilde Şekil 5.20'de de gözlemlenmektedir. 0,66 V ve 0,22 V aralığında şarj ve deşarj eğrilerinde elde edilmiş platolar belirgin bir şekilde görülebilir. Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının da ise benzeri durum 0,88 V ile 0,16 V aralığında görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının 1. döngü sonunda spesifik olarak $950,1 \text{ mAh g}^{-1}$, $712,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $940,52 \text{ mAh g}^{-1}$ lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 63, % 72 ve % 82'lik bir Kulombik verimlilik değerleri elde edilmiştir. "Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde sentezlenmiş Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının ise 1. döngü sonunda spesifik olarak $942,2 \text{ mAh g}^{-1}$, $714,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ve 958 mAh g^{-1} lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 72, % 79 ve % 86'lık bir Kulombik verimlilik değerleri elde edildiği görülmektedir. Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının yüzeylerinin karbon ile kaplanması gerek spesifik kapasite gerekse Kulombik verimlilik değerlerinde önemli artışların olmasını sağlamıştır. Grafen destekli "Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde sentezlenmiş Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının ise 1. döngü sonunda spesifik olarak $914,2 \text{ mAh g}^{-1}$, $718,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $980,2 \text{ mAh g}^{-1}$ lık bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 77, % 81 ve % 88'lik bir Kulombik verimlilik değerleri elde edilmiştir. Grafen takviyeli sentezlenmiş anot elektrotlarından elde edilmiş yüksek spesifik deşarj kapasite değerleri, elektrot malzemelerinin geniş yüzey alanı ve grafen sayesinde geliştirilmiş elektronik iletkenleri ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra anot elektrotlarının yüzeylerinin karbon ile kaplanması elektron transferini geliştirmenin yanı sıra elektrolitte bulunan iyonlarında başarılı bir şekilde taşınması ile de açıklanabilir. Anot elektrotlarının yüzeyinde bulunan karbon tabakası kalay ve kalay esaslı intermetalik bileşiklerin yüzeylerinin elektrolit ile reaksiyon sonrası oluşan SEI tabakasının da azalmasına neden olmaktadır. Takviyesiz anot elektrotlarının spesifik deşarj kapasiteleri ise incelendiğinde ise saf Sn'nin 50 döngü sonunda, Ni_3Sn_4 'ün 150 döngü sonunda kapasitesinin tamamen tükendiği ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının ise 200 mAh g^{-1} lık bir kapasite değerine sahip olduğu görülmektedir. Takviyesiz Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının çevrim performansları hacimsel genişlemeye bağlı olarak alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca önemli ölçüde etkilenmiştir. Elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri tolere edememesi durumunda partiküller pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülerek polarizasyonun ortaya çıkmasına neden olmuştur.



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



Şekil 5.20. (a) Takviyesiz Ni₃Sn₄, (b) “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Ni₃Sn₄@C ve (c) Grafen takviyeli Ni₃Sn₄@C@Grafen anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.



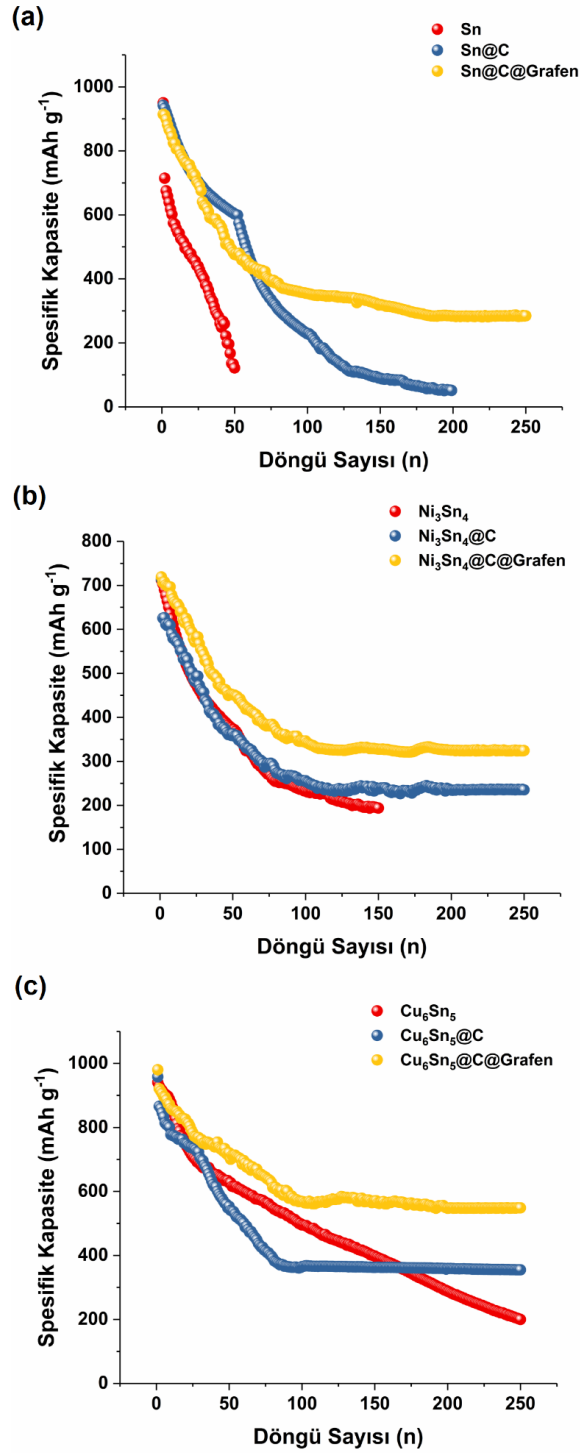
Şekil 5.21. (a) Takviyesiz Cu_6Sn_5 , (b) "Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$ ve (c) Grafen takviyeli $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C@Grafen$ anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri.

Tablo 5.2 ve Şekil 5.22'de ise 1C akım yoğunluğunda test edilmiş Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının 250 döngü sonunda elde edilmiş deşarj kapasiteleri görülmektedir.

Şekil 5.22 ve Tablo 5.2'den de anlaşılacağı üzere grafen destekli “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde sentezlenmiş serbest elektrotların çok daha yüksek spesifik kapasite ve Kulombik verimlilik değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Toplam 250 döngü sonunda $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@\text{Grafen}$ esaslı anot elektrotlarından 250 döngü sonunda 548,5 mAh g^{-1} 'lik bir spesifik kapasite ve % 99,65'lik bir Kulombik verimlilik değeri elde edilmiştir. Elde edilen mükemmel çevrimsel kararlılık ve yüksek kapasite, kaplanmış karbon ve grafenin sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi, Cu_6Sn_5 nano partiküllerinin hacim genişlemesini ve elektrokimyasal prosesler sonrasında meydana gelebilecek tozlaşmayı engellemektedir. Böylelikle parçalanmadan kalan elektrot partikülleri elektronların ve iyonların tüm çevrimler boyunca rahatlıkla hareketlerine devam etmelerini sağlamaktadırlar. Bunun yanı sıra, grafen destekli serbest elektrotların elektriksel iletkenlikleri ve yüzey alanları da önemli ölçüde geliştirilmiştir. Söz konusu numunelerde elektrokimyasal çevrimler boyunca elektron ve iyon akışlarının daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, yumurta sarısı/kabuk modelindeki serbest anot elektrotlarının grafen ile takviye edilmesi sonrasında elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri ciddi oranda tolere edilmiş ve aktif partiküllerin pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülme oranı azaltılarak daha düşük polarizasyon değerlerinin ortaya çıkmasına neden olunmuştur. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki serbest anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2. Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının 1C şarj/deşarj şartları altında spesifikdeşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.

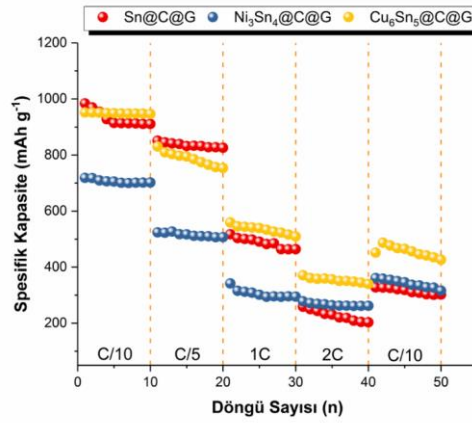
No.	Anot Elektrotu	Deşarj Kapasitesi (mAh g^{-1})			250. Döngü Sonunda Kulombik Verimlilik (%)
		1. Döngü	2. Döngü	250. Döngü	
1.	Sn	950,1	714,4	-	-
2.	Sn@C	942,2	933,1	-	-
3.	Sn@C@G	914,1	911,8	284,6	95,79
4.	Ni_3Sn_4	712,2	703,1	-	-
5.	$\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}$	714,2	625,4	235,3	99,24
6.	$\text{Ni}_3\text{Sn}_4@\text{C}@\text{G}$	718,9	706,9	324,5	94,84
7.	Cu_6Sn_5	940,5	928,7	199,9	99,23
8.	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}$	958,6	866,7	354,8	99,15
9.	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5@\text{C}@\text{G}$	980,2	920,7	548,5	99,65



Şekil 5.22. (a) Sn esaslı anot elektrotlarının (b) Ni₃Sn₄ esaslı anot elektrotlarının ve (c) Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarının deşarj kapasiteleri.

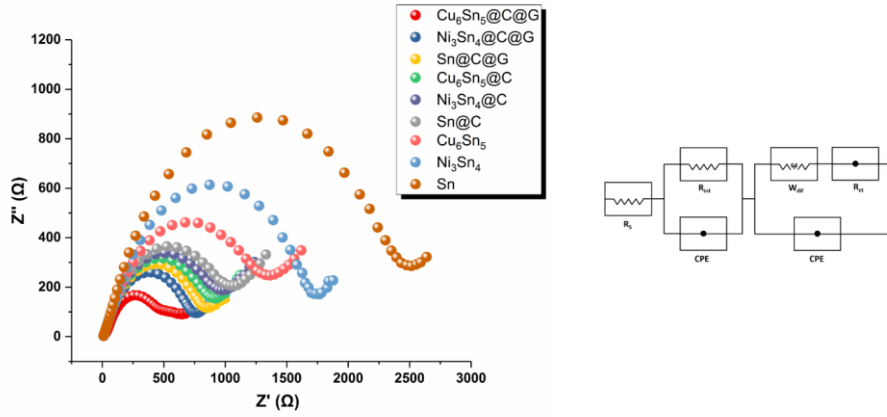
Grafen destekli Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarının hız testleri 0,1 C, 0,2 C, 1C, 2C ve 5C akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiş ve 40 döngü sonunda tekrardan 0,1 C akım yoğunluğunda teste devam edilerek Şekil 5.23.'de sunulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı üzere saf Sn ile hazırlanmış numunelerin artan akım yoğunluğuna bağlı olarak spesifik

kapasite değerlerinde önemli düşüşlerin ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak, intermetalik Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarından sentezlenmiş olan numunelerin ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak daha yüksek hız değerleri verdiği görülmektedir. 2C gibi yüksek bir akım yoğunluğunda bile Cu_6Sn_5 esaslı anot elektrotlarının 40 döngü sonunda 340 mAh g^{-1} lik bir kapasite değeri verebildiği görülmektedir. 40 döngü sonunda akım yoğunluğu 0,1 C'ye döndüğü ise spesifik kapasitenin 470 mAh g^{-1} e geri döndüğü görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğundan düşük akım yoğunluğuna geri dönüldüğünde spesifik kapasitedeki artış sentezlenmiş elektrotların tersinir özelliklerinin de grafen takviyesi ile önemli ölçüde geliştirileceğini göstermektedir.



Şekil 5.23. Grafen destekli Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 , esaslı anot elektrotlarının hız testleri.

Grafen destekli Sn, Ni_3Sn_4 ve Cu_6Sn_5 , esaslı anot elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri 5 çevrim sonrasında yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.24'de verilmiştir. Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek – orta frekanstaki yarım çember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)' e hareket ve film direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarım çember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarım çember hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarım çemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir. Elde edilen pillerde genel olarak, artan çevrim sayısı ile birlikte pilin şarj transfer direncinde artmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni, anot elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen reaksiyon sonucu, katot yüzeyinde bir pasivasyon tabakasının oluşması ve bu tabakanın lityum iyonlarının katottan çıkarak anoda hareketini, aynı şekilde anottan gelen lityum iyonlarının da katot içerisine nüfus etmesini zorlaştırmasıdır. Amaç, oluşan bu şarj transfer direncini düşürmek ve dolayısıyla bataryanın kullanım ömrünü uzatabilmektir.

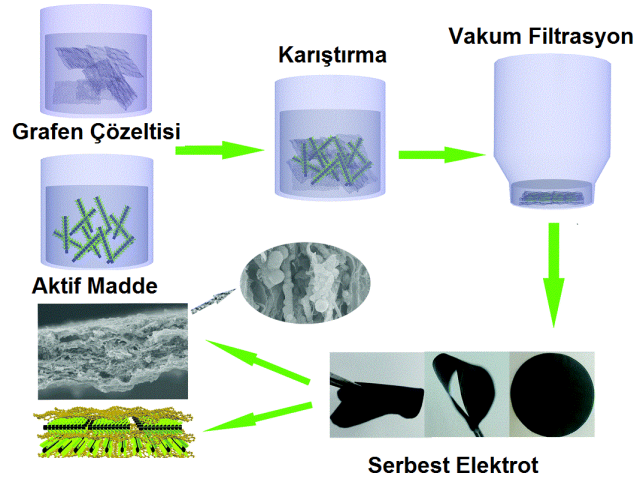


Şekil 5.24. Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅, esaslı anot elektrotlarının EIS spektrumları ve (b) eşdeğer elektrot devresi.

Şekil 5.24.'de, kimyasal indirgeme sonrası elde edilmiş Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ nano partiküllerinin, mikrodalga karbürizasyon ve sonrasında ise vakum filtrasyonu tekniği ile grafen levhaları arasına dekore edilmiş numunelerin empedans eğrileri görülmektedir. Elde edilmiş değerler ayrıca Şekil 5.24.(b)'de verilmiş olan eşdeğer elektrot devresine uyumlu hale getirilerek R_{ct} değerleri hesaplanmıştır. Sırasıyla, Sn, Ni₃Sn₄, Cu₆Sn₅, Sn@C, Ni₃Sn₄@C, Cu₆Sn₅@C, Sn@C@G, Ni₃Sn₄@C@G ve Cu₆Sn₅@C@G numunelerinden 5 döngü sonunda elde edilmiş R_{ct} değerleri sırasıyla 2478 Ω , 1690 Ω , 1345 Ω , 1061 Ω , 974 Ω , 901 Ω , 835 Ω , 743 Ω ve 511 Ω olarak elde edilmiştir. “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Cu₆Sn₅@C anot elektrotlarının grafen levhaları arasına dekore edilmesi, anot malzemesinin şarj transfer özelliklerinde önemli düşüşler meydana getirmektedir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş, Cu₆Sn₅@C@Grafen nanopartikülleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. Aynı zamanda grafen elektrotun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır.

BÖLÜM 6. TAM HÜCRE TESTLERİ

Proje ekibi tarafından üretilmiş elektrotların şarj-deşarj davranışları, çevrim ömürleri, gravimetrik kapasiteleri hesaplanmıştır. Elektrotların empedans eğrileri ile hücre içerisinde meydana gelen direnç değerleri belirlenmiş, farklı miktarlarda grafen takviye edilmiş elektrotların yük transfer dirençleri ile de kıyaslanmıştır. Elektrotların Dönüşümlü Voltametri (CV) testleri de yapılarak hazırlanan elektrotların elektrolit ile arasında meydana gelen reaksiyonlar belirlenmiştir ve pil çalışma voltaj aralığı yarım hücreler yoluyla belirlenmiştir. Proje kapsamında sentezlenmiş anot ve katot elektrotlarından tam hücrelerin oluşturma işlemi şematik Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Tam hücre hazırlama basamakları.

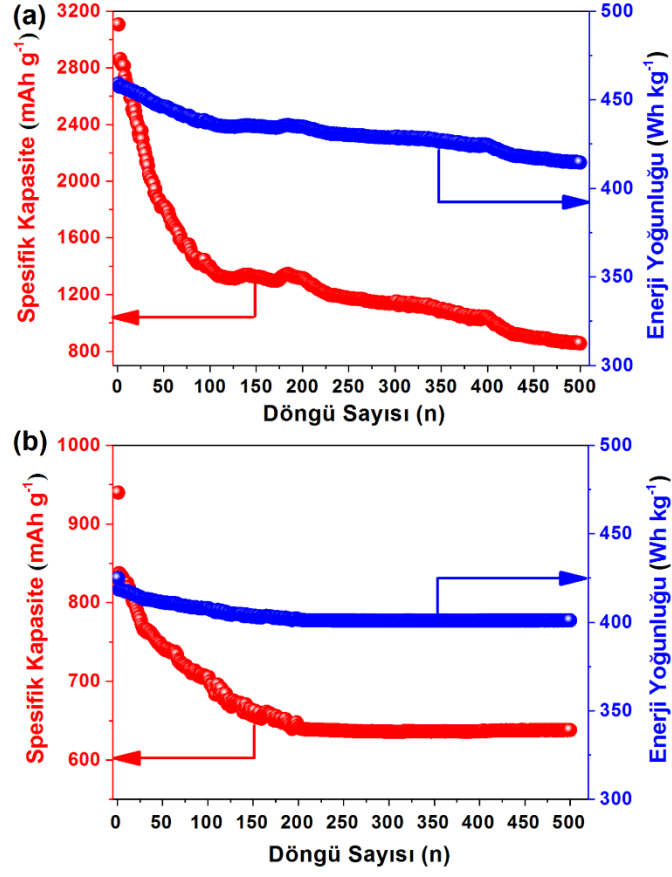
Üretilen grafen takviyeli nanokompozit elektrotlar ile CR2016 test hücreleri hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Proje ekibi, grafenin Si, Cu₆Sn₅ negatif elektrotlar üzerine elektrokimyasal etkisini karakterize ve optimize etmiştir. Optimize edilmiş Si (Cu₆Sn₅)/Grafen nanokompozit elektrotları anot ve LiMnPO₄/Grafen nanokompozit elektrotları katot olarak kullanıp CR2016 test hücrelerinde birleştirerek 1C akım yoğunluğunda tam hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Tam hücre testleri CR2016 pil hücreleri yoluyla gerçekleştirilmiştir. CR2016 test hücreleri, içerisi argon doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde birleştirilmiştir. Test hücrelerinde Si (Cu₆Sn₅)/Grafen nanokompozit elektrotları anot ve LiMnPO₄/Grafen nanokompozit elektrotları katot ve 1M LiPF₆ tuzunun çözülmediği EC:DMC solüsyonu elektrolit olarak kullanılmıştır. Üretilen tam hücrelerin enerji yoğunluğu ise Denklem 6.1 esas alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Yoğunluğu} = \frac{C_{\text{katot}} \times C_{\text{anot}}}{C_{\text{katot}} + C_{\text{anot}}} (V_{\text{nominal}})$$

6.1

Elde edilmiş tam hücrelerin pil testleri 0,02 V ile 4,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tam hücre kapasitesi, anottaki Si@C@G ve Cu₆Sn₅@C@G kompozit elektrotlarının ağırlığına bağlı olarak hesaplanmıştır. 500 döngü test sonrası elde edilmiş galvanostatik eğriler Şekil 6.2.(a) ve Şekil 6.2.(b)'de gösterilmektedir. Şekil 6.2.(a)'dan da görülebileceği üzere Si@C@G/LiMnPO₄ tam hücrelerinin ilk döngü sonrasında 3.106 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu değer 100 döngü sonunda ise 1399 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değerine düşüş göstermiştir. 500 döngü sonunda ise 1399 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Aynı eğri üzerinde Denklem 6.1'den elde edilmiş enerji yoğunluğu değerleri de görülmektedir. İlk döngü sonunda 460 Wh kg⁻¹'lik bir enerji yoğunluğu değeri elde edildiği görülmektedir. Ancak anot ve katot elektrotlarındaki bozulmalara bağlı olarak bu değer 416 Wh kg⁻¹'lik bir değere düşüş göstermiştir. Söz konusu değerler karbon kaplama ve grafen takviyesinin enerji yoğunluğunu önemli derecede iyileştirdiğini ifade etmektedir. Bunun yanı sıra serbest elektrot formunda anot ve katot elektrotunun sentezi de pil performansı değerleri üzerinde de önemli etkisinin olduğu görülmektedir.

Şekil 6.2.(b)'de ise 0,02 V ile 4,5 V potansiyel aralığında Cu₆Sn₅@C@G/LiMnPO₄ tam hücrelerinin 500 boyunca spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu testlerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere ilk döngü sonrasında 939 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilirken, bu değer 100 döngü sonunda 735 mAh g⁻¹'lik bir değere düşüş göstermiştir. 500 döngü sonunda ise 638 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Şekil 6.2.(b)'de aynı zamanda 500 döngü boyunca elde edilmiş enerji yoğunluğu değerleri de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 500 döngü sonunda 400 Wh kg⁻¹'lik değerlerin üzerinde enerji yoğunluğu elde edilmiştir. İlk döngü sonunda 424 Wh kg⁻¹'lik değer elde edilirken, bu değer 100 döngü sonunda kapasite kaybına bağlı olarak 412 Wh kg⁻¹'a düşmüştür. 500 döngü sonunda ise 401 Wh kg⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Yumurta sarısı-kabuk modelinde sentezlenmiş olan anot ve katot elektrotlarının grafen ile takviye sonrasında kapasite değerleri önemli ölçüde geliştirilmiştir.



Şekil 6.2.(a) Si@C@G/LiMnPO₄ tam hücrenin ve (b) Sn@C@G/LiMnPO₄ tam hücrenin 500 döngü sonunda spesifik kapasite – enerji yoğunluğu eğrileri.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR

Söz konusu proje kapsamında farklı üretim yöntemleri ile Tek ve Çok tabakalı Grafen üretimi, Nano boyutta Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ anot elektrotlarının sentezi, sentezlenmiş söz konusu metalik nano partiküllerin yanı sıra ticari olarak temin edilmiş Si ile birlikte grafen esaslı kâğıt benzeri serbest elektrotların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve pil performans testleri tamamlanmıştır. Elde edilmiş bilimsel sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir.

Projede serbest elektrot üretimi için kullanılan Tek ve Çok tabakalı Grafen sırasıyla kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenmiş çok tabakalı grafenin FESEM görüntüleri, elde edilmiş yapının kıvrılmış ve bükülmüş levhalardan oluştuğunu ve bunun yanı sıra transparan, dalgalı ve tabakalı tipik grafen yapısı olduğunu göstermektedir.
- ✓ Grafenin sentezinde kullanılmış grafit yapıları analizi 2θ=26°'de keskin bir pik elde edilirken Hummers yöntemi sonrasında bu pikin önemli ölçüde bastırıldığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuç, sayısının azalması ve tabakalar arası mesafenin genişlemesinden kaynaklanmaktadır.
- ✓ X-ışınları sonucuna aynı zamanda Debye-Scherrer denklemi uygulanarak çok tabakalı grafenin tabaka sayısı da belirlenmiştir. Proje kapsamında kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafenlerin tabaka sayısı 8 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç tek seferde 1 g'lık grafen sentezi için tekrarlanabilir şekilde optimize edilmiştir.
- ✓ Proje kapsamında KBB yöntemi ile Cu altlıklar üzerinde tek tabakalı grafen sentezlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbon kaynağı olarak CH₄ gazı kullanılarak 1000 °C'de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Elde edilen grafen filmine uygulanan Raman spektroskopisi çalışmaları I_{2D}/I_G pik şiddetleri oranlarının 3,35 olarak elde edildiğini göstermiştir. Elde edilen yüksek değer sentezlenmiş grafenin yalnızca bir tabakadan oluştuğunu göstermektedir.
- ✓ Cu altlık üzerinde büyüyen grafenin büyüme kinetiği de incelenmiştir. 15 dk'lık büyütme sonrasında alınmış FESEM resmi incelendiğinde grafenin adasal büyüme modeline göre büyüdüğü görülmektedir. Büyütme işlemi kullanılan Cu altlığın polikristalin olması buhar formundaki C iyonlarının Cu altlık yüzeyinde homojen olarak dağılmamasını tane sınırlarında heterojen olarak çekirdeklenmiş grafen adalarının

bekleme ile büyümesi ile işlem 75 dk sonunda tamamlanmıştır.

- ✓ Proje kapsamında vaat edilmemesine karşılık sentezlenmiş tek tabakalı grafen ile de pil testleri gerçekleştirilmiştir. Ancak 50 döngü sonunda Si ve Sn esaslı elektrotlara takviye edilen grafenin pil performansına önemli ölçüde katkı sağlayamadığı görülmüştür.

Proje kapsamında ayrıca ticari olarak satın alınmış Si tozlarının pil kapasitelerinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Temin edilmiş Si tozlarının yüzeyleri Yumurta Sarısı-Kabuk modeline uyacak şekilde karbon ile kaplanmış ve elektrokimyasal özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Genel sonuçlar ise aşağıda sunulmuştur;

- ✓ Ticari olarak elde edilen nano Si tozları kullanılarak yumurta sarısı/kabuk yapısını elde edebilmek için tetraetil orto silikat (TEOS) kullanılarak Ströber yöntemi ile nano Si tozlarının yüzeyleri kurban SiO_2 tabakası ile kaplanmıştır. SiO_2 kaplı tozlar mikradalga sentez yöntemi C kaplanarak, hemen sonrasında HF asit ile dağlanarak yumurta sarısı/kabuk yapısında Si esaslı anot elektrotları sentezlenmiştir.
- ✓ Elde edilen anot elektrotları grafen oksit içeren bir çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmış ve hidrazin hidrat yardımı ile grafen oksit grafene indirgenirken anot aktif tozlar grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. Elde edilen kompozit yapı vakum filtrasyon yöntemi ile serbest elektrotlar haline dönüştürülmüştür.
- ✓ Serbest elektrotlara yapılan X-ışınları analizi elde edilen ürünlerin herhangi bir empürite fazı içermediğini göstermiştir. Bunun yanı sıra serbest elektrotların kesitlerine yapılan FESEM EDS analizi de klasik çamur hazırlama yöntemleri ile karşılaştırıldığında Si tozlarının çok daha homojen bir şekilde elektrot kesitinde dağıldığını göstermektedir.
- ✓ Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarına 1C akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiş ve başlangıç şarj kapasitesi ise 2447 mAh/g elde edilmiştir. İkinci ve 200. döngülerde ise bu değerler sırasıyla 1934 mAh/g ve 1358 mAh/g olarak elde edilmişlerdir. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.
- ✓ Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının 10 çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının Rct değerleri sırasıyla 228 Ω , 172 Ω ,

103 Ω ve 67 Ω olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş söz konusu değerler gerek saf Si'nin gerek yolk-shell yapısına dönüşümü gerekse grafen takviyesiyle şarj transfer direnci niteliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

Benzeri Sn ve intermetalik Sn bileşikleri esaslı serbest elektrotlar vakum filtrasyon yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki sıralanmıştır;

- ✓ Kimyasal indirgeme yöntemi ile Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı nano kristalin anot elektrotları sentezlenmiştir.
- ✓ Elde edilmiş Sn ve Sn esaslı intermetalik anot elektrotlarında meydana gelen hacimsel genleşmelerin engellenebilmesi amacıyla nano kristalin Sn ve Sn esaslı anot elektrotlarının yüzeyleri bir karbon tabaka ile kaplanarak "Yumurta sarısı-Kabuk" modeli elde edilmiştir.
- ✓ Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı nano kristalin anot elektrotları sentez sonrası tetraetil orto silikat (TEOS) kullanılarak Ströber yöntemi ile nano Si tozlarının yüzeyleri kurban SiO₂ tabakası ile kaplanmıştır. SiO₂ kaplı tozlar mikradalga sentez yöntemi C kaplanarak, hemen sonrasında HF asit ile dağlanarak yumurta sarısı/kabuk yapısında Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotları sentezlenmiştir.
- ✓ Sentezlenmiş ürünler vakum filtrasyon yöntemi ile Hummers yöntemi yoluyla üretilmiş grafen levhaları arasına dekore edilmiştir.
- ✓ Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarına yapılan X-ışınları analizleri kimyasal indirgeme sonrası yüksek safiyette ürünlerin sentezlendiğini göstermiştir.
- ✓ Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarına yapılan FESEM analizleri ise kimyasal indirgeme sonrası nano partiküllerin eş-eksenli ve ortalama tane boyutlarının 30-130 nm arasında değiştiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra, sentezlenmiş numunelerin grafen levhaları arasına homojen bir şekilde dekore edildiği de EDS analizlerinden elde edilmiş diğer önemli bir sonuçtur.
- ✓ Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarına galvanostatik şarj-deşarj testleri 0,02-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde sentezlenmiş Sn, Ni₃Sn₄ ve Cu₆Sn₅ esaslı anot elektrotlarının 1. döngü sonunda spesifik olarak 942,2 mAh g⁻¹, 714,2 mAh g⁻¹ ve 958 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite ve sırasıyla % 72, % 79 ve % 86'lık bir Kulombik verimlilik değerleri elde edilmiştir. Toplam 250 döngü sonunda Cu₆Sn₅@C@Grafen esaslı anot elektrotlarından 250 döngü sonunda 548,5 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite ve % 99,65'lik bir Kulombik verimlilik değeri elde edilmiştir.
- ✓ Sentezlenmiş tüm numunelere 5 döngü sonunda EIS analizi de gerçekleştirilmiştir.

Sırasıyla, Sn, Ni₃Sn₄, Cu₆Sn₅, Sn@C, Ni₃Sn₄@C, Cu₆Sn₅@C, Sn@C@G, Ni₃Sn₄@C@G ve Cu₆Sn₅@C@G numunelerinden R_{ct} değerleri sırasıyla 2478 Ω , 1690 Ω , 1345 Ω , 1061 Ω , 974 Ω , 901 Ω , 835 Ω , 743 Ω ve 511 Ω olarak elde edilmiştir. “Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde Cu₆Sn₅@C anot elektrotlarının grafen levhaları arasına dekore edilmesi, anot malzemesinin şarj transfer özelliklerinde önemli düşüşler meydana getirmiştir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş, Cu₆Sn₅@C@Grafen nanopartiküleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. Aynı zamanda grafen elektrotun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır.

Proje ortağımız olan Fas Cadi Ayyid Üniversitesi’nde elde edilmiş LiMnPO₄ katot aktif elektrotları ile projemiz kapsamında en iyi elektrokimyasal sonuçlar veren Si-Cu₆Sn₅ anot aktif elektrotları ile 500 döngülük bir tam hücre testi de gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Si@C@G-LiMnPO₄@C@G tam hücre testlerinde ilk döngü sonunda 3106 mAh g⁻¹, 100. döngü sonunda 1399 mAh g⁻¹ ve 500. döngü sonunda ise 1399 mAh g⁻¹’lik bir spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir.
- ✓ Bunun yanı sıra, Si@C@G-LiMnPO₄@C@G tam hücre testlerinde ilk döngü sonunda 460 Wh kg⁻¹ ve 500 döngü sonunda ise 416 Wh kg⁻¹’lık enerji yoğunlukları elde edilmiştir.
- ✓ Cu₆Sn₅@C@G- LiMnPO₄@C@G tam hücre testlerinde ilk döngü sonunda 939 mAh g⁻¹, 100. döngü sonunda 735 mAh g⁻¹ ve 500. döngü sonunda ise 638 mAh g⁻¹’lik bir spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir.
- ✓ Bunun yanı sıra, Cu₆Sn₅@C@G-LiMnPO₄@C@G tam hücre testlerinde ilk döngü sonunda 424 Wh kg⁻¹ ve 500 döngü sonunda ise 401 Wh kg⁻¹’lık enerji yoğunlukları elde edilmiştir.

7.1. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri

Malzemelerin en temel özelliklerinden olan elektron ve iyon taşınımı yoluyla elektrik iletiminin keşfi bugünkü küresel toplumun yaşam konforunu önemli ölçüde artırmıştır. Özellikle lityum iyon piller gibi iyonik cihazlar, en yaygın kullanılan elektrikli cihazlardır. Çeşitli mobil elektronik cihazların, elektrikli veya hibrit araçların artmasıyla birlikte de, ikincil pillerin, süper kapasitörlerin veya benzeri enerji depolama cihazlarının teknolojilerinin de sürekli geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bununla birlikte, sıvı elektrolit kullanan iyonik güç kaynaklarında patlama ve yanma gibi sorunlar bu gibi cihazların en önemli problemleridir.

Söz konusu durumlar ancak, yüksek güvenlik ve güvenilirliğe sahip katı hal pilleri ile karşılanabilir. Mikro veya nano elektromekanik sistemlerinde minyatür elektronik cihazlarda çalışabilmesi için enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Sonuç olarak, katı hal elektrolitleri ile üretilmiş ince film piller bu cihazların gelecekte ana bileşenleri haline gelecektir. Taşınabilir elektronik cihazlar, kablosuz ağlar ve tıbbi implantlar gibi uygulamalar, enerji depolama teknolojisinin gelişimi üzerinde ciddi baskılar yaratmaktadır. Bu cihazların gelecekte daha akıllı ve aynı zamanda daha küçük hale gelmesi ile de daha küçük hacme, daha geniş depolama kapasitesine ve daha yüksek ömürlü bataryaların geliştirilmesi talebini de artıracaktır. Bilinen şarj edilebilir sistemlerin tümünde lityum iyon piller en yüksek pil kapasitesine sahiptir ve bu nedenle bu cihazlara güç sağlamak için en popüler enerji depolama sistemleridir. % 75'ten fazla pazar payıyla da şu an taşınabilir uygulamalar için şarj edilebilir pil endüstrisinin en önemli aktörüdür. Taşınabilir elektroniklerin yanı sıra lityum iyon piller, elektrikli araç uygulamaları ve gelecekteki akıllı sistemlerde geçici veya yerel depolama gibi büyük ölçekli depolama konularında popülerliği giderek artmaktadır. Bu pillerin gelecekteki uygulamaları için alternatif malzemelerin yanı sıra farklı yapısal ve mimari yeniliklere de ihtiyaç duyulmaktadır.

Ülkemizde yeni geliştirilen elektronik cihazlara olan rağbet ve tam bir tüketim toplumu anlayışına doğru gitmemiz, pil ve akü ithalatını giderek artan bir hızla milyar dolarlar seviyesine ulaştıracağını ortaya koymaktadır. 286 Mevcut proje kapsamında amaç ve başarı ölçütlerinde de belirtilen kriterlerinde üzerine çıkılmış ve aşağıdaki önemli çıktılar elde edilmiştir;

- i) Başta yüksek lisans öğrencilerine bitirme çalışmaları verilerek nano malzemeler ve alternatif enerji kaynakları alanında eğitilmiş ve bu konuda uzman mühendislerin ülkemize kazandırılmıştır. Söz konusu proje kapsamında 1 adet yüksek lisans öğrencisi “Si esaslı Yumurta Sarısı-Kabuk” modelinde anot elektrotu olarak kullanılacak malzemelerin sentezlenmesini sağlamışlardır. Bunun yanı sıra tek tabakalı grafen sentezi ve Sn ve Sn esaslı intermetalik bileşiklerin sentezi ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması hususunda 2 adet yüksek lisans tezi de tamamlanma aşamasına gelmiştir.
- ii) Farklı disiplinlerden oluşan proje çalışma grubunun önemli amaçlarından bir tanesi de ulusal ve uluslararası kurumlarla ortak çalışma yollarının açılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda bilim ve teknolojiye Avrupa işbirliğini sağlamak amacıyla oluşturulmuş olan ve ulusal kaynaklarla desteklenmiş araştırma projelerinin Avrupa düzeyinde koordinasyonunu sağlayan hükümetler arası bir kuruluş olan

mevcut proje ortağımıza ilaveten Almanya Karlsruhe Institute of Technology’inde bulunduğu bir proje çağrısı ortak bir proje hazırlanmıştır. Avrupa-Akdeniz ülkeleri tarafından öngörülen bu projenin temel amacı Avrupa Birliği ve Güney Akdeniz ülkeleri arasındaki bilimsel sınırların ortadan kaldırarak şarj edilebilir piller hususunda bir konsorsiyum oluşturmaktır. STOREENERGY ismi adı altında oluşturulmuş konsorsiyum sadece Era Net Med çağrılarını için bir araya gelmemiştir. Konsorsiyumun özellikle Horizon 2020 çağrılarını içinde görüşmeleri devam etmekte ve grubun genişlemesi için çeşitli çalışmalar ve farklı gruplarla görüşmeleri devam etmektedir. Önerilen proje fikri GREENSTOR projesinden elde edilmiş bilgi ve altyapıyı kullanarak Grafen destekli Sn ve Sn esaslı anot elektrotlarının sodyum iyon pilleri için geliştirilmesi olmuştur. Era Net Med konsorsiyumuna sunulan proje 120 proje arasından en yüksek puanı alarak Tübitak 315M535 kodu ile 15 Mart 2016 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

- iii) Mevcut projeler ve üniversitemizin proje grubuna verdiği destek ile ARGE anlamında çok geniş imkanlara sahip olan bir Pil Test ve Karakterizasyon Laboratuvarı kurulmuştur. Tamamlanmış olan projemizin ülkemiz bilimine ve üniversitemize kazandırmış olduğu diğer önemli kazanç ise Proje ortaklarımız içersine Fransa Paris Süd Üniversitesi ve Japonya Tokyo Denki Üniversitesi’nden de araştırmacılar ilave edilerek 2017 yılı AB tarafından desteklenen “EIG Concert Japan” çağrısına da toplam bütçesi yaklaşık 1 milyon € olan bir proje önerilmiştir.
- iv) Tamamlanmış olan projenin bilimsel çıktıları göz önüne alındığında SCI tarafından taranan uluslararası hakemli dergilerde 7 adet yayın hakem değerlendirmesindedir. Bunun yanı sıra, 4 adet yayının hakem değerlendirmeleri tamamlanmış olup, basım sırasını beklemektedir. Uluslararası kongre bildirimlerine bakıldığında ise projenin çıkış tarihi ile birlikte toplam 15 adet yayın oldukça prestijli kongrelerde sunulmuştur. Bunların yanı sıra 4 adet yayın da ulusal kongrelerde sunulmuştur.
- v) Mevcut araştırma projesinden bilimsel olarak elde edilmiş sonuçların paylaşılması amacıyla proje ekibi entelektüel bir ortamda planlanmış çalıştaylar, seminerler ve düzenli toplantılarda planlamıştı. Elde edilen sonuçların farklı araştırma grupları ile paylaşılması hususunda proje 01/12/2016 tarihinde Üniversitemizde “Beş Yıllık Ulusal Batarya Yol Haritası” çalıştayını gerçekleştirmiştir. Söz konusu Çalıştaya Türkiye’de özellikle piller hususunda çalışan Mutlu Akü ve Altınaylar A.Ş. gibi özel kuruluşların yanı sıra başta Tübitak MAM olmak üzere Ülkemizde batarya hususunda çalışan Akademisyenlerde davet edilerek Ülkemizin Ulusal Batarya Yol haritası tartışılmış ve mevcut projemizin sonuçları katılımcılara sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Dell, R. M., Rand, D. A. J., 2001. *Understanding Batteries* (1. Cilt). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [2] Peierls, R. E., 1935. "Quelques proprietes typiques des corps solides", *Ann. I. H. Poincare*, 5, 177–222.
- [3] Landau, L. D., 1937. "Zur Theorie der phasenumwandlungen II", *Phys. Z. Sowjetunion*, 11, 26–35.
- [4] Opitz, A., Badami, P., Shen, L., Vignarooban, K., Kannan, A.M., 2017. "Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications?", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 685-692.
- [5] Li, M., 2017. "Li-ion dynamics and state of charge estimation", *Renewable Energy*, 100, 42-52.
- [6] Harks. P.P.R.M.L., Mulder, F.M., Notten, P.H.L., 2015. "In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments", *J. Power Sources*, 288, 92-105.
- [7] Salvadori, A., Grazioli, D., Geers, M.G.D., 2015. "Governing equations for a two-scale analysis of Li-ion battery cells", *International Journal of Solids and Structures*, 59, 90-109.
- [8] Mermin, N. D., 1968. "Crystalline order in two dimensions", *Phys. Rev.*, 176, 250–254.
- [9] Dubonos S. V., Firsov A. A., Geim, A. K., Grigorieva, I. V., Jiang, D., Morozov S. V., Novoselov, K. S., Zhang, Y., 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666–669.
- [10] PAC, 1995, Recommended terminology for the description of carbon as a solid, *IUPAC Recommendations*, 67, 473-491.

- [11] Allen, M. J., Kaner, R. B., Tung, V. C., 2010. "Honeycomb Carbon: A review of graphene", *Chem. Rev.*, 110, 132–145.
- [12] An, J., Jung, I., Nguyen, S. T., Park, S., Piner, R. D., Ruoff, R. S., Velamakanni, A., Yang, D., 2008. "Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets", *Chem. Mater.*, 20, 6592–6594.
- [13] Cheng, H., Pei, S., 2012. "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, 50, 3210–3228.
- [14] Chen, S., Chen, W., Huang, H., 2008. "Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)", *ACS Nano*, 2, 2513–2518.
- [15] Banks, C. E., Brownson, D. A. C., 2012. "The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8264–8281.
- [16] Dato, A., Frenklach, Lee, Z., Phillips, J., M., Radmilovic, V., 2008. "Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets", *Nano Lett.*, 8, 2012–2016.
- [17] Flege, J., Sutter, E. A., Sutter, P. W., 2008. "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nature Materials*, 7, 406–411.
- [18] Koehler, F. M., Stark, W. J., 2013. "Organic Synthesis on Graphene", *Accounts of chemical research*, 46, 2297–2306.
- [19] De, S., Jonathan N. C., U. Khan, Lotya, M., O'Neill, A., 2010. "High-concentration solvent exfoliation of graphene", *Small*, 6, 864–871.
- [20] Andrew, P., Bower, C., Chundi, V., Grande, L., Ryhanen, T., 2012. "Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices", *Chem. Commun.*, 48, 1239–1241.
- [21] Chen, G., Fang, M., Wang, L., Wu, F., Wu, H., Zhao, W., 2010. "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling", *J. Mater. Chem.*, 20, 5817–5819.

- [22] Dimiev, A., Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Lomeda, J. R., Price, B. K., Sinitiskii, A., Tour, J. M., 2009. "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *Nature*, 458, 872-876.
- [23] Dhawan, S. K., Ohlan, A., Singh, K., 2012. "Nanocomposites - new trends and developments/ chapter 3: polymer-graphene nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications". *InTech*, 37-71.
- [24] Blighe, F. M., Boland, J. J., Byrne, M., Coleman J. N., De, S., Duesberg, G., Ferrari, A. C., Goodhue, R., Gun'Ko, Y. K., Hernandez, Y., Holland, B., Hutchiso, J., Krishnamurthy, S., Lotya, M., McGover, I. T., Nicolosi, V., Niraj, P., Scardaci, V., Sun, Z., 2008. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature Nanotechnology*, 3, 563-568.
- [25] Choi, W. M., Chung, J. S., Dang, D. K., Hur, S. H., Kim, E. J., Kohl, P. A., Liu, X., Tran, V. T., Xu, J., 2014. "Liquid-phase exfoliation of graphene in organic solvents with addition of naphthalene", *Journal of Colloid and Interface Science*, 418, 37-42.
- [26] Li, C., Li, Y., Yu, X., Zhang, Q., Zhao, X., Zhu, L., 2013. "High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite", *Materials Chemistry and Physics*, 137, 984-990.
- [27] Barron, A. R., Hamilton, C. E., Lomeda, J. R., Sun, Z., Tour, J. M., "High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene", *Nano Lett.*, 9, 3460-3462.
- [28] Blau, W. J., Coleman, J. N., Hernandez, Y., Lotya, M., Wang, J., 2009. "Broadband nonlinear optical response of graphenedispersions", *Adv. Mater.*, 21, 2430-2435.
- [29] Adamson, D. H., Asandei, A. D., Carrillo, J. Y., Dobrynin, A. V., Hire, C. C., Oyer, A. J., Schniepp, H. C., 2012. "Stabilization of Graphene Sheets by a Structured Benzene/Hexafluorobenzene Mixed Solvent", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5018-5021.
- [30] Somani, P. R., Somani, S. P., Umeno, M., 2006. "Planer nano-graphenes from camphor by CVD", *Chemical Physics Letters*, 430, 56-59.

- [31] Chhowalla, M., Kim, H., Mattevi, C., 2011. "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *J. Mater. Chem.*, 21, 3324–3334.
- [32] Liu, W.W., Chai, S.P., Mohamed, A.R., Hashim, U. 2014. "Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments", *Journal of Industrial And Engineering Chemistry*, 20, 1171-1185.
- [33] Starke, U., Riedl, C. 2009. "Epitaxial graphene on SiC (0001) and SiC (0001): from surface reconstructions to carbon electronics", *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 134016-134028.
- [34] Riedl, C., Coletti, C., Starke, U. 2010. "Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 374009-374021.
- [35] Geim, A. K. 2009. "Graphene: Status and prospects", *Science*, 324, 1530-1534.
- [36] Brodie, B.C. 1860. "Sur le poids atomique du graphite", *Ann. Chim. Phys.*, 59, 466-472.
- [37] Staudenmaier, L. 1898. "Verfahren zur darstellung der graphitsaure", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31, 1481–1499.
- [38] Hummers, W., Offeman, R. 1958. "Preparation of graphitic oxide", *J Am Chem Soc.*, 80, 1339-1347.
- [39] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. 2010 "The chemistry of graphene oxide", *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240.
- [40] Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R. S. 2011. "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide", *Carbon*, 49, 3019-3023.
- [41] Özcan, Ş., Cetinkaya, T., Tokur, M., Algül, H., Guler, M. O., Akbulut, H. 2016. "Synthesis of flexible pure graphene papers and utilization as free standing cathodes for lithium-air batteries", *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 9796-9802.

- [42] Akhavan, O. 2015. "Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets", *Carbon*, 81, 158-166.
- [43] Shin, H., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S., Park, H., Jung, I., Jin, M. H., Jeong, H., Kim, J. M., Choi, J., Lee, Y. H. 2009. "Efficient reduction of graphite oxide by sodiumborohydride and its effect on electrical conductance", *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1987-1992.
- [44] Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M. 2009. "Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets", *Chem. Mater.*, 21, 3514-3520.
- [45] Yang, Z., Zheng, Q., Qiu, H., Li, J., Yang, J. 2015. "A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl_2 as a catalyst", *New Carbon Materials*, 30, 41-47.
- [46] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R. S. 2007. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, 45, 1558-1565.
- [47] Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., Cheng, H. 2010. "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", *Carbon*, 48, 4466- 4474.
- [48] Cai, G., Xu, Z., Yang, M., Tang, B., Wang, X. 2017. "Functionalization of cotton fabrics through thermal reduction of graphene oxide", *Applied Surface Science*, 393, 441-448.
- [49] Luo, D., Zhang, G., Liu, J., Sun, X. 2011. "Evaluation criteria for reduced graphene oxide", *J. Phys. Chem. C*, 115, 11327-11335.
- [50] Chen, T., Xue, Y., Roy, A. K., Dai, L. 2014. "Transparent and stretchable high-performance supercapacitors based on wrinkled graphene electrodes", *ACS Nano* 8, 1039-1046.

- [51] Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendorf, M. P., Kevek, J. W., Garg, S., Alden, J. S., Hustedt, C. J., Zhu, Y., Park, J., McEuen, P. L., Muller, D. A. 2011. "Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts", *Nature*, 469, 389-392.
- [52] Wu, N., She, X., Yang, D., Wu, X., Su, F., Chen, Y. 2012 "Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite", *J. Mater. Chem.*, 22, 17254-17261.
- [53] Saner, B., Okyay, F., Yürüm, Y. 2010. "Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite", *Fuel*, 89, 1903-1910.
- [54] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R. 2008. "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets", *Nano Lett.*, 8, 36-41.
- [55] Liu, J., Li, P., Chen, Y., Wang, Z., He, J., Tian, H., Qi, F., Zheng, B., Zhou, J., Lin, W., Zhang, W. 2014. "Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer graphene without unexpected bilayer regions", *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 415-418.
- [56] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., Rousset, A. 2001. "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes", *Carbon*, 39, 507-514.
- [57] Ghosh, A., Subrahmanyam, K. S., Krishna, K. S., Datta, S., Govindaraj, A., Pati, S. K., Rao, C. N. R. 2008. "Uptake of H₂ and CO₂ by Graphene", *J. Phys. Chem.*, 112, 15704-15707.
- [58] Lee, C., Wei, X. D., Kysar, J. W., Hone, J. 2008. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321, 385-388.
- [59] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. 2010. "Synthesis of graphene and its applications: A Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, 52-71.

- [60] Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2007. "The rise of graphene", *Nature Mater.*, 6, 183-191.
- [61] Christopher, S. A., Jamie, H. W. 2013. *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications* (1. Basım). Elsevier .
- [62] Bablich, A., Kataria, S., Lemme, M. C. 2016. "Graphene and two-dimensional materials for optoelectronic applications", *Electronics*, 5, 13-19.
- [63] Chang, H., Wang, G., Yang, A., Tao, X., Liu, X., Shen, Y., Zheng, Z. 2010. "A Transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode", *Adv. Funct. Mater.*, 20, 2893-2902.
- [64] Fan, X., White, I. M., Shopova, S. I., Zhu, H., Suter, J. D. Sun, Y. 2008. "Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review", *Analytica Chimica Acta*, 620, 8-26.
- [65] Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L. 2010. "Graphene for electrochemical sensing and biosensing", *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 954-965.
- [66] Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y. 2010. "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A Review", *Electroanalysis*, 22, 1027-1036.
- [67] Xia, F., Farmer, D. B., Lin, Y., Avouris, P. 2010. "Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature", *Nano Lett.*, 10, 715-718.
- [68] Khan, M. F., Shehzad, M. A., Iqbal, M. Z., Iqbal, M. W., Nazir, G., Seob, Y., Eom, J. 2017. "A facile route to a high-quality graphene/MoS₂ vertical field-effect transistor with gate-modulated photocurrent response", *J. Mater. Chem. C*, 5, 2337-2343.
- [69] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S. 2008. "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, 8, 3498-3502.

- [70] Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., Honma, I. 2008. "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries", *Nano Lett.* 8, 2277-2282.
- [71] Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 2009. "Raman spectroscopy in graphene", *Phys. Rep.*, 473, 51–87.
- [72] Ferrari, A.C., Basko D.M., 2013. "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene", *Nat. Nanotechnol.*, 8, 235–246.
- [73] S. Shafraniuk Northwestern University Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, Singapore (2015).
- [74] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K., 2006. "Raman spectrum of graphene and graphene layers" *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401-187415.
- [75] Thomsen, C., Reich S., 2000. "Double resonant raman scattering in graphite", *Phys. Rev. Lett.*, 85, 5214–5217.
- [76] Żenkiewicz, M., 2007. "Methods for the calculation of surface free energy of solids" *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 24, 137–145.
- [77] Żenkiewicz, M., 2007. "Test Method Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods", *Polym. Test.*, 26, 14–19.
- [78] Volpe, C.D., Maniglio, D., Brugnara, M., Siboni, S., Morra, M., 2004. "The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach", *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 434–453.
- [79] Wang, S.G., Tian, E.K., Lung C.W., 2000. "Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals" *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1295–1300.



- [80] Wood, J.D., Schmucker, S.W., Lyons, A.S., Pop, E., Lyding J.W., 2011. "Effect of polycrystalline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition" *Nano Lett.*, 11, 4547–4554.
- [81] Cho, J., Gao, L., Tian, H., Wu, W., Yu, Q., Yitamben, E.N., Fisher, B., Guest, J.R., Chen, Y.P, Guisinger, N.P., 2011. "Atomic –scale investigation of graphene grown on Cu foil and the effect of thermal annealing", *J. Am. Chem. Soc.*, 5, 3607–3613.
- [82] Wmalananda, M.D.S.L., Kim, J.K., Lee, J.M., 2016. "Effect of annealing dependent surface free energy change of Cu foil during graphene growth on quality of monolayer continuous graphene", *Carbon*, 108, 127–134.
- [83] Hu, L., Wu, F., Lin, C., Khlobystov, A. N., Li, L. 2013. "Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity", *Nature Communications*, 4, 1-7.
- [84] Bak, S. M., Nam, K. W., Lee, C. W., Kim, K. H., Jung, H. C., Yang, X.Q., Kim, K. B. 2011. "Spinel LiMn₂O₄/reduced graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries", *J. Mater. Chem.*, 21, 17309-17315.
- [85] Girishkumar, G., Mccloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., Wilcke, W. 2010. "Lithium-air battery: promise and challenges", *The Journal Of Physical Letters*, 1, 2193-2203.
- [86] Xiao, J., Mei, D., Li, X., Xu, W., Wang, D., Graff, G. L., Bennett, W. D., Nie, Z., Saraf, L. V., Aksay, I. A., Liu, J., Zhang, J. 2011. "Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode", *Nano Lett.*, 11, 5071-5078.
- [87] Yong Zhang, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yanhua Song, Yan Lv, Guang-yin Li, 2012, *Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries*, *Synthetic Metals* 162, 1315– 1326.
- [88] Li, J., Yao, W., et al. , 2008, *Lithium Ion Conductivity in Single Crystal LiFePO₄*, *Solid State Ionics*, 179, 2016–2019.

- [89] Whittingham, M. S., Song, Y., et al. , 2005, Some Transition Metal (Oxy)Phosphates and Vanadium Oxides for Lithium Batteries, *J. Mater. Chem.*, 15, 3362–3379.
- [90] Fang H., Pan Z., Li L., Yang Y., Yan G., 2008, The possibility of manganese disorder in LiMnPO_4 and its effect on the electrochemical activity. *Electrochem. Commun.*, 10, 1071–1073.
- [91] Rava, N., Chouinard, Y. and Magnan, J. Y., 2001, Electroactivity of Natural and Synthetis Triphylite, *J. Power Sources*, 97-98, 503-507.
- [92] Chung, S-Y., Bloking, J. T., 2002, and Chiang, Y-M., Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes, *Nature Materials*, 1, 123– 128.
- [93] Islam, M. S., Driscoll, D. J., et al., 2005, 19 Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.*, 17, 5085-5092.
- [94] Ying, Z, Yue, P., Jia, L., Guling, W., Dianxue, C., 2015, Synthesis and Electrochemical Studies of Carbon-modified LiNiPO_4 as the Cathode Material of Li-ion Batteries, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University
- [95] Minakshi, M., Singh, P., Appadoo, D., Martin, D.E., 2011, Synthesis and characterization of olivine LiNiPO_4 for aqueous rechargeable battery, Faculty of Minerals and Energy, Murdoch University.
- [96] Jiajun Wang and Xueliang Sun, 2012, Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries, *Energy Environ.Sci.*, 5, 5163.
- [97] Vijayan, L., Cheruku, R., Govindaraj, G., 2013, Electrical, optical and magnetic investigations on LiNiPO_4 based olivines synthesized by solution combustion technique, Department of Physics, School of Physical, Chemical and Applied Sciences, Pondicherry University, p. 1-2.

- [98] Karthickprabhu, S., Hirankumar, G., Maheswaran, A., Sanjeeviraja, C., Bella, R.D.S., 2012, Structural and conductivity studies on LiNiPO₄ synthesized by the polyol method, p. 1-2.
- [99] Wolfenstine, J., Allen, J., 2005, Ni³⁺/Ni²⁺ Redox Potential in LiNiPO₄, J. Power Sources, 142, 389–390.
- [100] Delacourt, C., Poizot, P., et al., 2004, One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO₄ Powders, Chem. Mater., 16, 93-99.
- [101] Yang, J., Xu, J.J., 2006, Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO₄ (M= Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route, Journal of the Electrochemical Society, A716-A718.
- [102] Aono, S., Urita, K., 2012, Yamada, H., Moriguchi, I., Electrochemical property of LiMnPO₄ nanocrystallite-embedded porous carbons as a cathode material of Li-ion battery, Solid State Ionics, 225, 556-559.
- [103] Miyare, M., Savinell, R. F., Wainright, J. S., 2001. "Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications: i. proton conductivity and water content", J. Electrochem. Soc., 148, 898-904.
- [104] Gyoko, N., Jingrong, Y., Koji, T., Naohiro, I., 2005. " Au/Porous silicon-based sodium borohydride fuel cells Electrochemistry, 73 939,2005.
- [105] Ozanam, F., Rosso, M., 2016. "Silicon as anode material for Li-ion batteries" Materials Science and Engineering B., 213, 2-11.
- [106] Appleby, A. J., Kasavajjula, U., Wang, C., 2007. "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", J. Power Sources, 163, 1003-1039.
- [107] Choi, J., Paik, D. S., Patil, A., Patil, V., Shin, D. W., Yoon, S. J., 2008. "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries", Mater. Res. Bull., 43, 1913-1942.

- [108] Datta, M. K., Kumta, P. N., Wang, W., 2007. "Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries", *J. Mater. Chem.*, 17, 3229-3237.
- [109] Chan, G., Choi, J. W., Cui, Y., Hu, L., Jackson, A., Lee, S. W., Mcdowell, M. T., Ryu, I., Yang, Y., Yao, Y., Wu, H., 2012. "Stable cycling of double walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control", *Nat Nanotechnol.*, 7, 310-315.
- [110] Dey, A. N., 1971. "Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1547-1549.
- [111] Seefurth, R. N., Sharma, R. A., 1977. "Investigation of lithium utilization from a lithium-silicon electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1207-1214.
- [112] Chan, C. K., Cui, Y., Hong, S. S., Huggins, R. A., Ruffo, R., 2009. "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires", *J. Power Sources*, 189, 34-39.
- [113] Verma, B. and Maire, P. And Novak, P., 2010. "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries", *Journal of Electrochimica Acta* 55, 6332-6341.
- [114] Dahn, J. R., Fuller, E. W., Reimers J. N., Wilson, A. M., 1994. "Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers", *Solid State Ion.*, 74, 249-254.
- [115] Chen, L. Q., Huang, X. J., Liang, Y., Li, H., Wu, Z. G., 1999. "A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 547-549.
- [116] Cho, J., Kim, H., 2008. "Superior lithium electroactive mesoporous Si@Carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material", *Nano Lett.*, 8, 3688-3691.
- [117] Du, N., Xiao, C., Yang, D., Zhang, H., 2014. "Improved cyclic stability of Mg₂Si by direct carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries", *J. Alloy. Compd.*, 587, 807-811.

- [118] Cho, J., Kwon, Y., Park, G.S., 2007. "Synthesis and electrochemical properties of lithium-electroactive surface-stabilized silicon quantum dots", *Electrochim. Acta*, 52 4663-4668.
- [119] Dimov, N., Fukuda, K., Kugino, S., Umeno, T., Yoshio, M., 2003. "Characterization of carbon-coated silicon: structural evolution and possible limitations", *J. Power Sources*, 114, 88-95.
- [120] Chen, L., Huang, X., Li, H., Mo, Y. J., Pei, N., Yu, D., Zhang, Z., Zhou, G., 2000. "The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature", *Solid State Ionics*, 135, 181-191.
- [121] Datta, M. K., Kumta, P. N., Wang, W., 2007. "Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries", *J. Mater. Chem.*, 17, 3229-3237.
- [122] Evans, A. G., Hepps, A. F., Kumta, P. N., Maranchi, P., Nuhfer, N. T., 2006. "Interfacial properties of the a-Si/Cu :active–inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries batteries, fuel cells, and energy conversion", *J. Electrochem. Soc.*, 153, 1246-1253.
- [123] Li, Y., Lu, Y., Toprakci, O., Xu, G., Xue, L., Yao, Y., Zhang, S., Zhang, X., 2013. "Enhanced rate capability by employing carbon nanotube-loaded electrospun Si/C composite nanofibers as binder-free anodes", *Electrochem. Soc.*, 160, 528–534.
- [124] Duin, A. C. T., Kim, S. P., Shenoy V. B., 2011. "Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study", *J. Power Sources*, 196, 8590–8597.
- [125] Datta, M. K., Epur, R., Gattu, B., Hong, D. H., Jampani, P. H., Kumta, P. N., Ramanathan, M., 2015. "Scribable multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system", *Nanoscale*, 7, 3504–3510.
- [126] Chung, O. H., Hieu, N. T., Kang, Y., Kim, D. W., Park, J. S., Suk, J., 2014. "Synth. Silicon nanoparticle and carbon nanotube loaded carbon nanofibers for use in lithium-ion battery anodes", *Met.*, 198, 36–40.

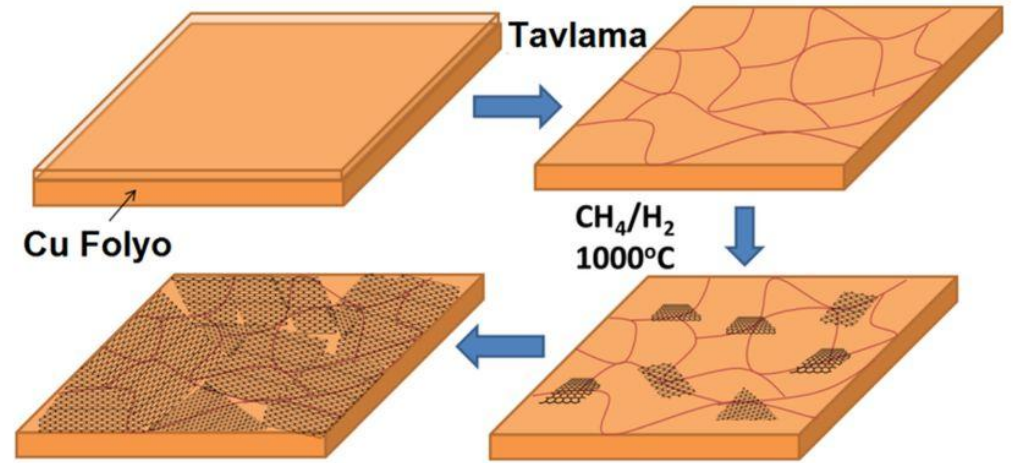
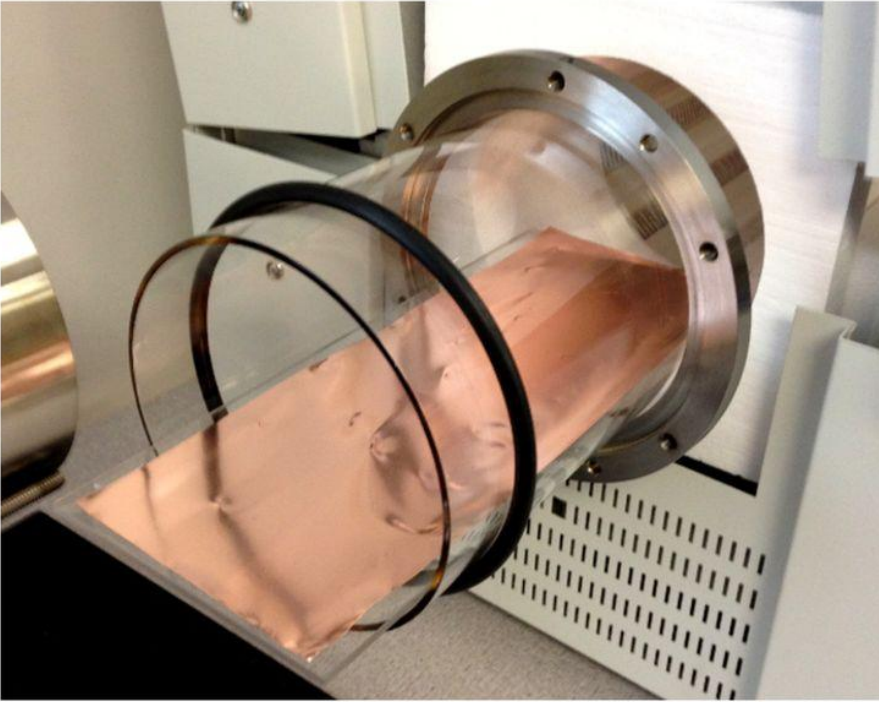
- [127] Cai, T., Chen, H., Guan, S., Pu, T., Wang, Z., Zhang, H., Zhou, M., 2013. "Graphene/carbon-coated Si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3449–3455.
- [128] Appleby, A. J., Kasavajjula, U., Wang, C., 2007. "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *J. Power Sources*, 163, 1003-1039.
- [129] Chan, C. K., Cui, Y., Huggins, R. A., Liu, G., Mcilwrath, K., Peng, H., Zhang, X. F., 2008. "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 3, 31-35.
- [130] Chou, S. L., Liu, H. K., Wang J. Z., Zhong, C., 2010. "Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 12, 1467–1470.
- [131] Cui, Y., Liu, N., McDowell, M. T., Yao, Y., Wang, C., Wu, H., 2012. "A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes", *Nano Letters*, 12, 3315-3321.
- [132] Wang D. P., Zeng H. C., 2009. "Chemistry of materials, nanocomposites of anatase-polyaniline prepared via self-assembly", *Journal of Physical Chemistry*, 21, 4811–4823.
- [133] Chou, S. L., Dou, S. X., Fan, J., Liu, K. H., Wang, X. Y., Xu, Y., Yang, J., Zhang, R., Zhang W. X., Zhao, D., 2015. "Yolk-shell silicon mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium ion batteries", *Nano Energy*, 18, 133–142.
- [134] Aragonés, M. C., Cornelissen, J. J. L. M., Elemans, J. A. A. W., Nolte, R. J. M., Rowan, A. E., Vriezema, D. M., 2005. "Self-assembled nanoreactors", *Chemical Reviews*, 105, 1445–1489.
- [135] Fang, X. L., Huang, R. B., Jiang, Z. Y., Kuang, Q., Wu, B. H., Xie, Z. X., Zheng, J., Zheng, L. S., 2010. "Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process", *Chemistry – An Asian Journal*, 5, 1439–1444.

- [136] John, W., Huggins, R. A., 1981. "Thermodynamic study of the lithium-tin system", J. Electrochem. Soc., 128, 1181-1187.
- [137] Courtney, I. A., Tse, J. S., Mao, O., Hafner, J., Dahn, J. R., 1998. "Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile", Phys. Rev. B., 58, 15583-15588.
- [138] Mukkerjee, R., Krishan, R., Lu, T. H., Koratkar, N., 2012. "Nnostructured electrodes for high-power lithium-ion batteries", Nano Energy, 1, 518-533.
- [139] Saito, G., Zhu, C., Akiyama, T., 2014. "Surfactant-assisted synthesis of Sn nanoparticles via solution plasma technique", Advanced Powder Technology, 25, 728-732.
- [140] Zhang, W., Zhao, B., Zou, C., Zhai, Q., Gao, Y. F. S., Acquah, A., 2013. "Investigating the formation process of Sn-based lead-free nanoparticles with a chemical reduction method", Journal of Nanomaterials, 2013, 193725-193734.
- [141] Ha, Y. C., Kang, C., Cho, C., 2011. "Wire explosion synthesis of a Sn/C nanocomposite as an anode material for Li secondary batteries", Journal of the Korean Physical Society, 59, 3458-3462.
- [142] Bresser, D., Mueller, F., Buchholz, D., Paillard E., Passerini, S., 2014. "Embedding tin nanoparticles in micron sized disordered carbon for lithium and sodium ion anodes", Electrochimica Acta, 128, 163-171.
- [143] Chen, J., Yang, L., Fang, S., Zhang, Z., Hirano, S., 2013. "Facile fabrication of graphene/Cu₆Sn₅ nanocomposite as the high performance anode material for lithium ion batteries", Electrochimica Acta, 105, 629-634.
- [144] Wang, K. K., Gan, D., Hsieh, K. C., 2010. "Orientation relationships, and microstructure of η -Cu₆Sn₅ formed in the early-stage reaction between Cu and molten Sn", Thin Solid Films, 519, 1380-1386.

- [145] Mladenov, M., Zlatilova, P., Dragieva, I., Klabunde, K., 2006. “Low temperature synthesis and characterization of nanoscale Cu_6Sn_5 particles as lithium anode material”, *Journal of Power Sources*, 162, 803-808.
- [146] Thorne, J. S., Dahn, J. R., Obrovac, M. N., Dunlap, R. A., 2012. “A comparison of sputtered and mechanically milled $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{C}$ materials for Li-ion battery negative electrodes”, *Journal of Power Sources*, 216, 139-144.
- [147] Chen, T., Xue, Y., Roy, A. K., Dai, L., 2014. “Transparent and stretchable high-performance supercapacitors based on wrinkled graphene electrodes”, *ACS Nano* 8, 1039-1046.
- [148] Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendoff, M. P., Kevek, J. W., Garg, S., Alden, J. S., Hustedt, C. J., Zhu, Y., Park, J., McEuen, P. L., Muller, D. A., 2011. “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts”, *Nature* 469, 389–392.
- [149] Wu, N., She, X., Yang, D., Wu, X., Su, F., Chen, Y., 2012. “Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite”, *J. Mater. Chem.*, 22, 17254-17261.
- [150] Saner, B., Okyay, F., Yürüm, Y., 2010. “Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite”, *Fuel* 89, 1903–1910.
- [151] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud’homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R., 2010. “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets”. *Nano Lett.*, 8, 36-41.
- [152] Liu, J., Li, P., Chen, Y., Wang, Z., He, J., Tian, H., Qi, F., Zheng, B., Zhou, J., Lin, W., Zhang, W., 2014. “Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer graphene without unexpected bilayer regions”, *Journal of Alloys and Compounds* 615, 415–418.
- [153] Jiang, H., Moon, K. S., Dong, H., Hua, F., Wong, C. P., 2006. “Size-dependent melting properties of tin nanoparticles” *Chemical Physics Letters*, 429, 492-497.

- [154] Zhang, H. X., Feng, C., Zhai, Y. C., Jiang, K. L., Li, Q.Q., Fan, S. S., 2009. "Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries" *Advanced Materials*, 21, 2299-2305.
- [155] Chee, S. S., Lee, J. H., 2012. "Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behaviour" *Electronic Materials Letters*, 8, 587-594.
- [156] Hsu, Y. J., Lu, S. Y., Lin, Y. F., 2006. "Nanostructures of Sn and their enhanced, shape-dependent superconducting properties" *Small*, 2, 268-275.
- [157] Yang, C. S., Liu Y. Q., Kauzlarich, S. M., 2000. "Synthesis and Characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and Sn/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles" *Chemistry of Materials*, 12, 983-982.
- [158] Winter, M., Besenhard, J.O., 1999. "Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites", *Electrochimica Acta*, 45, 31–50.

TEK TABAKALI GRAFEN SENTEZİ

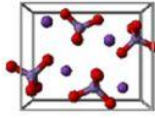


ÇOK TABAKALI GRAFEN SENTEZİ

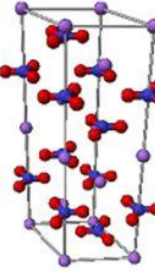
Hummers
metodu:



+



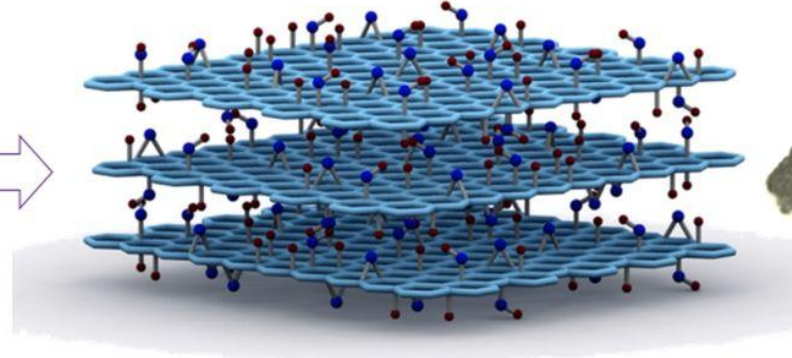
$KMnO_4$
potasyum
permanganat



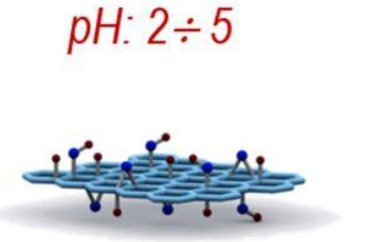
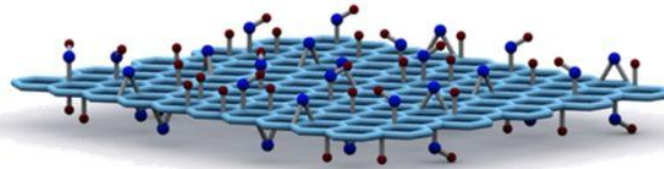
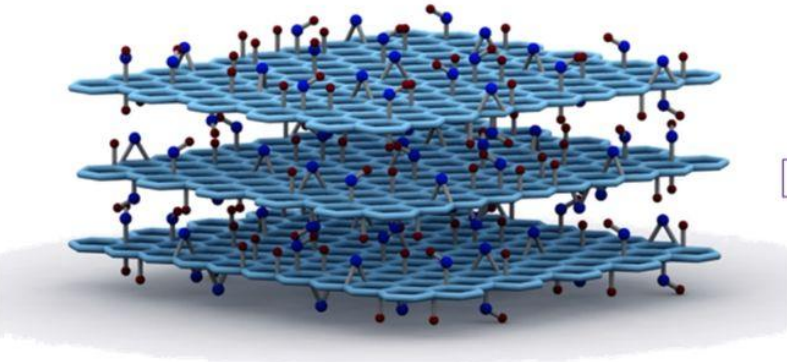
$NaNO_3$
sodyum
nitrat



H_2SO_4
sülfirik asit



Grafen Oksit: Sonikasyon ve Santrifüj



İndirgenmiş Grafen Oksit

Sn ve Sn ESASLI ANOT ELEKTROTLARININ SENTEZİ

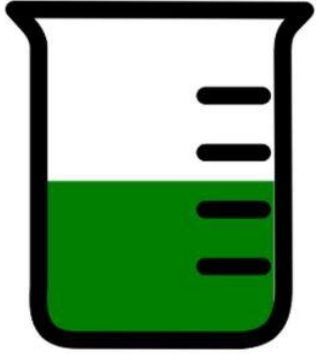
Çözelti 1

Saf Su

PEG 6000

Asetik Asit

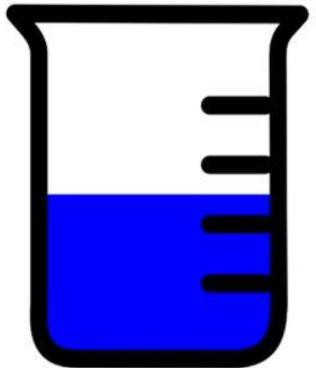
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



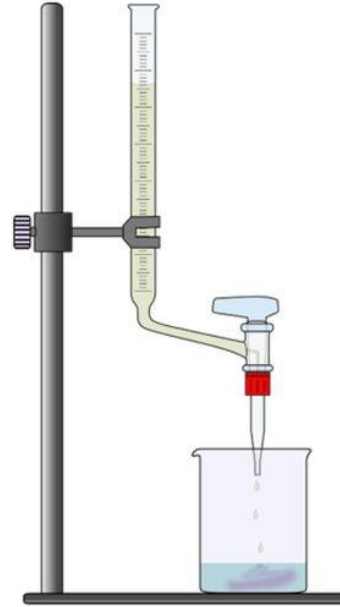
Çözelti 2

Saf Su

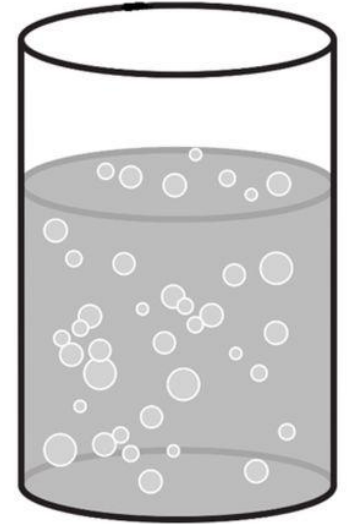
NaBH_4



Karıştırma



İndirgenme



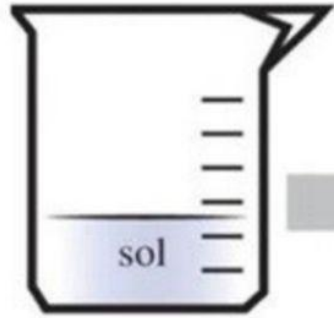
Nano Kristalin

Sn

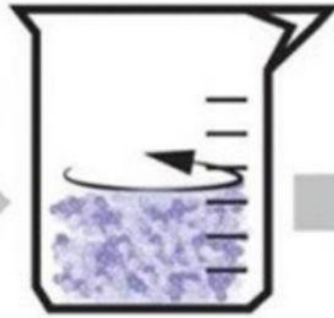
Ni_3Sn_4

Cu_6Sn_5

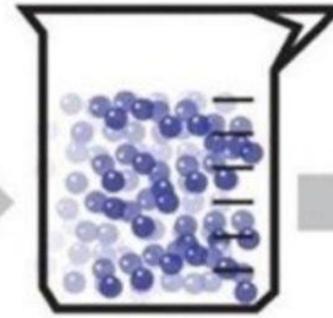
MİKRODALGA HİDROTERMAL KARBÜRİZASYON YÖNTEMİ



$\text{Si/Sn/Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$
+
Glikoz



Şiddetli
Karıştırma



1h
Bekleme

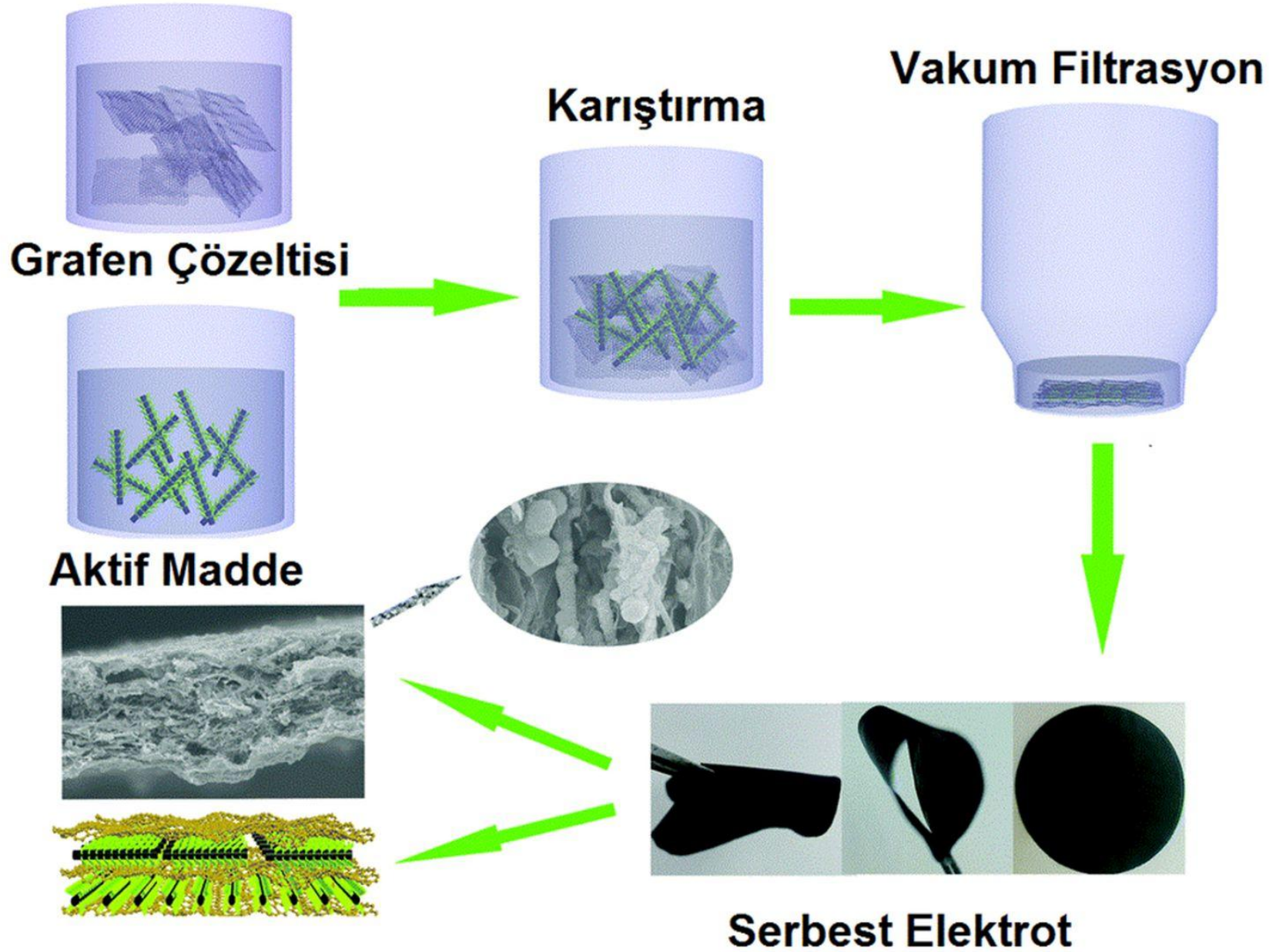


180 °C'de 15 dk
Karbürizasyon

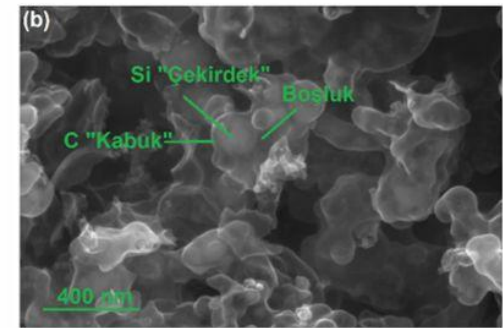
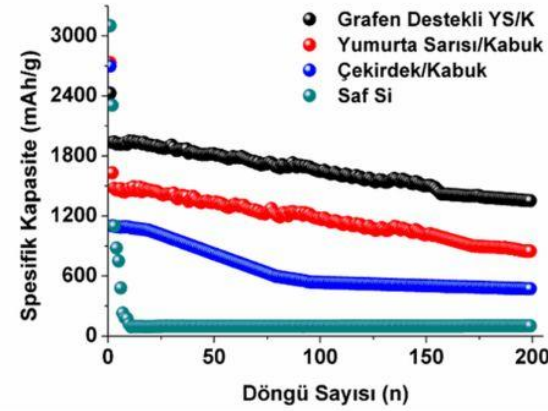
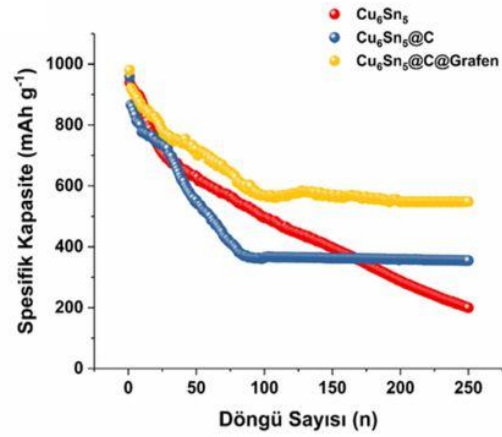
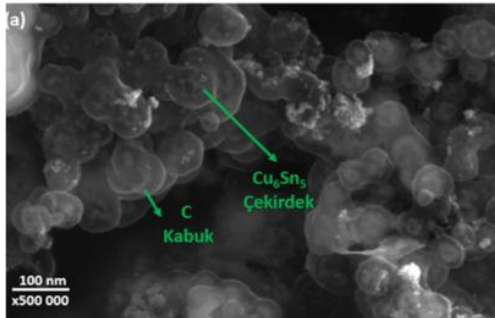
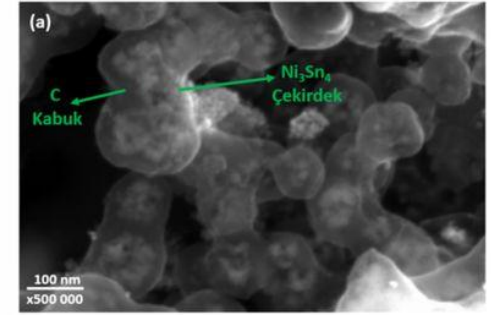
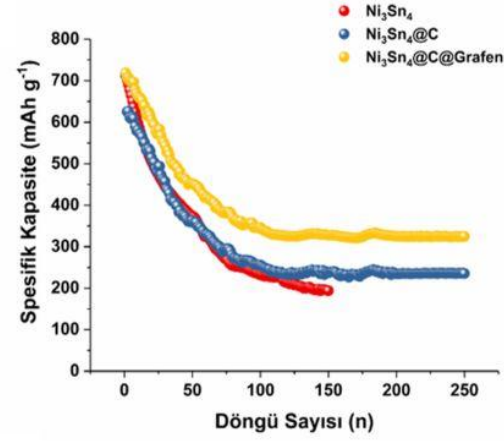
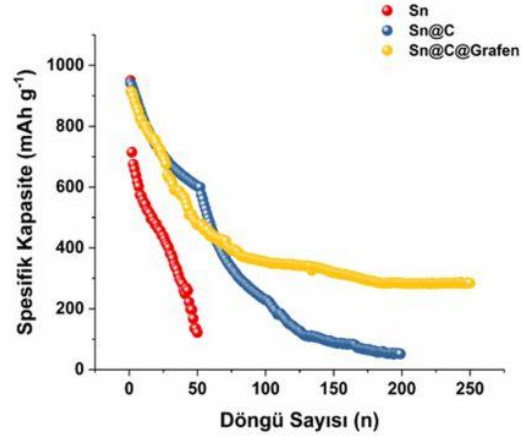
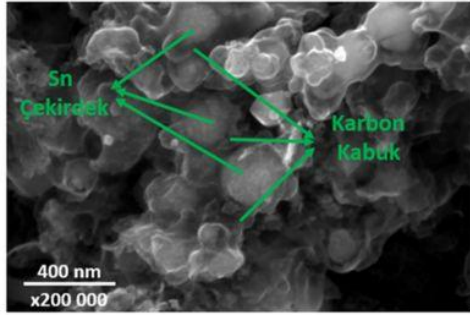


Vakum Filtrasyon
+
Yıkama

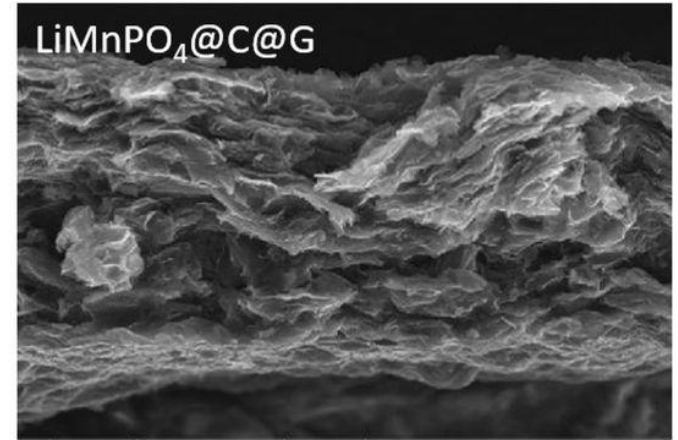
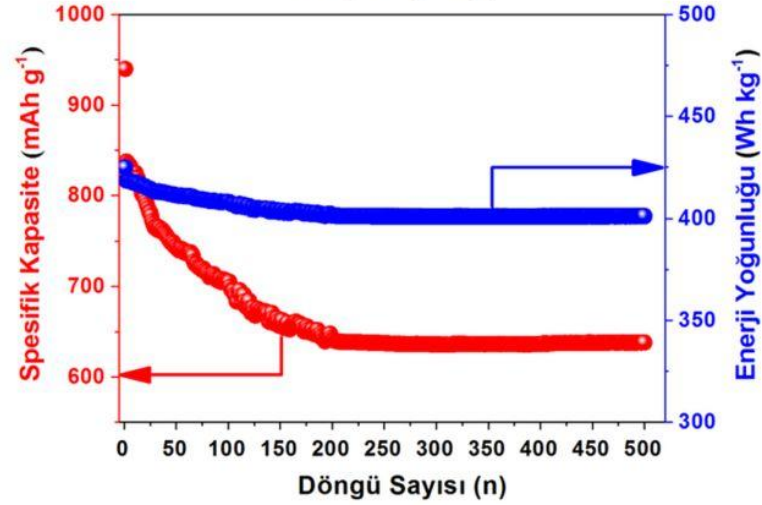
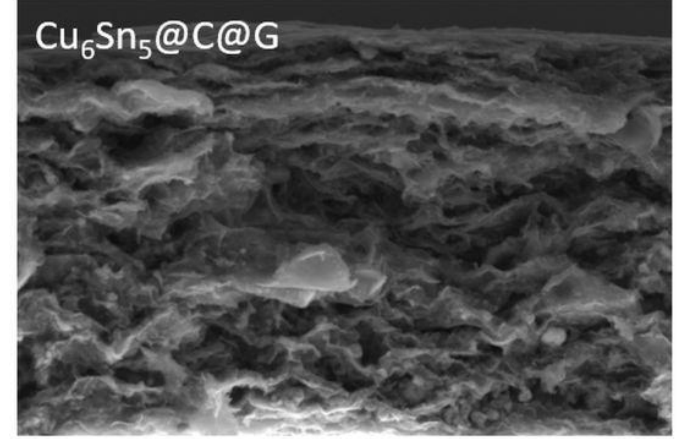
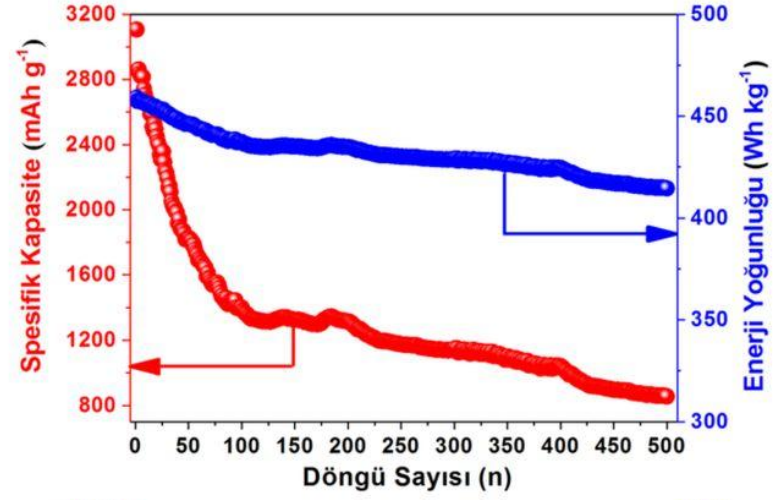
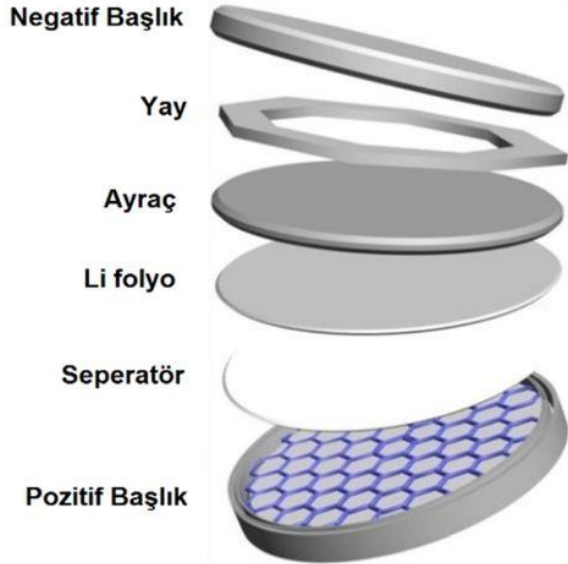
SERBEST ELEKTROT ÜRETİMİ



YARIM HÜCRE TESTLERİ



TAM HÜCRE TESTLERİ



TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. MEHMET OĞUZ GÜLER
Proje No:	214M020
Proje Başlığı:	Graphene Based High Efficiency Energy Storage Systems (Greenstor)
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2015 - 01/07/2017
Onaylanan Bütçe:	305880.0
Harcanan Bütçe:	248659.56
Öz:	<p>Küresel olarak enerjinin çevresel olarak temiz olarak temini ve güvenilir bir şekilde dağıtımı günümüzde önemli bir problem olmuş ve birçok bilim insanının temel görevi haline gelmiştir. Temiz enerjinin sera gazlarının azaltılması ve dünya iklimi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu tartışılmazdır. Bu proje önerisi kapsamında Türkiye ve Fas'tan bir araya gelmiş bilim insanları sürdürülebilir bir toplum için enerji depolamadaki temel problemleri araştırmak üzere bir araya gelmişlerdir. Günümüzdeki pratik uygulamalar irdelendiğinde enerji yoğunluğu en yüksek şarj edilebilir piller Li-iyon ya da Li-polimer piller olduğu görülmektedir. Ticari olarak bu tip piller cep telefonlarında, taşınabilir bilgisayarlarda ya da video kaydedici cihazlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu tür pillerin daha da geliştirilmesi ile hibrit araçlar için daha büyük ya da daha da küçültülerek ?çip üzerinde pil? konseptine uygun olarak daha küçük elektronik cihazlarında üretimi içinde önemli bir sorunun ortadan kaldırılmasına yardımcı olunmuştur.</p> <p>Önerilen proje kapsamında düşük maliyetli ve daha yüksek kapasiteye sahip elektrot malzemelerin sentezlenmesi öncelikli konudur. Bu nedenle, olivin-yapılı fosfatlı LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Ni, vs.) elektrot malzemeleri daha zehirsiz, düşük maliyetli, gelişmiş termal ve kimyasal kararlılığa ve Fas topraklarında daha fazla bulunması nedeniyle tercih edilmiştir. Ancak fosfat esaslı malzemelerin daha düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle yüksek kapasite değerlerine sahip LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Ni, vs.) elektrot malzemelerinin sentezlenmesi oldukça güçtür.</p> <p>Bu proje önerisi kapsamında özellikle elektrokimyasal enerji depolama alanında çok bileşenli hibrit nanokompozit elektrotlar geliştirilmiştir. Proje ekibi geliştirdiği yüzey aktif madde destekli kimyasal yöntem tekniklerini kullanarak ilk kez gram mertebesinde en az 8-12 katmanlı grafen üretimini ve optimizasyonu sağlamıştır. Üretilen grafen araştırmacılara ücretsiz temin edileceği hususunda konu ile ilgili çalışan araştırmacılara bilgi verilmiştir. Bunun yanı sıra aynı zamanda proje ekibine özgün yolk-shell (yumurta tipi) karbon kaplı Si ve Sn esaslı grafen takviyeli nanokompozit hibrit negatif ve pozitif elektrotlar geliştirilmiştir ve tam elektrokimyasal testler yarım ve tam hücre bazında gerçekleştirilmiştir. Böylece hem literatüre ve hem de Li pillerin taşınabilir ve elektrikli araçlar (EV) gibi uygulamalarda ileride daha uzun süre serviste kalmasına katkı sağlandığı düşünülmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Li-iyon piller, Grafen, LiMPO ₄ katot, Si anot, Sn esaslı anot, Nanokompozit.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır