



# **Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 214M125**

**Proje Yürütücüsü:  
Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Araştırmacı(lar):**

**Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**

**Doç. Dr. Emrah BULUT**

**Dr. Öğretim Üyesi Osman Hamdi METE**

**Bursiyerler:**

**Aslıhan GÜLER**

**Şeyma ÖZCAN DUMAN**

**Ubeyd TOÇOĞLU**

**Gizem HATİPOĞLU**

**Muhammed KARTAL**

**HAZİRAN 2018  
SAKARYA**



## Önsöz

Bu proje çalışmalarını 214M125 numaralı “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları” proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
1.1. Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Katot Malzemeleri.....	4
1.2 Geçiş Metal Oksit Esaslı Katot Elektrotları.....	5
1.3 Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Anot Malzemeleri.....	8
1.3.1 Grafit ve sert karbon esaslı anot elektrotları .....	8
1.3.2 Alaşım türü anot elektrotları .....	9
BÖLÜM 2.	
GRAFENİN ÖZELLİKLERİ VE SENTEZİ.....	11
2.1 Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	11
2.2 Grafenin Sentezleme Yöntemleri.....	13
2.2.1. Katman ayırma yöntemi.....	13
2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi .....	14
2.2.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB).....	16
2.2.4 Epitaksiyel büyütme.....	16
2.3 Grafenin Kullanım Alanları .....	17
2.4 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	18
2.4.1 Grafitin ön İşleme İyileştirilmesi.....	18
2.4.2 Grafen oksit sentezi.....	18
2.4.3 Sentezlenmiş grafen oksit yapısının karakterizasyonu.....	19
2.4. Grafenin Kullanım Alanları.....	19
2.5. Tek Tabakalı Grafen Sentezi.....	21
2.5.1. Elektrokimyasal özellikler.....	24

## BÖLÜM 3.

### SİLİSYUM ESAS ANOT ELEKTROTLARI VE Li-İYON PİL

UYGULAMALARI .....	24
3.1. Silisyum Yumurta-Kabuk (YSC) Yapısının Üretimi .....	29
3.2 Grafen/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk-Si Serbest Kompozit Elektrotların Üretimi .....	31
3.3. Sonuçlar ve Tartışma .....	32
BÖLÜM 4.	
MnO <sub>2</sub> ve LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ESASLI KATOT ELEKTROTLARI VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI.....	41
4.1. MnO <sub>2</sub> Esaslı Katot Elektrotları .....	41
4.1.1. Proje kapsamında sentezlenmiş MnO <sub>2</sub> esaslı katot elektrotları .....	43
4.1.2. Grafen destekli MnO <sub>2</sub> katotlar .....	46
4.1.3. Proje kapsamında sentezlenmiş Ni-Co katkılı MnO <sub>2</sub> esaslı katot elektrotları .....	49
4.1.4. Termal indirgeme ile üretilen katkılı katot hazırlanışı ve analiz testleri .....	54
4.2. LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Esaslı Katot Elektrotları .....	57
4.2.1. Proje kapsamında sentezlenmiş LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> esaslı katot elektrotları .....	62
4.2.1.1. α-MnO <sub>2</sub> nano tel yapıların üretimi .....	62
4.2.1.2. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların üretimi ..	62
4.2.1.3. Grafen oksidin üretimi.....	63
4.2.1.4. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitlerin üretimi .....	63
4.2.1.5. Numunelerin karakterizasyonu.....	64
4.2.1.6. Elektrokimyasal testler .....	64
4.2.2. Deneysel Sonuçlar .....	65
BÖLÜM 5.	
TAM HÜCRE TESTLERİ .....	77
5.1. Modelleme ve Simülasyon Çalışmaları .....	77
5.2. Tam Hücre Testleri.....	80
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR .....	83



6.1. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri .....	87
KAYNAKLAR .....	90

## Şekiller Listesi

Şekil 1.1.	a) Yapısı içerisinde Li iyonlarını konuk edebilen elementlerin (a) mevcut durumu ve (b) kapasite değerleri.....	2
Şekil 1.2.	(a) İnterkalasyon tipi katotların deneysel, (b) dönüşüm türü katotların teorik, (c) dönüşüm türü anotların deneysel deşarj potansiyel ve spesifik kapasite değerlerinin ortalama aralığı ve (d) elektrotların tüm türlerinin ortalama deşarj potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri.....	3
Şekil 1.3.	Elektrot malzemeleri hususunda geliştirilmiş çeşitli stratejiler.....	4
Şekil 1.4.	(a) Tabakalı $\text{LiCoO}_2$ , (b) spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (c) olivin yapılı $\text{LiFePO}_4$ ve tavorit yapılı $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ türü katot elektrotlarının kristal yapısı ve deşarj profilleri ve (e) önemli katot elektrotlarının tipik deşarj profilleri.....	5
Şekil 2.1.	Grafenin yapısı.....	12
Şekil 2.2.	Grafen sentezleme yöntemleri.....	13
Şekil 2.3.	Katman ayırma yöntemi ile grafen sentezi.....	14
Şekil 2.4.	Grafen oksitte fonksiyonel grupların uzaklaştırılması.....	15
Şekil 2.5.	KBB yöntemi ile grafen sentezi.....	16
Şekil 2.6.	$\text{SiC}$ tabakalarına ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen.....	17
Şekil 2.7.	Ön işlem sonrası grafitin görüntüsü .....	18
Şekil 2.8.	Hazırlanan grafen oksit çözültisi.....	19
Şekil 2.9.	Esnek ve sağlam yapıda elde edilen(a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit.....	20
Şekil 2.10.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit FE-SEM görüntüleri.....	20
Şekil 2.11.	Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait FE-SEM görüntüsü.....	21
Şekil 2.12.	Pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafen oksitin X-ışınları desenleri.....	21
Şekil 2.13.	Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin(grafen) X-ışınları desenleri....	22
Şekil 2.14.	S3 kodlu grafene ve anotlar için iskelet olarak kullanılacak grafen/karbon nanotüp kompozite ait Raman analizi sonuçları.....	23
Şekil 3.1.	Yumurta-Kabuk silisyum yapısının üretiminin şematik olarak gösterimi.....	29
Şekil 3.2.	Stöber prosesi ile $\text{SiO}_2$ kaplama esnasında gerçekleşen	

	reaksiyonlar.....	29
Şekil 3.3.	Resorsinol' ün kimyasal yapısı.....	30
Şekil 3.4.	Resorsinol ve formaldehitin bazik ortamda reaksiyonu.....	30
Şekil 3.5.	Grafen/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk-Si kompozit yapılarının elektron mikroskobu görüntüleri ve şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.6.	Nihai anot üretimine giden tüm aşamalarda elde edilen ara ürünlerin ve anodun XRD analizi sonuçları.....	32
Şekil 3.7.	Anot ve yumurta-kabuk silisyumdan alınan TGA sonuçları.....	33
Şekil 3.8.	Yumurta-kabuk silisyum tozlarının taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri.....	34
Şekil 3.9.	GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anotların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri.....	35
Şekil 3.10.	Yumurta-kabuk silisyum tozlarının geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri.....	36
Şekil 3.11.	GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum elektrotların çevrimsel voltametri analizi sonucunu gösteren grafik.....	36
Şekil 3.12.	GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum anotların galvanostatik şarj/deşarj analizi sonucu elde edilen voltaj-kapasite grafiği.....	37
Şekil 3.13.	GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anot ve Yumurta-Kabuk Silisyum çamur anotlara ait çevrim-kapasite testi sonucu.....	38
Şekil 3.14.	GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anot ve Yumurta-Kabuk Silisyum çamur elektrota uygulanan elektrokimyasal empedans analizi sonuçlarına ait Nyquist eğrileri.....	39
Şekil 4.1.	(a) Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen oksit, (b) $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , $\beta$ -MnO <sub>2</sub> ve $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> 'in XRD desenleri.....	44
Şekil 4.2.	a) $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , (b) $\beta$ -MnO <sub>2</sub> , (c) $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> yapıları ve (d) Grafen/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , (e) Grafen/ $\beta$ -MnO <sub>2</sub> , ve (f) Grafen / $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> katotlarına ait SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.3.	(a) MnO <sub>2</sub> /grafen nanokompozitinin redoks birikimi ve yük depolama sürecinin şematik gösterimi. (b) grafende MnO <sub>2</sub> nanoparçacıklarının TEM görüntüsü. (c) nanokompozitin spesifik olarak farklı tarama hızlarında pil testleri .....	47
Şekil 4.4.	A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait XRD analizi	

	sonuçları.....	49
Şekil 4.5.	A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait FESEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.6.	A-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.....	51
Şekil 4.7.	A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait EIS eğrileri.....	52
Şekil 4.8.	Co katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> 'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.9.	Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.....	53
Şekil 4.10.	Ni katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> 'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.11.	Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.....	55
Şekil 4.12.	Co- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.13.	Ni- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.14.	Co-BTİGO ve Ni-BTİGO katotlarına ait galvanostatik şarjdeşarj eğrileri.....	57
Şekil 4.15.	Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapısı. ....	58
Şekil 4.16.	Jahn-Teller bozulmasının şematik gösterimi.....	59
Şekil 4.17.	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoçubuklar ve nanoplakalar arasındaki difüzyonu mesafesi .....	61
Şekil 4.18.	CR2016 düğme tipi hücrelerin birleştirilmesinin şematik gösterimi.....	64
Şekil 4.19.	(a) $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> , (b) LMO, LCMO ve G / LCMO nanokompozit katot elektrotlarının XRD paternleri.....	65
Şekil 4.20.	(a) Grafen ve (b) G / LMO, G / LCMO kompozit katot elektrotlarının Raman spektrumları.....	67
Şekil 4.21.	Grafen, G / LMO, G/ LNMO ve G / LCMO katot elektrotlarının TGA eğrileri.....	68
Şekil 4.22.	Grafen serbest elektrotun, G / LMO, G / LCMO ve G/ LNMO kompozitlerin nitrojen adsorpsiyon / desorpsiyon izoterm eğrileri.....	69
Şekil 4.23.	(a) $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanotel (b) LMO, (c) LCMO ve (d)LNMO nanoçubuk tozların FESEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.24.	(a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO örneklerinin SAED modelleri ve TEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.25.	Serbest (a) G/LMO, (b) G/LCMO ve (c) G/LNMO nanokompozit katot elektrotlarının kesit FESEM görüntüleri ve EDS nokta harita analizi.....	71
Şekil 4.26.	LMO nanokompozit katot elektrotlarının çevrimsel voltametri testleri.....	72



Şekil 4.27.	(a) LMO, (b) LCMO, (c) LNMO, (d) G / LMO, (e) G / LCMO ve (f) G/LNMO numunelerinin galvanostatik şarj/deşarj testleri.....	73
Şekil 4.28.	LMO, LCMO, G/LMO ve G/LCMO katot elektrotları için çevrim sayısının fonksiyonu olarakdeşarj kapasitesi.....	74
Şekil 4.29.	LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotlarının EIS spektrumları.....	75
Şekil 5.1.	Grafenin ve yapının modellenmesi.....	77
Şekil 5.2.	Silisyum/Grafen yapısının toplam deformasyonu.....	78
Şekil 5.3.	Silisyum/Karbon/Grafen toplam deformasyonu.....	78
Şekil 5.4.	Gerilme karşılaştırması.....	79
Şekil 5.5.	Radyal yönde gerilme dağılımı.....	79
Şekil 5.6.	Vakum filtrasyon yöntemi ile a) Grafen/Ni-LMO katot elektrotları, b) Grafen/Si@C, c) ÇDKNT/Si@C ve d) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının üretiminin şematik olarak gösterimi.....	80
Şekil 5.7.	Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	81
Şekil 5.8.	Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının (a) spesifik kapasite ve (b) enerji yoğunluğu eğrileri.....	82

## Tablolar Listesi

Tablo 1.1.	Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.....	6
Tablo 2.1.	Grafenin temel özellikleri.....	12
Tablo 2.2.	Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi.....	22
Tablo 4.1.	Proje kapsamında sentezlenmiş numune kodları.....	49
Tablo 4.2.	LMO katotta oluşan zararlı etkiler ve çözüm önerileri.....	60
Tablo 4.3.	EIS verilerinden elde edilen elektrokimyasal parametrelerin eşitlenmiş değerleri.....	76
Tablo 5.1.	Nano kristalin anot aktif elektrotların sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları .....	69
Tablo 5.2.	Sn, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> ve Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> esaslı anot elektrotlarının 1C şarj/deşarj şartları altında spesifikdeşarj kapasitelerinin karşılaştırılması.....	92

## Özet

Önerilen projede, proje ekibinin görev yaptığı uluslararası projelerden elde ettiği birikimlerini kullanarak; a) yüksek saflıkta 2-4 katmanlı grafenin pilot çapta yüksek miktarlarda üretilmesi, b) üretilen grafenin ulusal araştırma kurumlarının araştırma projeleri için temin edilmesi, c) üretilen grafen esaslı elektrotlarla yüksek enerji yoğunluklu ve spesifik kapasiteye sahip Li piller geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Grafen ve grafen esaslı malzemeler ile ilgili ülkemizde birçok üniversite, araştırma merkezi ve enstitülerce yürütülmekte olan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda dışa bağımlılığı azaltmak ve ekonomik olarak ülkemize girdiler sağlamak amacıyla grafenin Sakarya Üniversitesi bünyesinde üretimi ve kurumlarımıza temini yanında özellikle elektrokimyasal enerji depolama alanında çok bileşenli hibrit nanokompozit elektrotlar geliştirilmiştir. Literatürde grafenin üretimi konusunda değişik yöntemler denendiği görülmektedir. Özellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi tekniklerle tek katmanlı grafen üretilmekte, bunun yanında kimyasal indirgeme yöntemleri ile de çok katmanlı grafen elde edildiği rapor edilmektedir. Ancak üretilen grafen miktarları birkaç miligram miktarını geçmemektedir. Grafen esaslı malzemeler geliştirmeye dayalı çalışmalarda araştırmacılar, kullanacakları grafenin kaç katmanlı olduğunu çoğu zaman raporlamamaktadır. Bunun en önemli nedeni grafenin indirgendikten sonra tekrar aglomere olmasıdır. Proje ekibi geliştirdiği yüzey aktif madde destekli kimyasal yöntem tekniklerini kullanarak ilk kez gram mertebesinde en az birkaç katmanlı grafen üretmiştir.

Kimyasal indirgeme yoluyla grafen üretiminde genel olarak kullanılan yöntem Hummers metodu ile öncelikle grafit oksitini elde edilmesi ve daha sonra Grafen oksitini indirgenmesidir. Bu yöntemin ilk adımındaki temel zorluk öncelikle grafitin oksitlenmesini takiben katmanlarına ayrılması işlemidir (exfoliation). Daha sonraki adım ise grafen oksit elde edildikten sonra grafene indirgeme adımını takiben grafen katmanlarının tekrar yoğun olarak birleşmesidir. Zayıf Van der Waals bağlarından dolayı bu birleşme genellikle kaçınılmazdır. Proje ekibi uygulayacağı mekanik aktivasyon gibi ön işlemlerle grafitin katmanlarına ayrışmasını kolaylaştıracak, grafitten grafen oksit elde edilmesinde anyonik yüzey aktif maddeler (SDS, NaC) kullanarak aglomerasyonu önleyecek, grafen oksitten grafenin indirgenmesinde ise katyonik yüzey aktif maddeler ile (CTAB, TBAOH) grafenin aglomere olmasına izin vermeyecektir. Tecrübelerimiz miligram mertebesinde üretim çalışmalarındaki parametrelerin gram mertebesinde çalışma durumunda değiştiği yönündedir. Burada temel kuramsal yaklaşım gram seviyesinde üretimler için proses parametrelerini geliştirmektir.



## Abstract

The aim of the current project is to transfer the project team's knowledge, provided from international projects, into national benefits. It was aimed to get: **a)** producing high quantity and purity graphene consisting of 2-4 layers, **b)** providing this graphene for the national research institutes or universities for their researches, and **c)** developing graphene based high capacity Li batteries obtained from the International Project experiences.

There is a number of ongoing researches in national institutes, research centers and universities Turkey. In this current project proposal, it is aimed to establish a pilot plant graphene production facility in Sakarya University by minimizing the international dependence in order to meet the graphene demands for the National Research groups. It is also 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 few graphene layers.

In the synthesizing of Graphene by chemical reduction, the most widely used method is Hummers' method, in which firstly graphite oxide is obtained and subsequently graphene oxide is reduced. The main problem in the first step of this method is the exfoliation of graphite after the graphite oxidation process. The second problem is the intensive agglomeration of exfoliated layers during the graphene reduction. The intensive combining of the layers during this process is inevitable due to the weak Van der Waal forces. Project team is going to apply novel pretreatments such as mechanical alloying for facilitating the exfoliation, will then use anionic surface active materials (SDS, NaC) during the graphite oxide reduction process and use cationic surface active materials (CTAB, TBAOH) during graphene reduction processes in order to prevent agglomeration.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

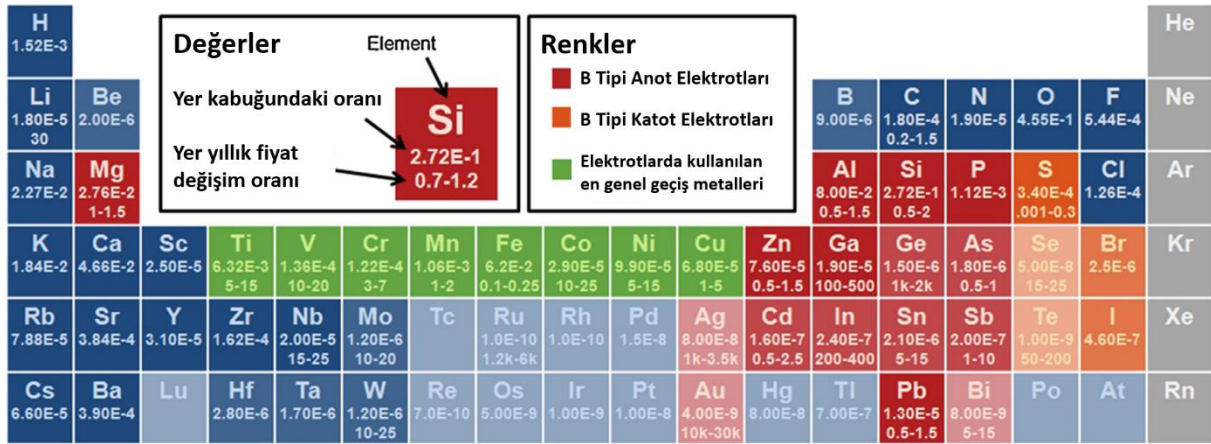
Li-iyon piller, şarj edilebilir bataryalar hususunda yüksek enerji ve güç yoğunluğunun eşsiz bir kombinasyonuna sahiptir. Bu niteliklerinden ötürü günümüzde, taşınabilir elektronik, elektrikli el aletleri ve hibrit/tam elektrikli araçlar için tercih edilen teknoloji haline gelmiştir [1]. Elektrikli araçlar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

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

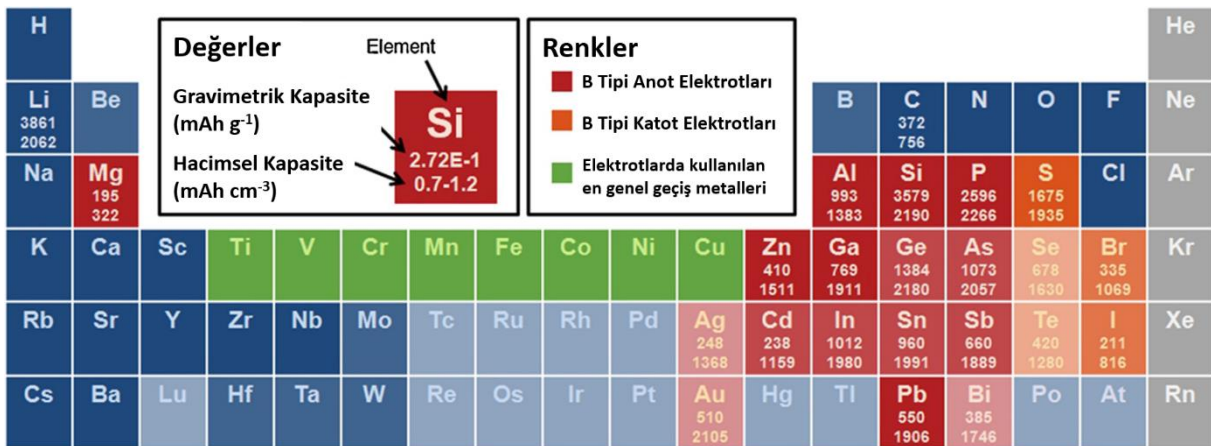
Yakın gelecekte de Li kaynaklarında herhangi önemli bir kıtlığın yaşanma olasılığı düşüktür [4,5]. Petrol kaynakları ile ilgili olarak benzer iddialar yapılmış olsa da, mevcut rezerv ve kaynakların arama ve madencilik teknolojilerinin gelişimi ile de büyümeye devam ettiği görülmektedir. Ayrıca, yer kabuğunda bulunan Li miktarı, küresel bir otomobil filosuna güç vermek için yeterlidir [6]. Ancak yükselen fiyatlar Li-iyon bataryalar için sorun yaratabilir çünkü maliyet yenilenebilir enerji uygulamalarına genişlemesini engelleyen en önemli faktördür. Öyle olsa bile, şu anda Li-iyon pillerin maliyetinde önemli bir faktör değildir. Li,

toplam maliyetin sadece küçük bir bölümünü oluşturan katot ve elektrolitte kullanılmaktadır [7]. Bu bileşenlerin içinde, işlenme maliyeti ve katotlardaki kobalt maliyeti, en önemli faktörlerdir [8]. Temel avantajları göz önüne alındığında, Li-iyon piller, uzun yıllar boyunca taşınabilir elektrokimyasal enerji depolamasına hakim olmaya devam edecektir.

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



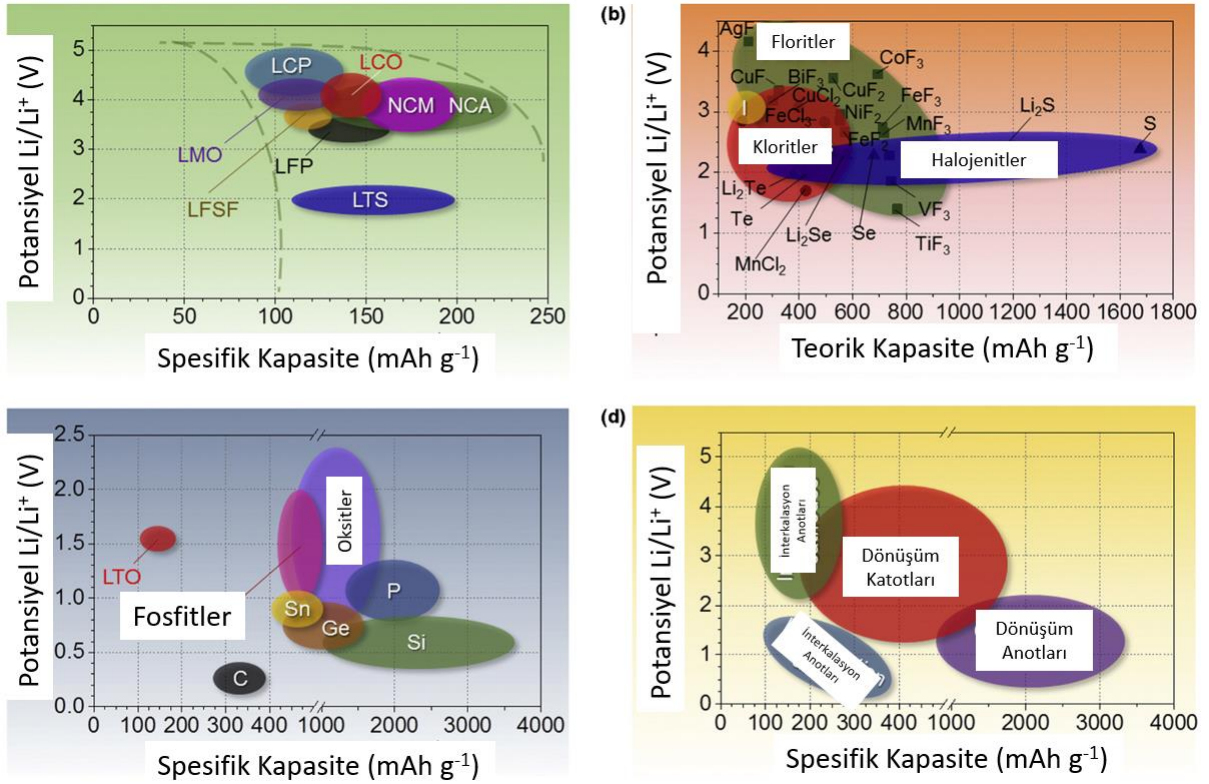
(a)



(b)

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

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

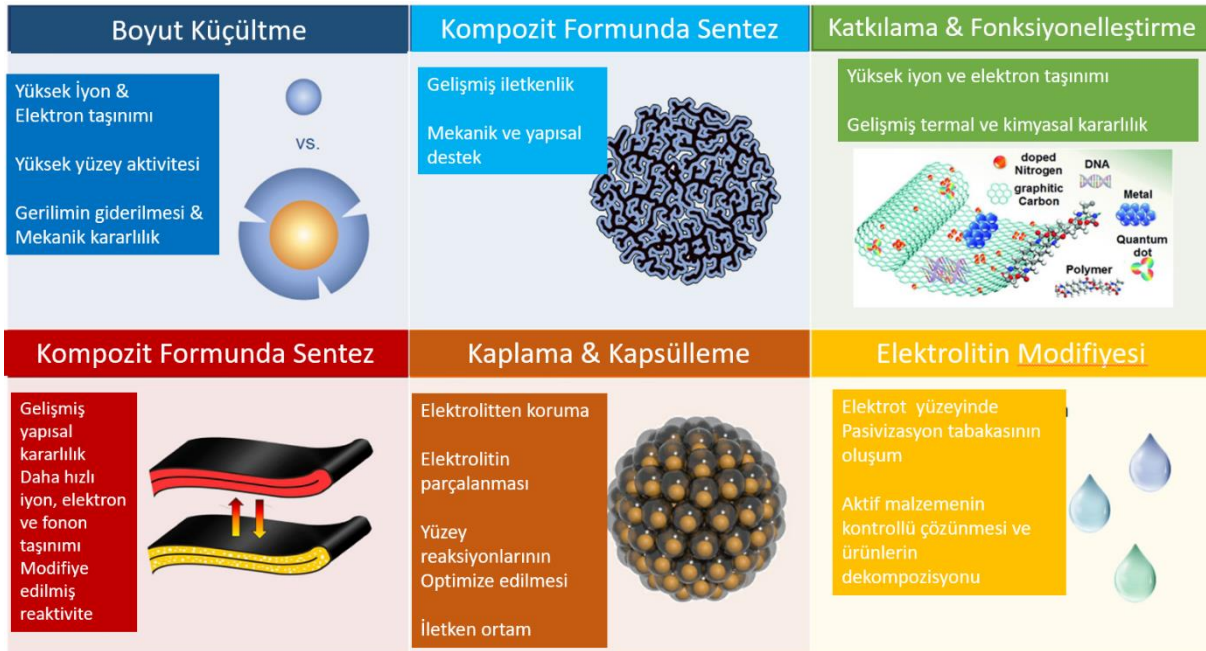


Şekil 1.2. (a) İnterkalasyon tipi katotların deneysel, (b) dönüşüm türü katotların teorik, (c) dönüşüm türü anotların deneysel deşarj potansiyel ve spesifik kapasite değerlerinin ortalama aralığı ve (d) elektrotların tüm türlerinin ortalama deşarj potansiyeli ve spesifik kapasite değerleri.

Çoğu katot malzemesinin bileşik formunda olmasından ötürü periyodik cetvel formunda karşılaştırma yapmak maalesef kullanışlı değildir. Şekil 1.2, deneysel (anotlar ve interkalasyon katotları için) veya teorik (katotları elektrotları için) kapasite değerlerine karşılık ortalama elektrot potansiyelini gösteren kapsamlı bir grafik türüdür. Bu grafik yoluyla çeşitli anot ve katot elektrot kombinasyonlarının ve bunların teorik hücre voltajını, kapasitesini ve

enerji yoğunluğunu değerlendirmesini sağlamaktadır. Grafik ayrıca, seçilen elektrot malzemeleri için uygun elektrolitleri, katkı maddelerini ve akım toplayıcılarını tanımlamak için de kullanılabilir. Grafik üzerinde bulunan interkalasyon malzemeleri için kısaltmalar (Şekil 1.2(a)): “lityum kobalt oksit” için LCO, “lityum manganez oksit” için LMO, “nikel kobalt manganez oksit” için NCM, “nikel kobalt alüminyum oksit” için NCA, “ lityum kobalt fosfat ”, “ lityum demir fosfat ” için LFP, “ lityum demir florosülfat ” için LFSF ve “ lityum titanyum sülfat ” için LTS şeklinde tanımlanmıştır.

Yeni tür elektrot malzemelerinin ticarileşebilmesinin sağlanabilmesi amacıyla için literatürde çeşitli stratejiler kullanılmıştır. Bu stratejilerin bir özeti ise Şekil 1.3’de özetlenmiştir ve genellikle malzeme türü, kristal yapısı veya reaksiyon mekanizmasına bakılmaksızın benzerlik göstermektedirler. Proje çalışmamızda, ticari olarak mevcut olmayan ve hali hazırda kullanılan malzemelerden gelecek vadede ticarileştirilebilecek yeni tür malzemelere kadar bir dizi katot ve anot elektrotları üzerinde sistematik bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin temel özellikleri, ticarileşmesi hususunda çeşitli fırsatlar ve zorlukların yanı sıra son gelişmeler de tartışılmıştır [10-15].



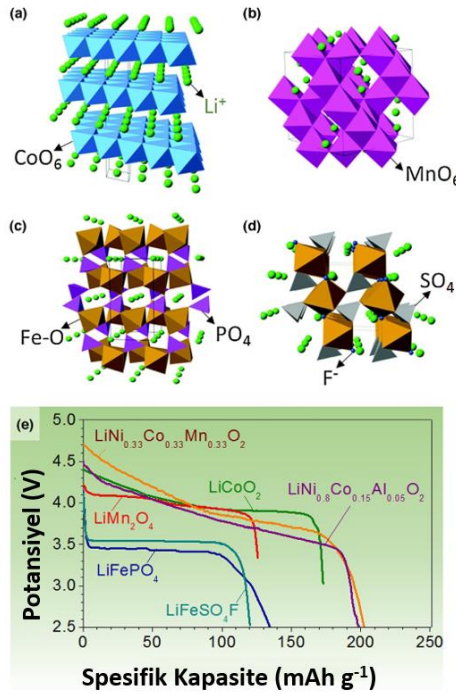
Şekil 1.3. Elektrot malzemeleri hususunda geliştirilmiş çeşitli stratejiler.

## 1.1 Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Katot Malzemeleri

Li-iyon bataryalarda kullanılmakta olan katot elektrotları konuk iyonlarını depolayabilen bir katı ağ yapısıdır. Konuk iyonlar bu elektrot yapısı içerisinde tersinir şekilde eklenebilir



ve/veya çıkarılabilir. Li-iyon bataryalarda katot elektrot olmaya uygun yapılar ağırlıklı olarak metal halojenitler, geçiş metali oksitleri ve polianyon bileşikleridir. Bu bileşikler ise Şekil 1.4'den de görülebileceği gibi katmanlı, spinel, olivin ve tavorit gibi birkaç kristal yapıya bölünebilir. Katmanlı yapı, Li-iyon pillerde ticari katot malzemeleri olarak çalışılmış ilk katot elektrotu bileşiğidir.  $TiS_3$  ve  $NbSe_3$  dahil olmak üzere metal halojenitler, uzun zaman önce olası interkalasyon katodu malzemeleri olarak çalışılmıştır [16]. Halojenit esaslı katot elektrotları arasındaki  $LiTiS_2$  (LTS) de, uzun çevrim ömrüne (1000+ döngü) ilave olarak yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu nedeniyle çalışılmış ve Exxon tarafından ticari hale getirilmiştir [17,18]. Bununla birlikte, en çok kullanılan interkalasyon katodu araştırması, daha yüksek çalışma voltajı ve daha yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle geçiş metali oksit ve polianyon bileşikleri üzerinde odaklanmıştır. Günümüzde tipik olarak çalışılan interkalasyon katotları Şekil 1.4e ve Tablo 1'den de görülebileceği gibi yaklaşık olarak 3–5 V ortalama potansiyel aralığında 100-200 mAh/g özgül kapasiteye sahiptir.



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

## 1.2 Geçiş Metal Oksit Esaslı Katot Elektrotları

Goodenough [19] tarafından sentezlenmiş  $LiCoO_2$  (LCO), katmanlı geçiş metali oksit katotlarının ilk ve ticari olarak başarılı türüdür. Orijinal olarak SONY tarafından ticarileştirilen bu malzeme hala ticari Li-iyon pillerin çoğunda kullanılmaktadır. Oktahedral bölgelerdeki Co

ve Li, değişen tabakaları işgal eder ve Şekil 1.4a'dan da görüleceği gibi altıgen bir simetri oluşturur. LCO, 274 mAh g<sup>-1</sup> yüksek teorik kapasiteye ve 1363 mAh cm<sup>-3</sup> yüksek teorik hacim kapasitesine sahiptir. Bunun yanı sıra, düşük kendi kendine deşarj oranı, yüksek deşarj voltajı ve iyi çevrim performansı nedeniyle çok çekici bir katot malzemesidir [20,21].

Tablo 1.1. Çeşitli katot bileşiklerinin karakteristik özellikleri.

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

Ancak, LCO esaslı katot elektrotlarındaki en önemli kısıtlamalar yüksek maliyetleri, düşük termal kararlılıkları ve yüksek akım oranlarında veya derin deşarjlarda hızlı kapasite kaybına uğramasıdır. LCO katotları Co'nun yüksek maliyeti nedeniyle pahalıdır. Düşük termal kararlılığı, katodun belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığında oksijenin ekzotermik salınımına neden olur. Böylelikle hücrenin alevlere dönüşebileceği bir reaksiyonu tetikleyebilir [22]. Termal kaçaklar, geçiş metali oksit katotları için genel bir problem teşkil etmektedir. Özellikle LCO, ticari katot malzemeleri arasında en düşük termal kararlılığa sahiptir [23,24]. Termal kararlılık büyük ölçüde hücre tasarımı ve hücre boyutu gibi malzeme dışı etkenlere bağlı olmasına rağmen, LCO katotlardan salınan oksijen ve organik materyaller arasındaki ekzotermik reaksiyondan dolayı, hücrenin ~200 °C'yi geçmesinden hemen sonra termal kaçış kaçınılmaz hale gelir. Hızlı deşarj sırasında (4,2 V'nin üzerinde, yaklaşık% 50 veya daha fazla Li iyonun katottan ayrılması anlamına gelir), altıgenden monoklinik simetriye doğru kafesin bozulmasını tetikler ve bu değişiklik çevrim performansını bozar [25]. Pek çok farklı metal türü (Mn, Al, Fe, Cr) [26-29] Co için kısmi olarak katkı ikameler olarak çalışılmış, fakat sınırlı performans göstermiştir. Bunun yanı sıra yüzey kaplamaları (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,

ZrO<sub>2</sub>) [30,31], LCO'nun kararlılığını ve performans özelliklerini artırmak amacıyla çalışılmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular özellikle LCO'nun elektrolitle teması sonrası meydana gelen yan reaksiyonların önemli ölçüde ortadan kaldırıldığını göstermiştir.

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

Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) [37] Mn'in yer kabuğundaki bolluğu, düşük maliyeti ve çevre dostu olmasından dolayı önemli bir katot elektrotudur. Li tetrahedral 8a bölgelerinde bulunur ve Mn, bir ccp oksijen anyon dizisinde oktahedral 16d bölgelerinde bulunur (Şekil 1.4b). Li iyonları, üç boyutlu yapıda boş tetrahedral ve oktahedral arayer boşluklarından geçebilir. Tam hücrelerde uzun süreli çevrimsel performansının düşük oluşu, elektrolit ile tersinir olmayan yan reaksiyonlardan, delitasyona uğramış LMO'dan oksijen kaybının meydana gelmesinden, Mn'in çözünmesinden ve özellikle hızlı C-oranlarında yüzeyde tetragonal Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oluşmasından kaynaklandığına inanılmaktadır [38,39]. Nanopartiküllerin kullanılmasıyla, daha kısa Li<sup>+</sup> difüzyon uzunlukları ve geliştirilmiş elektronik taşınma sayesinde hız performansı büyük ölçüde geliştirilmiştir. Birçok farklı grup LMO nanotellerin ve mezo-gözenekli LMO'nun bu tür katot elektrotlarının umut verici sonuçlar ortaya çıkardığını raporlamışlardır [40-44]. İndirgenmiş difüzyon uzunlukları da çözünme problemini artırsa da, yüzeylerinin ZnO gibi metal oksitlerle [45], Mn açısından zengin katmanlı yapılarla kaplandığında [46], metal katkılanması yoluyla [47], oksijen stokiyometrinin değiştirilmesiyle [48], farklı katot materyalleri ile harmanlanmasıyla [49] ve yüzeylerinde kararlı bir katot SEI tabakası oluşturulmasıyla bastırılabilceği raporlanmıştır [50-52].

### 1.3 Li-İyon Pillerde Kullanılmakta Olan Önemli Anot Malzemeleri

Li-iyon bataryalarda metalik Li'un dendritik yapıda büyüyerek kısa devrelere neden olabilmesinden ötürü farklı türde bir anot malzemesi gereklidir. Ayrıca, metalik Li zayıf çevrim ömrüne sahiptir. Li metal anotların etkin bir şekilde anot elektrotu olarak kullanımına dair birçok çalışma bulunmasına karşılık; bu konu burada ele alınmayacaktır [53-55].

#### 1.3.1 Grafit ve sert karbon esaslı anot elektrotları

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

Ticari karbon anotları büyük ölçüde iki tipe ayrılabilir. Grafit karbonlar büyük grafitli tanelere sahiptir ve teorik yük kapasitesine yaklaşabilmektedir. Bununla birlikte, grafit karbonlar düşük erime noktasına ve hızlı Li aktarımına bağlı olarak tercih edilen bir propilen karbonat (PC) esaslı elektrolit ile iyi bir şekilde reaksiyon veremez. PC, grafit düzlemleri arasındaki Li<sup>+</sup> ile birleşerek grafitin soyulmasına ve kapasite kaybına neden olmaktadır [56]. Çözelti interkalasyonu olmasa bile, bazal düzlemlerde Li interkalasyonu meydana gelir ve bu nedenle SEI de tercihen bu düzlemlerde de oluşur [57]. Li interkalasyonu sırasında, tek kristalli grafitik partiküller, kenar düzlemleri boyunca tek eksenli% 10'luk gerilime maruz kalırlar [58,59]. Böyle büyük bir zorlanma SEI'ye zarar vererek ve hücrenin çevrim ömrünü azaltmaktadır. Son zamanlarda, grafitli karbonlar, hassas kenar düzlemlerini elektrolitten korumak ve yüksek kulombik verim elde etmek için ince bir amorf karbon tabakası [60,61] ile kaplanmıştır.

Sert karbonlar düzensiz oryantasyonlu küçük grafitli yapıya sahiptir ve soyulmaya karşı çok daha az hassastırlar. Bu yapılar ayrıca, aralarında nano boşluklar barındırmakta, bu da azalmış ve izotropik hacim genişlemesi ile sonuçlanmaktadır. Nano boşluklar ve kusurlar ayrıca teorik 372 mAh g<sup>-1</sup>'den fazla kapasiteye izin vererek daha yüksek gravimetrik kapasite sağlarlar [62-64]. Bu tür nitelikleri sert karbonları yüksek kapasiteli ve yüksek çevrim ömrüne sahip bir anot elektrotu malzemesi yapar. Bunun yanı sıra, kenar düzlemlerinin büyük bir kısmında SEI oluşumu artış gösterir ve buna bağlı olarak kulombik etkinlikte birkaç döngü sonunda hızlı bir düşüş gözlemlenir. Söz konusu durum tam hücrelerde kullanımını önemli ölçüde azaltır. SEI oluşumunun diğer önemli bir dezavantajı ise parçacıkların yoğunluğunu ve hacimsel kapasiteyi azaltmasıdır.

Son olarak, hidrojen atomları gibi safsızlıklar da karbon esaslı anotlarda geliştirilmiş kapasite sağlayabilir [61]. Ancak, bu tür elektrotlar daha büyük voltaj histerezisinden, daha yüksek geri dönüşümsüz kapasite kaybından ve hatta daha düşük hacimsel kapasiteden muzdariptir ve dolayısıyla ticarileştirilmesi de olası değildir [60].

### 1.3.2 Alaşım türü anot elektrotları

Li-iyon pillerde kullanılacak metal ya da alaşım materyalleri son derece yüksek hacimsel ve gravimetrik kapasiteye sahiptirler. Ancak litasyon ve delitasyon sonrası meydana gelen devasa hacimsel değişimleri ticari uygulamalarda yer almalarını engellemektedirler. Söz konusu hacimsel genişleme, aktif parçacıkların parçalanmasına ve elektrik bağlantısının akım toplayıcı üzerinden kopmasına neden olabilmektedir [65]. Anotlar için hacim değişikliği SEI koruyucu tabakayı tahrip edebilir, bu da sürekli elektrolit ayrışması, Li kaynağının kaybı ve artan hücre empedansı ile sonuçlanmaktadır. Alaşım oluşturma anotları, bu nedenle, genellikle yüksek kütle yüklemelerinde, aktif madde kaybı [66] ve artan hücre empedansı [67] nedeniyle genellikle kısa çevrim ömründen muzdariptir.

Genel olarak, en başarılı strateji, alaşımın parçacıklarının elektron içinde Li difüzyon yollarını korurken (genellikle bir hiyerarşik yapı gerektirir), mekanik stabilite, elektron taşınması ve Li aktarımı için yeterince küçük boyutlara sahip olan bir karbon kompoziti üretmek olmuştur. Şekil 1.2b'deki [68] gibi yapı. SEI'yi stabilize etmek için aktif malzeme, hacim genişlemesine izin vermek için yeterli boşluk boşluğu olan bir karbon kabuğunda formunda oluşturulabilir (Şekil 1.2e) [69-74]. Bu prensip olarak SEI'yi stabilize edebilir ve partiküllerin daha büyük partiküllere dönüşmesini engelleyebilir, bu da yüksek kütle yüklerinde bile yüksek çevrim ömrü sağlar [68]. Elektrolit katkı maddeleri aynı zamanda SEI'yi daha da stabilize edebilir ve

çevrim ömrünü uzatabilir [75-77] ve aktif malzemeye bağlanan, yüksek sertliğe sahip olan ve elektrolitlerde minimum düzeyde şişebilen bağlayıcılar, bir karbon kabuğu kullanılmadığında ilave mekanik stabilite sağlayabilir [78-83]. Buna rağmen, tam hücre Li-iyon pil hücrelerinde yüksek ( $> 800 \text{ mAh cm}^{-3}$ ) hacimsel kapasiteye ve uzun çevrim ömrüne (103+ döngü) sahip yüksek kütle yükleme elektrotları henüz gösterilmemiştir. Ayrıca, nano parçacıkların doğal olarak yüksek yüzey alanına sahip olmaları, bu da büyük miktarlarda SEI oluşumu ve başlangıç döngüleri sırasında geri dönüşümsüz büyük kapasite kaybı ile sonuçlanmaktadır. Anot alaşım elektrotlarından biri olan Si, nispeten düşük ortalama delitasyon potansiyeline, son derece yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasite değerlerine, yer kabuğunda bol bulunmasına, düşük maliyetine, kimyasal kararlılığına ve toksik olmaması nedeniyle en çok dikkati çeken malzemelerden bir tanesi olmuştur [83-85],

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

## BÖLÜM 2. GRAFENİN ÖZELLİKLERİ VE SENTEZİ

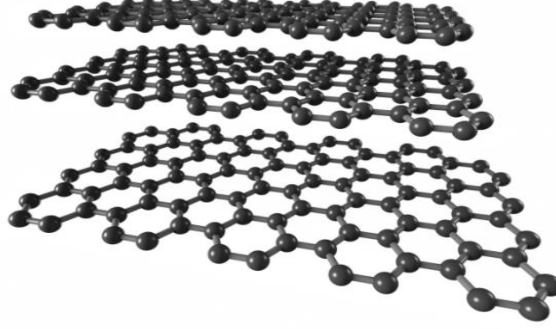
Karbonun iki boyutlu bir yapısı olan grafen, karbon atomundan oluşan sistemler arasında önemli bir yere sahiptir. Grafen, bal peteği örgüsü şeklinde sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakası olarak tanımlanmaktadır [86]. Bu sıkıca bağlı iki boyutlu malzeme, birçok uygulamalarda heyecan uyandıran yüksek sağlamlık, termal ve üstün elektriksel iletkenlik gibi özellikler sergiler [87]. Grafen fiziğinin teorik zamanı 1940'lı yıllara dayanmasına karşın, bu malzemeye duyulan ilgi, Geim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2004 yılında serbest durumdaki tek tabakalı grafen sentezi yapılmıştır [88].

### 2.1 Grafenin Yapısı ve Özellikleri

Her bir karbon atomu diğer üç komşu karbon atomuyla aralarından kovalent bağ yapar ve iki boyutlu bir yapı oluşturur. Her tabakada kendi içlerinde Van der Waals bağı ile bağ yapar. kovalent bağı Van der Waals bağdan çok daha güçlü olmasından dolayı birbirlerinin üstünden kayarak grafit yapısını bozabilir [89]. Grafen kendine özgü dalgalı bir yapıya sahiptir. Bu yapı grafene esneklik mekanik özelliklerine katkı sağlamaktadır. Grafen elmastan sert ancak esnek yapıdadır, hafif ve kuvvetlidir. Grafenin dalgalı ve iki boyutlu olmasından dolayı yüzey alanı oldukça fazladır. Grafenin, yarı iletken özelliği vardır ve elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak  $2,5 \times 10^6$  S/m'dir. Grafende, her bir karbon atomu 3 tane komşu karbon atomuyla  $\sigma$  (sigma) bağı yaparken, 2p orbitaliyle de  $\pi$  bağı yapar ve bu bağlar düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlarlar [90].

Grafen elektriksel termal ve optik özellikleri ve mekanik dayanımı bakımından bu malzeme sınıfında ilk sırada yer almaktadır. Optik özellikleri bakımından incelendiğinde ideal kalınlığı yaklaşık 0.35 nm'dir [91]. Bu kalınlıkta bir malzemenin optik mikroskopla göüremeyeceği düşünölmüştür. Grafen tabakaların görünebilirliği üzerine yapılan ilk çalışmalarda, görünebilirlik direkt olarak dielektrik tabakanın kalınlığına bağlanmıştı. Fakat 2008 yılında Teo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dielektrik tabakanın kalınlığı ile ilgisi olmadığına, görülebilmenin asıl nedeninin, alanın yüzeyi ile alana depolanan grafenin kontrast farklılığı olduğu bulunmuştur [92]. Geniş yüzey alanına ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) olan grafen, kimyasal ve termal olarak hem çok kararlı bir malzemedir hem de çok fazla iletkenidir [93]. Şekil 2.1'den de görülebileceği üzere grafenin bilinen ilk iki boyutlu malzemedir ve bundan dolayı teknolojik uygulamalar hususunda oldukça ilgi çekmektedir. Kendine özgü üstün özelliklerinden dolayı grafen uzaydan savunmaya, uçaktan otomotive, tıptan ilaç endüstrilerine kadar çok geniş bir

uygulama alanlarına sahip olup günümüzde literatür üzerinde araştırılan en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır [94].



Şekil 2.1. Grafenin yapısı [93].

Birçok özelliği olan grafen, bilinen en kuvvetli malzemelerden birisidir. Grafeni en önemli yapan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleri yani, saniyede 800 km gibi bir hızla hareket edebiliyor olmalarıdır [95]. Grafenin elektronik özellikleri, herhangi bir metalin teorisine uymamasına rağmen iyi bir metalik özellik gösterir. Grafenin kendine özgü kimyasal bağ yapısından dolayı diğer yarı iletkenlere göre elektriksel iletkenliği oldukça yüksektir [96]. Yüksek şeffaflığa sahiptir ve tek bir tabaka beyaz ışığın %2,3 ünü soğurmaktadır. Tabaka sayısı arttıkça da renginde değişim görülmektedir. Düşük enerjili elektronik uyarımları Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır [97]. Grafende bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemedan farklıdır. Göreceli olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentum ilişkisi  $E= p^2/2m$  şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü arasındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentum ilişkisine uyar.

Tablo 2.1. Grafenin temel özellikleri.

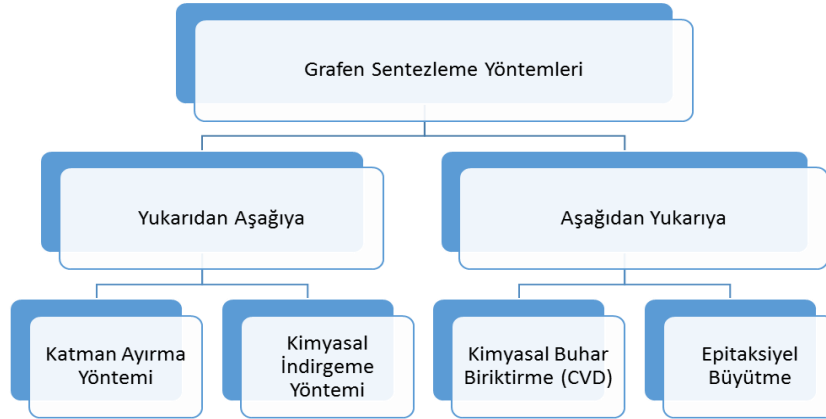
<b>Hibrit Şekli</b>	sp
<b>Kristal yapısı</b>	Hegzagonal
<b>Boyut</b>	İki
<b>Kütlesel Bulk Yoğunluk</b>	-0.3
<b>Kalınlık (nm)</b>	0.34
<b>Yüzey Alanı</b>	2600
<b>Yüksek Sıcaklık Direnci</b>	-275
<b>Termel İletkenlik</b>	4840-5300
<b>Elektron Hareketliliği</b>	-2.5
<b>Elastise Modülü</b>	-1
<b>Elektriksel iletkenlik(S/m)</b>	$2,5 \times 10^6$



Grafit, elmas ve karbon nanotüpler gibi karbon allotropları güçlü bir kovalent bağa ve fonon saçılmasına sahip olduklarından dolayı en yüksek termal iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Grafen, sadece bir atom genişliğinde karbon tabakadan oluşmaktadır ve saydam olan bu tabaka, elektrik ve ısıyı yüksek düzeyde iletmektedir [98]. Grafenin çeşitli özellikleri ise Tablo 2.1’de verilmiştir.

## 2.2 Grafenin Sentezleme Yöntemleri

Grafen birçok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir [99]. Bunların en öne çıkanları ise katman ayırma yöntemi [98], kimyasal buhar biriktirme yöntemi [100], kimyasal indirgeme yöntemi [101]ve epitaksiyel büyütmedir [102]. Grafen üretim yöntemlerine bakıldığında ağırlıklı olarak Şekil 2.2’den de görülebileceği gibi “Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” temel üretim felsefeleri ile sentezlenebilmektedirler.



Şekil 2.2. Grafen sentezleme yöntemleri.

### 2.2.1 Katman ayırma yöntemi

Tek tabaka grafen ilk önce yığın grafitten mekanik yöntem kullanılarak Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında Şekil 2.3’den de görülebileceği gibi üretilmiştir [87]. Bu tekniğin diğer bir adı da Selo bant yöntemidir. Grafite, grafen katmanlarının Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak bulunduğu halidir [103]. Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki Van der Waals bağların kırılmasıyla grafit malzemesinden kolaylıkla grafen elde edilebilmektedir [104].



Şekil 2.3. Katman ayırma yöntemi ile grafen sentezi [98].

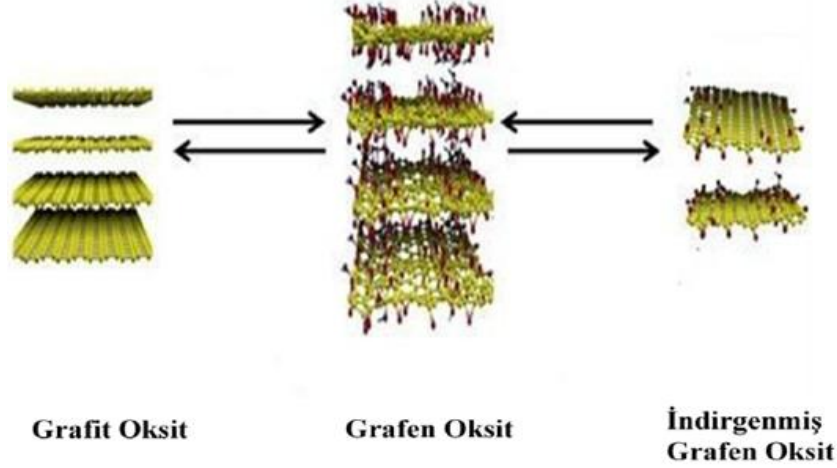
Katman ayrılma yöntemi sadece düşük verimler için uygun olmaktadır. Bu teknikte yapışkan bantlardan başka maddeler kullanılarak da grafen üretimi gerçekleştirilmiştir. Katman ayırma yöntemi oldukça ucuz ve boyutlandırılması daha kolaydır. Fakat tabaka kalınlığının fazla olması ve düşük yüzey alanına sahip olmasından dolayı uygulama için uygun değildir [88].

### 2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir [98]. Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammadresi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir [96]. Grafitin, grafit oksite yükseltgenmesi daha sonrasında ise ultrasonik etki ve hidrazin veya hidrokinon gibi kuvvetli bir indirgeyici ile grafen tabakalarına indirgenmesi ile oluşmuştur. Literatürde ilk kez grafen oksit 1859 yılında Brodie tarafından toz halindeki grafitin nitrik asit ve potasyum nitratla karıştırılıp yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir. Literatürde genellikle grafenin grafit oksitten sentezi, Hummers metodu ile gerçekleştirilmektedir. Hummers metodu ile karbon atomlarına bağlı alkol, karboksilik asit ve epoksi grupları içeren grafen oksit tabakaları elde edilmektedir [105]. Grafit tabakalarının yükseltgenerek oksijence zengin hale gelmesinden sonra tabakaların arasını açılmakta ve açılan bu tabakalara ultrasonik işleme birlikte grafen oksit tabakalarına ayrılmaktadır. Konsantre sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) içerisinde sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ) ve potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) ile grafiti muamele ederek oksitlemiştir ve meydana gelen reaksiyonlar Eşitlik 2.1 ile 2.2'de gösterilmiştir [105].



Fakat bu işlemler grafen oksit üzerinde bazı dezavantajlar oluşturmaktadır. Bunlar, tabakaların dönmesi, katlanması veya indirgenmemiş epoksi, karboksil ve hidroksil gruplarından dolayı çapraz bölümlerin kalınlığının 1 nm'ye kadar çıkması olarak sıralanabilir. Kimyasal yönteminin basamakları ise Şekil 2.4'deki gibidir.



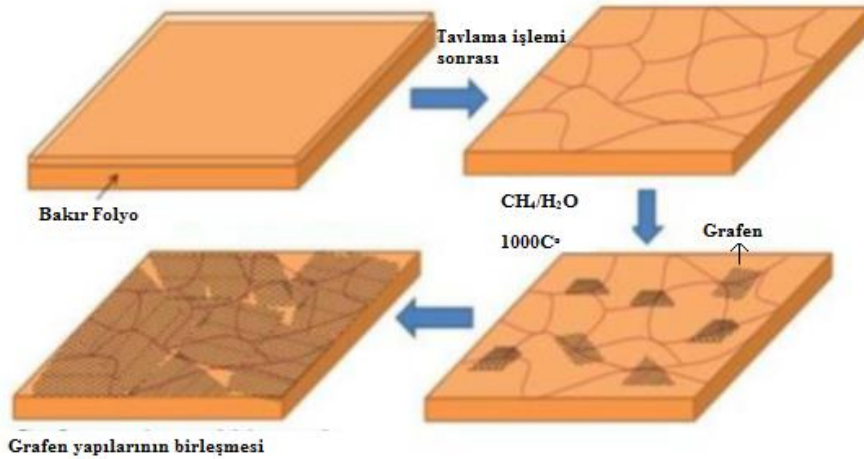
Şekil 2.4. Grafen oksitte fonksiyonel grupların uzaklaştırılması [106]

Hummers metodu haricinde grafitten grafen oksit, Hoffman [106], Staudenmaier [107] gibi metotlarla da sentezlenebilmektedir. Grafen oksit sentezinden sonra ultrasonik etki ve indirgeyiciler yardımıyla grafen elde edilir. Bunlardan en fazla kullanılanları hidrazin ve türevleri [93], sodyum borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ ) [101], alüminyum hibridler [99], askorbik asit [108], sülfür içeren bileşiklerdir [109]. Ruoff ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada Hidrazin Hidrat kullanarak grafen oksit indirgeyerek hidrazin kullanımına öncü olmuşlardır.  $\text{NaBH}_4$  sulu ortamlarda ve alkollerde rahatça çözünebilen en yaygın indirgeyici ajanlardan biridir [109].  $\text{NaBH}_4$ 'ün grafen oksit indirgenmesinde kullanımına ilk örneği 2008 yılında Kamat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada altın nanopartiküllerin grafen/oktadesilamin üzerine fiziksel adsorpsiyonunu sağlamak için gerçekleştirilmiştir. Lityum alüminyum hidrid, bilinen en güçlü indirgeyicilerden biridir. Bu malzemenin indirgeme kapasitesinin borhidridler ve hidrazinlerden daha güçlüdür. İlk kez 2002 yılında Ambrossi ve arkadaşları [110] tarafından yapılan çalışmada, Staudenmaier metodu [107] ile üretilen grafen oksitin Lityum alüminyum hidrid ile indirgenmesi sağlanmıştır. Askorbik asit C vitamini olarak da yaygın olarak bilinir, antioksidan özellikler de sergileyen temel besin maddesidir. Bu özelliğinden dolayı 2010 yılında Zhang ve arkadaşlarının dikkatini çeken bu malzeme, grafen oksitin indirgenmesi amacıyla triptofan ile birlikte kullanılmıştır [108]. Sülfür içeren bileşikler grafen oksitin indirgenmesi için alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. 2010 yılında Chen ve arkadaşları [109] yapmış oldukları bir çalışmada sodyum bisülfat, sodyum sülfid,

sodyum tiyosülfat, sodyum sülfid nonahidrat, tionil klorid ve Kükürt dioksit kullanarak grafen oksitin indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.

### 2.2.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB)

Buhar biriktirme yöntemleri metal yüzeye kimyasal biriktirme, plazma gelişmiş buhar biriktirme yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek saflıkta katı malzemeleri üretmek için kullanışlı yöntemlerden biridir. Grafen üretimi için birçok sentezleme yöntemi olmasına rağmen verimli, ucuz, kaliteli ve tekrarlanabilir bir sentezleme yöntemi olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (KBB) kabul görmektedir ve sentez yöntemi Şekil 2.5’de gösterilmektedir. [111-112]. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya sentezleme yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için elverişlidir. Fakat üretimi için gerekli ekipmanlar ve cihazlar, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça maliyetlidir. Grafen tabakaları KBB tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir [112]. Fakat KBB yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş Cu’dır. Cu aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir.

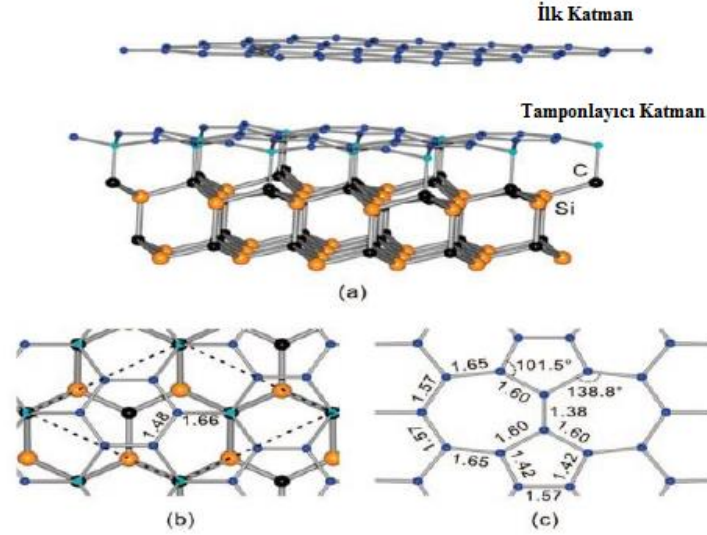


Şekil 2.5. KBB yöntemi ile grafen sentezi [112].

### 2.2.4 Epitaksiyel büyütme

Grafenin silisyum karbür (SiC) üzerine büyütülmesi epitaksiyel büyüme olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 °C ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar. Peng ve arkadaşları

tarafından yapılan çalışmada, yüksek sıcaklık uygulanarak SiC tabaka üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezi gösterilmektedir [113]. Ancak, epitaksiyel grafen numunelerinin hareketliliği katman ayırma yöntemiyle elde edilmiş grafen tabakalarına göre nispeten daha azdır [87].



Şekil 2.6. SiC tabakalarına ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen [113].

Şekil 2.6(a)'da siyah renkte gösterilen atomlar karbonu, turuncu renkte gösterilen atomlar silisyumu temsil etmektedir. Şekil 2.6(b)'de ısıl işlem sırasında üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümü gösterilmektedir. Şekil 2.6(c)'de ise grafen sentezi sırasında meydana gelen yapı kusurları gösterilmektedir [113].

### 2.3 Grafenin Kullanım Alanları

Grafen bir çok uygulama alanına konu olmuş ve kullanım alanlarıyla genişlemekte olan bir umut vaat eden bir nano malzemedir. 2010 yılında verilen nobel ödülü ardından çalışmaların bu konu da yoğunlaşması, günümüzde grafenin ticari olarak bir çok ürüne dahil olmasına neden olmuştur. Grafen; optik ve elektronik alanda, kompozit malzemelerde, temiz ve yenilebilir enerji depolanma sistemlerinde, sensörlerde ve analitik uygulamalarda, elektriksel uygulamalarda ve katalizör destek maddesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [114]. Yüksek yoğunluğa sahip lityum bataryalarında, gelişmiş elektronik teknolojilerde, çeşitli enerji cihazlarında ve elektriksel araçlarda kullanılması planlanmaktadır. Ayrıca, tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot ve elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak da kullanılma özelliğine sahiptirler. Bunların dışında grafeni esas çekici kılan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleridir. Grafen

son zamanlarda bilgisayar teknolojisinde dokunmatik ekranlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir [115].

## 2.4 Proje Kapsamında Sentezlenmiş Grafenin Yapısı ve Özellikleri

### 2.4.1 Grafitin ön işleme iyileştirilmesi

Grafenin üretimi kimyasal indirgeme yöntemi Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ön işlem olarak 3 gr pulcuklu grafit, 112,5 mL'lik  $H_2SO_4$  ve 37,5 ml  $HNO_3$  çözeltisinde iki saat karıştırılmıştır. Böylece pulcuklu grafitin yapısında önemli kusurlar oluşturulmuş ve oksidasyon basamağının kolaylıkla yapılabilmesi sağlanmıştır. Bu karışım 1 L saf su suya karıştırıldı. pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanmış ve vakumlu etüv içerisinde  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra 1 g ön işlem görmüş grafiti alıp,  $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 120 sn ısıtım işlem uygulanmıştır. Bu işlemin amacı grafit içerisindeki nemden kurtulmaktır. Şekilde ön işlem sonrası 1 g grafitin görüntüsü Şekil 2.7'deki gibidir. Grafitte nemin tamamen uzaklaştırılmasından sonra hacim artışı gözlenmektedir.



Şekil 2.7. Ön işlem sonrası grafitin görüntüsü.

### 2.4.2 Grafen oksit sentezi

Asidik işleme maruz bırakılmış 1 gr ön işlemlenmiş grafit, Şekil 2.8'den de görülebileceği üzere 0,5 g  $NaNO_3$  ile birlikte 23 mL  $H_2SO_4$  içinde üç saat karıştırılmıştır. Karışım buz banyosuna alınarak ve sıcaklık  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye geldiğinde 3 g  $KMnO_4$  yavaşça eklendikten sonra buz banyosu kaldırılmıştır ve sıcaklığın  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilmiştir  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yarım saat işlem

gören ürün kahverengi bir form alana kadar beklenmiş ve sonrasında 46 mL su ilave edilerek seyreltilmiştir. Su ilavesinin hemen ardından şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon oluşmuştur, bu reaksiyonu bir süre daha devam ettirmek için sıcaklık 98 °C'ye getirilmiştir ve 15 dk bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek açık sarı bir renk elde edilmiştir, elde edilen çözelti 2 saat boyunca karıştırılmış ve süzülerek 100 mL'lik %30'luk HCl çözeltisi ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır.

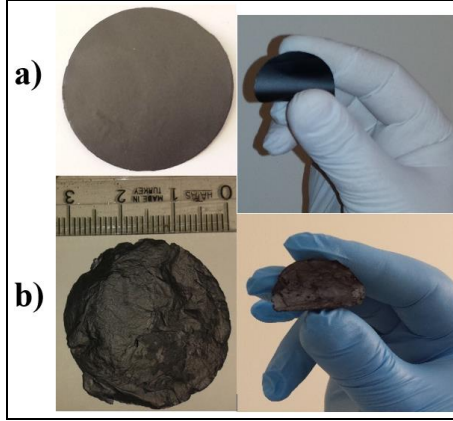


Şekil 2.8. Hazırlanan grafen oksit çözeltisi.

Elde edilen çözelti süzülüp tekrardan 210 mL saf su 90 mL HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 5-5.5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj yapılarak süzülmüş ve 50 °C'de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda pulcuklu grafitin grafit okside dönüştürülmesi sağlanmıştır. 50 mg grafit oksit ultrasonik homojenizator yardımıyla 100 mL'lik saf su içerisinde dağıtılmıştır. Söz konusu işlem ile grafen oksidin eldesi sağlanmıştır.

### 2.4.3 Sentezlenmiş grafen oksit yapısının karakterizasyonu

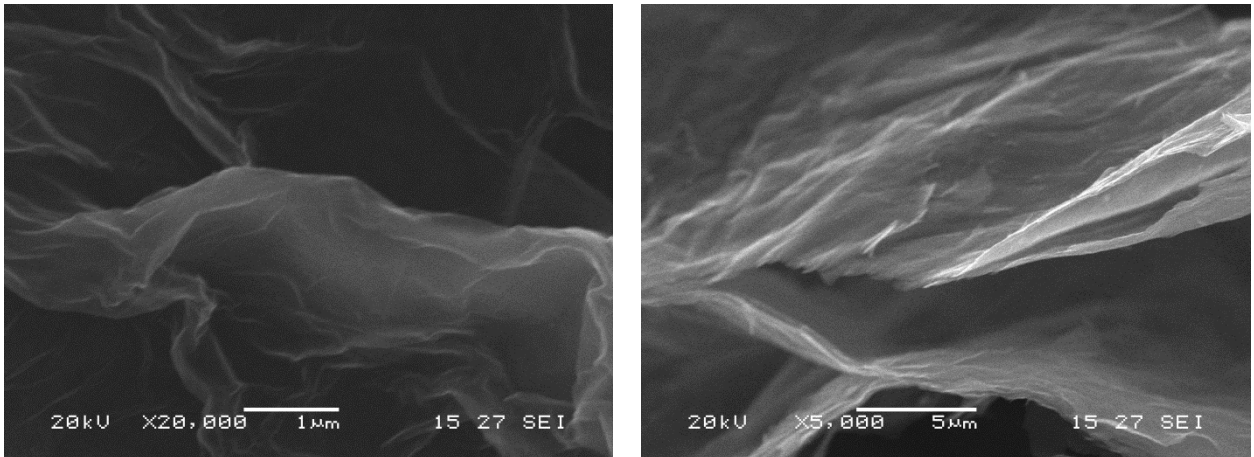
Hummers metodu ile elde edilen grafen oksitin mekanik olarak dayanıklı ve oldukça esnek bir yapıya sahip olduğu, indirgeme sonrasında ise yapının tamamen değiştiği ve yapıda kırışıklıkların olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.9'da üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 2.9. Esnek ve sağlam yapıda elde edilen (a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit.

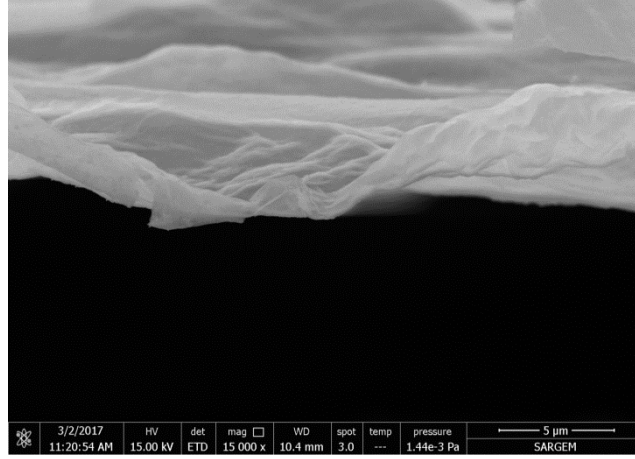
Çoğu zaman bir malzemenin sağlıklı analizi için birden fazla tekniğe ihtiyaç duyulmaktadır. Tek tabakalı, iki tabakalı ve çok tabakalı grafenin karakterizasyonu için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi kaliteli görüntüleme analiz 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 metotlarındandır. Grafen yapraklarının dağılımı ve boyutları hakkında bilgi verir. Grafen tabakalarının düz değil, kırışıklı yapıda olduğu, katlanma eğiliminde olduğu bilinmektedir [87]. TEM ile grafenin atomik yapısı ve kafes görüntüsü elde edilebilir [98]. Şekil 2.10'da SEM ile alınmış kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen okside ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere grafen transparan, dalgali ve tabakalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.11'deki ESEM görüntüsünde ise tek grafen tabakasının kesit görüntüsü ile 2-boyutlu grafen yapısı daha net gözlenebilmektedir.



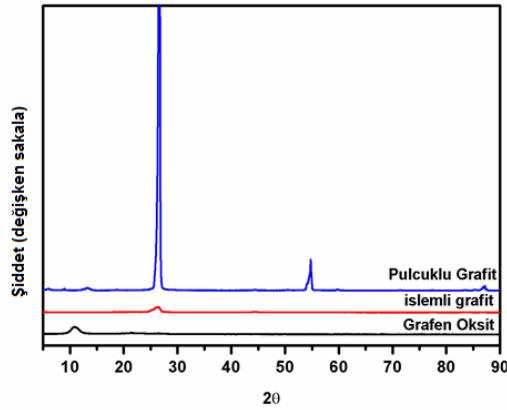
Şekil 2.10. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait (a) yüzey ve (b) kesit FE-SEM görüntüleri.





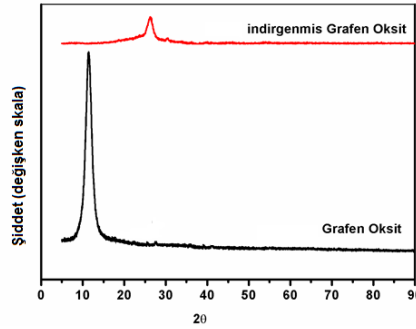
Şekil 2.11. Kimyasal indirgenmiş grafitin oksite ait FE-SEM görüntüsü.

Şekil 2.12’de pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafitin oksitinin X-ışınları analizleri verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan ticari pulcuklu grafitte en şiddetli pik  $26,6^\circ$ ’de, düzlemler arası mesafesi  $d = 3,3459 \text{ \AA}$  olarak görülmüştür. Pulcuklu grafitte uygulanan ön işlem sonrasında pikin şiddetinin düştüğü ve düzlemler arası mesafenin  $d = 3,3658 \text{ \AA}$  ’e çıktığı gözlemlenmiştir. Bu değişiklikler kuvvetli asitler ile yapılan ön işlem sonunda yapıda kusurların oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Ön işlemlenmiş grafitte uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda grafit tabakaları arasındaki mesafe yapıya eklenen oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde açılmış ve düzlemler arası mesafe  $d = 8,1854 \text{ \AA}$  olmuştur. Çünkü grafitin c-eksenindeki zayıf bağlar oksidasyon işlemi sırasında kırılarak yerlerine fonksiyonel gruplar bağlanmıştır. Oksidasyon işlemi aynı zamanda yapının tamamen değişmesine sebep olmaktadır. Bu işlem sonucunda başlangıçtaki  $2\theta=26,6^\circ$ ’deki pikin tamamen kaybolup  $10,7^\circ$ ’de bir pik ortaya çıktığı görülmektedir. Bu sonuç grafitin tamamının oksitlendiğine işaret eder ve başarılı bir oksidasyon işlemi uygulandığının kanıtıdır.



Şekil 2.12. Pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafit oksitinin X-ışınları desenleri.

İndirgenmiş grafen oksit ve grafen oksitin X-ışınları analizleri Şekil 2.13'de verilmiştir. İndirgeme sonrası yapıda bulunan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşır ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşmasına sebep olur. Bu grupların yapıyı terk etmesinin ardından geride sadece karbon örgüsü kalmaktadır. Bu nedenle oksidasyon sonrası 10,7°'ye kayan pik tekrar tipik karbon piki olan 26,6°'de gözlenmiştir. Ön işlemlerle grafit ile karşılaştırıldığında şiddeti oldukça düşüktür ve düzlemler arası mesafe  $d = 8,6708 \text{ \AA}$ 'dir. X-ışınları analizlerinden elde edilen verilerle grafitten indirgenmiş grafen oksit yapısına kadar dönüşümde düzlemler arası mesafelerde hesaplanmış ve Tablo 2.2'de sunulmuştur.



Şekil 2.13. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin (grafen) X-ışınları desenleri.

Tablo 2.2. Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi.

Numune	Düzlemler arası mesafe (Å)
Pulcuklu grafit	3,3459
Ön işlemlerle grafit	3,3658
Grafen oksit	8,1854
İndirgenmiş grafen oksit	8,6708

İndirgenmiş grafen oksitin tabaka sayısı Eşitlik 2.3 ve 2.4'de verilen Debye–Scherrer bağıntısı ile hesaplanmış ve Eşitlik 2.5'de sonuçlar verilmiştir;

$$La = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad 2.3$$

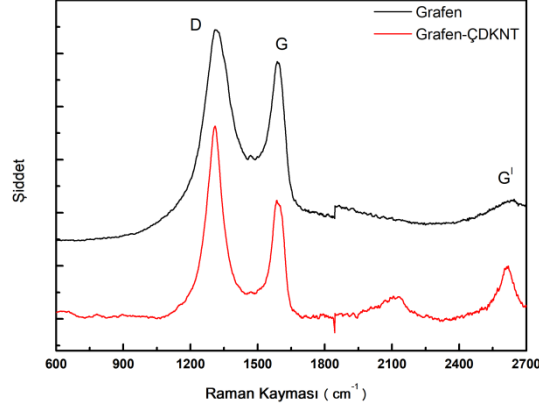
$$n = La/d \quad 2.4$$

$$L_0 = \frac{0,89 \times 1,54059}{0,0367 \times \cos 13,3} = 38,406 \quad 2.5$$

$$n = \frac{38,406}{8,6708} = 4 \text{ tabaka}$$

Proje ekibi tarafından yapılan çalışmalarda kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen grafenlerin tabaka sayısı 4 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 2.14’de ise kodlu grafene ait RAMAN analizi sonuçları verilmiştir. Karbon nanotüpler ve grafen iki ana pik ile karakterize edilirler. 1310  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu civarında D bandı, 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki G bandı 2700  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki  $G'$  bandı [116]. Grafenin katman sayısı ya da katman kalınlığındaki artış G bandı şiddetinde artışa sebep olmaktadır. RAMAN analizi sonuçları incelenerek hem grafen sentezinin gerçekleştiği doğrulanabilir hem de grafen ve grafen-karbon nanotüp yapısı arasındaki farkı ayırt etmek mümkündür.



Şekil 2.5. S3 kodlu grafene ve anotlar için iskelet olarak kullanılacak grafen/karbon nanotüp kompozite ait Raman analizi sonuçları.

Raman spektrumunda D ve G bantlarının şiddet oranı ( $I_D/I_G$ ) grafenin düzensiz yapısına nitelerken yüksek ( $I_D/I_G$ ) oranları grafen tabakalarının daha az aglomerasyonuna ya da tabakaların daha iyi ayrışmasına işaret eder [117]. S3 olarak adlandırılan grafen için ( $I_D/I_G$ )=1.50 bulunmuştur ki bu literatürde rastlanan değerlerin birçoğundan daha yüksektir. Grafen-karbon nanotüp yapısında ise oran 1.67 olarak hesaplanmıştır. Artan ( $I_D/I_G$ ) oranı karbon nanotüplerin yapıya sokulmasından sonra grafen tabakaları arasına girerek tabakaların üst üste binmesine engel olduğu ya da katmanlar arası mesafeyi arttırdığı şeklinde yorumlanabilir [118].

### BÖLÜM 3. SİLİSYUM ESAS ANOT ELEKTROTLARI VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI

Silisyum periyodik tabloda 14. Element olarak yer almaktadır ve elektronik dizilimi  $1s^22s^22p^63s^23p^2$  şeklindedir. Dört adet değerlik elektronunun bulunması, karbon ile aynı bağ yapma özelliğine sahip olmasına neden olmaktadır. Dört adet boş orbitalini elektron paylaşımı ile doldurup  $3p^6$  düzenine ulaşmak süratiyle bağ yapar. Silisyum elemental halde elmas yapısına sahiptir ve tetrahedral yapısı elmasta olduğu gibi tüm orbitallerin dolmasına izin vermektedir. Elemental silisyum 300 °K sıcaklıkta, 1.17 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken malzemedir. Silisyum yer kabuğunda % 25.7 oranında bulunarak yer yüzünde en çok bulunan ikinci elementtir. Silisyum doğal haliyle en çok kum, quartz ve çeşitli kayalarda oksit formunda bulunmaktadır. Silisyum en başta elektronik endüstrisinde olmak üzere inşaat, metalurji gibi çeşitli sektörlerde de çok sık kullanılan bir malzemedir. Silisyum waferların üretimi, yarı iletkenlerin, transistörlerin ve bilgisayar çiplerinin büyük miktarlarda üretiminin önünü açarak elektronik alanında devrime yol açmıştır. Diğer yandan amorf silisyum sıvı kristal ekranlarda (LCD) ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. Çok geniş kullanım alanı ve kolay ulaşılabilirliği silisyuma nispeten düşük maliyetle ulaşılmasını sağlamıştır. İlk olarak 1970' te M. Whittingham tarafından interkalasyon konseptine dayalı lityum iyon piller günümüzde en yüksek performansa sahip ikincil pillerdir [119]. Lityum iyon piller taşınabilir cihazlarda ve elektrikli araçların güç kaynağı olarak kullanımında en büyük role sahip pil grubudur. Çok düşük boyutları ve uzun çevrim ömürleri ile lityum iyon piller piyasada en çok tercih edilen pil türü olmasına rağmen, taşınabilir tüketici elektroniğinin gelişip yaygınlaşması ve daha uzun menzilli elektrikli araçların üretilmesinin gerekliliği sonucu bu piller üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmasına sebep olmuştur.

Günümüz ticari lityum iyon pillerde, anot olarak parçacık boyutu 15-20 mikron arasında değişen grafit kullanılmaktadır. Grafit elektronik iletkenlik açısından çok iyi performans göstermesine rağmen, düşük elektrokimyasal potansiyel, düşük kolombik verimlilik ve düşük spesifik kapasite ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) açısından değerlendirildiğinde gelişen teknolojinin ihtiyaç duyduğu ikincil lityum iyon pil sistemleri için yetersiz kalmaktadır [120]. Lityum iyon pillerin performanslarının geliştirilmesi için, grafitte alternatif olarak daha yüksek spesifik kapasiteye sahip Al, Sn, Sb, Si gibi aktif anot malzemeleri önerilmektedir. Bu malzemeler arasında şüphesiz en çok gelecek vaat eden silisyum, grafitte göre on kata kadar daha fazla spesifik kapasiteye sahiptir ( $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) [121].

Bahsedilen nitelikleri nedeniyle silisyumun Li-İyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı için pek çok çalışma yürütülmektedir. Bununla birlikte Si anot uygulamaları silisyumda, lityum

girişi ve çıkışı sırasında (her Si atomu 4,4 tane Li atomunu barındırarak  $Li_{22}Si_5$  oluşur) meydana gelen çok büyük hacimsel değişim (% 400) nedeniyle sınırlıdır [122]. Meydana gelen yüksek miktarda hacimsel değişimden kaynaklanan gerilim, anotta çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, elektriksel kontakın kaybolmasına ve kapasitede düşüşe neden olur.

Hacimsel değişimlerin sonucunda üretilen gerilim yapısal değişimlere sebep olmakta ve katı-elektrolit ara yüzeyine zarar vermektedir. Katı elektrolit ara yüzeyi organik elektrolitin anot yüzeyinde bozulması sonucu oluşmaktadır. Uzun bir anot çevrim ömrü için yüzeyde iyonik olarak iletken fakat elektronik olarak yalıtkan kararlı bir katı elektrolit ara yüzeyin varlığı şarttır. Lityumun silisyum içerisinde çıkması esnasında katı elektrolit ara yüzeyi çatlama kırılmalarına maruz kalmakta, aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında ki elektriksel kontakın azalması ile hızlı kapasite kayıplarına yol açmaktadır.

Son on yılda hem hacimsel değişimden hem de silisyumun düşük elektriksel iletkenliğinden kaynaklanan sınırlamaları gidermek adına nano gözenekli silisyum kullanımı gibi birçok fikir ortaya konulmuştur [123]. Silisyumun boyutlarının nano seviyelerine indirilmesi silisyumun performansını geliştirmek adına çok sık izlenen yöntemlerden diğeri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tür nano boyutlu silisyum aktif malzemelerine nano parçacıklar, nano teller, nano tüpler ve boş nano parçacıklar olarak rastlanmaktadır. Tüm bu nano silisyum yapıları gelişmiş lityum iyon taşınım kinetiği ve kolaylaştırılmış alaşımlama/dealaşımlama sürecinin doğurduğu gerilme-genleme rahatlaması sunmaktadır [124].

Nano boyutlu silisyum kullanılarak üretilen anotlar yüksek kapasite sunabilmelerine karşı, çevrim ömrü açısından değerlendirilirken ticari olarak kullanılan grafit anotlar kadar başarılı olamamaktadırlar. Bunun sebebi nano boyut ile çok yüksek oranda artan aktif malzeme yüzey alanının anot ve elektrolit arasında çok fazla kimyasal etkileşime neden olması olarak düşünülebilir. Çok sık olarak kullanılan  $LiPF_6$  hızlı bir şekilde bozulmaya uğrayıp hücre kimyasını tamamı ile değiştirebilir [125].

Silisyum yüzeyi ile temas halinde olan katı elektrolit ara yüzeyinin kararlı hale getirilebilmesi için birçok yüksek iletkenliğe sahip malzeme test edilmiştir [126]. Araştırılan kaplama malzemelerinin arasında karbon sadece katı elektrolit ara yüzeyinin kararlı hale getirilmesinde değil aynı zamanda silisyum temelli anotların elektriksel iletkenliklerinin artırılması hususunda da en iyi performansı göstermiştir [127]. 1996 yılından itibaren karbon ve silisyumun kombine edilerek kullanımı ve bu iki malzemenin avantajlarından faydalanarak

uzun çevrim ömürlü ve yüksek enerji yoğunluklu anotların üretilmesi üzerinde çalışılmaktadır [128]. Bu çalışmalardaki ana fikir karbonun elastisite gibi mekanik özelliklerinin silisyumun hacimsel genişmesinin tamponlarken karbonun yüksek elektriksel iletkenliğinin yüksek lityumlanma verimliliğini sağlayabilecek olmasıdır [129]. Bu tür yapılarda anodun performansı, iki bileşenin farklı özelliklerinden ayrı ayrı optimum derecede faydalanılmasına bağlıdır. Örnek olarak karbonun silisyum üzerinde mekanik olarak bozulması ile oluşturulan Si/C kompozit anotlarda başlangıçta yüksek kapasite elde edilip yetersiz çevrim ömrü göstermeleri sunulabilir. Burada ki yetersiz sonuç silisyumun hacimsel genişmesini konuklayabilecek gözenegin yeterli olmayışıdır. Başka bir çalışmada homojen olarak dağılmış karbon ve silisyum bileşenlerinden oluşan, birleşik poroziteye sahip anotlardan elde edilmiştir [130].

Proje kapsamında gerçekleştirilen ve gerçekleştirilecek çalışmalarda göz önünde bulundurulacak fikirlere ışık tutması amacı ile literatürde rastlanan belirli silisyum anot yapılarına göz atılacaktır. Yapılan bir çalışmada 1  $\mu\text{m}$  ve 250 nm kalınlıktaki amorf silisyum film anotlarının spesifik kapasiteleri gösterilmiştir. Filmler az sayıda çevrim için teorik değere yakın kapasite sergilerken, artan çevrim sayılarında kapasite değerleri çarpıcı biçimde düşmüştür. Silisyum filmler meydana gelen gerilimler nedeni ile akım toplayıcı üzerinde küçük adacıklar şeklinde kırılmış daha sonra bu adacıklar akım toplayıcı yüzeyinden kopmuş ve ayrılma meydana gelmiştir. Bu tür sorunların üstesinden gelebilmek için Ohara ve ekibinin yaptığı amorf karbonun nikel altlık üzerine kaplanması gibi çalışmalar mevcuttur [131]. Nikelin oluşturduğu pasif tabaka, silisyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı altlık ve Si film arasında iyi bir tutunma sağlayıp kopma ve ayrılmaları engellemek hususunda nispeten gelişme sağlayabilmiştir.

Nano yapı silisyum anotların, bulk silisyum kullanımına göre birkaç avantajı bulunmaktadır. Nano yapı silisyum, lityum ve silisyumun alaşım yapmasından doğan şekil değişimine daha fazla dayanabilmekte sonuç olarak daha iyi gerilim toleransı ile daha uzun çevrim ömrü sergilemektedir. Kırılmaya karşı bu üstün direnç, bulk malzemedeki olduğu gibi çatlakların büyümesi için gerekli kritik boyuta ulaşmamlarından kaynaklanmaktadır. Kırılma mekaniği hesaplamalarından elde edilen çatlak büyümesi için gerekli olan kritik boyutlar, nano malzemeler için gereken boyutlardan çoğu zaman daha büyüktür. Nano malzemeler artan elektrot yüzey alanı ile daha hızlı şarj/deşarj hızını mümkün kılarken, daha kısa Li difüzyon mesafesi sağlar. Aynı zamanda nano malzemelerin daha reaktif ve alaşım oluşumu için daha düşük enerji bariyerine sahip oldukları bilinmektedir. Bunun ana nedeni nano malzemelerde, yüksek yüzey/hacim oranı sebebiyle çoğu atomun daha yüksek enerji seviyesinde oluşudur.

Böylece nano yapılı silisyum bulk silisyuma kıyasla, oda sıcaklığında Li ile daha rahat alaşım yapabilir. Diğer yandan, artan elektrot yüzey alanı, katı-elektrolit yüzey alanını (SEI) arttırmakta ve sonuç olarak daha fazla tersinir olmayan kapasite kayıpları meydana gelmektedir. SEI, temelde elektrot yüzeyinde elektrolitin bozulması ile oluşan koruyucu filmidir. Bu tabaka lityumun sistemde tersinmez olarak tüketilmesine yol açarak, tersinir olmayan kapasite kayıplarını beraberinde getirmektedir. Bu tabaka genellikle yalıtkan olup, daha fazla elektrolit azalmasını engellemekte, aynı zamanda iyonik olarak iletken olduğu için  $Li^+$  iyonlarının elektrota iletilmesine yardımcı olmaktadır.

Cui ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada pulverizasyon olmaksızın yüksek şekil değişimine dayanabilen Si nano tellerden oluşan, iyi elektriksel temas ve kısa Li iletim mesafesi sağlayan anotlar üretilmiştir [132]. Çalışmada silisyumun teorik kapasitesine ulaşılmış ve 10 çevrim sonunda 0,05C çevrim hızında küçük bir kapasite kaybı ile kapasitenin % 75' i korunmuştur. Silisyum nano telleri paslanmaz çelik altlık üzerinde, bir buhar-sıvı-katı prosesi kullanılarak direkt olarak büyütülmüş böylece her nano tel paslanmaz çelik altlığa elektriksel olarak bağlanmıştır. Şekil değişiminin azaltılmasının arkasındaki ana neden, nano tel diziliminin lityumun alaşım yapması ve alaşımı terk etmesi esnasında meydana gelen hacimsel değişimi karşılayabilecek yeterli alana izin vermesidir. Nano tel mimarisinin diğer bir avantajı da, her nano telin paslanmaz çelik akım toplayıcısına direkt olarak bağlı olması nedeniyle elektriksel temas kaybının engellenmesidir. Si nano tellerin çapı ortalama 90 nm olup, temas kaybı ya da pulverizasyona neden olmadan yüksek miktarda hacim değişimine imkân tanımaktadır. Çevrim sırasında nano tellerin çapında artış görülmüştür (ortalama çap 140 nm' ye yükselmiş) ve nano tellerin atomik yapılarında şiddetli değişim meydana gelmiş, kristalin nano teller kademeli olarak amorf  $Li_xSi$  halini almıştır [133]. Benzer olarak kristalin-amorf faz dönüşümü Kumta ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [134].

Choo ve arkadaşları tarafından uygulanan diğer bir yaklaşım ise nano gözenekli yapı oluşturmaktır. Gözenek duvar boyutu 40 nm olan, üç boyutlu poroz silisyum nano partikülleri, Si jellerden ve  $SiO_2$  nano partiküllerden elde edilmiştir [135]. Tavlama ve dağlama sonrası, nihai ürünün karbon kaplı silisyum olduğuna dikkat edilmelidir. Tüm elektrotta karbon ağırlığı % 12 olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Bu yolla üretilen nano-silisyum süngerler 100 çevrim sonrasında dahi, pulverizasyon olmaksızın yüksek şekil değişimlerine dayanmış, 1C çevrim hızında, 2800 mAh/g gibi yüksek kapasite değerini korumayı başarmıştır. Bu nano partiküllerin eşsiz şekli ve yapısı, yalnızca Li iyonlarının elektrot ve elektrolit boyunca hızlı transferine izin vermekle kalmayıp, aynı zamanda Li iyonlarının daha hızlı giriş çıkışını mümkün kılarak, yüksek kapasite elde edilmesini sağlamıştır.

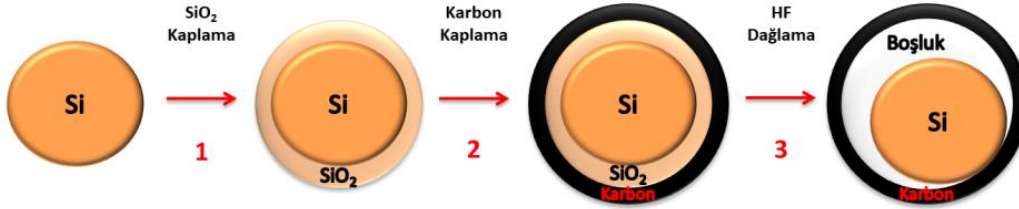
Cui ve ekibi nano tel elektrotlarının çeşitli formları üzerine de çalışmalar yapmıştır. Burada silisyum yerine Germanyum (Ge) nano telleri kullanılmıştır, Germanyumun tercih edilme nedeni oda sıcaklığındaki difüzyon katsayısının 400 kat daha fazla olmasındandır [134]. Aynı ekibin yaptığı diğer bir ilginç çalışmada, kristalin-amorf çekirdek-kabuk Si nano tel esaslı anotlar üretilmiştir [135]. Bu tür elektrot mimarisi, amorf kabuğun elektriksel olarak aktif davranırken amorf silisyumun kristalin silisyuma göre çevrim esnasında pulverizasyona daha iyi karşı koyabildiğini göstermişlerdir [133]. Kristalin Si çekirdeğin kararlı mekanik destek ve etkin elektriksel iletkenlik göstermesini sağlar. Bu Si nano tel esaslı çekirdek-kabuk anotlar, 100 çevrim sonrası % 90 kapasite korunumu ile karbondan 3 kat fazla şarj depolama kapasitesi göstermiştir. Shimizu ve arkadaşları VLS prosesi ile yüksek yoğunluklu epitaksiyel nano tel dizilimini anodik alüminyum oksit kalıp ile elde etmişlerdir [136]. Alüminyum oksidin kullanılma nedeni nano tel tasarımındaki çap ve yoğunluk esnekliğidir.

Proje kapsamında yapılan çalışmada silisyumun hacim genişlemesinden kaynaklanan hızlı kapasite kaybını önleme ve silisyum esaslı lityum iyon pil elektrotlarının performansını arttırmak adına çeşitli yaklaşımlar ele alınıp yeni bir anot tasarımı geliştirilmiştir. Bu anot tasarımında nano boyutlu silisyum partikülleri silisyum dioksit kaplanmıştır. Sonraki adımda silisyum dioksit tabakasının üzerine amorf karbon tabakası kaplanıp aradaki silisyum dioksit tabakası selektif olarak dağılarak yok edilmiştir. Bu şekilde oluşan yapıya literatürde yumurta-kabuk morfolojisi adı verilmektedir [137]. Bu yapıda karbon kabuk ve silisyum partikülü arasında bulunan boş hacim silisyumun hacimsel artışını karşılayabilecek boyuttadır. Böylece silisyumun alaşımlama reaksiyonları esnasında meydana gelen hacimsel artış bu boşluklarda karşılanıp elektrotun bütününde mekanik gerilmelere ve hasara neden olmadan sönmülmüş olur. Bunun yanında katı elektrolit ara yüzeyi karbon tabakası üzerinde kararlı bir şekilde meydana gelerek devamlı elektrolit bozulmasını ve kapasite kaybını engellemiş olur. Hazırlanan yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküller grafen-karbon nanotüp tabakalarının arasına dekore edilip son anot yapısı oluşturulmuştur. Bu elektrotlar serbest elektrot yani her hangi bir bağlayıcı kullanılmadan hazırlanmış olup bir akım toplayıcı altlığa ihtiyaç duymazlar. Serbest elektrotların avantajlarının yanı sıra proje için üretilen özgün yapı bu mimari, üstün elektriksel özelliklerinin avantajlarını elektrokimyasal performansa yansıtmaktadır. Bunun yanında yeterli boş hacme sahip olmayan yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin mekanik kararlılığını, adeta bir iskelet yapısı gibi grafen-karbon nanotüp desteği ile sağlanmış olup hacimsel genişlemelerden doğan kapasite kaybına ikincil bir önlem alınmış olur.



### 3.1. Silisyum Yumurta-Kabuk (YSC) Yapısının Üretimi

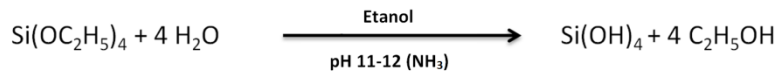
Şekil 3.1’de yumurta-kabuk silisyum yapısının üretimi şematik olarak sunulmuştur. Si esaslı anotların üretimindeki ilk adım boyutları 50-100 nm arasında değişen silisyum tozlarının yüzeyinin SiO<sub>2</sub> (10-50 nm) kaplanmasıdır.



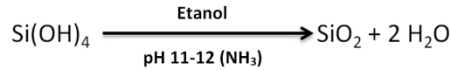
Şekil 3.1. Yumurta-Kabuk silisyum yapısının üretiminin şematik olarak gösterimi.

Proje çalışmasında silisyum yüzeylerinin kaplanması için TEOS (tetra etil ortho silikat) kullanılmıştır. Silisyum tozlarının hava ile teması sonucu yüzeylerinde bir miktar oksit tabakası bulunmaktadır. Bu tabaka yapılacak olan SiO<sub>2</sub> kaplaması için çekirdeklenme bölgeleri oluşturacak olup uygun TEOS konsantrasyonu ve TEOS’ un uygun hızlarda reaksiyon ortamına ilavesi sonucu SiO<sub>2</sub> tabakası silisyum partiküllerinin yüzeyinde oluşur. Silisyum yüzeylerinin silika kaplanması işlemi Stöber metodu denilen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarından oluşmaktadır. Şekil 3.2’ de Stöber prosesi ile silika oluşumunun adımları gösterilmiştir.

#### Hidroliz:



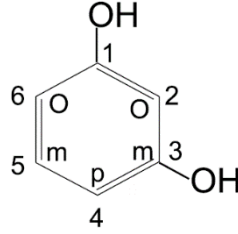
#### Polikondansasyon:



Şekil 3.2. Stöber prosesi ile SiO<sub>2</sub> kaplama esnasında gerçekleşen reaksiyonlar.

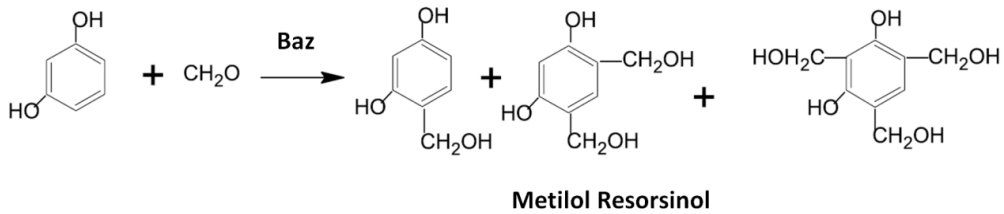
Yüzeyleri silika kaplanmış Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinin yüzeyleri sıradaki aşamada karbon kaplanmıştır. Karbon kaplama işlemi Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinin yüzeylerinde bir resorsinol-formaldehit reçine katmanı oluşturmaya müteakip 900°C’ de karbonizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Resorsinol (R) ile formaldehit (F) in resorsinol-formaldehit(RF) reçine üretmek üzere meydana getirdiği reaksiyon iyi bilinmektedir. RF reçineler endüstride ağaç ve kauçuk alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Formaldehitin ve resorsinol arasındaki

reaksiyonu fenol ile benzerlik gösterebilir. Bununla beraber resorsinolün formaldehit ile olan reaktivitesi tamamen farklı olduğu için oluşan ürünlerin farklı olması muhtemeldir. Fenol ve formaldehit reaksiyonları çok iyi bilinir ve iyi bir şekilde dökümente edilmiş iken resorsinol ile olan reaksiyonlar çok iyi kavranabilmiş değillerdir. Resorsinol (1,3-dihidroksi benzen) Şekil 3.3'te gibi aynı benzen halkası üzerinde iki hidroksil gruba sahiptir.



Şekil 3.3 Resorsinol' ün kimyasal yapısı.

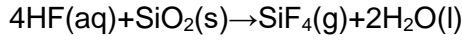
Ortamda hiçbir katalizör varlığı olmadığında dahi, resorsinolün formaldehit ile olan tepkimesi yüksek hızlarda meydana gelmektedir. Bu durum akla sıcaklık, pH ve katalizör gibi etkilerin hangilerinin RF kondansasyon reaksiyonlarını en iyi şekilde kontrol edebileceği sorusunu akla getirmektedir. Yapılan bir çalışmada jelasyon (çapraz bağlanma) süresinin formaldehit-resorsinol karışımının pH değerinden etkilendiği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda maksimum jelasyon süresinin pH 3-4 aralığında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. RF reçine pH değeri 3 'ün altında olduğu zaman reaksiyon H<sup>+</sup> iyonları tarafından katalize edilirken pH değerleri 3' ün üzerine çıktığı zaman reaksiyon hidroksil ( OH<sup>-</sup>) iyonları tarafından katalize edilmektedir. Bazik koşullarda resorsinol formaldehit ile reaksiyona girdiğinde Şekil 3.4'de gösterilen metilol gruplarının oluşması beklenir.



Şekil 3.4. Resorsinol ve formaldehitin bazik ortamda reaksiyonu.

Proje çalışmasında Si/SiO<sub>2</sub> yüzeylerinin RF reçine kaplanması için kullanılan reçete şu şekildedir. Tozların Su, etanol, CTAB ile 15 dakika ultrasonik parçalayıcı ile karıştırılması. Daha sonra ortama resorsinol ve formaldehit eklenerek 15 dk daha ultrasonik işlem uygulanmasını takiben amonyak ilave edilip 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırma eşliğinde beklenmesi şeklindedir. Katyonik surfaktant (CTAB) rolü RF reçine kaplama

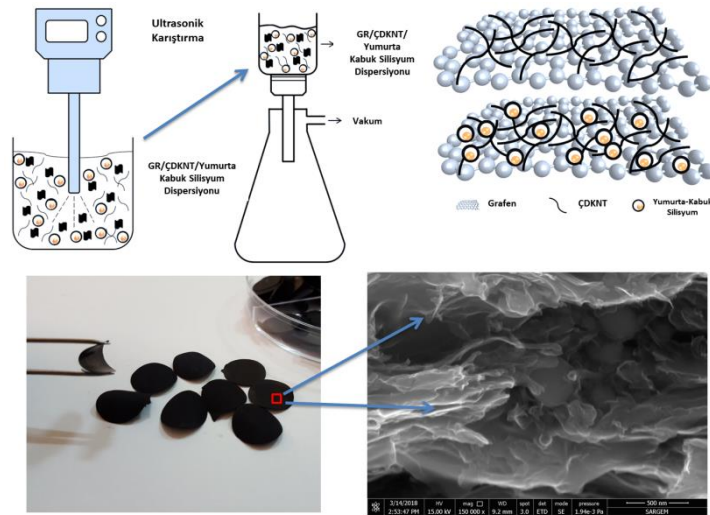
işleminde oldukça büyük etkiye sahiptir. CTAB yokluğunda başlangıçta kullanılan Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinden başka ürün elde edilememiş yani RF kaplama gerçekleşmemiştir. Resorsinol, formaldehit ve CTAB ' in bir arada alkali çözeltide kullanılması sonucu RF partiküller ya da teller elde edildiği literatürde rastlanmaktadır. CTAB' in alkali koşullarda SiO<sub>2</sub> kürelerine iyi tutunması göz önüne alındığında iki etki söz konusudur. 1) resorsinol ve formaldehitin polimerizasyonunu düşük konsantrasyonlarda teşvik etmek, 2) RF birikiminin Si/SiO<sub>2</sub> kürelerinin üzerinde oluşmasını teşvik etmek. Bahsi geçen işlemler sonucu Si/SiO<sub>2</sub>/RF partikülleri elde edilmiştir. Karbon kaplı partiküllerin elde edilebilmesi için üretilen resorsinol-formaldehit kaplı yapılar 900°C' de 2 saat süre ile argon atmosferi altında karbonize edilmiş yani hidrojen ve oksijen yapıdan uzaklaştırılarak sadece karbon tabakasının kalması sağlanmıştır. Yumurta-kabuk silisyum yapısının elde edilebilmesi için silika katmanının selektif olarak yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem karbon kaplı Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinin hidroklorik asitte belirli bir süre bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Hidroklorik asidin SiO<sub>2</sub> ile reaksiyonu Eşitlik 3.1'de gösterildiği gibidir.



3.1

### 3.2 Grafen/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk-Si Serbest Kompozit Elektrotların Üretimi

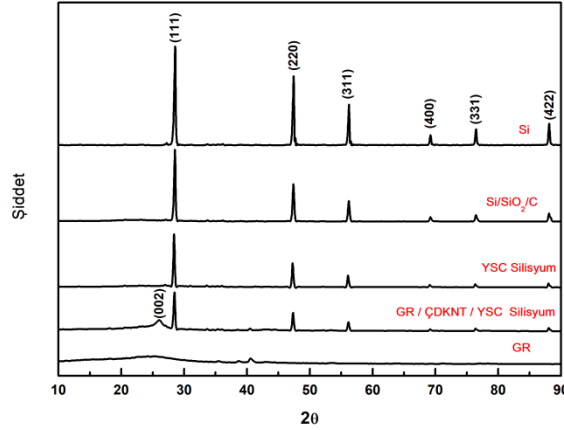
Proje çalışmasında üretilmesi vaat edilen anotlar elde edilen yumurta-kabuk silisyum tozlarının grafen/karbon nanotüp iskeletlerinin arasına dekore edilmesi ile oluşturulmaktadır. Şekil 3.5'de anot yapısının üretimini şematik olarak gösterimi ve mikroyapıları sunulmuştur.



Şekil 3.5. Grafen/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk-Si kompozit yapılarının elektron mikroskobu görüntüleri ve şematik gösterimi.

Bu anotların üretimi için öncelikli olarak yumurta-kabuk silisyum yapıları, karbon nanotüpler ve grafen oksit su içerisinde ultrasonik parçalayıcı ile dağıtılmıştır. Grafen oksit yapıları hidrofilik olup su içerisinde mükemmel dağılma göstermektedirler. Karbon nanotüpler ve kompozit silisyum partikülleri SDS yüzey aktif madde yardımı ile dağıtılmış olup oluşan dispersiyon oldukça homojen özellik göstermiştir. Dağıtma işlemini takiben ortama hidrazin mono hidrat ilave edilerek bir saat süre ile ultrasonik işlem etkisi altında grafen oksitin grafene indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Grafen hidrofobik özelliğe sahip olup su içerisinde dağıtılması özel yüzey aktif maddeler kullanılmadan mümkün değildir. Grafenin bu özelliği indirgenme gerçekleşmeye başladığında tabakaların birbirleri üzerine aglomerasyonunu meydana getirir. Aglomere olan grafen tabakaları ortamda bulunan karbon nanotüplerin ve kompozit silisyum partiküllerini aralarına alarak bir iskelet yapısı oluşturur. İndirgeme işlemi sonlandıktan sonra elde edilen süspansiyon vakum filtrasyon ile süzülerek GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk-Si anotlar elde edilmiştir.

### 3.3. Sonuçlar ve Tartışma

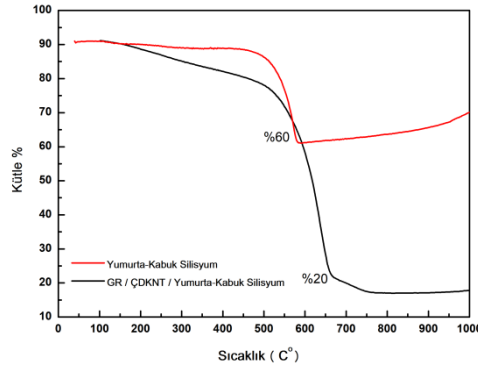


Şekil 3.6. Nihai anot üretimine giden tüm aşamalarda elde edilen ara ürünlerin ve anodun XRD analizi sonuçları.

Şekil 3.6'da nihai anot üretimine giden tüm aşamalarda elde edilen ara ürünlerin ve anodun XRD analizi sonuçları verilmiştir. Grafenden alınan analiz sonuçlarında,  $2\theta=24.5^\circ$  civarında grafenin amorf yapısını işaret eden geniş bir pik göstermektedir ki bu grafenin karakteristik XRD paterni ile uyum sağlamaktadır. Silisyumun XRD paterninde sırası ile  $2\theta$   $28.44^\circ$ ,  $47.40^\circ$ ,  $56.11^\circ$ ,  $69.09^\circ$ ,  $76.89^\circ$  ve  $88.22^\circ$  değerlerinde karakteristik pikleri görülmektedir. Tüm numunelerden alınan XRD sonuçlarında silisyumun karakteristik XRD piklerinin elde edilmesi yüksek sıcaklıklarda ve asit ile yapılan işlemler sonucu kristal yapının bozulmadığına işaret etmektedir. TEOS ile yapılan SiO<sub>2</sub> kaplama ve karbon kaplama işlemleri sonucu karbon ve

SiO<sub>2</sub> ait herhangi bir pike rastlanmamış olup patern bir miktar amorf oluşumu işaret etmektedir.

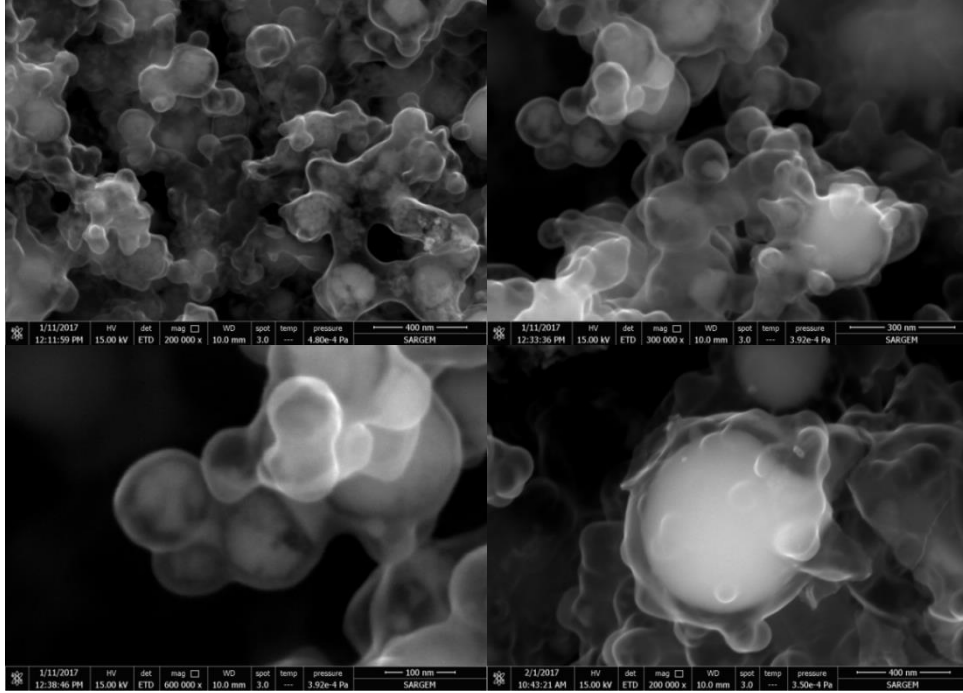
GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk silisyum anottan alınan XRD paterninde silisyumun keskin piklerine ilave amorf yapısı ve karbonun  $2\theta=26^\circ$ deki piki görülmektedir. XRD analizi ile yapılan faz analizi sonucunda üretimlerin istenilen doğrultuda başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Silisyum partiküllerinin etrafındaki amorf karbon ve silisyum dioksit tabakası üretim aşaması ve pil performansı açısından değerlendirildiğinde arzu edilen bir durumdur. Amorf yapılar kristalin yapılara göre daha kararsız ve düzensiz oldukları için hem asidik işlemde silisyum dioksit tabakası yapıdan daha kolay uzaklaşacaktır hem elektrokimyasal süreçlerde amorf karbon tabakası Li<sup>+</sup> difüzyonunu daha kolay hale getirip aktif silisyum bileşenin reaksiyonlara girmesinde engel teşkil etmeyecektir.



Şekil 3.7. Anot ve yumurta-kabuk silisyumdan alınan TGA sonuçları.

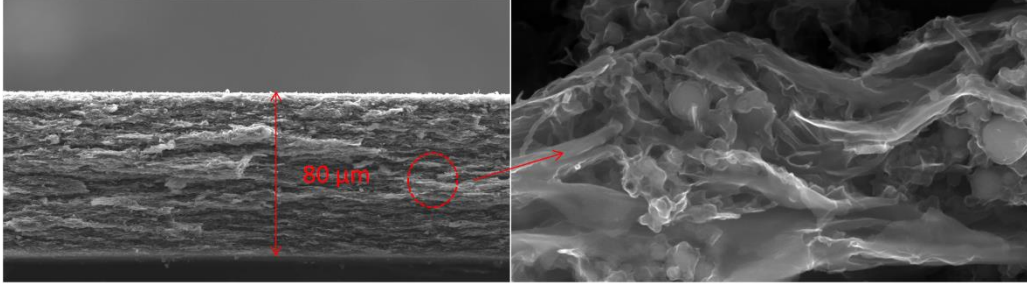
Şekil 3.7'de 10 °C/dk. ısıtma hızı ile hava ortamında 1000 °C'ye kadar uygulanmış termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir. Bu analiz anodun ve anot üretimi sırasında elde edilen ara ürünlerin bileşenlerinin ağırlık olarak oranlarının bilinebilmesi için uygulanmıştır. TGA analizi sonuçlarından görüldüğü üzere yumurta-kabuk yapısındaki amorf karbon ve anot içerisindeki grafen-karbon nanotüp farklı sıcaklıklarda uzaklaşmışlardır. Yumurta-kabuk silisyum örneğinin sonunda yaklaşık 650 °C sonunda örnek ağırlıkça %60'a kadar azalmış, artan sıcaklıklarda ağırlıkta artış meydana gelmiştir. Buradan çıkarılacak sonuç kalan %60'lık kütle silisyuma ait olduğu ve artan sıcaklıkla devam eden analiz ile birlikte meydana gelen oksitlenmenin ağırlıkta artışa sebep olduğudur. Kısacası yumurta-kabuk silisyum yapısı kütlece %60 silisyumdan meydana gelmektedir. Aynı şekilde anot için yapılan teste silisyum oranının %20 civarında olduğu tespit edilmiştir. Test sonuçlarından elde edilen veriler ile anot yapısına yaklaşık %35'lik bir yumurta-kabuk ilavesi ile %20-25 arası silisyum içeren anotların elde edilebileceği söylenebilir.

Şekil 3.8'de yumurta-kabuk morfolojisi ile modifiye edilmiş silisyum tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Tozlar önerildiği üzere karbon kaplanmış olup karbon tabakası ve silisyum arasında bir miktar boşluk bulunmaktadır. Karbon tabakası çok ince olduğu için taramalı elektron mikroskonu karbon kabuğunun altında olan silisyum tozlarından da sinyal toplamakta ve yapı tam olarak görüntülenebilmektedir. Tozların boyutlarının nano seviyelerde olması yüksek yüzey enerjisine sahip olmalarını dolayısı ile aglomere olmalarına sebep olmaktadır. Resimlerde görüldüğü gibi karbon tabakası çoğu yerde bütünlük göstermekte, yüzeyde kırık yada çatlak gibi istenmeyen durumların olmadığı görülmektedir. Karbon tabakasının çatlaksız oluşu silisyum yüzeylerinin elektrolit ile temasını engellemekte dolayısı ile tekrar tekrar kararsız katı elektrolit arayüzeyi oluşumunun önüne geçilmektedir. Bu sayede elektrolit bozunumundan dolayı sürekli tersinmez kapasite elde edilmemektedir.



Şekil 3.8. Yumurta-kabuk silisyum tozlarının taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri.

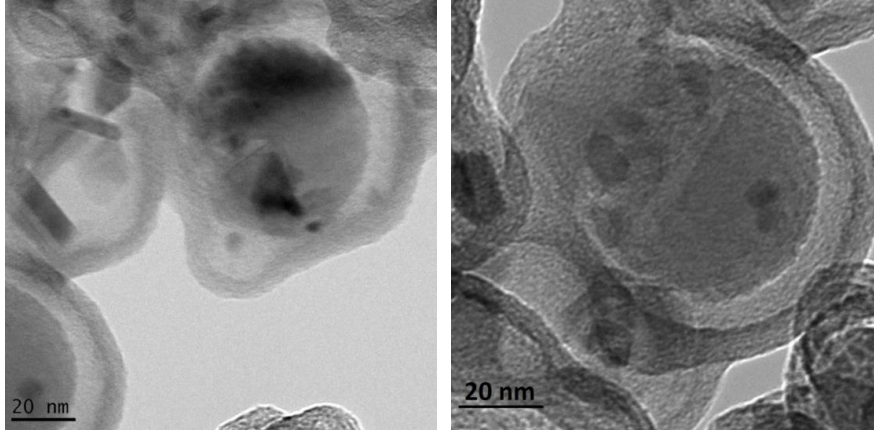
Şekil 9'da üretilen GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anotlara ait taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri sunulmuştur. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonucunda anot kalınlığının 80 µm olduğu tespit edilmiştir. Kesit boyunca herhangi bir kusura bulunamamış olup kesit boyunca homojen bir yapının olduğu görülmüştür. GR/ÇDKNT paketlenmesi, yumurta-kabuk silisyum tozları için mekanik kafes görevi görecektir. Şekilde tabakalı-gözenekli bir yapı oluşturmuştur.



Şekil 3.9. GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anotların taramalı elektron mikroskobu kesit görüntüleri.

Daha yüksek büyütme kesit görüntülerinde yapının GR/ÇDKNT ağları tarafından sarılmış Yumurta-Kabuk Silisyum tozlarından oluştuğu görülmektedir. Karbon nanotüplerin yapıya sokuşması ile grafen tabakaları arasındaki mesafe açılmış ve yüzey alanı diğer çalışmalarda da rapor edildiği gibi arttırılmıştır [138]. Grafen tabakalarının arasına karbon nanotüp girişi, karbon nanotüplerin daha düşük elektriksel dirençleri sayesinde elektrot performansını elektronik direnci düşürerek arttırmaktadır. Bunun yanında tabakalar arası mesafeyi arttırıcı rolü ile karbon nanotüp takviyesi iyonik erişilebilirliği de geliştirmektedir [139,140].

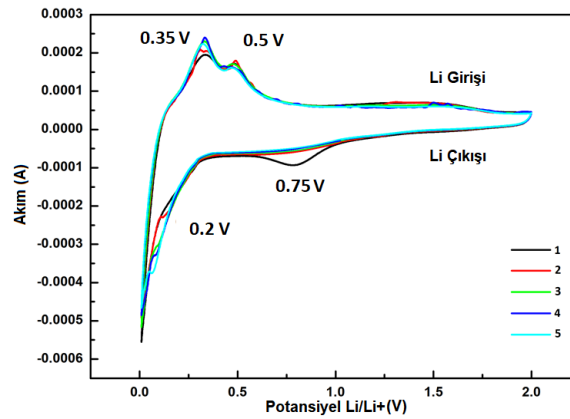
Şekil 3.10'da yumurta-kabuk silisyumlardan elde edilmiş transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri sunulmuştur. Bu görüntülerde yumurta-kabuk morfolojisinin başarı ile üretildiğini göstermektedir. Karbon tabakası yaklaşık 10 nm kalınlıkta olduğu görülmektedir. Silisyum ile karbon kabuk arasında hacimsel genleşmelerin karşılanacağı bir boşluk bulunmaktadır. Silisyum teorik olarak  $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$  kapasite sağlayacak elektrokimyasal reaksiyonlara girdiğinde hacmi yaklaşık 4 katına çıkmaktadır. Buradan karbon kabuğunun çapı ve silisyum kürenin çapı göz önüne alınarak yapılan hesaplamada gereken çap oranları 1.6 dır. Yani karbon küresinin çapının silisyum küresinin çapının 1.6 katı olması maksimum hacimsel genleşmede dahi gereken boşluğu sağlamaya yeterli olmaktadır. TEM görüntülerine bakıldığında bu oranın bazı taneler için karşılandığı görülürken bazıları için karşılanmamaktadır. 4 katı hacimsel genleşmenin sadece en uç koşullarda gerçekleştiği göz önünde bulundurulursa yumurta-kabuk morfolojisindeki silisyumun elektrokimyasal çevrimler sırasında karbon kabuğu içerisinde pulverize olması öngörülebilir.



Şekil 3.10. Yumurta-kabuk silisyum tozlarının geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri.

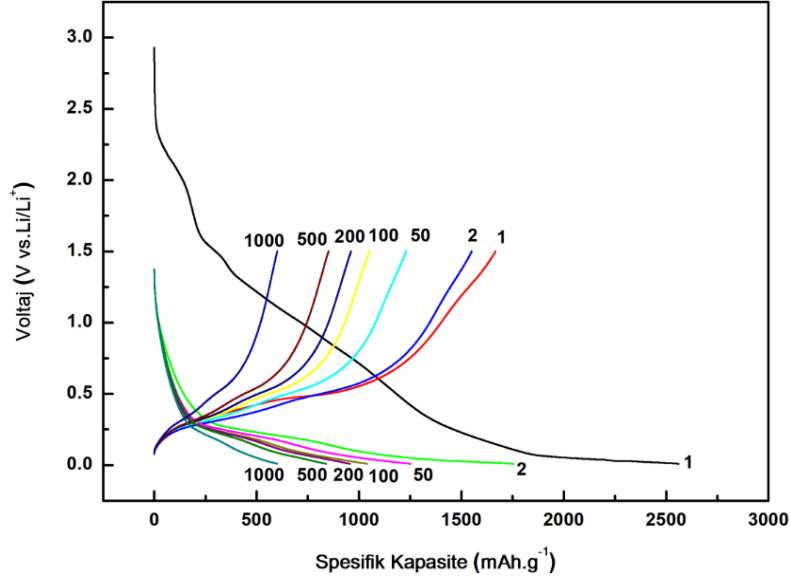
Buna rağmen hacimsel artış karbon küresinin sağladığından daha büyük olduğu durumlarda grafen-karbon nanotüp iskeltinin karbon kabuğunu bir arada tutarak silisyumun içeride kalmasını sağlayacaktır. Grafen ve karbon nanotüp çok yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip olduğundan hacimsel genişmelerden doğan mekanik zorlamaları absorbe edeceklerdir.

Şekil 3.11’de GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum anotlardan alınan çevrimsel voltametri analizi sonuçları verilmiştir. İlk çevrimde 1.2 V ve 0.7V değerlerinde iki katodik pik görülmüştür ve ikinci çevrimde bu piklere rastlanmamıştır. 0.75 V değerinde görülen pik elektrolitin indirgenmesi ve anot yüzeyinde oluşan katı elektrolit ara fazının oluşumundan kaynaklanan tersinmez reaksiyona karşılık gelmektedir. Anodik bölgede görülen yaklaşık 0.35 V ve 0.50 V değerlerindeki pikler Li-Si bileşiklerinin bozulmasından kaynaklanan reaksiyonları temsil etmektedir. Katodik bölgede görülen yaklaşık 0.20 V değerinde oluşan pik silisyum ve lityumun oluşum reaksiyonlarına karşılık gelmektedir [137-139].



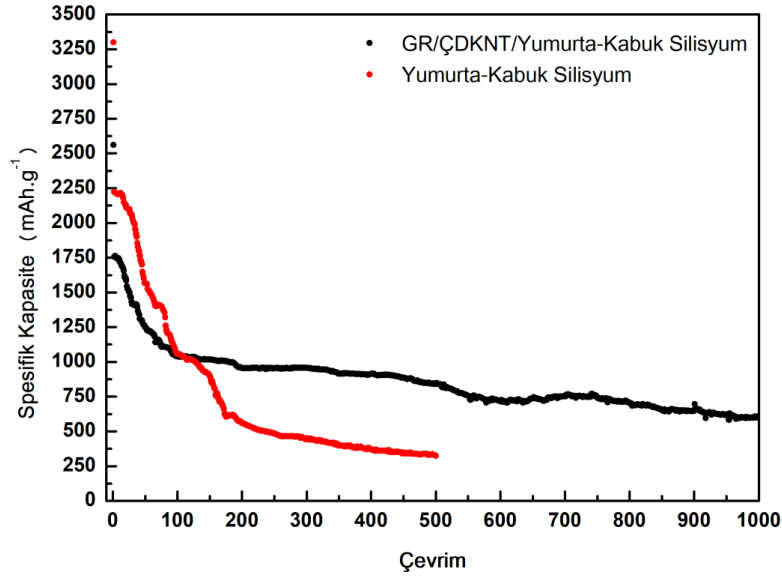
Şekil 3.11. GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum elektrotların çevrimsel voltametri analizi sonucunu gösteren grafik.





Şekil 3.12. GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum anotların galvanostatik şarj/deşarj analizi sonucu elde edilen voltaj-kapasite grafiği.

Şekil 3.12 GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum anotların 0.01-1.5V arasında 200 mA.g<sup>-1</sup> sabit akım yoğunluğu ile gerçekleştirilmiş 1000 çevrimlik galvanostatik şarjdeşarj testi sonuçlarını sunmaktadır. Voltaj-Kapasite grafiğinde ilk çevrimde görülen ve CV analizleri ile uyumlu olan uzundeşarj platosu, anot yüzeyinde oluşan katı elektrolit ara yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Bu oluşum müteakip çevrimlerde görülmemiş olup bu durum oluşan katı elektrolit ara yüzey fazının kararlı olduğuna işaret etmektedir. İlk çevrimde kompozit anot 2560 mAh.g<sup>-1</sup>deşarj kapasitesi sergilerken 1660 mAh.g<sup>-1</sup>şarj kapasitesi göstermiştir. Testin ikinci çevriminde kompozit anot 1755 mAh.g<sup>-1</sup>deşarj kapasitesine sahip olup ilk çevrimde sonunda katı elektrolit ara yüzey fazının oluşumundan dolayı yüksek miktarda tersinmez kapasite kaybı meydana gelmiştir. Deşarj eğrileri 0.2 V değerinde silisyumun lityumlanmasını işaret eden eğimli potansiyel düzlüğüne sahiptir. 0.3 V ve 0.5 V değerindeki şarj platoları lityumun silisyumdan ayrılma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [140]. 100 çevrim sonrasındadeşarj eğrileri birbirlerine daha yakın hale gelmekte olup bu durum azalan kapasite kaybı oranı ve daha kararlı elektrokimyasal reaksiyonlara işaret etmektedir. 1000 çevrimlik galvanostatik şarj/deşarj testi ardından GR/ÇDKNT/Yumurta-kabuk silisyum anotların sergilediğideşarj kapasitesi değeri 600 mAh.g<sup>-1</sup> gibi oldukça yüksek bir değerdedir.

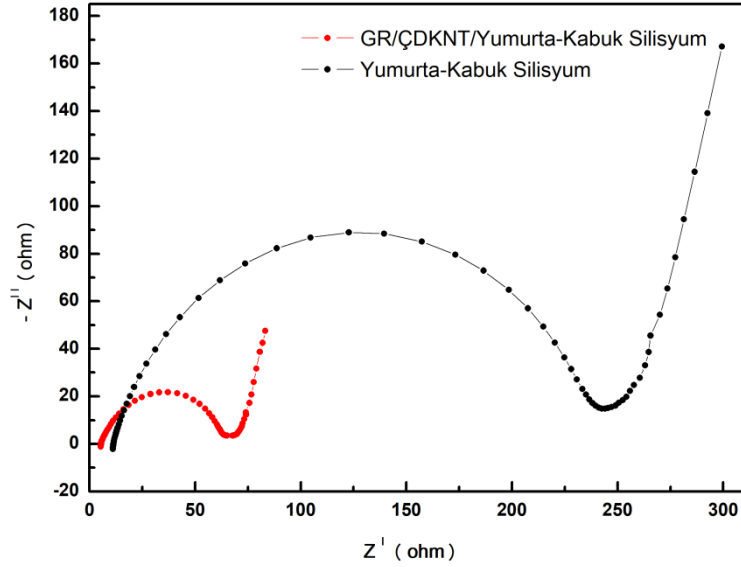


Şekil 3.13. GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anot ve Yumurta-Kabuk Silisyum çamur anotlara ait çevrim-kapasite testi sonucu.

Şekil 3.13'de projede vaat edilen kompozit GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum anotlar ile NMP-PVDF çamur şeklinde hazırlanmış Yumurta-Kabuk Silisyum anotların kapasite-çevrim grafikleri verilmiştir. Burada amaç grafen-karbon nanotüp katkısının çevrim ömrüne katkısını görebilmek olup kompozit yapısı ile sağlanan gelişmenin çok büyük oranda olduğu kolayca söylenebilir. Başlangıç kapasite değerleri Yumurta-Kabuk Silisyum anotlar için silisyum miktarları daha yüksek olduğu için yüksek olmakla beraber kapasite korunumu kabiliyeti açısından kompozit anotlara nazaran çok daha zayıftır. Kompozit anotlar 500 çevrim sonrası 840 mAh.g<sup>-1</sup> saat gibi oldukça yüksek bir deşarj kapasitesi sergilerken Yumurta-Kabuk Silisyum anotlar kompozit anodun değerine kıyasla oldukça düşük olan 320 mAh.g<sup>-1</sup> gibi kapasite değeri göstermektedir. Burada dikkate değer olan nokta her iki anot için silisyum esaslı geleneksel anotlara kıyasla çok büyük gelişme olduğu söylenebilir. 500 çevrim sonrasında elde edilen 320 mAh.g<sup>-1</sup> kapasite değeri dahi geleneksel silisyum anotlar için çok büyük bir kapasite korunum değerine ulaşıldığını göstermektedir. Bunun yanında GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum anot ile 1000 çevrim sonrası elde edilen kapasite değeri silisyum esaslı lityum iyon pil elektrotları için mükemmel bir değerdir [141,142].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri lityum iyon pillerin hücre dirençlerini anlayabilmek için oldukça yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir. Çalışmamızda GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anot ve Yumurta-Kabuk Silisyum çamur anotlara, performans değerlerine olan etkinin hücre dirençleri açısından kıyaslanması açısından elektrokimyasal empedans testleri uygulanmıştır. Şekil 3.14'de test sonuçlarına ait

Nyquist diyagramları sunulmuştur. Empedans testleri çevrim analizine tabi tutulmamış anotlara uygulanmış olup grafen-karbon nanotüp katkısının elektronik iletkenlik ve dolayısı ile elektrot performansına olan etkisini göstermek adına gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anot ve Yumurta-Kabuk Silisyum çamur elektrotta uygulanan elektrokimyasal empedans analizi sonuçlarına ait Nyquist eğrileri.

Şekil 3.14'de gösterildiği gibi Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesine bir yarı daireden ve düşük frekans bölgesinde eğimli bir çizgiden oluşmaktadır. Bu oluşumlar sırası ile hücrenin şarj transfer direncini ve iyonik yayınmasını temsil etmektedirler [143]. Yumurta-Kabuk Silisyum çamur elektrotun Nyquist eğrisindeki yarı dairenin yarıçapının daha büyük oluşu klasik NMP-PVDF çamur hazırlama yönteminden kaynaklanan daha yüksek elektriksel direnci işaret etmektedir. Diğer yandan serbest kompozit elektrot çok daha yarı daire çapına sahiptir. Bağlayıcı olmaksızın üretilen bu serbest elektrotların düşük elektriksel dirençleri hem grafen ve karbon nanotüp düşük elektriksel direnç katkısından kaynaklanmaktadır. Hücrenin şarj transfer değerlerindeki bu düşüş elektrot performansını daha karalı ve düşük enerji bariyerleri ile gerçekleşen reaksiyonlar yolu ile arttırmaktadır.

Proje kapsamında üretilen GR/ÇDKNT/Yumurta-Kabuk Silisyum serbest kompozit anotlara uygulanan testler sonucunda elde edilen veriler göstermiştir ki silisyum esaslı lityum iyon pil anotlarında kapasite korunumu ve enerji yoğunluğu açısından büyük gelişme sağlanmıştır. Kapasite korunumu ve enerji yoğunluğundaki artış 1000 çevrimlik galvanostatik şarj/deşarj testinden sonra elde edilen 600 mAh.g<sup>-1</sup> 'lık kapasite değeri ile gösterilmiştir. Kompozit elektrot ile sağlanan performans artışı, mimarinin kazandırdığı birkaç özellik ile sağlanmıştır: 1) bağlayıcı kullanmadan üretilen serbest elektrotlar düşük elektriksel dirence sahiptirler, 2)



Yumurta-Kabuk Silisyum yapısı silisyum partiküllerinin lityumlanması sırasında meydana gelen hacimsel artışlar için yeterli boşluğu sağlamaktadır. Böylece elektrot yapısında hasara sebebiyet verecek bir gerilim oluşumu engellenir, 3) İç içe geçmiş GR/ÇDKNT iskeleti yapıya mekanik bütünlük kazandırarak, yeterli boşluk hacmine sahip olan yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin anotta yapısal hasara neden olmasını engeller. 4) Karbon nanotüpler yüzey alanını arttırarak daha iyi elektrokimyasal kinetik elde edilmesini sağlar. 5) Amorf karbon tabakası silisyum partiküllerinin elektrolit ile direkt temasını engelleyerek sürekli elektrolit bozunumunun önüne geçer ve kapasite kaybını engeller.

## BÖLÜM 4. $MnO_2$ ve $LiMn_2O_4$ ESASLI KATOT ELEKTROTLARI VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI

### 4.1. $MnO_2$ Esaslı Katot Elektrotları

Manganez oksitler, katot yük depolama uygulamalarında görev yapan uzun bir geçmişe sahiptir. Elektrolitik manganez dioksit (EMD) alkalın pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır ve  $MnO_2$ , orijinal olarak 1866 yılında patenti alınan Leclanch'e ıslak hücrenin bir parçasıydı. Leclanch'e ıslak hücreler, anod olarak Zn metali ve amonyum klorür elektroliti ile doğal olarak oluşan  $MnO_2$  cevheri kullandı [144]. Bu kısa makalede, manganez oksitleri üzerinde tartışmak için çok sayıda konu olmasına rağmen, son yıllarda Argonne'da araştırılan iki konu vurgulanmıştır. İlk olarak, 3V  $\alpha$ - $MnO_2$ 'de dengeleyici bir bileşen olarak  $Li_2O$  ilavesi incelenmiştir [145]. İkincisi, lityum-manganez oksit ( $Li_2MnO_3$ ) tabakalı kompozit yapıları elektrotların gelişimine genel bir bakış sunulmuştur [146].

$MnO_2$  esaslı malzemelerin pil uygulamaları için uygulanması için birincil itici güç maliyettir. Kabaca,  $MnO_2$  materyallerini sentezlemek için hammadde maliyeti ( $Mn=2,04$  \$/kg – Ocak 2018), Co hammaddelerinin maliyetinin ( $Co=40,37$  \$/kg – Ocak 2018) yaklaşık % 5'idir [147]. Bu nedenle, bir  $MnO_2$  pozitif elektrot malzemesi, şarj edilebilir Li-iyon pillerde tercih edilen katot malzemesi olan  $LiCoO_2$ 'ye %5 oranında mal olacaktı. Esasen, çevrim ömrü, çalışma voltajı ve enerji yoğunluğu gibi özellikler incelendiğinde maliyet farkı  $LiCoO_2$  ile karşılaştırıldığında  $MnO_2$  malzemeleri için ikincil konulardan biri olabilir.

$MnO_2$  malzemelerinin diğer arzu edilen özellikleri, Co veya Ni esaslı Li-iyon pillere kıyasla aşırı şarj koşullarına karşı artan bir güvenlik marjıdır. Bunun nedeni, Mn için yaygın bir oksidasyon hali ve bir oksijen muhafaza eden Mn (IV) 'ün kararlı tabiatından kaynaklanmaktadır. Termodinamik olarak  $MnO_2$ , standart sıcaklık ve oksijen basıncında bir manganez-oksijen bileşiği için en kararlı formdur,  $Li_{1-x}CoO_2$ ,  $Li_{1-x}NiO_2$  veya  $Li_{1-x}Co_{1-y}Ni_yO_2$  'in oksidasyon durumunu temsil eden Co (IV) ve Ni (IV) Yükün üstündeki ( $x \sim 1$ ) termal olarak kararsızdır. Bu özünde, aşırı-şarj durumunda Co (IV) ve Ni (IV) 'ü özellikle yanabilen bir hücredeki bir organik esaslı (yanıcı) elektrolit ve karbon anoduyla birleştiğinde daha tehlikeli hale getirir [148].

Manganez aynı zamanda bol miktarda bulunabilen bir geçiş metalidir. Yer kabuğunun 12. en bol elementtir. Daha büyük miktarlarda sadece Ti ve Fe geçiş metalleri mevcuttur [149]. Bu nedenle, Mn esaslı katotların kullanımı için önemli bir altyapı öngörülebilir. Bu nedenle  $MnO_2$

tipi malzemeler, gelişmekte olan bir pazarı temin etmek için çok miktarda malzeme gerektiren elektrikli araçlar (EV) ve hibrit elektrikli araçlar (HEV) gibi büyük enerji depolama uygulamaları için caziptir. Dünya genelinde üretilen alkalın pillerde katot olarak  $MnO_2$  kullanılması, mevcut olan bol miktarda ham maddenin altını çizmektir.  $MnO_2$  malzemeleri çok yönlüdür. Alkalın pillerden lityum pillere ve hatta süperkapasitöre kadar olan ürün grupları  $MnO_2$  esaslı malzemelerden elde edilebilir.

Manganez oksitler lityum pillerde katot olarak kullanımına bağlı olarak üç alana ayrılabilir. İlk olarak, spinel  $LiMn_2O_4$ , tetrahedral boşluklara lityum katyonlarının taşınmasına izin veren 3 boyutlu bir çerçeve yapısındadır. Bu işlem, metalik Li'ye karşı çalışma potansiyeli 4 V'a sahiptir. İkinci sınıf, birincil veya ikincil katot malzemesi olabilen 3 V  $MnO_2$  elektrot malzemeleri içerir. Bu malzemeler çoğunlukla  $\alpha$ - $MnO_2$  ( $\alpha$ - $MnO_2$ ; 2x2 tüneller),  $\beta$ - $MnO_2$  (2 x 1 tüneller) ve  $\gamma$ - $MnO_2$ 'nin (elektrolitik manganez dioksit veya EMD'nin ısıtılmış işlem görmüş bir versiyonu lityum piller için pazarlanan pirolusitin (1x1 tünel) ve ramsdellit birleşmesi). Lityum'un  $-MnO_2$ 'ye sokulması mekanizması Ohzuku ve ark. tarafından incelenmiştir [150]. Pirrolit ve ramsdellit, doğal olarak  $MnO_2$ 'nin mineralleridir. Bu minerallerin yapıları, farklı boyutlarda tüneller içeren bir çerçeve yapısı oluşturmak için kenarları ve / veya köşeleri paylaşan  $MnO_6$  oktahedradan oluşur. Ramsdellite- $MnO_2$  veya  $\beta$ - $MnO_2$ , çevrimler ile yavaşça spinele dönüşür. 1x1 tünelleri ile olan  $\beta$ - $MnO_2$   $Li^+$  iyonlarının yerleşmesi için dar olabilir ancak topotaktik olarak aktif olduğu bildirilmiştir. Çalışma voltajı spinel yapıdan daha düşüktür, çünkü Li'un bu malzemelerde deşarj koordinasyonunun oktahedral olması ve sonuç olarak daha düşük voltajlarda meydana geldiği düşünülmektedir.

Lityum piller için  $MnO_2$  katotlarının üçüncü sınıfı, katmanlı  $LiMnO_2$  ve  $Li_2MnO_3$ 'ten oluşur. Katmanlı  $LiMnO_2$ , yavaş yavaş döngüsel olarak spinel haline dönüşmektedir [151], ancak  $Li_2MnO_3$ , fazın kompozit yapıları elektrotlarda dengeleyici bir bileşen olarak kullanılması için fırsat yaratmaktadır [152,153].  $Li_2MnO_3$  geleneksel olarak istenmeyen bir "pasif" faz olarak görülmüştür ve elektrotlar için istenmeyen kabul edilmiştir. Çalışma voltajı, katmanlı materyal ve lityum mevkiinin bir oktahedral veya tetrahedral boşluk içermesine bakılmaksızın 1,5 V ile 4.5V arasında değişebilir.

Yüksek yüzey alanlı katotların çok daha düşük yüzey alanlarına sahip katotlara kıyasla daha iyi deşarj performansı ve daha düşük bozulma oranları sergilediği iyi bilinmektedir. Bu durum katot katmanında çok küçük parçacıkların varlığına bağlı olarak kısalmış katı hal difüzyon yolu uzunluğuna atfedilir [154]. Böylelikle, yüksek yüzey alanlı materyallerin koşulları

benimsenerek daha iyi elektrokimyasal performans beklenebilir [155]. Bununla birlikte,  $MnO_2$  katot materyalleri ile bağlantılı pratik uygulamada birkaç dezavantaj halen mevcuttur;

- Spesifik kapasite ve hız kapasitesini sınırlayan düşük elektrik iletkenliği ( $\geq 10^{-7}$ - $10^{-8}$  S / cm),
- Önemli hacim genişmesi ve parçacıklar tekrarlayan lityum ekleme ve çıkarma işlemlerinde topaklanma şeklindedir.

Bu dezavantajlar elektrotta mekanik hasar ile sonuçlanır.  $MnO_2$  elektrotlarının performansını optimize etmek için çeşitli stratejiler kullanılmıştır. En yaygın yöntem,  $MnO$  matrisi olarak bir veya daha fazla nano yapıli iletken katkı maddesi kullanmaktır. Bu strateji,  $MnO_2$  elektrotunun elektrik iletkenliğini geliştirerek spesifik kapasite ve hız kapasitesini önemli ölçüde geliştirir, ancak korumasız iletken matrisin dış yüzeyine yapıştırılmış  $MnO_2$  nano partiküllerinin yapısal bozulmasından kaynaklanan çevrim performansının geliştirilmesinde etkisi sınırlıdır [156].

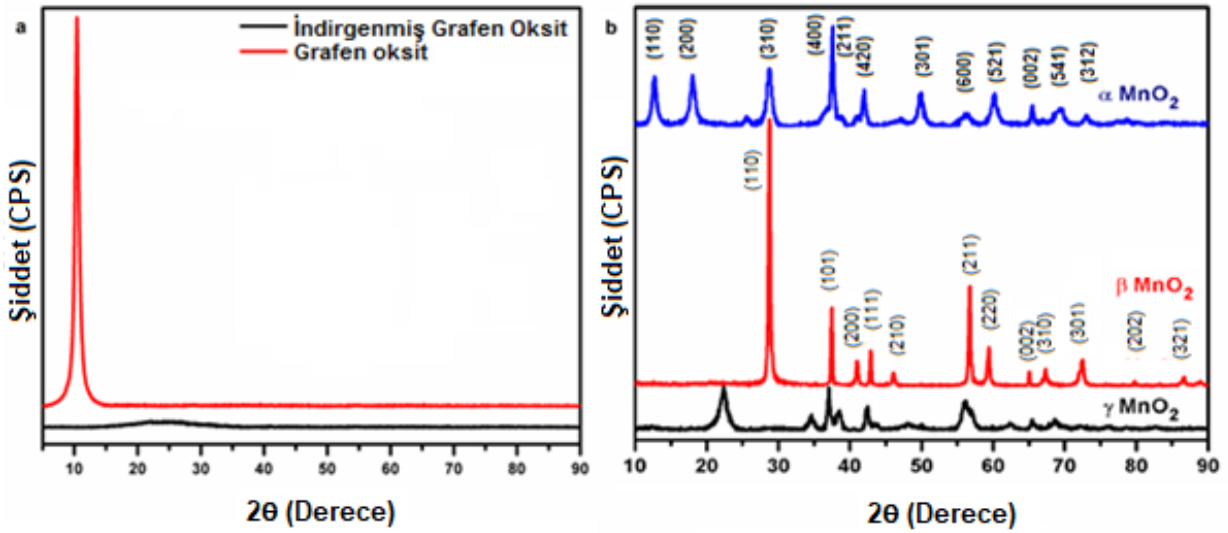
#### 4.1.1. Proje kapsamında sentezlenmiş $MnO_2$ esaslı katot elektrotları

Mevcut proje kapsamında,  $\alpha$ - $MnO_2$  nano teller üretmek amacı ile 2 mmol Potasyum Permanganat ( $KMnO_4$ ) ve 3 mmol Manganaz Sülfat ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) 80 mL saf su içinde çözüldükten sonra Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $140^\circ C$ 'de 30 dakika gerçekleştirilmiştir. Ardından basınçlı kabın sıcaklığı oda sıcaklığına getirilip dışarı alınmıştır. Elde edilen siyah renkteki çökelti birkaç kez saf su ile yıkanıp  $80^\circ C$ 'de vakum ortamında kurutulmuştur.  $\beta$ -  $MnO_2$  nanoçubukları için aynı prosedür uygulanmıştır, hidrotermal reaksiyon  $160^\circ C$ 'de 60 dakika sürmüştür. Denizkestanesi benzer (urchin-like) yapıya sahip  $\gamma$ -  $MnO_2$  nano tozları hazırlamak için öncelikle 1,35 mg  $MnSO_4 \cdot H_2O$  ve 1,83 mg  $(NH_4)_2S_2O_8$ 'in 80 mL saf su içerisinde çözdürülmüştür. Daha sonra Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $90^\circ C$ 'de 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir.

Grafen/  $MnO_2$  katotları serbest elektrot şeklinde vakum filtrasyon tekniği ile hazırlanmıştır. Öncelikle 30 mg grafit oksit 50 mL saf su içerisine 1 saat ultrasonik homojenizatör ile dağıtılarak grafen oksit (GO) solüsyonu elde edilmiştir. Ardından 30 mg  $MnO_2$  solüsyona eklenerek 1 saat daha ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan GO/ $MnO_2$  solüsyonu PVDF membran ile vakum filtrasyon tekniği ile süzölmüştür. Süzölen GO/ $MnO_2$  numunesinin

üzerine grafen oksiti grafene indirgemek amacı ile 5,6 mL hidrazin solüsyonu yavaşça dökülüp filtrelenmiştir. Hazırlanan numune PVDF membrandan soyularak Grafen/MnO<sub>2</sub> serbest elektrotları hazırlanmıştır. Bu proses  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ - MnO<sub>2</sub> fazları için uygulanmıştır.

Şekil 4.1(a)'da grafen oksit ve çok katmanlı grafene ait XRD desenleri verilmiştir. Geleneksel grafitte ait XRD piki  $2\theta=26^\circ$ 'de görülmektedir [157]. Grafite uygulanan oksidasyon işlemi sonrası elde edilen grafen oksitte bu pikin  $2\theta=11,7^\circ$ 'ye kayması ile yapının tamamen değiştiğini göstermektedir. Grafen oksidin kimyasal yöntem ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafenin ise XRD deseninde bu pik tekrar  $2\theta=26^\circ$ 'ye gelmiştir. Bu değişim bize yapıdaki bütün oksijenli fonksiyonel grupların yok olduğunu ve yapının tekrar sadece karbon özellikleri gösterdiği anlamına gelmektedir. Grafitten farklı olarak bu pikin şiddeti oldukça düşüktür. Bu da yapının grafit gibi çok ve sık tabakalardan oluşmadığını kanıtlar. Şekil 1(b)'de üretilen  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> numunelerinin XRD analizleri verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar üretilen numunelerin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  MnO<sub>2</sub> yapılarına ait olduğu anlaşılmaktadır [158-161].



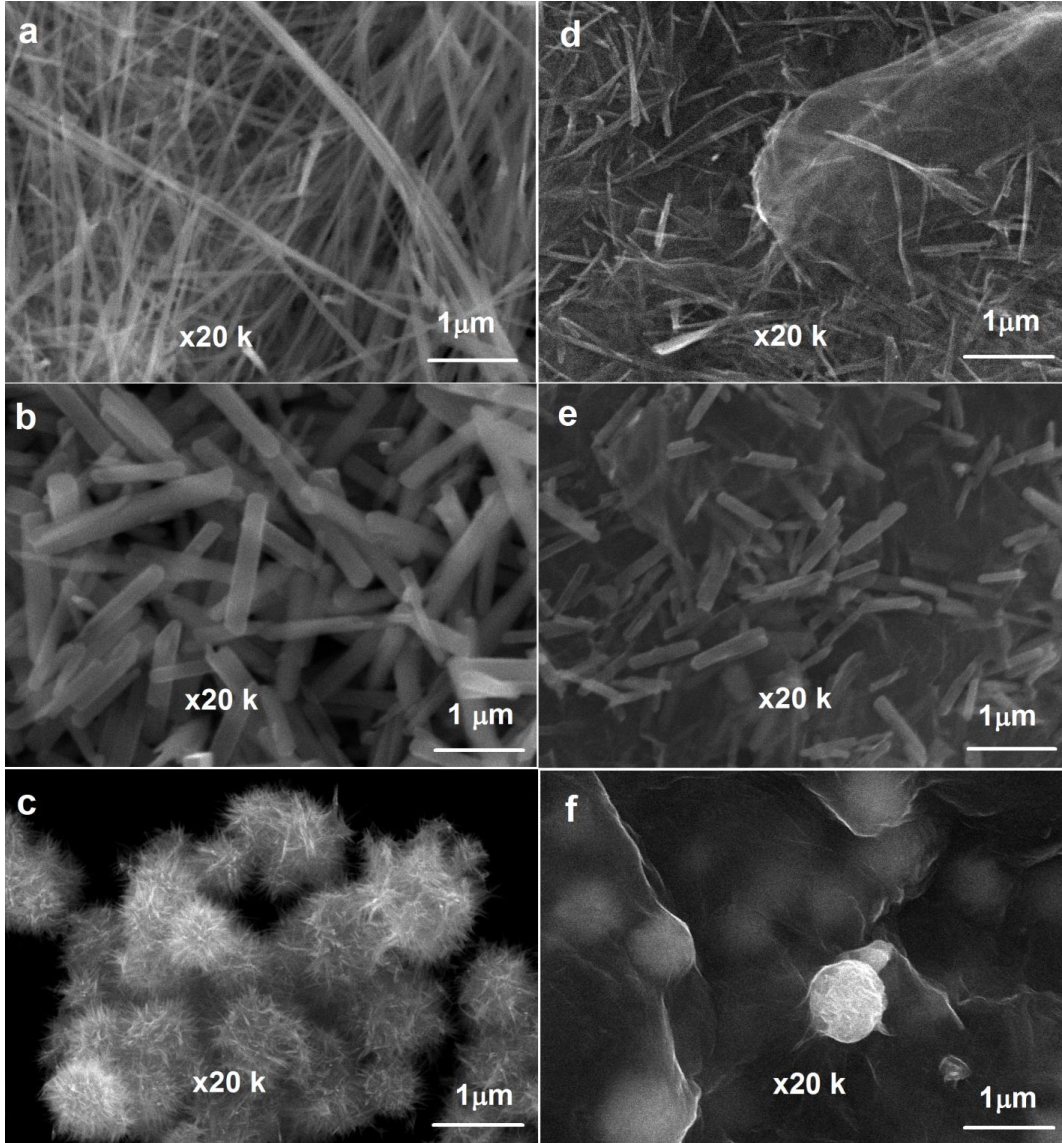
Şekil 4.1. (a) Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen oksit, (b)  $\alpha$ - MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ - MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>'in XRD desenleri.

Şekil 4.2(a), 4.2(b) ve 4.2(c)'de sırasıyla  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ - MnO<sub>2</sub> fazlarının ve Şekil 4.2(d), 4.2(e) ve 4.2(f)'de sırasıyla bu fazlar ile üretilen Grafen/MnO<sub>2</sub> yapılarının morfolojisini gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2(a)'dan dendritik büyüyen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin nano yapıda olduğu, nano tellerin uzunluğunun 1-2  $\mu$ m ve ortalama çapının 40-60 nm olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.2(b)'de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'nin nano çubuk formunda olduğu görülmektedir.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nano çubuklarının uzunluğu 1-2  $\mu$ m iken ortalama çapı 20-40 nm'dir. Şekil 4.2(c)'de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> yapısının deniz



kestanesi benzeri bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık 0.5-1  $\mu\text{m}$  çapında olan bu yapı oldukça ince nano iğnelere sahiptir.

Üretilen  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -  $\text{MnO}_2$  ile elde edilen Grafen /  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , Grafen /  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ve Grafen /  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  katot serbest elektrotlarının morfolojisi incelendiğinde,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nano telleri ve  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nano çubuklarının grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığı, denizkestanesi benzeri yapıdaki  $\gamma$ -  $\text{MnO}_2$  yapılarının ise grafen tabakaları tarafından sarıldığı görülmektedir.



Şekil 4.2. (a)  $\alpha$ -  $\text{MnO}_2$ , (b)  $\beta$ -  $\text{MnO}_2$ , (c)  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  yapıları ve (d) Grafen/ $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , (e) Grafen/ $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , ve (f) Grafen / $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  katotlarına ait SEM görüntüleri.

Hazırlanan katotların elektrokimyasal performansları 254  $\text{mA g}^{-1}$  akımı altında 1.5 ile 4.5 V voltaj aralığında galvanostatik şarj/deşarj testi ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.3(a), (b) ve (c)'de

sırasıyla Grafen /  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, Grafen /  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve Grafen /  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotlarına ait 1., 50., 100. ve 200. çevrimlere ait galvanostatik pil test sonuçları verilmiştir. Şekil 4.3(a)'da grafen destekli  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> katodunun açık devre potansiyelinin 3.2 V ve ilk deşarj sonucu spesifik kapasitesinin 321 mAhg<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> katodunun kapasitesinde çok az miktarda kayıp olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum tel formundaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının iyon geçişini kolaylaştırmasına atfedilebilir. Cheng ve ekibi tarafından yapılan çalışmada hazırladıkları  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> örneğine ait pil test sonuçlarında ilk deşarj kapasitesi 204 mAh g<sup>-1</sup> olarak verilmiştir [162]. Proje kapsamında yapılan bu çalışmada ise katodun grafen ile desteklenmesi sonucu kapasitenin iyileştiği gözlemlenmiştir. Grafen destekli  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katodu incelendiğinde kapasitenin Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> katodundan çok daha düşük olduğu görülmektedir. Nanoçubuk şeklindeki Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katodunun spesifik ilk deşarj kapasitesi 198 mAhg<sup>-1</sup> iken, deniz kestanesi bezeri yapıdaki Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katodunun spesifik ilk deşarj kapasitesi 251 mAh g<sup>-1</sup>'dir. Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotlarının her ikisinin de spesifik kapasiteleri artan çevrim sayıları ile ciddi derecede düşmüştür. Bu durum Li<sup>+</sup> iyonlarının interkalasyonu ve de-interkalasyonu sürecinde yapının bozulması ve elektronik iletkenliğin düşük olmasına atfedilebilir [163].

#### 4.1.2. Grafen destekli MnO<sub>2</sub> katotlar

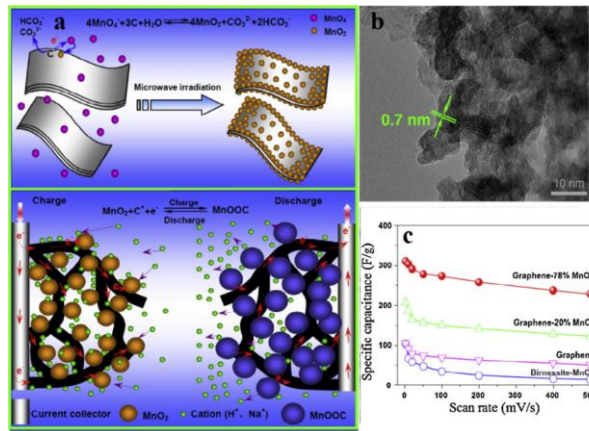
Lityum iyon piller için katot malzemesi olarak kullanılan MnO<sub>2</sub> ile ilgili raporlar bulunmasına rağmen bu katotların kapasitesi iyon değişikliği boyunca yüksek hacim değişikliği, kristal yapının değişmesi sebebiyle hızla düşmektedir. Bu nedenle, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alanı ve mükemmel yapısal esneklik özellikleri ile son yıllarda en çok çalışılan malzeme haline gelen Grafen ile desteklenerek yüksek kapasiteli Li-iyon pil katotlarının üretilmesi amaçlanmıştır.

Grafen, 2-Boyutlu bir petek kafes düzlemi oluşturan, sıkıca kapatılmış tek bir karbon atomu katmanından oluşur. Tek tabakalı grafende, karbon atomları, her bir atomun eşlenmemiş bir elektronunu verdiği bir benzen halkası oluşturan sp<sup>2</sup> hibritleşmesi ile çevreleyen karbon atomları ile bağlanır. Grafenin 0,35 nm olan kalınlığı, insan saç teli çapının 200,000'de 1'i olsa da yapısı oldukça kararlıdır. Karbon atomları arasındaki bağlantı, atomların yeniden yapılandırılmasını önlemek üzere uygulanacak dış güce dayanacak kadar sağlamdır [164].

Grafen, üstün elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik esneklik, yüksek teorik spesifik yüzey alanı (2600 m<sup>2</sup> / g) ve yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi benzersiz özelliklerinden

dolayı son yıllarda en çekici nanoyapılı karbon olarak ortaya çıkmaktadır [165-167]. Sıradışı özellikleri, 2004 yılındaki keşfinden bu yana bilimsel ve teknoloji toplumlarını büyülemiştir. Süperkapasitörler için grafen-MnO<sub>2</sub> nanomalzemelerin potansiyelini kullanmak için, imalat ve uygulamada aşılması gereken kritik zorluk, montaj ve çevrim sırasında grafen nano tabakalarının tekrar yığılmasını önlemektir [168,169]. Grafen nano tabakaları arasında yerleşen MnO<sub>2</sub> nanoyapıları bu yığılmayı etkili bir şekilde bastırmak için boşluk oluşturucular olarak görev yapabilir, böylece elektrolit iyonlarının elektrot malzemeleri içinde hızla difüzyonu kolaylaştırır ve nihayetinde grafenin elektrokimyasal çift katmanlı kondansatör performansında iyileşme ile sonuçlanır. Öte yandan, MnO<sub>2</sub> ve grafen arasındaki yakın elektrik bağlantısı, ara yüzey şarj transferini artırabilir ve MnO<sub>2</sub>'nin hızlı redoks reaksiyonlarına neden olabilir. Bununla birlikte, grafen MnO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal çözülmesini önlemek için MnO<sub>2</sub> nano-yapılarını kuşatan esnek bir sınırlayıcı rolünü oynayabilir. Bu özellikler, nanokompozitlerin, gelişmiş elektrot iletkenliğinden, grafen, MnO<sub>2</sub> ve elektrolit arasındaki etkili ara yüzey alanından ve MnO<sub>2</sub> ile grafen arasındaki güçlendirilmiş yapısal kararlılıktan yararlanarak güçlü sonuçlar almasına izin verir. Şimdiye dek, bir dizi rapordan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- (i) Sentezin karmaşıklığına ve ölçeklendirilebilirliğine değinmek,
- (ii) MnO<sub>2</sub> nano-yapılarını, grafen nanoseteleri arasında arzulanan bir morfoloji ve kütle yüklemeleri ile uydurmak
- (iii) Grafen ve MnO<sub>2</sub> arasındaki elektriksel ve mekanik bağlantıları geliştirmek hususunda yayınlanmıştır.



Şekil 4.3: (a) MnO<sub>2</sub>/ grafen nanokompozitinin redoks birikimi ve yük depolama sürecinin şematik gösterimi. (b) grafende MnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının TEM görüntüsü. (c) nanokompozitin spesifik olarak farklı tarama hızlarında pil testleri [170].

Bu katkıların tümü yüksek bir spesifik kapasite, mükemmel hız oranı ve uzun vadeli çevrim performansı elde etmeye odaklanmıştır [169].  $MnO_2$ /grafen nano kompozitlerinin kontrollü hazırlanması için iki elverişli yaklaşım vardır. İlki, Şekil 4.3 (a)'da gösterildiği gibi,  $KMnO_4$  ile grafen veya GO arasında bir in-situ redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Yan ve arkadaşları mikrodalga ışıması altında grafenin yüzeyi üzerinde nano ölçekli  $MnO_2$  birikimlerinin kendiliğinden sınırlandırılması yoluyla bir  $MnO_2$ / grafen nanokompozitini hazırlamıştır [170].

Bir başka yaklaşım, ayrı olarak hazırlanmış  $MnO_2$  nano yapılarının grafen ile çözelti bazlı kimyasal olarak karıştırılmasını içerir (diğer bir deyişle  $MnO_2$  oluşumu grafenin varlığına bağlı değildir). Grafenin negatif yüklü yüzey hali nedeniyle,  $MnO_2$  nano yapıları, fiziksel elektrostatik çekim yoluyla grafen nanosetlerinin arasına eşit olarak yerleştirilebilir ve kuvvetle bağlanabilir. Chen ve ark. nano iğne benzeri  $MnO_2$  kristalleri ile desteklenen bir grafen nanokompozitini, su izopropil alkol sisteminde basit bir yumuşak kimyasal yolla hazırladı. Grafen nanotabakaları, bazik düzlemlerde epoksi ve hidroksil grupları ve kenarlardaki karbonil ve karboksil grupları gibi birçok oksijen içeren işlevsel gruplar içerir ve bunlar  $MnO_2$  nano yapılarının sonraki oluşumu için yerleşme alanları olarak işlev görür. Bu işlem sonucu elektrokimyasal performansın iyileştiği gözlemlenmiştir [171].

$MnO_2$  malzemelerinin kapasitif performansını geliştirmek için çeşitli stratejiler vardır. Bunlardan ilki kristal yapının değiştirilmesi iken ikincisi katkılama tekniğidir. Katkılama (doping) tekniği, aşırı iletken elektronlar veya boşluklar şeklinde yük taşıyıcıları oluşturarak silisyum iletkenliğini kesin olarak değiştirmek için yarı iletken endüstrisi tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Katot materyallerindeki katkı elementinin kullanılması da aynı konseptte dayanmaktadır. Katkılar, teoride, katodun elektronik yapısını, kristal parametrelerini arttırmak ya da azaltmak suretiyle değiştirerek Li-iyon taşınmasının kolaylığını etkiler [172]. Manganez oksitlerine çeşitli elementlerin katkısının manganez dioksitin özgül kapasitansı, elektronik iletimi ve döngü stabilitesini artırmanın etkili bir yolu olduğu kanıtlanmıştır [173].

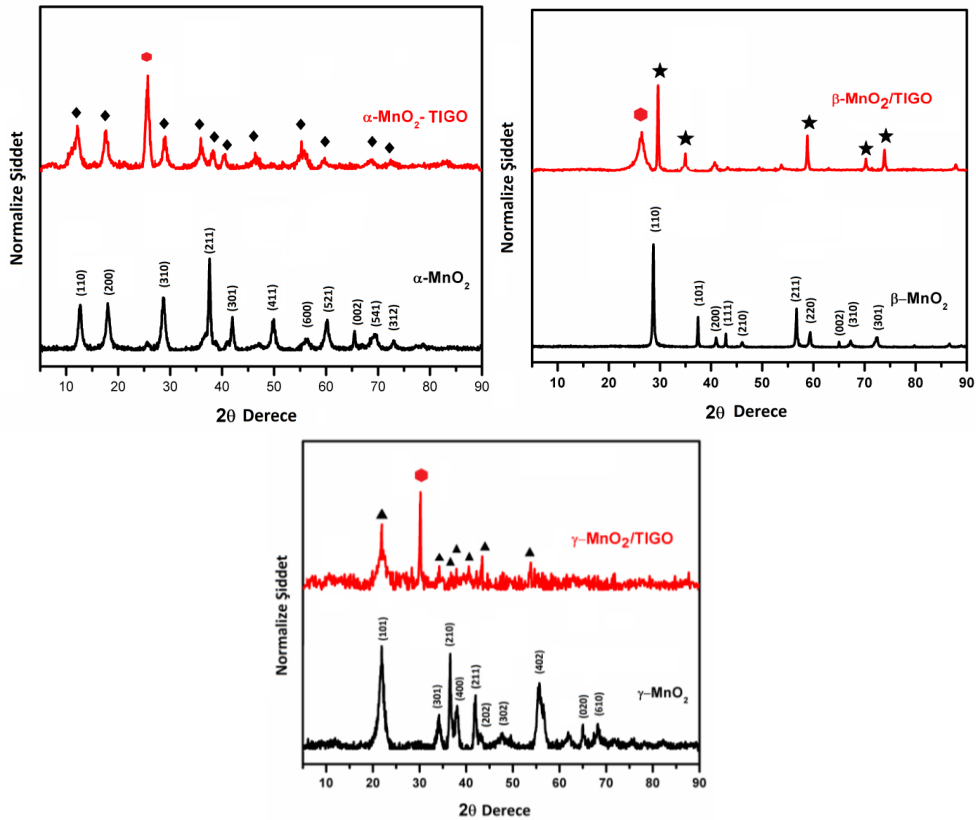
Ni, Cu, Fe, V, Co, Mo, Ru, Au, Ag ve Cu gibi metal elementler,  $MnO_2$  malzemelerinin yapılarına başarıyla katılmıştır. Diğer metal elementlerin katkısı  $MnO_2$ 'nin elektronik yapısını değiştirebilir, dolayısıyla daha iyi bir elektronik iletkenliğe ve daha yüksek elektrokimyasal performansa neden olabilir [174]. Bu nedenle, bir adımda kontrollü kristal yapı ve morfoloji ile katkılı  $MnO_2$  materyallerinin hazırlanması arzu edilmektedir.

#### 4.1.3. Proje kapsamında sentezlenmiş Ni-Co Katkılı MnO<sub>2</sub> esaslı katot elektrotları

Proje kapsamında termal indirgenmiş grafen ile nanokompozit formunda hazırlanan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotların hazırlanışı ve pil testlerine yer verilmiştir. Hummers metodu ile hazırlanan GO'dan grafen elde etmek üzere tüp fırın içerisinde Ar/H<sub>2</sub> ortamında 700 °C'de 5 saat boyunca indirgenme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen grafen ile üretilen MnO<sub>2</sub> fazları ile ağırlık oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanarak saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör vasıtası ile 2 saat dağıtılmıştır. Ardından çözelti vakum filtrasyon yöntemi ile süzüldükten sonra 60°C etüvde gece boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerden 18 mm çapında serbest-elektrot formunda katotlar kesilmiştir. Tablo 4.1'de hazırlanan numunelere verilen kodlar yer almaktadır.

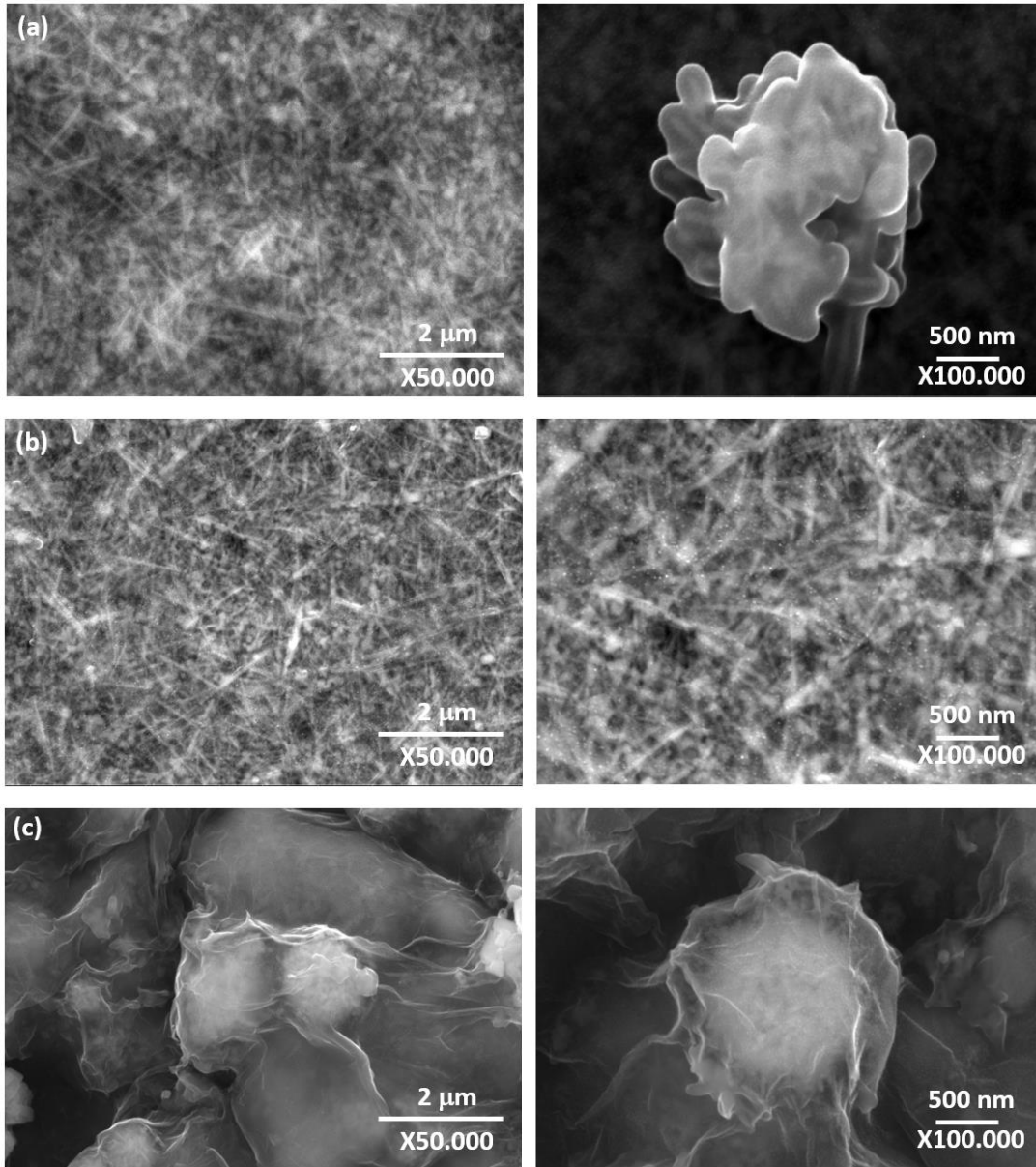
Tablo 4.1: Proje Kapsamında sentezlenmiş numune kodları.

Numune kodu	Hazırlanışı
A-TİGO	Termal indirgeme ile hazırlanan Grafen/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
B-TİGO	Termal indirgeme ile hazırlanan Grafen/ $\beta$ -MnO <sub>2</sub>
G-TİGO	Termal indirgeme ile hazırlanan Grafen/ $\gamma$ -MnO <sub>2</sub>



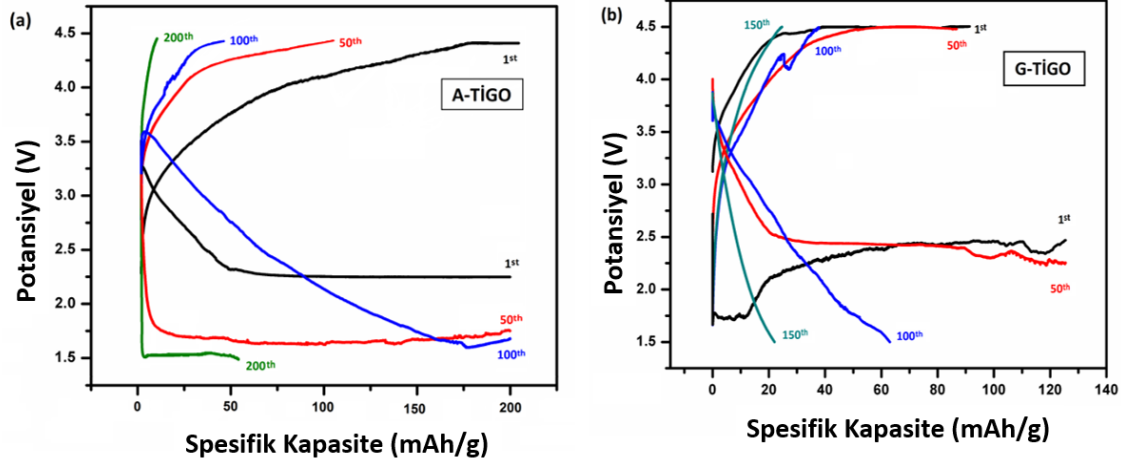
Şekil 4.4. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait XRD analizi sonuçları.

Şekil 4.4'de A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir.  $\alpha$ - $MnO_2$ ,  $\beta$ - $MnO_2$  ve  $\gamma$ - $MnO_2$ 'ye ait pikler literatürle uyumludur ve JCPDS kart numaraları sırası ile 01-072-1982, 03-065-2821 ve 00-044-0142'dir. Termal indirgenmiş grafen ile nanokompozit haline getirildikten sonra  $26^\circ$ 'de karbona ait (002) düzlemine ait pikin gözlenmesi yanı sıra  $MnO_2$ 'ye ait bazı piklerde kaymalar da görülmüştür. Bu değişim, RGO'nun kenarlarındaki genişlemeden kaynaklıdır ve bu spesifik yüzey alanının artmasına ve  $MnO_2$ 'nin kolayca dağılmasına neden olmuştur [175].



Şekil 4.5. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait FESEM görüntüleri.

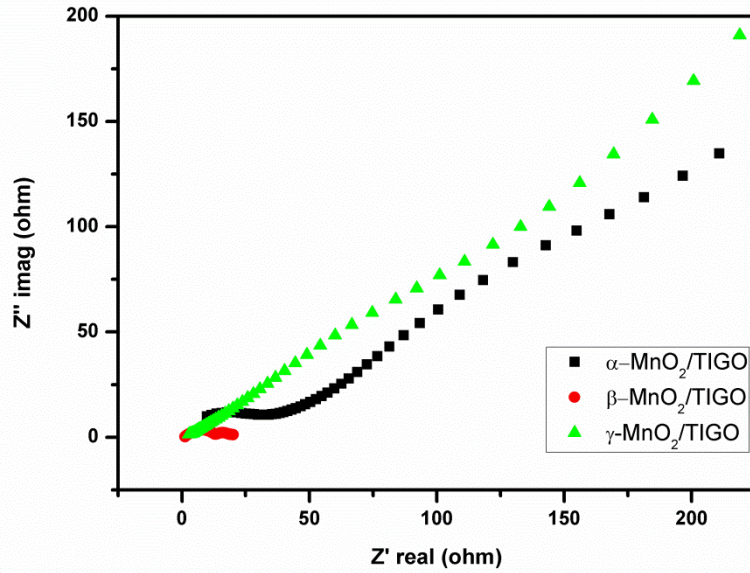
Şekil 4.5’de A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait FESEM görüntüleri verilmiştir. Termal indirgeme sonrasında nano tel formundaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve nano çubuk formundaki  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> üzerine termal indirgenmiş GO’nun tamamen sarıldığı görülmektedir. Denizkestanesi benzeri yapıdaki  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> yapısı korunmuş ve Şekil 4.5(c)’den de görülebileceği üzere  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> yüzeyi kırışıklı transparan grafen yapısı ile tamamen sarılmıştır.



Şekil 4.6. A-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO katotlarının elektrokimyasal performanslarını incelemek amacıyla 1.5 - 4.5 V voltaj aralığında 254 mAhg<sup>-1</sup> akımı altında galvanostatik şarj -deşarj analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda bu şekilde üretilen B-TİGO katodu çalışmamıştır. Çalışmama sebebi grafen desteği olsa bile 1x1 boyutundaki tünel yapılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Li iyonlarının geçişine izin vermemesine ve elektrokimyasal pasifliğine atfedilmiştir [176,177]. Tünel boyutu Li<sup>+</sup> iyonunun yarıçapından daha büyük olmasına rağmen diğer MnO<sub>2</sub> polimorflarına göre daha dardır ve iyon taşımacılığını ciddi derecede etkiler ve engeller [178]. Şekil 4.6.(a)’da verilen A-TİGO katodu incelendiğinde katodunun açık devre potansiyelinin 3.25 V ve ilkdeşarj sonucu spesifik kapasitesinin 200 mAhg<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. A-TİGO katodu ilk 100 çevrim ihmal edilebilir ölçüde bir kapasite kaybı yaşarken 200. çevrime gelindiğinde kapasitenin ciddi oranda düştüğü ve 200.deşarj kapasitesinin 54 mAhg<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. Şekil 4.6.(b)’deki G-TİGO katoda ait şarjdeşarj eğrileri incelendiğinde ilkdeşarja ait spesifik kapasitenin 128 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. İlk 50 çevrim boyunca kapasitesini korurken 50. çevrimden itibaren ciddi oranda düşmüştür ve 150. çevrimdeki spesifik kapasitenin 24 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. Her iki pilin kapasitesindeki bu kayıp şu şekilde açıklanabilir; MnO<sub>2</sub> yapıları MnO<sub>6</sub> oktahedron birimlerinin birbirine bağlanması ile oluşur. Bu MnO<sub>6</sub> birimindeki Mn’lerin bir süre sonra elektrolit içerisinde çözünür ve yapı bozulur. Bu bozulma hem elektrolite hem de katoda zarar verir ve kapasite düşer [179,180].

Şekil 4.7’de termal indirgeme ile hazırlanmış Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotlarına ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları verilmiştir. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO katotları incelendiğinde R<sub>ct</sub> değerlerinin sırasıyla 32  $\Omega$ , 23  $\Omega$  ve 22  $\Omega$  olduğu görülmüştür. Bu kıyaslama ile en düşük yük transfer direncinin G-TİGO katoduna ait olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotlarında iyonik difüzyonun ispatı olan Warburg empedans eğrisi bulunmasına rağmen Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katodunda bu eğri gözlemlenememiştir. Bunun sebebi 1x1 boyutlu tünel yapıları  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>’nin zayıf iyonik difüzyon özelliğine atfedilmektedir [181].



Şekil 4.7. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait EIS eğrileri

#### 4.1.4. Termal indirgeme ile üretilen katkılı katot hazırlanışı ve analiz testleri

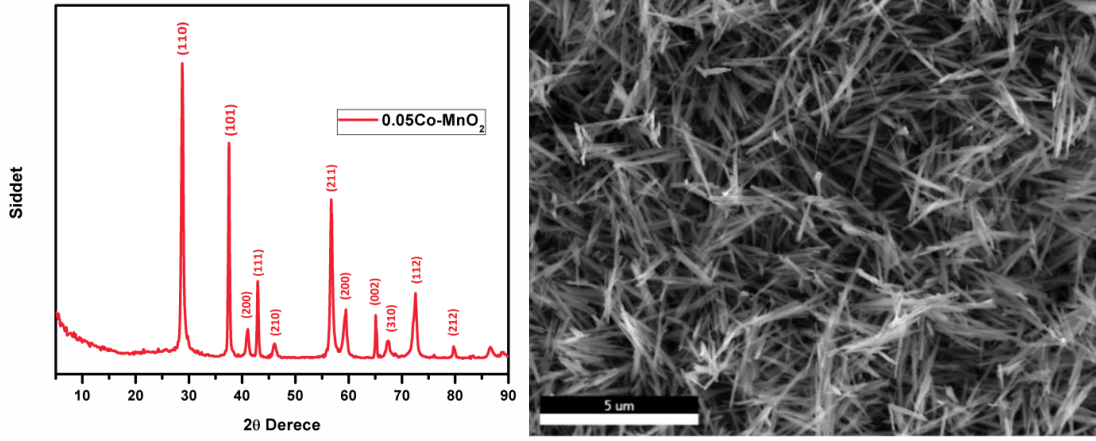
Termal indirgenmiş grafen ile üretilen  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katoduna ait pil testleri bu katodun çalışmaya uygun olmadığını göstermiştir. Bunun neticesinde bu katotlara yapılacak iyileştirme yöntemi olarak katkılama yöntemi tercih edilmiştir.

##### 4.1.4.1. Co-katkılı BTİGO

Co katkılama işlemi için öncelikle 0,5 mmol CoSO<sub>4</sub> 20 mL saf su içerisinde yarım saat dağıtılmıştır. Başka bir beherde ise 60 mL saf su içerisinde 6,5 mmol MnSO<sub>4</sub> ile 3,0 mmol KMnO<sub>4</sub> karıştırılmış ve ardından CoSO<sub>4</sub> ile birleştirilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Numune Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon 160

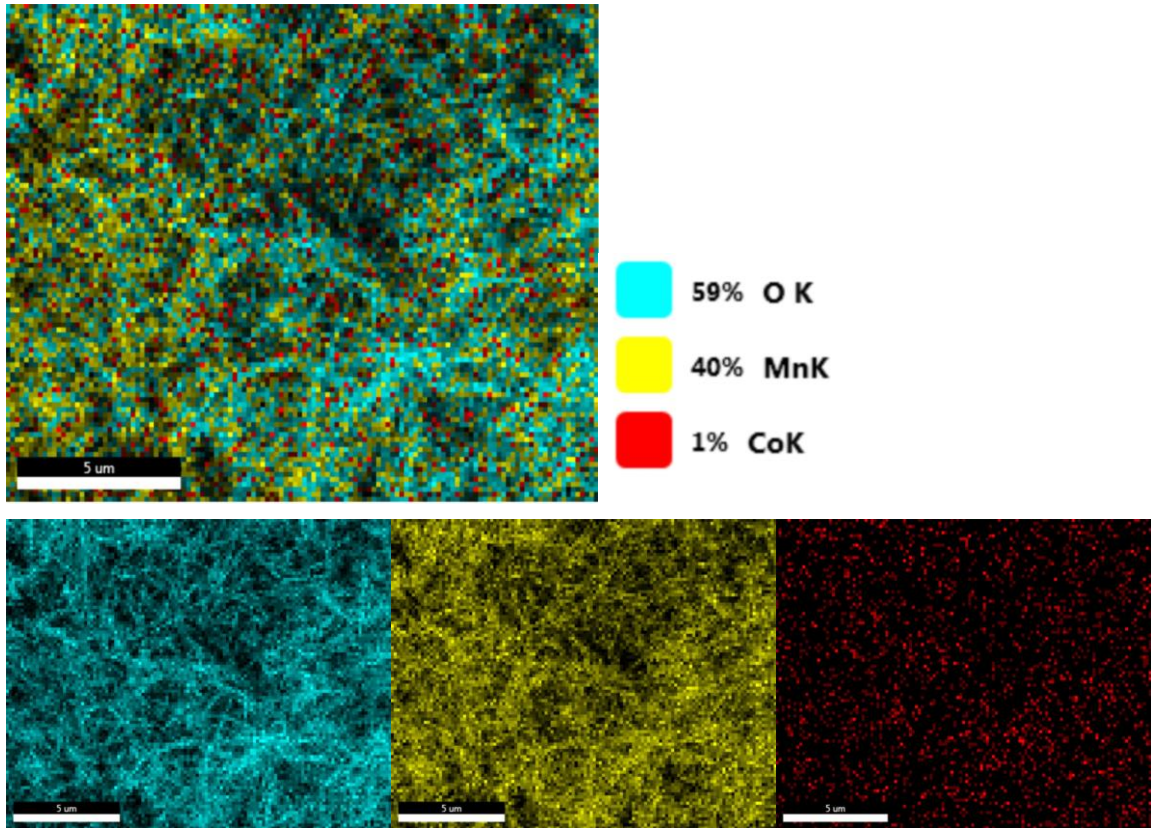


°C'de 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Ardından saf su ile yıkanmış ve 60°C'de gece boyunca kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. Co katkılı  $\beta$ - $MnO_2$ 'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.

Şekil 4.9'da Co katkılı  $\beta$ - $MnO_2$  numunesine ait elementel haritalama analiz sonucu verilmiştir. Turkuaz renkteki Oksijen (O) ve sarı renkteki Mn  $MnO_2$ 'den kaynaklı aynı yerlerde gözlenirken, kırmızı renk ile gösterilen %1 oranında bulunan Co'nun ise homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9. Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.

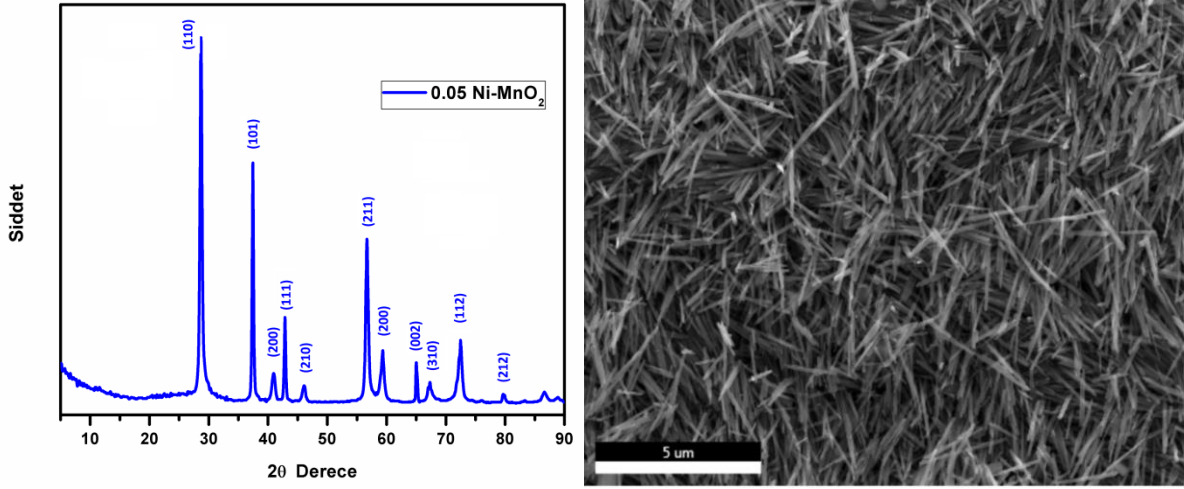
Elde edilen numune termal indirgenmiş grafen oksit ile birleştirilerek Co-BTİGO katotları hazırlanmıştır. Şekil 4.8'da üretilen %0,05 Co katkılanmış  $MnO_2$  numunesine ait XRD deseni ve FESEM görüntüsü verilmiştir. XRD analizinden numunenin  $\beta$ - $MnO_2$  ile uyumlu desene sahip olduğu görülmektedir. Ancak  $28.7^\circ$ 'deki en şiddetli pik olan (110) düzlemine ait pik saf  $\beta$ - $MnO_2$  piki ile karşılaştırıldığında latis parametreleri sırası ile  $4,386 \text{ \AA}$  ve  $4,404 \text{ \AA}$ 'dur. Co'ın  $MnO_2$ 'ye girilmesinin, kafes sabitinde azalmaya neden olmasının nedeni,  $Co^{2+}$  iyonunun ( $0.065 \text{ nm}$ )  $Mn^{4+}$  ( $0.054 \text{ nm}$ ) iyonundan daha büyük olan yarıçapından kaynaklanmaktadır [182]. FESEM görüntülerine bakıldığında ise fark edilebilir bir değişim olmadığı  $\beta$ - $MnO_2$  benzeri nanoçubuklar halinde oldukları görülmektedir. Şekil 4.19'da ise Co-BTİGO katot elektrotlarına uygulanmış EDS analizi görülmektedir. Analizden de anlaşılacağı üzere mikrodalga hidrotermal sentez sonrası Co'ın homojen olarak  $MnO_2$  yapısı içerisinde dağıldığını göstermektedir.

#### 4.1.4.2. Ni-katkılı BTİGO

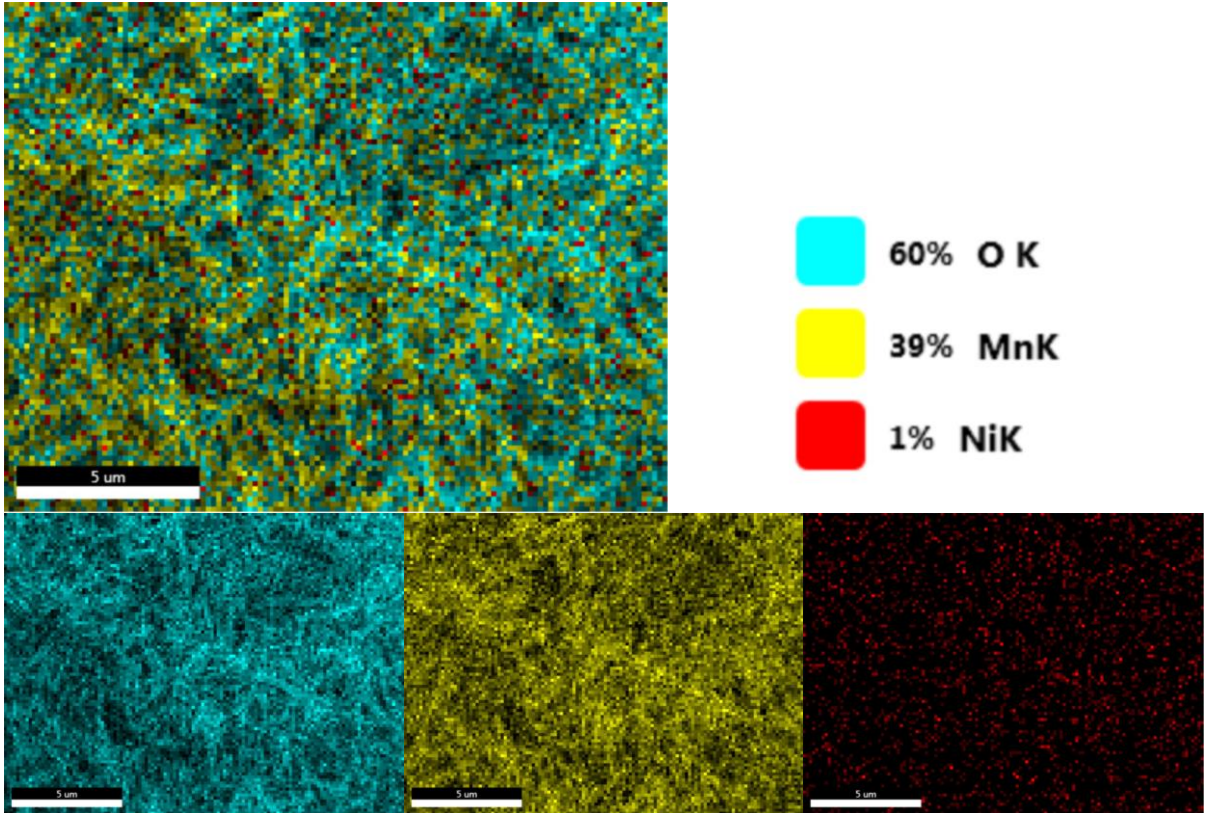
Ni katkılama işlemi için Co katkılama işlemine benzer şekilde yapılmıştır. Öncelikle  $0,5 \text{ mmol NiSO}_4$   $20 \text{ mL}$  saf su içerisinde yarım saat dağıtılmıştır. Başka bir beherde ise  $60 \text{ mL}$  saf su içerisinde  $6,5 \text{ mmol MnSO}_4$  ile  $3,0 \text{ mmol KMnO}_4$  karıştırılmış ve ardından  $NiSO_4$  çözeltisi ile birleştirilerek  $2$  saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Numune Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $60$  dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Ardından saf su ile yıkanmış ve  $60^\circ\text{C}$ 'de gece boyunca kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.10'da üretilen  $0,05$  Ni katkılanmış  $MnO_2$  numunesine ait XRD deseni ve FESEM görüntüsü verilmiştir. XRD analizinden numunenin  $\beta$ - $MnO_2$  ile uyumlu desene sahip olduğu görülmektedir. Ancak  $28.7^\circ$ 'deki en şiddetli pik olan (110) düzlemine ait pik saf  $\beta$ - $MnO_2$  piki ile karşılaştırıldığında latis parametreleri sırası ile  $4,386 \text{ \AA}$  (angstrom) ve  $4,404 \text{ \AA}$ 'dur. Co'ın  $MnO_2$ 'ye girilmesinin, kafes sabitinde azalmaya neden olmasının nedeni,  $Ni^{2+}$  iyonunun ( $0.069 \text{ nm}$ )  $Mn^{4+}$  ( $0.054 \text{ nm}$ ) iyonundan daha büyük olan yarıçapından kaynaklanmaktadır [172]. Bunun bir başka sebebi ise, üretilen  $MnO_2$  numunelerinin  $1 \times 1$  kristal yapısını oluşturan  $MnO_6$  oktahedreleri arasındaki  $Mn^{4+}$  iyonları yerine yerleşen  $Ni^{2+} / Co^{2+}$ 'nin farklı değerlik durumlarından dolayı kaçınılmaz olarak orijinal yük dengelerini bozmasıdır [183, 184].

FESEM görüntülerine bakıldığında ise Co-  $\beta$ - $MnO_2$ 'de olduğu gibi fark edilebilir bir değişim olmadığı  $\beta$ - $MnO_2$  benzeri nanoçubuklar halinde oldukları görülmektedir.



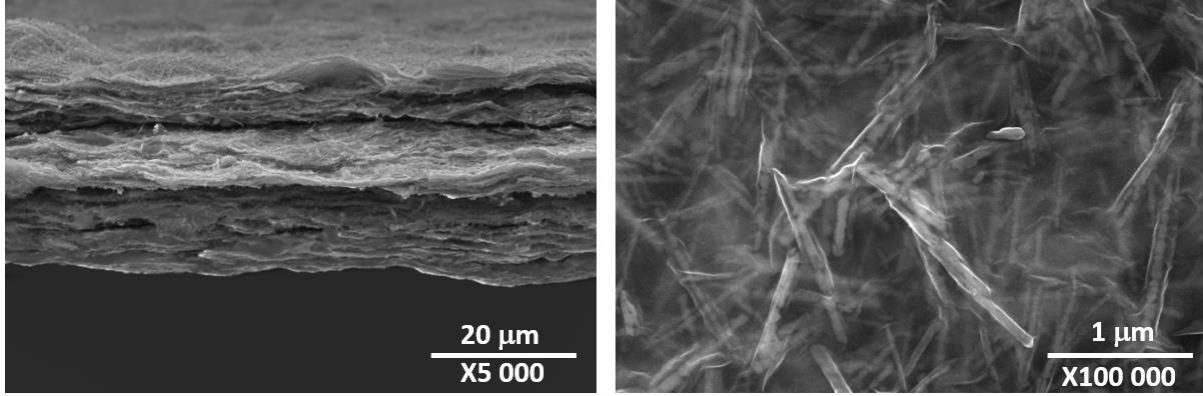
Şekil 4.10. Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.



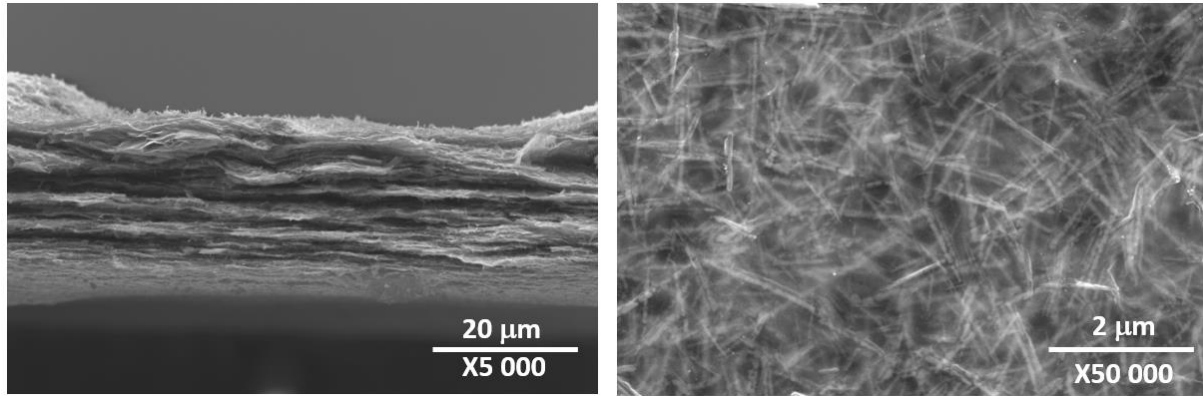
Şekil 4.11. Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.

Şekil 4.11'de Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine ait elementel haritalama analiz sonucu verilmiştir. Turkuaz renkteki Oksijen (O) ve sarı renkteki Mn MnO<sub>2</sub>'den kaynaklı aynı yerlerde gözlenirken, kırmızı renk ile gösterilen %1 oranında bulunan Ni'in ise homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir.

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de sırasıyla termal indirgeme ile üretilen grafen destekli Co katkılı  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  numunesinin (Co-BTİGO) ve Ni katkılı  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  numunesinin (Ni-BTİGO) kesit ve yüzey FESEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey görüntülerinden anlaşıldığı üzere transparan grafen, katkılanmış  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nano çubukların üzerini tamamen örtmüştür ve nano çubuklar grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıtılmıştır.



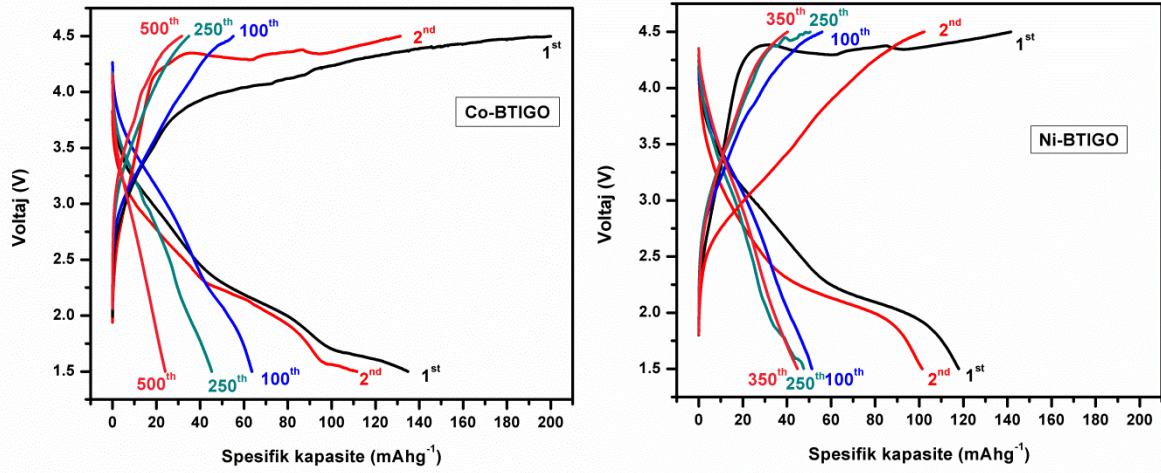
Şekil 4.12. Co- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.



Şekil 4.13. Ni- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.

Co- BTİGO ve Ni- BTİGO katotlarına ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri Şekil 4.14’de verilmiştir. Co- BTİGO katoduna ait pil test sonucu incelendiğinde ilk deşarj sonucu spesifik kapasite  $133 \text{ mAhg}^{-1}$  iken Ni- BTİGO katodunda ilk deşarj sonucu spesifik kapasite  $121 \text{ mAhg}^{-1}$ ’dir. Co-BTİGO katodunun ilk 100 çevrimde ciddi bir kapasite kaybı gözlemlenirken 100. Çevrim sonrası kademeli olarak düşmüş ve 500. Çevrim sonucunda  $25 \text{ mAhg}^{-1}$  deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ni-BTİGO katodu da buna benzer bir performans göstererek 100. Çevrime kadar ciddi bir kayıp yaşarken 100.-350. Çevrimler arası ihmal edilebilir bir kapasite kaybı gözlemlenmiş ve 350. Çevrimde tükenen pil son çevriminde  $48 \text{ mAhg}^{-1}$  deşarj

kapasitesi göstermiştir. Bu sonuç pil kapasitesi üzerinde Co katkısının Ni katkısına göre daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Hashem ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Co katkılanmanın pil kapasitesini elektronik iletkenliği artırdığı, bu sayede çevrim direncini azaltarak çevrim ömrünü uzattığı öne sürülmüştür [185]. Saf  $\beta$ - $MnO_2$  katotlarında hiçbir elektrokimyasal performans gözlemlenemezken katkılanmış katotlarda bu kapasitelere ulaşabilmek saf haldeki  $\beta$ - $MnO_2$  'nin elektroliti ve dolayısıyla  $Li^+$  iyonlarını ekleme/çıkarma kinetiğinin zayıf olmasından ve Co katkısının bu özellikleri iyileştirdiği şeklinde yorumlanmıştır.

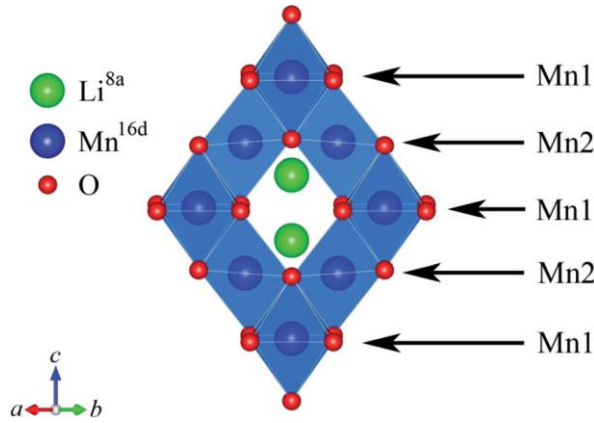


Şekil 4.14. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO katotlarına ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri.

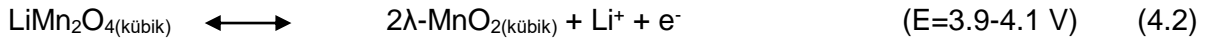
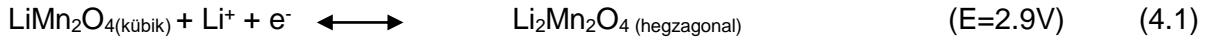
## 4.2. $LiMn_2O_4$ Esaslı Katot Elektrotları

Li iyon piller uzun çevrim ömrü, düşük maliyet, termal kararlılık ve yüksek çalışma potansiyeli gibi avantajlara sahiptir. Şarj edilebilir Li iyon piller bu avantajları nedeniyle küçük taşınabilir cihazlardan yüksek enerji depolama sistemlerine kadar birçok alanda kullanılmaktadır [186]. Ancak, kapasite kaybı, güvenlik sorunları, hızlı şarj-deşarj performansı ve yüksek maliyetler, otomobil endüstrisindeki uygulamasını kısıtlamaktadır [187,188]. Ticari bir Li iyon pilin ana bileşenleri anot, katot, ayırıcı ve elektrolittir [189]. Genellikle ticari bir Li iyon pilde grafit anot elektrot olarak kullanılırken katot elektrotta ise  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  (LMO) and  $LiFePO_4$  gibi tabakalı, spinel metal oksitler ya da fosfatlı yapılar kullanılmaktadır [190]. Bu katot materyalleri arasında, 148 mAh/g teorik kapasiteye sahip spinel LMO katodu, kolay üretim, düşük maliyet, daha az toksik, yüksek potansiyel ve çevre güvenliği gibi içsel özellikleri ve üç boyutlu difüzyon yolu nedeniyle ümit vaat eden katot elektrotu olarak kabul edilmektedir [43,191].

Oktahedral ve tetrahedral bölgeler içeren Fd-3m uzay gruplu kübik spinel yapıdaki LMO'nun kristal yapısı Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Bu yapıda Li<sup>+</sup> iyonları 8a tetrahedral bölgelerde bulunurken, Mn katyonları 16a oktahedral bölgelerde bulunmaktadır [192,193]. Bu benzersiz yapı Li<sup>+</sup> iyonlarının giriş ve çıkışına izin vermektedir. Tüm Li<sup>+</sup> iyonlarının yapıdan çıkarılmasıyla, elde edilen materyal λ – MnO<sub>2</sub> spinel fazına dönüşmektedir. Sitokiyometrik spinel LMO yapısı hegzagonal yapıya sahip olan Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısına dönüşmek için tüm Li<sup>+</sup> iyonlarını kabul etmektedir. Denklem 4.1 ve 4.2'de, LMO'nun indirgeme ve oksidasyon adımları sırasıyla gösterilmektedir [37,38,194].



Şekil 4.15. Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısı.

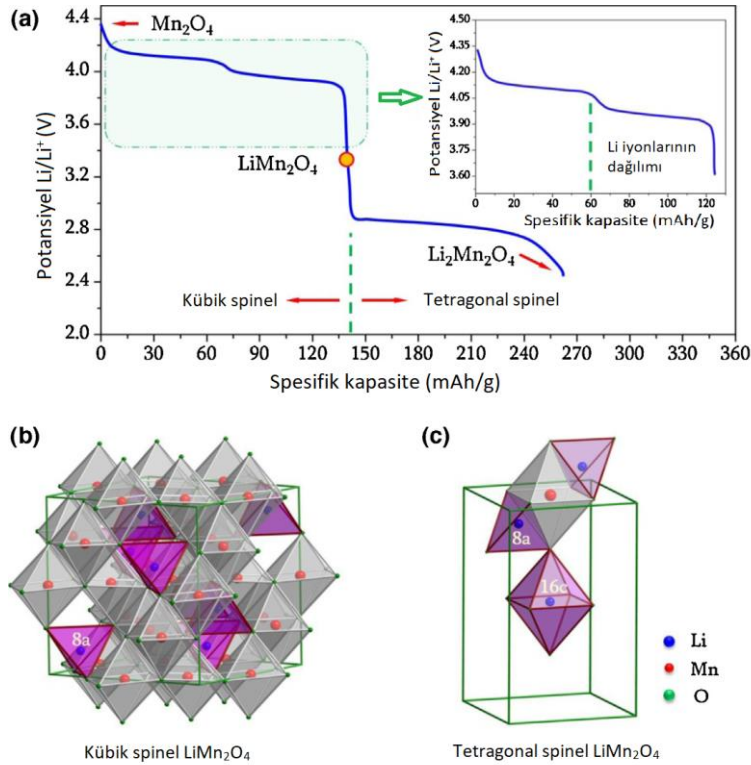


Spinel formda bulunan LMO'nun en önemli özelliği 3 boyutlu bir yapıya sahip olması ve boş olan 16c bölgelerinde lityum iyonlarının serbest bir şekilde hareket etmesine yardımcı olmasıdır. Buna ilave olarak yapının kenar bölgelerinde bulunan MnO<sub>6</sub> oktahedral bölgelerinde doğrudan Mn-Mn etkileşimleri yapının elektriği düzgün bir şekilde iletmeye de yardımcı olmaktadır [195].

Ancak spinel LMO, özellikle de yüksek sıcaklıklarda (55°C) deşarj/şarj etme sırasında ciddi kapasite sönümlenmesi sorunuyla karşılaşmaktadır. Bu durum elektrotun, döngü kabiliyetini sınırlayarak ticarileştirilmesini engellemektedir [196,197]. Kapasite sönümlenmesi dört nedenden oluşmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanmaktadır: i) 3 V'da çevrim sırasında kübikten tetragonal faza faz geçişi, ii) LMO'nun disproporsiyonlaşma sonrası elektrolit içinde Mn<sup>+2</sup>'nin çözünmesi, iii) Şarj sonrası organik elektrolit çözeltilerde oksijen kaybı ile de-

lityumlanmış spinel yapısının kararsızlığı, iv) elektrokimyasal döngüden sonra katot yüzeyi üzerinde mikroçatlaklar oluşmasıdır [198-201].

Spinel yapıdaki LMO'nin kapasite kaybının nedenleri Şekil 4.16'de açık bir şekilde gösterilmektedir. Şekil 4.16 (a)'dan da görüldüğü üzere spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'ün üç ayrı deşarj platosu görülmektedir. İkiisi 4.1 ve 4 V'da, bir lityum iyonunun spinel tetrahedral bölgelere eklenmesi/çıkarılması ile ilişkilendirilmektedir. İki aşamalı süreç, spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  içindeki küçük tetrahedral 8a bölgelerini işgal eden Li iyonlarının yeniden dağılımı ile ilişkilendirilmektedir. Bu süreçteki Li iyonlarının sayısı 0.5 ile 1 arasındadır ve deşarj kapasitesi 70-140 mAh/g arasındadır [202,203]. Bununla birlikte, giren Li iyonlarının sayısı, 3V'luk düşük deşarj platosuna karşılık gelen 1'i aştığında ise, ikinci lityum iyonları  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'teki geniş oktahedral 16c alanlarına girecektir [204]. Li iyonlarının sayısı  $x=0-1$  arasında olduğunda ise kübik spinel yapıyı sürdürecektir (Şekil 4.16 (b)). Lityum iyonlarının sayısı 1'i geçtiğinde, kübik spinel yapısı tetragonal bir spinele dönüşmektedir (Şekil 4.16 (c)) [05. Bir kübikten tetragonal kristal yapısına geçiş sırasında, c/a oranında %16'lık ve birim hücre hacminde ise % 6.5'lik bir artışa neden olmaktadır. Kristal yapısındaki bu değişim, Jahn-Teller distorsiyonu olarak da bilinir. Bu distorsiyona bağlı olarak ise elektrotta 1V'luk bir düşüş meydana gelmektedir [206,207].



Şekil 4.16. Jahn-Teller bozulmasının şematik gösterimi.

Spinel yapılı LMO'de kapasite kaybına neden olan bir diğer temel neden ise elektrolit içinde, özellikle yüksek sıcaklıkta ve  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  için 4 V bölgesinde meydana gelen Mn çözünmesidir [208]. Gummow ve Jang yaptıkları çalışmalarda,  $\text{LiPF}_6$  kullanılan Li-iyon elektrolitler su ile reaksiyona girerek HF oluşturdukları için asidik özellik göstererek elektrolitin iletkenlik özelliğini azaltarak elektrolit içinde spinel yapının çözünmesinin, disproporsiyonlaşma ( $2\text{Mn}^{3+}_{(\text{kati})} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(\text{kati})} + \text{Mn}^{2+}_{(\text{çözelti})}$ ) reaksiyonu ile gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir [19, 209,210]. Reaksiyon, özellikle yükseltmiş sıcaklıklarda, elektrolit maruziyetinin artmasıyla, içeriye doğru ilerlemektedir. Bu durum interkalasyon kapasitesini düşürerek uzun çevrim ömrünü azaltmaktadır.

LMO elektrotlarda bahsedilen sorunları gidererek katot malzemelerinin kapasitelerini arttırmak için genellikle iki yöntem uygulanmaktadır [211]. Bunlardan biri elektron ve lityum iyonu difüzyon yollarının kısaltılabilmesi için katot malzemelerinin kristalin boyutunu ve parçacık boyutunu mikrometreden nanometreye düşürmektir [212]. Diğer yöntem ise katot malzemelerine iletken katkı maddeleri ekleyerek elektrik iletkenliğini arttırmaktır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. LMO katotta oluşan zararlı etkiler ve çözüm önerileri

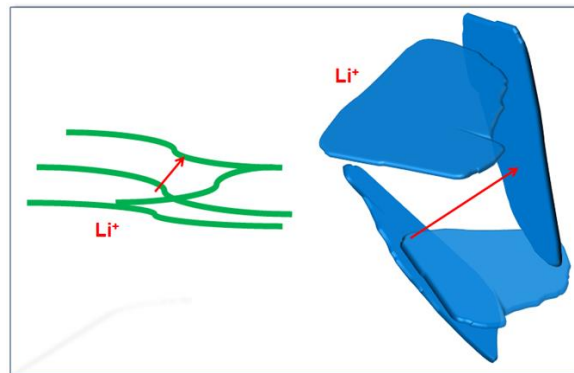
Zararlı etki	Zararlı etkinin mekanizması	Genel çözüm	Mevcut çözümün sınırlandırılması	Nasıl geliştireceği konusunda yaklaşım
<b>Jahn-Teller bozunması</b>	Şiddetli hacim değişimi	Metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Partikül boyutunu küçültme
<b>Mn'in çözünmesi</b>	Disproporsiyonlaşma reaksiyonu	Yüzey modifikasyonu	Düşük kapasite	Kaplama malzemesini azaltma
<b>İki kübik faz oluşumu</b>	Yapısal kararsızlık	Metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Partikül boyutunu küçültme
<b>Kristalitin kaybı</b>	Yapısal bozunma	Metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Partikül boyutunu küçültme
<b>Mikro gerginlik gelişimi</b>	Hacim değişimi	Metal iyonu katkılama	Düşük kapasite	Partikül boyutunu küçültme

Yukarıda bahsedilen problemler, bu tip elektrotların çevrim ömrünü ve elektriksel iletkenliğini azaltarak ticarileşmesini önlemektedir ( $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ) [213,214]. Nano boyutlu elektrot materyallerinin benzersiz morfolojiler ile üretilmesi, LMO bazlı elektrotların elektrokimyasal özelliklerini arttırmaktadır. Nano tüp, nano tel, nano çubuk gibi yapılar alaşımlama ve de-alaşımlama sürecini kolaylaştırarak, elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzü artırır ve şarj-



deşarj sırasında gerilme gevşemesine yardımcı olarak iyonik difüzyon boyunu önemli ölçüde azaltmaktadır [215]. Ayrıca Ti, Ge, Fe, Cr, Ni ve Zn gibi metal iyonu eklemeye  $Mn^{+2}$ 'nin çözünmesini ve Jahn-Teller bozulmasını engelleyerek elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır [216-217].

Birçok araştırmacı, metal iyonu ekleyerek spinel yapının stabilitesini artırmanın, ilk boşaltma kapasitesini önemli ölçüde düşüreceğini bildirmiştir [218-220]. Bunun temel nedeni, spinel yapıdaki eklenmiş metal iyonlarının oksidasyon potansiyelinin eklenmemiş LMO'dan çok daha büyük olmasıdır. Bu nedenle, spinel yapısı içindeki ikame iyonlarının miktarı, 4 V potansiyel civarında daha yüksek spesifik kapasite elde etmek için dikkatlice ayarlanmalıdır. Ayrıca bazı çalışmalar Cr, Co veya Ni gibi metal iyonlarının %0,2'den daha az eklemenin çevrim performansını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir [221-224]. Wu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda  $LiMn_{2-x}Cr_xO_4$ 'de Cr iyonu eklemenin  $x > 0.2$  durumunda  $Cr^{+3}$ 'ün  $Cr^{+6}$ 'ya dönüşümüyle sonuçlandığını gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak,  $Cr^{+6}$  iyonlarının toksisite ve sağlık tehlikeleri ve bunların pratik uygulamalardaki etkileri göz önünde bulundurulduğunda, Cr süstitüsüyonu içeriği LMO bazlı bileşikte 0.2'den az olmalıdır [225]. Massarotti ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda ise LMO spinel yapıya Cr iyonu eklemenin, elektron paramanyetik rezonans ve X ışınları kırınımı analizlerinde  $x_{Cr}=0.06$  numunesinde Jahn Teller bozulmasının baskılandığını gözlemlemişlerdir [226]. Wei ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda ise oktahedral bölgelerde bulunan  $Mn^{3+}$  iyonun yerine  $Ni^{2+}$  iyonu eklemenin LMO katotta çevrim ömrünü artırdığını bildirmişlerdir [227]. Yong ise Ni iyonu miktarının LMO katot elektrotta  $x > 0.2$ 'den büyük olduğunda yapıda NiO kirliliklerinin oluşturduğunu bildirmiştir [228].



Şekil 4.17  $LiMn_2O_4$  nanoçubuklar ve nanoplakalar arasındaki difüzyon mesafesi.

$LiMn_2O_4$  nano yapılarının geliştirilmesi için pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Bu proje çalışmasında  $LiMn_2O_4$ 'ün morfolojik özelliklerinin değiştirilmesi ile kapasite kaybı sorunlarını

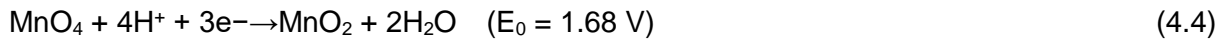
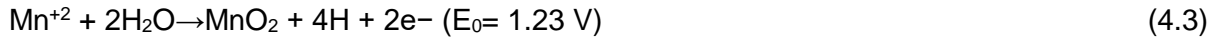
azaltmak amaçlanmaktadır. Nano çubuklar, nano teller ve nano tüpler gibi 1 boyutlu nano yapılar, yüksek yüzey alanları nedeniyle aktif madde –elektrolit temasını etkili bir şekilde sağlama, etkili 1-D elektron taşıma yolları (Şekil 4.17) ve şarj-deşarj sırasında gerilme gevşemesini kolaylaştırma özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir [229]. Ayrıca Mn'nin yarıçapına yakın Cr ve Ni gibi metal iyonu katkılama ile Mn<sup>2+</sup> çözünmesini engelleyerek yapının kararlılığını sürdürmesinde önemli katkı sağlamak amaçlanmıştır [230].

Yüzey kaplama ayrıca LMO katotda çevrim sırasında mikro gerginliği önlediğini ve kapasite kaybını azalttığı gözlemlenmiştir. Son zamanlarda karbonun iki boyutlu yapısı olan grafen oldukça yüksek olan iletkenliği ve yüksek yüzey alanı nedeniyle dikkat çekmektedir. Dahası nano tabakalara sahip olan grafen yapraklar Mn<sup>2+</sup>'nin elektrolit içinde çözünmesini engelleyeceği ve pilin çevrim ömrünü arttıracığı öngörülmektedir [231].

#### **4.2.1. Proje kapsamında sentezlenmiş LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esaslı katot elektrotları**

##### **4.2.1.1. α-MnO<sub>2</sub> nano tel yapıların üretimi**

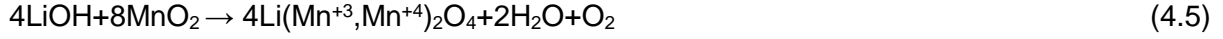
α-MnO<sub>2</sub> nano tel yapılar mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. 507 mg MnSO<sub>4</sub> ve 316 mg KMnO<sub>4</sub> 60 ml saf su içinde manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 2 saat boyunca koyu renk solüsyon elde edene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım mikrodalga fırında 140°C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu işlem sonrasında elde edilen koyu renkli çökelti saf su ile pH 5 olana kadar yıkanmış ve 60°C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu çalışmada kullanılan α-MnO<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub> – KMnO<sub>4</sub> kontrollü redoks reaksiyonu altında mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Sentezleme prosedürü sırasında redoks reaksiyonu aşağıdaki gibi iki yarım reaksiyon içermektedir [232-234]:



##### **4.2.1.2. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların üretimi**

LMO nanoçubukları katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Söz konusu üretim yönteminde 0,00143 mol LiOH.H<sub>2</sub>O ve 0.0028 mol α-MnO<sub>2</sub> nano çubukları 5 mL'lik etanol içerisinde bir çamur kıvamı elde edilene kadar karıştırılmış ve sonrasına etanol 80 °C'lik etüv içerisinde 12 saat bekletilerek buharlaştırılmıştır. Elde edilmiş katı yapı gezegensel değirmen içerisinde 300 rpm hızında 2 saat işlem görek toz formuna getirilmiş ve 700 °C'lik fırın

içerisinde 15 saat boyunca kalsine edilmiştir. Isıtma hızının nano çubuk formundaki LMO oluşumuna etkisi incelenmiştir. Cr iyonlarının eklenmesi ise sitokiyometrik oranda ( $\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ) oranda, Cr için  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  eklenerek gerçekleştirilmiş ve aynı işlemler tekrarlanmıştır. Ni eklenmiş  $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  (LNMO) nanotozların üretiminde ise sitokiyometrik oranda  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eklenerek üretim ve kalsinasyon işlemleri tekrarlanmıştır.



#### 4.2.1.3. Grafen oksidin üretimi

Tez çalışmasında kullanılan grafen oksit Hummers methodu kullanılarak sentezlenmiştir. Bu sentezleme yönteminde 1 gr pulcuklu grafit, 60 ml'lik 3:1  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solüsyonu içinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyon pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve  $80^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan ürün  $850^\circ\text{C}$ 'de 120 saniye ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonrası söz konusu numune 0.5 gr  $\text{NaNO}_3$  ve 23 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solüsyonu içerisinde 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Solüsyon  $0^\circ\text{C}$ 'ye buz banyosunda soğutulmuş ve 3 gr  $\text{KMnO}_4$  ilave edilerek karıştırılmıştır.  $\text{KMnO}_4$  ilavesi sonrası solüsyonun sıcaklığı 30 dakika sonunda  $35^\circ\text{C}$ 'ye çıkmıştır. Çözeltiye yavaş bir şekilde 46 ml saf su eklenmiş ve sıcaklık  $98^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılarak egzotermik reaksiyon oluşumu sağlanmıştır. 140 ml saf su, 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltiye eklenerek reaksiyon tamamlanmış ve yeşilimsi bir renk elde edilmiştir. Çözelti 2 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İlk olarak 100 ml HCl solüsyonu ile sonrasında ise pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Sentezlenen grafen oksit  $60^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

#### 4.2.1.4. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitlerin üretimi

G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitler vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. 30 mg grafen oksit, 15 mg LMO, 5.6 ml hidrazin hidrat, 45 mg SDS ve 3 mg PVA 50 ml saf su içinde 1 saat boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen solüsyon vakum filtrasyon yöntemi ile süzülmüş ve 250 ml saf su ile yıkanarak serbest elektrot elde edilmiştir. Serbest elektrot oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Aynı işlemler G/LCMO ve G/LNMO nanokompozitler içinde uygulanmıştır.

#### 4.2.1.5. Numunelerin karakterizasyonu

Numunelerin kristal yapıları ve kimyasal bileşenleri X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Morfolojik özellikler alan emilsyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Raman spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutları Brunauer Emmett Teller (BET) ve Barrett Joyner Halenda (BJH) yöntemi ile hesaplanmıştır. Grafen nanokompozitlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ile hava atmosferinde incelenmiştir.

#### 4.2.1.6. Elektrokimyasal testler

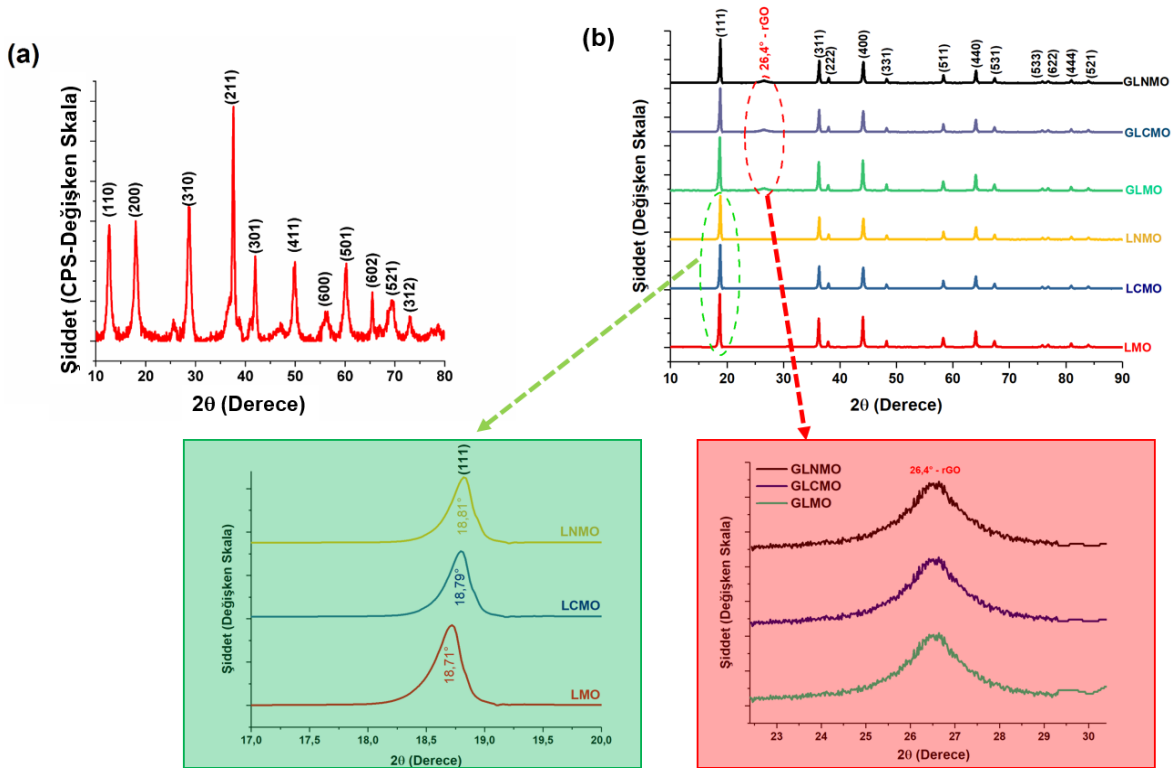
Grafen destekli elektrotlar serbest kağıt formunda üretilmiş olup LMO, LNMO ve LCMO elektrotlar çamur yöntemi ile üretilmiştir. %80 LMO nano çubuk tozlar, %10 PvDF bağlayıcı ve %10 iletken karbon N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) solüsyonu içinde çamur kıvamına gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çamur Doktor Blade yöntemi ile Al folyo üzerine sıvanmıştır. CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak Ar dolu eldivenli kutu içerisinde elektrotlar birleştirilmiştir (Şekil 4.18). 1M'lık LiFP<sub>6</sub> tuzu 1:1 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içinde çözülmüş çözelti elektrolit olarak kullanılırken Li folyo ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Celgard 2400 mikrogözenekli polipropilen membran kısa devreyi engellemek için seperatör olarak kullanılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testleri 0.02 mAh akım yoğunluğunda 3V ile 4.3V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.18. CR2016 düğme tipi hücrelerin birleştirilmesinin şematik gösterimi

#### 4.2.2. Deneysel sonuçlar

Şekil 4.19 (a)'da mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle üretilmiş olan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nano tel yapıların XRD grafiği görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere herhangi bir kirliliğe sahip olmayan, saf, tetragonal yapıdaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in yüksek pikleri a = 9.762 ve c = 2.883 latis sabitlerinde, standart değerde (JCPDS 44-0141) indekslenmiştir [235]. Şekil 4.19 (b) ise LMO, LCMO ve G/LCMO katodun ve şekil 4.19 (c) ise Ni katkılı numunelerin XRD grafiğini göstermektedir. Saf LMO numunesi ile karşılaştırıldığında, tüm Ni ve Cr doplu numunelerin XRD paternlerinde ekstra piklerin ortaya çıkmadığı görülmektedir. Böylelikle katı-hal sentez yöntemi sonrasında Ni ve Cr'un farklı fazlar oluşturmaktan ziyade LMO yapısına dâhil olduğunu göstermektedir. Tüm XRD paternleri, sentezlenmiş numunelerin tek fazlı spinel yapısı şeklinde elde edildiğini göstermektedir. Elde edilmiş tüm pikler sentezlenmiş tüm katot elektrotların iyi kristalize olmuş spinel yapısına sahip olduğunu (JCPDS No. 35-0782) göstermektedir [236].



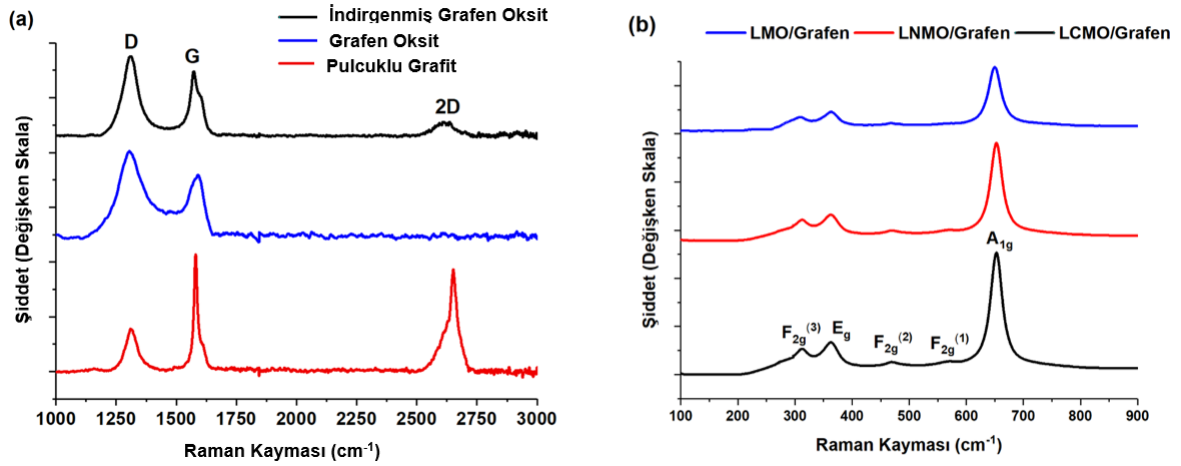
Şekil 4.19. (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b) LMO, LCMO ve G / LCMO nanokompozit katot elektrotlarının XRD paternleri.

Ancak spinel yapı içerisinde Ni ve Cr iyonlarının katılanması sonrasında pik pozisyonlarında önemli değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Söz konusu değişim Ni ve Cr iyonlarının iyonik yarıçaplarının yanı sıra Ni-O ve Cr-O bağ mukavemet değerleri ile açıklanabilir. Kübik

spinel yapısına sahip LMO katot aktif elektrot malzemesinin Fd3m uzay simetrisine sahip olduğu bilinmektedir. Spinel yapı içerisinde manganez iyonları 16d bölgelerinde bulunurken oksijen iyonları 32e bölgelerine yerleşirler. Katı-hal sentez yöntemi sonrasında iyonik yarıçapları  $Mn^{+3}$  (0.65 Å) katyonlarına yakın olan  $Ni^{+2}$  (0.69 Å) ve  $Cr^{+3}$  (0.61 Å) katyonları 16d bölgelerine yerleşmektedirler. Katyon yarıçaplarındaki söz konusu farklılıklar pik şiddetlerinde önemli değişimlerin meydana gelmesini sağlamaktadır. Elde edilmiş XRD paternleri  $18^\circ$  ile  $19.5^\circ$  arasında incelendiğinde ise piklerin önemli ölçüde sola doğru kaydığı görülmektedir. Söz konusu kayma katot aktif elektrotlarının kristal yapılarında katılanma sonrası önemli ölçüde basma gerilmelerinin meydana geldiğini işaret etmektedir. Söz konusu basma gerilmeleri ise Mn-O, Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri ile açıklanabilir. Mn-O, Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri sırasıyla 946 kJ/mol, 1029 kJ/mol ve 1142 kJ/mol olduğu literatür çalışmalarında raporlanmıştır [237]. Güçlü Ni-O ve Cr-O bağ mukavemetleri spinel yapı içerisinde basma mukavemetlerinin önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Ayrıca grafen nanokompozitli numuneler incelendiğinde ise grafen yapraklar arasına yerleştirilen LMO, LCMO ve LNMO nano çubukların grafen yaprakların yapışmasını engellediği için (002)'de gözlemlenen grafenin karakteristik piki gözlemlenmemiştir [238].

Şekil 4.20 grafenin, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Bu çalışmada sentezlenen LMO, LCMO ve LNMO örneklerinin grafen ile kaplandığı grafenin pikleri ile açıklığa kavuşturulmuştur. Bu nedenle, pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin Raman spektrumları ayrı ayrı alınarak Şekil 4.20 (a) ve Şekil 4.20 (b) 'de gösterilmiştir. Raman spektroskopisi, karbonun düzenli ve düzensiz kristal yapılarını analiz etmek için kesin yöntemdir. Şekil 4.20 (a) 'da gösterildiği gibi, pulcuklu grafit  $1579\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir G bandı,  $1360\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir D bandı ve  $2680\text{ cm}^{-1}$ 'de bir orta 2D bandı göstermektedir. Aynı zamanda G bandının, C  $sp^2$  atomlarının  $E_{2g}$  fononlarına atfedilirken, D bandı ise  $A_{1g}$  simetrisinin  $\kappa$ - nokta fononunun solunum modu olduğunu göstermektedir [238]. Bununla birlikte, grafen oksit ve grafen örneklerinin G bandı stres nedeniyle genişlemektedir. Ayrıca D bandının yoğunluğu  $sp^2$  alanlarının boyutunda azalmaya neden olan ultrasonik eksfoliasyona ve oksidasyona bağlı olarak önemli ölçüde artmıştır.

Grafen oksit kimyasal olarak grafen yapısına dönüştürüldüğünde, D bandının yoğunluğu daha da artmıştır. Bu olay, indirgeme süreci sırasında oluşan kusurlara atfedilmektedir [239]. Redüksiyon işleminden sonra ayrıca 2D bandında da önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Grafen oksitin grafene indirgenmesinden sonra genişlemiş ve zayıf bir 2D piki elde edilmiştir.

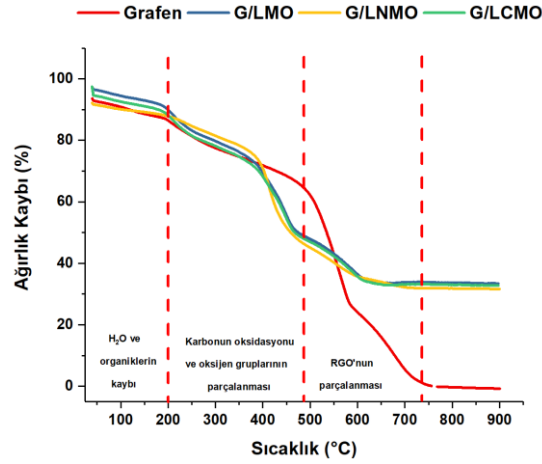


Şekil 4.20. (a) Grafen ve (b) G / LMO, G / LCMO kompozit katot elektrotlarının Raman spektrumları.

Şekil 4.20 (b) G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Analiz grafen destekli numunelere yapılmasına rağmen, herhangi bir grafen piki elde edilmemiştir. Grafen piki; LMO, LCMO ve LNMO numuneleri tarafından önemli ölçüde bastırılmıştır. Raman bantlarının yoğunlukları Cr ve Ni ilavesi ile belirgin olarak artmıştır. Bu durum LCMO ve LNMO numunesinin elektronik iletkenliğinin latise Cr ve Ni ilavesi ile arttığını göstermektedir. İletkenliği yüksek olan malzemelerde, yüksek konsantrasyonlu taşıyıcılar gelen lazer ışınının optik derinliğini azalttığı için pik yoğunluğunda bir azalma meydana gelmektedir. Her iki spektrumun şekli benzerdir ve bu da az miktarda metal iyonu ikamesinin Fd3m uzay grubunu değiştirmedeğini göstermektedir. LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin Raman spektrumları, yaklaşık 652  $\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü ve geniş bir bant tarafından belirlenmektedir. 361  $\text{cm}^{-1}$  ve 310  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla  $E_g$  ve  $F_{2g}$  simetrisine atfedilmektedir [239]. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir.

Grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin termal analizi Şekil 4.21'de gösterildiği üzere hava atmosferinde TGA analizi ile incelenmiştir. Tüm örnekler üç adımlı kütle kaybı davranışı göstermektedir. 200°C'deki ilk kütle kaybı absorblanan suyunve diğer organik maddelerin buharlaşmasından dolayı meydana gelmektedir. 200 °C ve 470 °C arasındaki ikinci kütle kaybı ise fonksiyonel gruplara bağlı olarak karbonun oksidasyonu ve oksijen içerikli grupların çıkarılmasına bağlanmaktadır. 470°C ile 760°C arasında gerçekleşen üçüncü kütle kaybı ise daha kararlı oksijen işlevlerine atfedilmektedir. Ayrıca 760°C'nin sonunda indirgenmiş grafen oksitin tamamen yandığı gözlemlenmektedir [240]. LMO, LCMO ve LNMO'in toplam kütle kayıplarının sırasıyla %33.46, %31.65 ve %30.28 olduğu

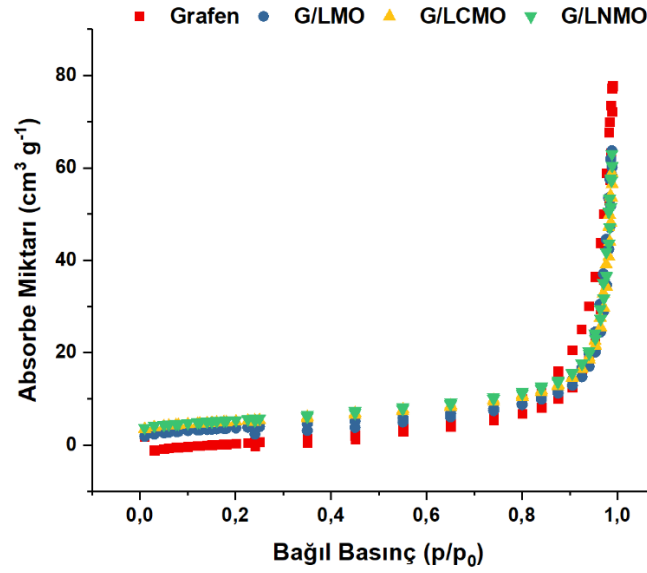
gözlemlenmiştir. Bu sonuç, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO örnekleri için kompozit yapı içindeki grafen miktarının sırasıyla %66.54 , %68.65 ve %69.72 olduğunu açıkça göstermektedir.



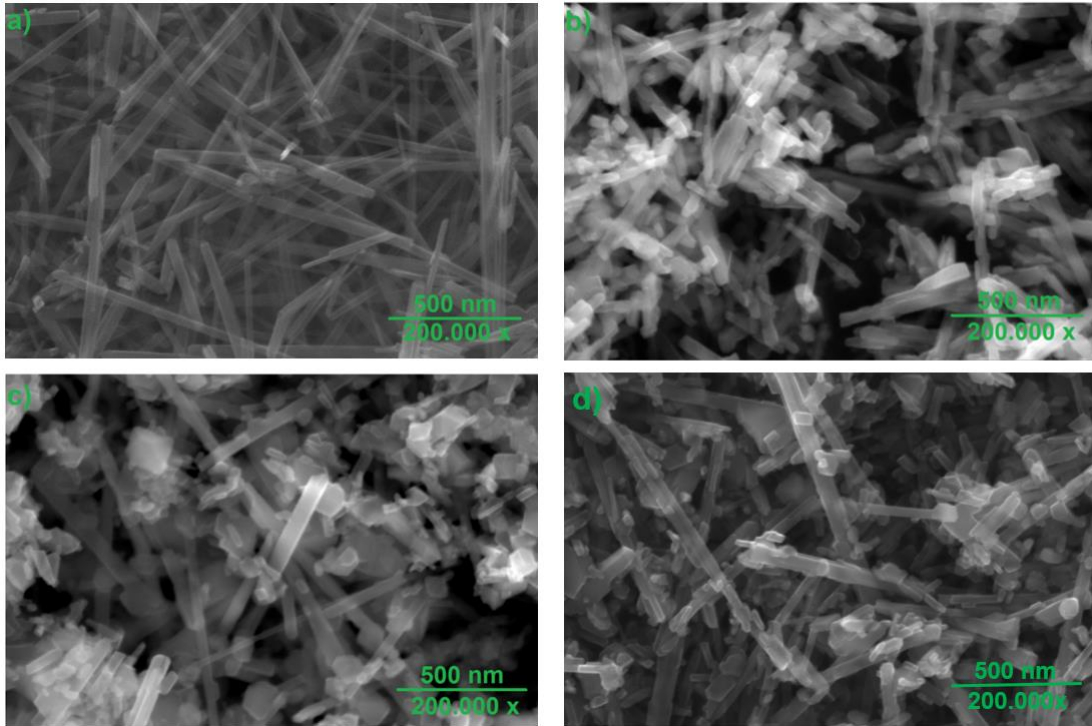
Şekil 4.21. Grafen, G / LMO, G/ LNMO ve G / LCMO katot elektrotlarının TGA eğrileri.

Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını analiz etmek için BET analizi gerçekleştirilmiştir. Saf grafen serbest elektrot ayrıca G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numuneleri ile karşılaştırma yapılmak için hazırlanmıştır. BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının sonuçları Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/ LNMO numunelerinin izoterm adsorpsiyon eğrilerinden BET spesifik alanları sırasıyla  $4.060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $16.455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ve  $17.766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar G/LMO, G/LCMO ve G/ LNMO numunelerinin BET spesifik yüzey alanlarının saf grafen serbest elektrottan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapıların grafen tabakaları arasına dekore edilmesiyle açıklanmaktadır. LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapılar vakum filtrasyon işlemi sırasında grafen nano tabakaların aglomerasyonunu engelleyerek ayırıcı gibi davranmıştır. Ayrıca hem LMO'li nano çubuk numuneleri grafen nano yapraklardan daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Grafen, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin toplam gözenek boyutu sırasıyla  $0.077 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $0.089 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $0.096 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve  $0.098 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  olarak gözlemlenmiştir. G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO numunelerinin nispi geniş spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimleri elektrolit/elektrotun temas alanını arttırmaktadır bu da kompozitlerin Li iyon pillerde bir katot olarak kullanıldığı zaman alansal akım yoğunluğunun azaltılmasını sağlamaktadır.





Şekil 4.22. Grafen serbest elektrotun, G / LMO, G / LCMO ve G/ LNMO kompozitlerin nitrojen adsorpsiyon / desorpsiyon izoterm eğrileri.

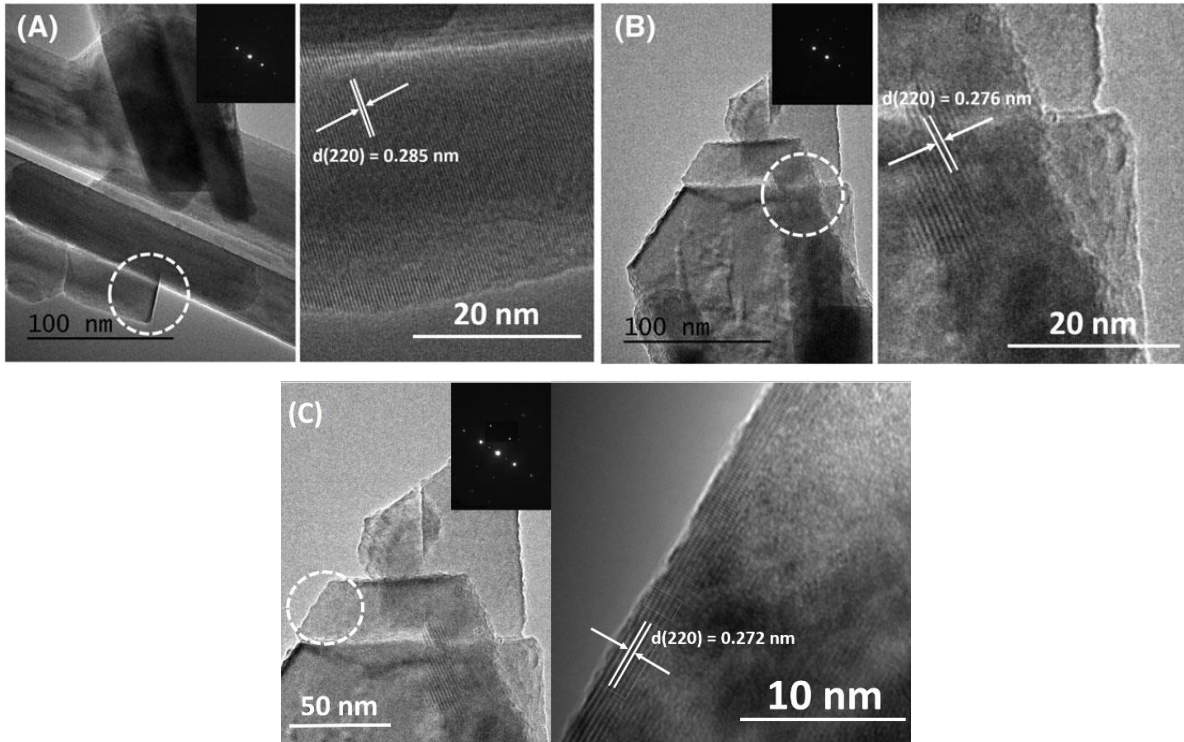


Şekil 4.23 (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel (b) LMO, (c) LCMO ve (d) LNMO nanoçubuk tozların FESEM görüntüsü.

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, LMO ve LCMO numunelerinin FESEM analiz görüntüleri sırasıyla şekil 4.23 (a), (b), (c) ve (d)'de gösterilmektedir. Şekil 4.23 (a)'dan da görüldüğü üzere, (2x2) tünel yapıları  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in morfolojisi mikrodalga destekli hidrotermal sentez sonrası nanotel yapısındadır. Tellerin ortalama çapı 45 nm ve boyu birkaç yüz nanometre civarındadır. Katı hal sentez

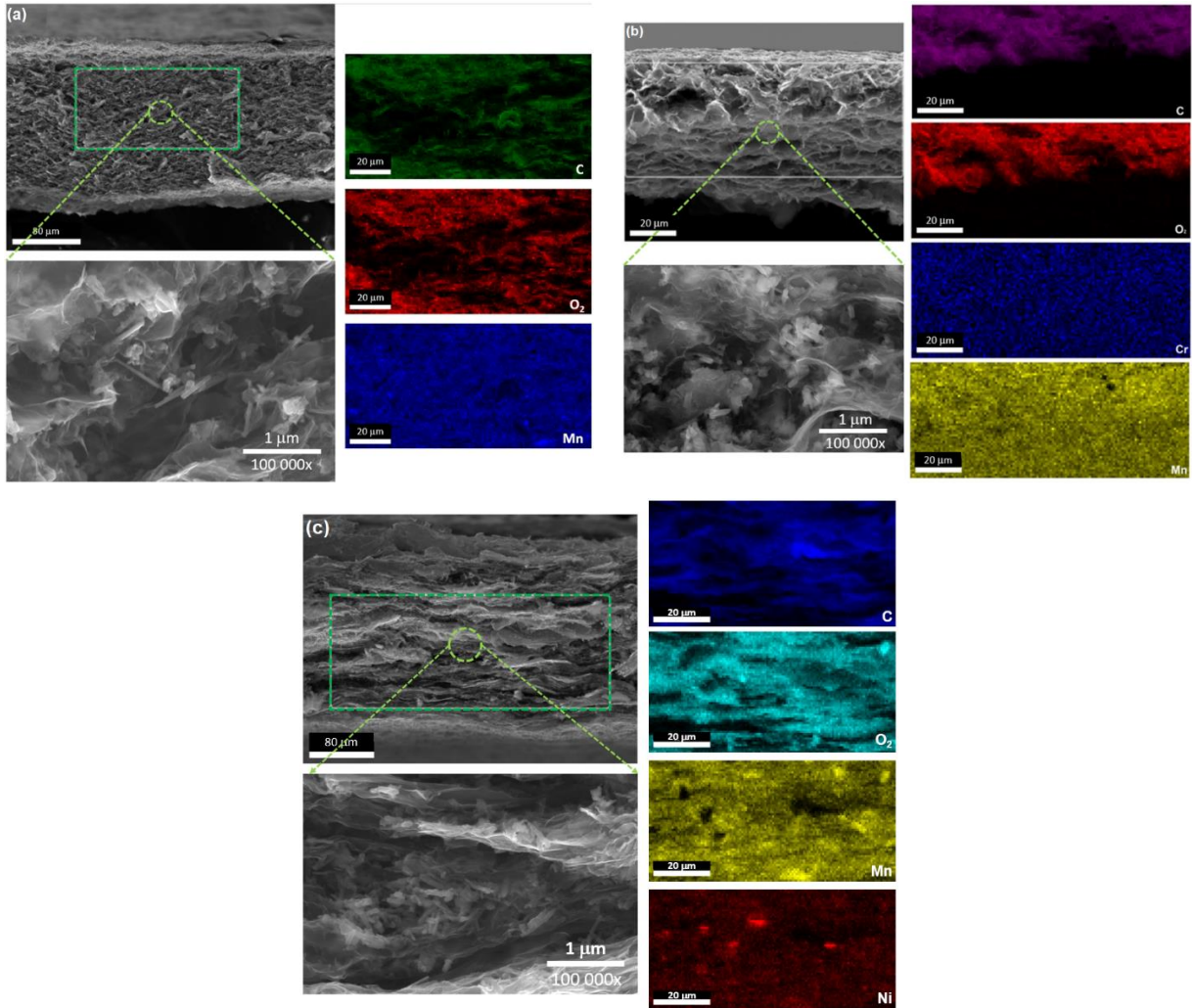
yöntemi sonrası elde edilen LMO ve LCMO numunelerinin yüzey morfolojileri sırasıyla şekil 4.23 (b) ve (c)'de sırasıyla gösterilmektedir. Şekil 4.23 (b) nanoçubuk yapısındaki LMO 600 nm boyutunda ve 50 nm genişliğindedir.  $\alpha$ - $MnO_2$  ile kıyaslandığında tanelerin kısıp kalınlaştığı gözlemlenmiştir. Bu durum  $Mn^{2+}$ 'nin  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  e oksidasyonu sırasında daralma meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.23 (c) ve (d)'de gösterilen LCMO ve LNMO nano çubukların uzunluğu ve genişliğinde önemli ölçüde azalma meydana geldiği gözlemlenmektedir. Yüksek sinterleme sıcaklıkları ve yüksek reaksiyon süreleri, nano tel morfolojisini önemli ölçüde bozmuştur.

Şekil 4.24 (a), (b) ve (c) sentezlenen LMO, LCMO ve LNMO numunelerinin TEM görüntülerini göstermektedir. Numunelerin seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) modelleri bir nokta dizi serisi şeklinde elde edilmiş ve her nokta herhangi bir kırınım halkası olmayan bir dizi olarak görülmektedir. Her komşu düzlemler arası mesafe TEM görüntülerinden hesaplanarak LMO, LCMO ve LNMO numuneleri için (220) düzleminde sırasıyla 0.285 nm, 0.276 nm ve 0.272 nm olarak ölçülmüştür. LCMO ve LNMO numunesinin düzlemler arası mesafesi  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  iyonlarının yerini 16d oktahedral bölgelerde Cr ve Ni iyonlarını alarak, 8a bölgelerinde latis daralmasına neden olması nedeniyle LMO'den daha kısadır.



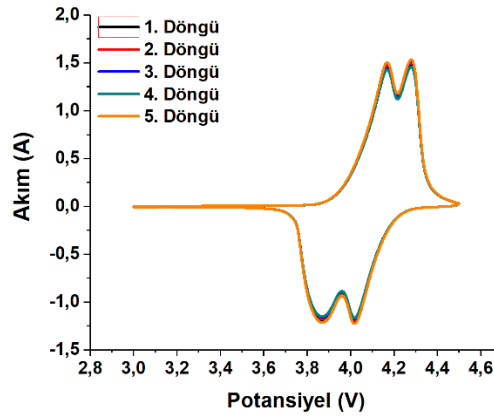
Şekil 4.24 (a) LMO, (b) LCMO ve (c) LNMO örneklerinin SAED modelleri ve TEM görüntüleri

Morfolojinin kapsamlı analizi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi kullanılarak yapılmış ve Şekil 4.25'de sunulmuştur. Elementel haritalama analizi aynı zamanda hibrid yapının homojen dağılımlı grafen ve LCMO/LMO/LNMO nanoçubuk içerdiğini de göstermektedir. Sonuç olarak, FESEM analizinden elde edilen sonuçlar, grafen nanotabakalarının, yüksek derecede iletken bir yapı oluşturduğunu ve bunun da elektrokimyasal özellikleri geliştirdiğini doğrulamaktadır. Şekil 4.25'den de görüldüğü üzere grafen tabakaları, yüksek kıvrımlı ve buruşmuş kağıt benzeri bir yapı sergilemiştir. LCMO, LMO ve LNMO nano çubuk yapılar kompozit yapı içinde çok iyi dağılmış olup, elektrolit erişilebilirliğini artırabilen mezo-gözenekli sandviç yapılar oluşturmuştur. Grafen tabakaları ve LCMO, LMO ve LNMO nanoçubuklar arasındaki iyi temas elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektron taşınımı için istenmektedir.



Şekil 4.25. Serbest (a) G/LMO, (b) G/LCMO ve (c) G/LNMO nanokompozit katot elektrotlarının kesit FESEM görüntüleri ve EDS nokta harita analizi.

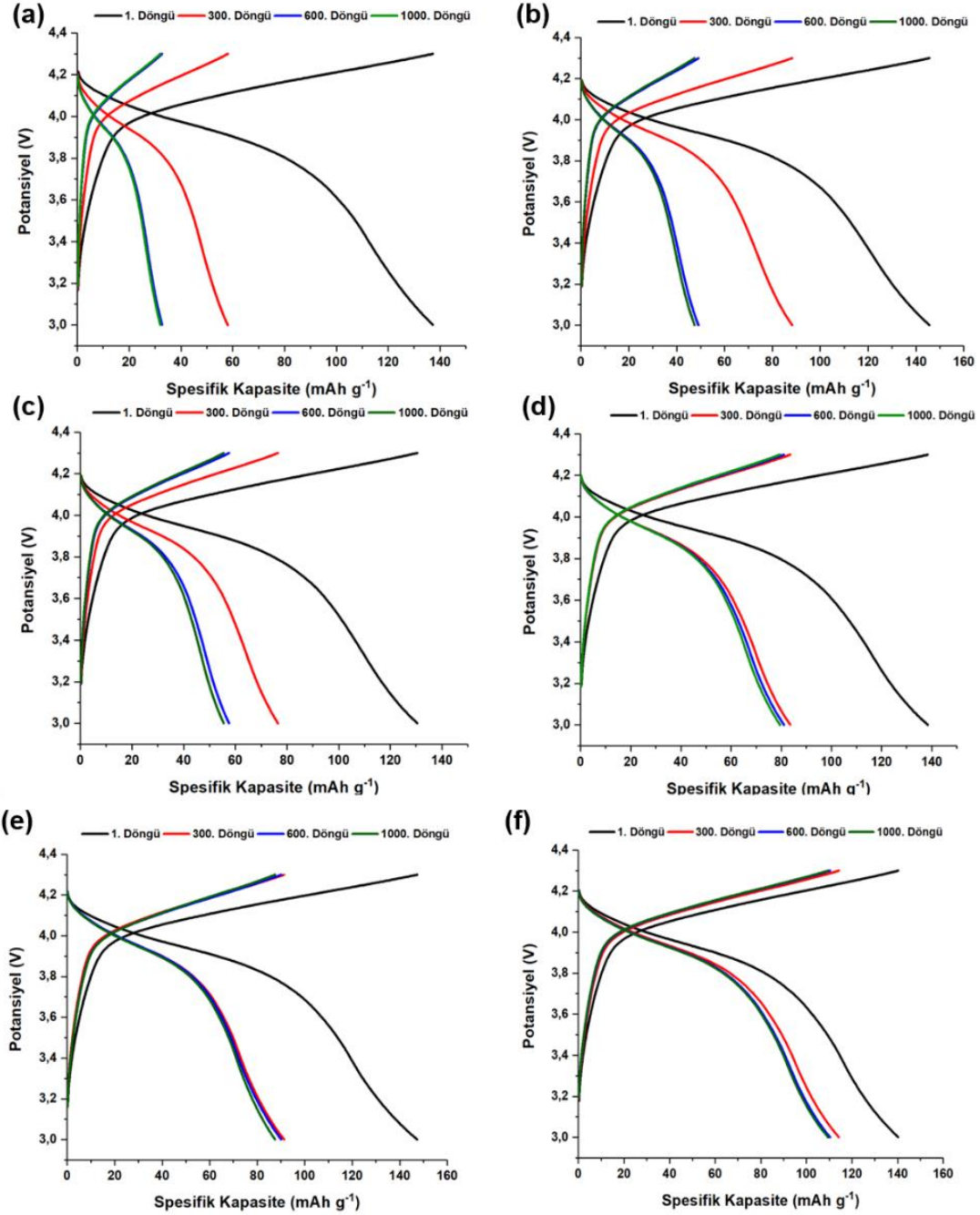
Şekil 4.26, 0.1 mV/s tarama hızında 3 - 4.5 V potansiyel aralığında sentezlenen LMO katot elektrotun çevrimsel voltametri (CV) analizini göstermektedir. CV eğrileri oksidasyon/redüksiyon olmak üzere iki çift pikten oluşmaktadır. Oksidasyon eğrilerine göre pikler 4.17 V ve 4.3 V'da oluşmuştur. Şarj sırasında, tetrahedral bölgelerin (8a) yarısından bir Li<sup>+</sup> ekstraksiyonu ve tetrahedral bölgelerden bir Li<sup>+</sup> ekstraksiyonu olduğu söylenebilmektedir. Deşarj işlemi sırasında, 3.85 ve 4.03 V'de görünen iki indirgeme piki iki interkalasyon işlemi göstermektedir. Tipik bir LMO latis yapısında Mn<sup>+3</sup> ve Mn<sup>+4</sup> iyonları 16d oktahedral bölgelerde O<sup>2-</sup> iyonları 32 e bölgelerinde Li iyonları ise 8a tetrahedral bölgelerde bulunmaktadır. 8e tetrahedral siteleri 16c oktahedral siteleri ile yüzleri paylaşırken, 32e sitelerde O<sup>2-</sup> iyonları kübik sıkı paket yapıları oluşturmaktadır. Oksidasyon süreci boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [241-244]:



Şekil 4.26. LMO nanokompozit katot elektrotlarının çevrimsel voltametri testleri.

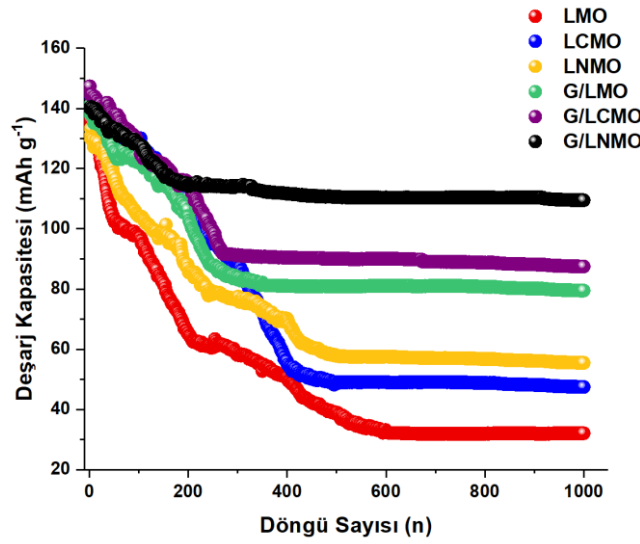
Şekil 4.27, 1., 300., 600. ve 1000. döngülerde nano çubuk LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotunun galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Tüm elektrotların şarj ve deşarj eğrileri, CV sonuçlarıyla iyi bir şekilde uyuşan iki voltaj platosu içindeki Mn<sup>+3</sup> / Mn<sup>+4</sup>'ün redoks reaksiyonlarının yaklaşık 4 V olduğunu açıkça göstermektedir. G/LNMO nanokompozit numunesinin başlangıç spesifik kapasitesi 140.2 mAh g<sup>-1</sup> elde edilirken, LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk, G/LMO ve G/LCMO kompozit elektrotların başlangıçtaki kapasiteleri sırasıyla 137.2 mAh g<sup>-1</sup>, 145.6 mAh g<sup>-1</sup>, 130.4 mAh g<sup>-1</sup>, 138.4 mAh g<sup>-1</sup>, ve 147.3 mAh g<sup>-1</sup>'dir. Sonuçlar, grafen takviyeli nano kompozit elektrotlarında grafen tabakalarının, yüksek spesifik kapasiteye yol açan LMO, LCMO, LNMO nano çubukları arasında iletken kanallar olarak hareket ettiğini göstermiştir. Şekil 4.27 (d), (e) ve

(f) ise G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotların 1000 döngü sonrası galvanostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. 1000 döngü sonrası takviyesiz LMO, LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla 32 mAh g<sup>-1</sup>, 47 mAh g<sup>-1</sup> ve 55 mAh g<sup>-1</sup>'a düşüş göstermiştir. Ancak 1000 döngü sonrası G/LMO, G/LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla 79 mAh g<sup>-1</sup>, 87 mAh g<sup>-1</sup> ve 109 mAh g<sup>-1</sup>'a düşüş göstermiştir.



Şekil 4.27 (a) LMO, (b) LCMO, (c) LNMO, (d) G / LMO, (e) G / LCMO ve (f) G/LNMO numunelerinin galvanostatik şarj/deşarj testleri.

Takviyesiz LMO esaslı katot elektrotlarındaki kapasitenin azalmasının ana nedenleri,  $Mn^{+2}$ 'nin elektrot içinde çözünmesi ve Jahn-Teller distorsiyonu ile yapısal dengesizliğin oluşmasıdır. Bu nedenle grafen yapraklar tarafından oluşturulan 3 boyutlu iletken ağ içine LMO, LCMO ve LNMO nano çubukların dekorasyonu iletkenlik, verimli iletim yolları ve aktif nano partiküllerin agregasyonunu inhibe eden etkileri nedeniyle Li iyonlarının hareketini önemli ölçüde geliştirmiştir. Ayrıca grafen yapraklarının katmanları arasında LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk yapılarının eklenmesi grafen nano yaprakların  $Mn^{+2}$  iyonlarını kilitlemek için fiziksel bir adsorpsiyon katmanı olarak görev aldığından  $Mn^{+2}$  çözünmesini etkin bir şekilde tamponlamaktadır [245].



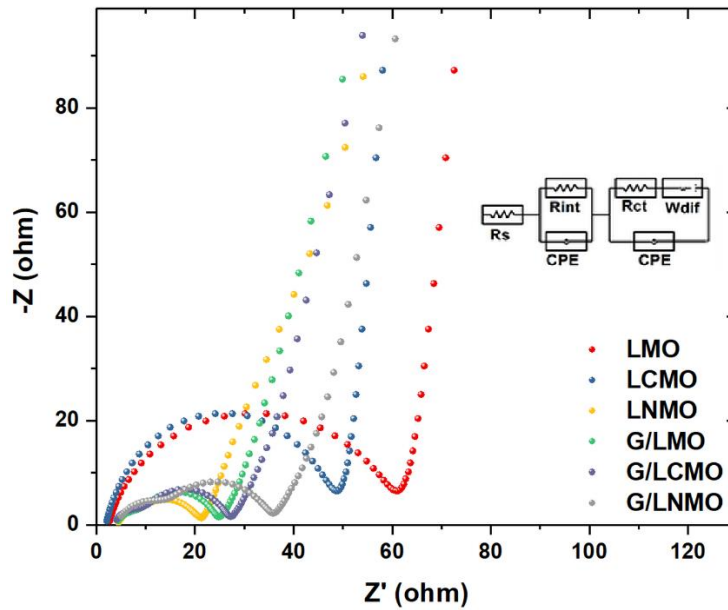
Şekil 4.28. LMO, LCMO, G/LMO ve G/LCMO katot elektrotları için çevrim sayısının fonksiyonu olarak deşarj kapasitesi.

Şekil 4.28, spinel nano çubuk LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotların çevrim sayılarının fonksiyonu olarak spesifik kapasiteyi göstermektedir. Şekil 4.28'den de anlaşılacağı üzere, 1000 döngüden sonra LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotlarından sırasıyla  $32 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $47 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $55 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $79 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $87 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $109 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık kapasite değerleri elde edilmiştir. 1000 döngü sonundaki kapasite korunumu ise LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları için sırasıyla %37, %33, %43, %58, %60 ve %78 olarak elde edilmiştir. G/LNMO nano kompozit elektrotun daha büyük tersinir kapasitesi ve geliştirilmiş çevrim kabiliyeti gibi üstün elektrokimyasal özellikleri, LNMO nanoçubukların grafen nano tabakalarına dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen nano tabakalarının, tabakaları arasında LNMO, LCMO ve LMO nano çubuklarının iyi dağılımı daha büyük aktif yüzeyler sağlamaktadır. Bununla birlikte, grafen içermeyen numunelerin çamur hazırlama aşaması sırasında aktif

malzemelerin derece aglomere olması yüzey alanını azaltmaktadır ve bu da önemli bir kapasite kaybına neden olmaktadır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS),  $\pm 5$  mV AC sinyali kullanılarak  $10^{-2}$ –  $10^6$  Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere,  $R_s$  hücrenin çözelti direncini göstermektedir.  $R_s$  ayrıca ohmik direnç olarak da atfedilmektedir. Yüksek frekansda oluşan yarım daire ise elektrot/elektrolit arayüzeyinde ortaya çıkan Li iyonlarının adsorbsiyon/desorbsiyonunu ifade eden şarj transfer direnci olan  $R_{ct}$ 'yi göstermektedir. Düz düz eğri ise elektrolit içinde Li iyonlarının difüzyonunu ifade eden Warburg empedansını  $W_{dif}$  göstermektedir.

LMO, LCMO, G/LMO ve G/LCMO elektrotların EIS eğrileri eşdeğer devreye uyarlanmış ve hesaplanan parametreler Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Çözeltinin ( $R_s$ ) direnci çevrim sırasında elektrolit ve yüzey filmin kararlı olması nedeniyle hafif bir değişim meydana getirmiştir. Metal iyonu eklemenin,  $Mn^{+}$  çözünmesini azalttığı için Li iyonların hareketini kolaylaştırdığı açıktır. Ayrıca, G/LCMO elektrotları LMO nano çubuk elektrota göre daha küçük yük transfer direncine sahiptir. Bu sonuç  $Li^{+}$  iyon akışına, geliştirilmiş elektriksel iletkenliğe ve grafenin yüksek aktif yüzey alanına atfedilebilmektedir. Warburg empedansına göre G/LNMO katot elektrotu LMO ve LCMO ile karşılaştırıldığında daha büyük bir  $Li^{+}$  difüzyon değeri sergilemektedir [246].



Şekil 4.29. LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO katot elektrotlarının EIS spektrumları

Tablo 4.3. EIS verilerinden elde edilen elektrokimyasal parametrelerin eşitlenmiş değerleri.

Parametreler	LMO	LCMO	LNMO	G/LMO	G/LCMO	G/LNMO
$R_s$ ( $\Omega$ )	6.212	6.425	6.015	6.024	6.007	5.912
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	61	48	35	27	24	21

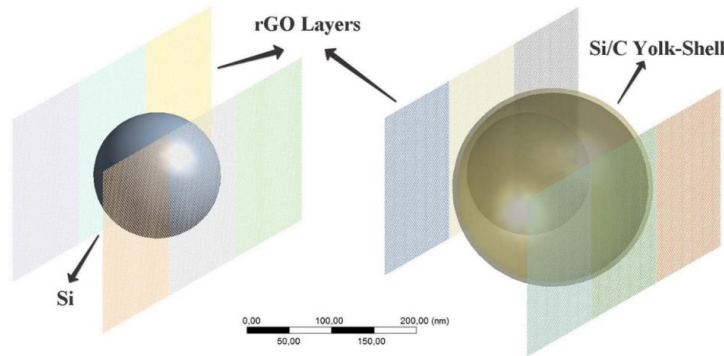


## BÖLÜM 5. TAM HÜCRE TESTLERİ

Proje ekibi tarafından üretilmiş elektrotların tam hücre testleri yoluyla şarj-deşarj davranışları, çevrim ömürleri, gravimetrik kapasiteleri hesaplanmıştır. Proje ekibi tarafından gerçekleştirilmiş olan yarım hücre testleri yoluyla en iyi sonuçların elde edildiği Ni katkılı LMO katot elektrotu olarak ile farklı oranlarda Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/Grafen/Yumurta Sarısı Kabuk Si anot elektrotu olarak tercih edilmiştir. Pil çalışma voltaj aralığı yarım hücreler yoluyla belirlenmiştir. Projemizde grafenin “Yumurta sarısı / kabuk” modelinde Si@C yapısının modellenmesi grafen ve “Yumurta sarısı / kabuk” modelinin pil performansına olan etkisini anlaşılabilmesi için yapılmıştır. Modelleme çalışmaları ANSYS tabanlı “design modeler” ile gerçekleştirilirken analizler yine ANSYS tabanlı “static structural” ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde ANSYS 17.2 Akademik Lisans kullanılmıştır. Çalışmada toplam gerilme ve deformasyonlar incelenerek “Yumurta sarısı / kabuk” yapısının pil ömrüne olan etkisini artırmak amacıyla incelenmiştir.

### 5.1. Modelleme ve Simülasyon Çalışmaları

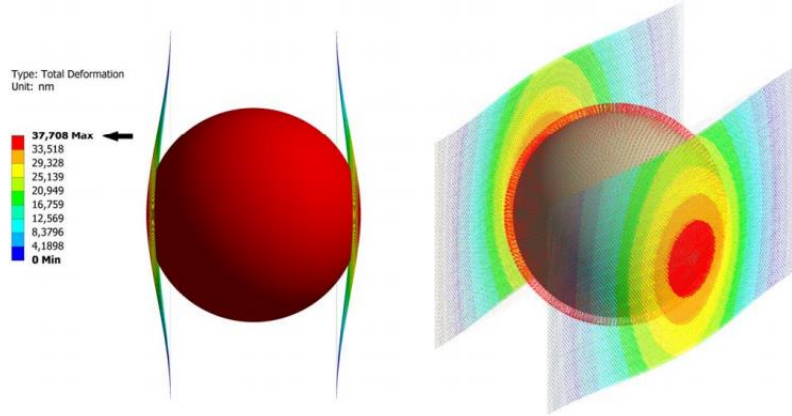
Modelleme çalışmalarında grafenin modellenmesinde beam eleman kullanılmıştır. Bu elemanlar ile çözüm ağı sayısı azaltılırken, yakınsamanın çözüm ağından bağımsızlığı kısmen sağlanmıştır. Modelleme için grafenin karbon atomlarının koordinatları iki boyutta kartezyen koordinat düzleminde oluşturulmuş, carbon atomları çizgiler (line) ile birbirlerine bağlanarak grafenin nihai hali şekillendirilmiştir. Modelleme çalışmalarında iki grafen tabaka arasına silisyum olduğu (Grafen+Silisyum+Grafen) ve iki grafen arasında Si/C Yolk-Shell (Grafen+Si/C Yolk-Shell+Grafen) Yapısı olduğu düşünülmüştür. Çalışmalarda karbon yapısının oluşturduğu cidar ihmal edilmiş ve iki grafen arası mesafe artırılarak her iki durum için %400 genişleme analiz edilmiştir. Silisyumun 130 nm ve graphene 384 noktadan oluşturulmuştur.



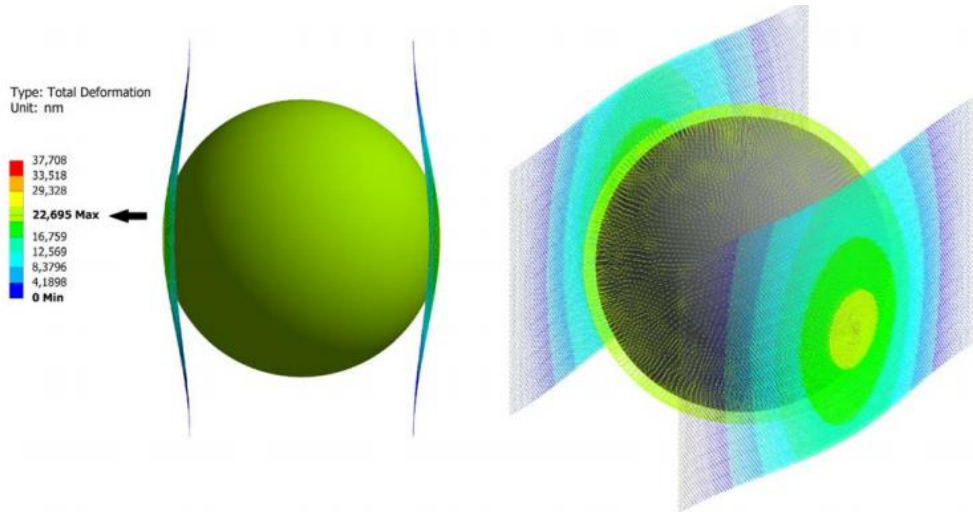
Şekil 5. 1. Grafenin ve yapının modellenmesi.

Çözüm ağı oluşturulmasında grafen için tek boyutlu beam analogy kullanılmıştır. Silisyumda ise üç boyutlu “tetrahedron” çözüm ağı kullanılmıştır. Sınır şartları için %400 hacimsel genleşme sağlanacak şekilde silisyum üzerinden termal genleşme oluşturulmuştur. Bunun için silisyum 25 °C`den 100 °C`ye belirlenen tek adım için lineer olarak artırılmış ve böylece %400 genleşme garanti altına alınmıştır. Grafen yüzeyi ile silisyum yüzeyi arasında kurulan ilişkide sürtünmesiz temas modellenmiştir. Grafen uç noktalarında sabitlenmiş ve böylece modelin serbest uzayda hareketsiz kalması sağlanmıştır.

Şekil 5.2’de Silisyum/Grafen yapısının toplam deformasyonunu, Şekil 5.3. ise Silisyum/Karbon/Grafenin toplam deformasyonunu göstermektedir. Şekil 5.3.’de maksimum deformasyon 37.708 nm, Şekil 5.4.’de ise 22.695 nm oluşmuştur. Diğer bir deyişle grafen yüzeyinde deformasyonda ortalama %40 düşüş sağlanmıştır.

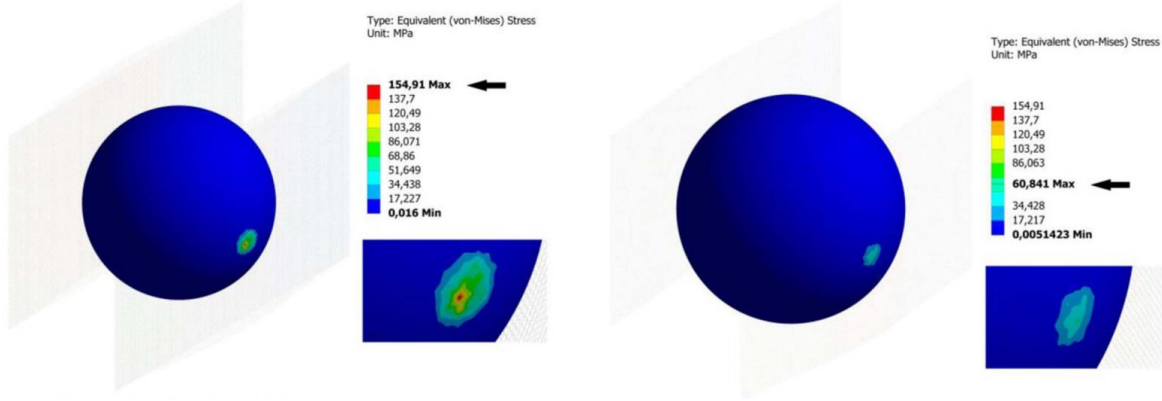


Şekil 5. 2. Silisyum/Grafen yapısının toplam deformasyonu.



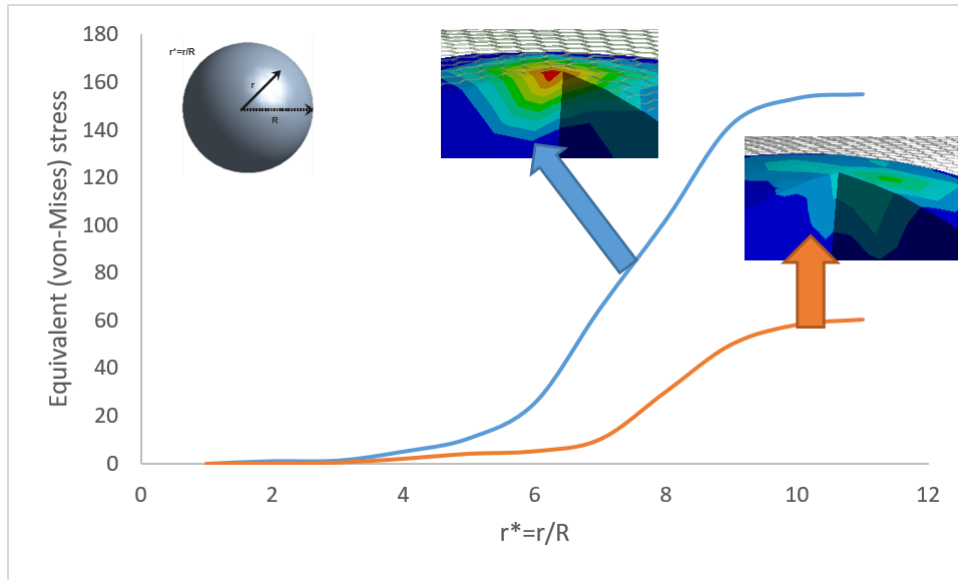
Şekil 5. 3. Silisyum/Karbon/Grafen toplam deformasyonu.

Şekil 5.4.`de Silisyum/Grafen yapısının ve Silisyum/Karbon/Grafen yapısının gerilimleri karşılaştırılmıştır. Silisyum/Grafen yapısında maksimum gerilme 154.91 MPa çıkarken, Silisyum/Karbon/Grafen yapısında 60.841 MPa gerilme çıkmıştır. Gerilmede ortalama %40 düşüş sağlanmıştır.



Şekil 5.4. Gerilme karşılaştırması.

Şekil 5.5`de radyal yönde, silisyum yarıçapına göre gerilme dağılımları incelenmiştir. Şekil 5.5`de gerilimin merkezden yüzeye doğru hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.



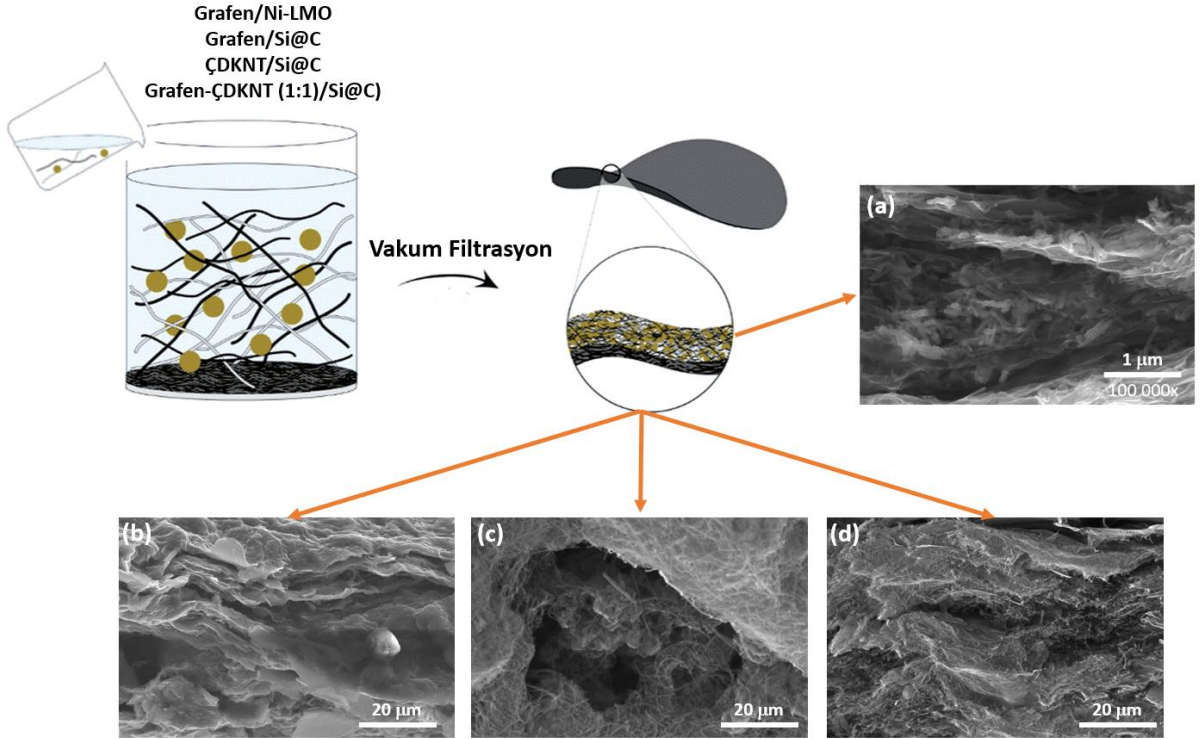
Şekil 5.4. Radyal yönde gerilme dağılımı.

Proje kapsamında gerçekleştirilmiş olan modelleme ve simülasyon çalışmaları “Yumurta sarısı / kabuk” modelinin pil performansı önemli ölçüde geliştirildiği görülmüştür. Özellikle “Yumurta sarısı / kabuk” yapısının gerilmede ve deformasyonda %40 düşüş sağladığı görülmüştür. Söz konusu değer Li-iyon pillerde başarılı sonuçların elde edileceğini

göstermektedir.

## 5.2. Tam Hücre Testleri

Proje kapsamında sentezlenmiş anot ve katot elektrotlarından serbest elektrot üretim işlemi şematik Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

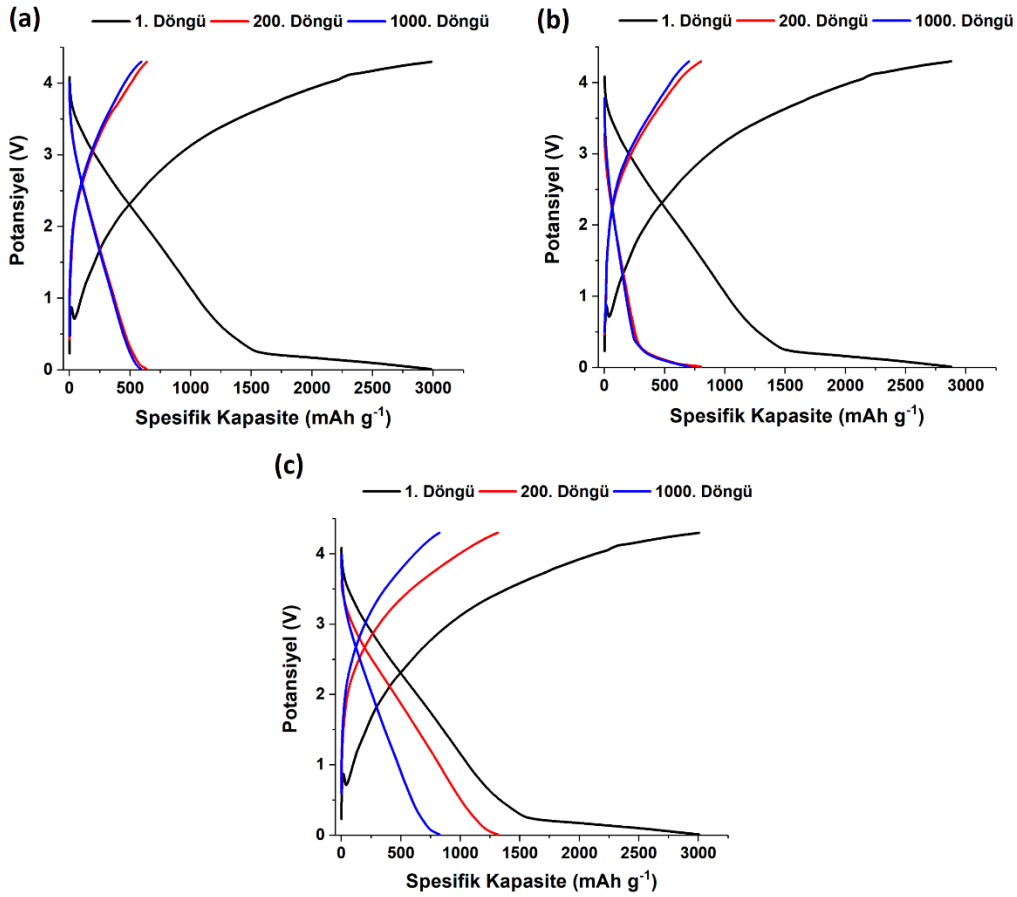


Şekil 5.6. Vakum filtrasyon yöntemi ile a) Grafen/Ni-LMO katot elektrotları, b) Grafen/Si@C, c) ÇDKNT/Si@C ve d) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının üretiminin şematik olarak gösterimi.

Üretilen grafen takviyeli nano kompozit anot ve katot elektrotları ile CR2016 test hücreleri hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Mevcut proje kapsamında grafenin Si anot ve LMO katot elektrotlar üzerine yarım hücreler yoluyla elektrokimyasal etkisini karakterize ve optimize etmiştir. Grafenin anot elektrotlar üzerine olan etkisi eş zamanlı olarak Ansys tabanlı modelleme yoluyla da gerçekleştirilmiştir. Grafen, karbon kaplama ve çok duvarlı karbon nanotüp takviye elemanları ile optimize edilmiş Si esaslı anot elektrotları ve Ni katkılı grafen takviyeli LMO nanokompozit elektrotları katot olarak kullanıp CR2016 test hücrelerinde birleştirilmiştir. Elde edilen tam hücreler 1C akım yoğunluğunda tam hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Düğme tipi (CR2016) test hücrelerinin birleştirme işlemi argon dolu bir glove box (eldivenli kabin) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak, 16 mm çapında üretilen grafen takviyeli Ni katkılı LMO'ten oluşmuş katotlar,

anot olarak 13 mm çapında farklı oranlarda grafen ve ÇDKNT içeren serbest elektrotlar kullanılmıştır. Ayrıca, separatör olarak mikro poroz polipropilen (PP) membran (Cellgard 2300) ve elektrolit olarak LiPF<sub>6</sub> tuzunun ağırlıkça 1:1 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içerisinde çözülmesiyle elde edilen 1M'lık çözelti kullanılmıştır. Üretilen tam hücrelerin enerji yoğunluğu ise Denklem 5.1 esas alınarak hesaplanmıştır.

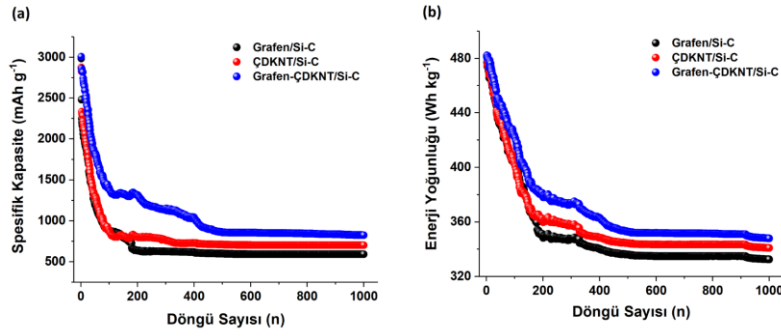
$$\text{Enerji Yoğunluğu} = \frac{C_{\text{katot}} \times C_{\text{anot}}}{C_{\text{katot}} + C_{\text{anot}}} (V_{\text{nominal}}) \quad 5.1$$



Şekil 5.7. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış, a) Grafen/Si@C, b) ÇDKNT/Si@C ve c) Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT (ağırlıkça 1:1)/Si@C serbest anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri 20 mA dm<sup>-2</sup> (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,01 ile 4,3 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, iki yüzüncü ve bininci şarj-deşarj eğrileri Şekil 5.7(a), Şekil 5.7(b) ve Şekil 5.7(c)'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere 1. döngü sonunda Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C kompozit elektrotlarından elde edilmiş spesifik kapasite değerleri sırasıyla

2985 mAh g<sup>-1</sup>, 2876 mAh g<sup>-1</sup> ve 3007 mAh g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. 1000 döngü sonunda ise söz konusu kompozit elektrotlar için bu değerler sırasıyla 592 mAh g<sup>-1</sup>, 702 mAh g<sup>-1</sup> ve 824 mAh g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler nano boyuttaki silisyumun kapasitesinin önemli ölçüde korunduğunu göstermektedir. Esnek ve serbest kağıt formunda sentezlenmiş anot elektrotları şarj işlemleri boyunca oluşan Li<sub>4,4</sub>Si bileşiği kafes hacmini %300 oranında artırmaya karşılık yapının parçalanma sonrasında akım toplayıcı üzerinden dökülmesini engellemektedir. Bunun yanı sıra grafen ve ÇDKNT destekli elektrot malzemelerinden sentezlenmiş anot elektrotları ile teorik kapasite değerlerine çok yakın deşarj kapasiteleri elde edilmiştir.



Şekil 5.8. Grafen/Ni-LMO katot elektrotları ile hazırlanmış Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotlarının (a) spesifik kapasite ve (b) enerji yoğunluğu eğrileri.

Elde edilmiş tam hücrelerin pil testleri 0,01 V ile 4,3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tam hücre kapasitesi, toplam kompozit elektrotların ağırlığına bağlı olarak hesaplanmıştır. 1000 döngü test sonrası elde edilmiş spesifik kapasite ve enerji yoğunluğu değerleri Şekil 5.8(a) ve Şekil 5.8(b)'de gösterilmektedir. Şekil 5.8(a)'dan da anlaşılacağı üzere Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C serbest anot elektrotların 1000 döngü sonundaki kapasite korunum değerleri sırasıyla %20, %25 ve %28 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.8(b)'de ise Denklem 5.1'den elde edilmiş enerji yoğunluğu değerleri de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere en iyi değerler Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotu ile üretilmiş numunelerden elde edilmiştir. İlk döngü sonunda 482 Wh kg<sup>-1</sup>'lik bir enerji yoğunluğu değeri elde edildiği görülmektedir. Ancak anot ve katot elektrotlarındaki bozulmalara bağlı olarak bu değer 348 Wh kg<sup>-1</sup>'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.

## BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR

Mevcut proje kapsamında farklı üretim yöntemleri ile Çok tabakalı grafen üretimi, Nano boyutta Ni ve Cr katkılı LMO, farklı polimorflar formunda  $MnO_2$  katot elektrotlarının sentezi, sentezlenmiş söz konusu 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 çok tabakalı grafen modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Proje kapsamında modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenmiş çok tabakalı grafenin FESEM görüntüleri, elde edilmiş yapının kıvrılmış ve bükülmüş levhalardan oluştuğunu ve bunun yanı sıra transparan, dalgalı ve tabakalı tipik grafen yapısı olduğunu göstermektedir.
- ✓ Grafen sentezinde kullanılmış olan grifte uygulanmış olan X-ışınları analizi yoluyla karbona ait olan aşırı ve keskin şiddetli karakteristik  $2\theta=26^\circ$  pikinin indirgenme sonrası önemli ölçüde şiddetinin azaldığı görülmüştür. Hummers yöntemi sonrasında gerçekleştirilen indirgenme işlemi yoluyla tabakalar arası mesafenin önemli ölçüde genişlendiği anlaşılmıştır.
- ✓ Elde edilen karakteristik X-ışınları sonuçlarına uygulanan Debye-Scherrer denklemi Hummers yöntemi sonrasında grafenin tabaka sayısının 3-4 arasında olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar özellikle 1 g'lık sentez işlemi için ayrıca optimize edilmiştir.

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 temin edilmiş nano boyutta Si tozlarının yüzeyleri Stöber yöntemi kullanılarak tetraetil orto silikat (TEOS) yoluyla silika kaplanmıştır. Karbon kaplama işlemi Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinin yüzeylerinde bir resorsinol-formaldehit reçine katmanı oluşturmaya müteakip 900°C' de karbonizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Karbon kaplı Si/SiO<sub>2</sub> partiküllerinin hidroklorik asitte bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

- ✓ Yumurta-kabuk silisyum yapıları, karbon nanotüpler ve grafen oksit su içerisinde ultrasonik parçalayıcı ile dağıtılması sonrası vakum filtrasyon işlemi uygulanarak kağıt formunda serbest elektrotların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Elde edilen elektrotlara gerçekleştirilen FESEM analizleri Yumurta-kabuk silisyum yapılarının başarılı bir şekilde elde edildiğini ve vakum filtrasyon prosesi sonrasında ise grafen ve/veya ÇDKNT'lerden oluşan yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldığını göstermiştir. Söz konusu elektrotlara yapılan X-ışınları analizi de sentez işlemleri sonrasında elde edilmiş kompozit yapının herhangi bir empürite fazı içermediğini de göstermiştir.
- ✓ Sentezlenmiş Grafen-ÇDKNT/Si-C esaslı esnek elektrotlardan deşarj kapasitesi değeri 600 mAh.g<sup>-1</sup>'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilirken, Yumurta sarısı/Kabuk modelinde hazırlanmış takviyesiz Si-C elektrotlarda 500 döngü sonunda 320 mAh.g<sup>-1</sup>'lik gibi kapasite değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.
- ✓ Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilmiş sonuçlar gerek saf Si'nin gerek yolk-shell yapısına dönüşümü gerekse grafen takviyesiyle şarj transfer direnci niteliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

Proje kapsamında mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi ile  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> esaslı ve grafen takviyeli katot elektrotların üretimi sağlanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Sentezlenmiş  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katot elektrotlarına gerçekleştirilmiş X-ışınları analizi elde edilmiş ürünlerin yüksek safiyetli olduğunu göstermiştir. Söz konusu elektrotlara uygulanmış FESEM analizleri ise  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> fazının nano tel formunda,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> fazının ise nano çubuk formunda ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> fazının ise denizkestanesi morfolojisinde sentezlendiği görülmüştür. Grafen takviyesi sonunda elde edilmiş kağıt formundaki serbest elektrotlarda ise söz konusu fazların grafen yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlemlenmiştir.
- ✓ Grafen destekli  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katot elektrotlarının elektrokimyasal özellikle 1 C akım yoğunluğunda 1,5 V-4,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Grafen destekli  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> fazının ilk 10 döngü sonunda kapasite değerinin tamamen



tükendiği görülmüştür. Grafen destekli  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> katot elektrotlarında ise 100 çevrim ihmal edilebilir ölçüde bir kapasite kaybı yaşarken 200. çevrime gelindiğinde kapasitenin ciddi oranda düştüğü ve 200. deşarj kapasitesinin 54 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmüştür. Grafen takviyeli  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> elektrotlarına uygulanmış galvanostatik testler sonucunda ilk deşarja ait spesifik kapasitenin 128 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmektedir. İlk 50 çevrim boyunca kapasitesini korurken 50. çevrimden itibaren ciddi oranda düşmüştür ve 150. çevrimdeki spesifik kapasitenin 24 mAh g<sup>-1</sup> olduğu görülmüştür.

- ✓ Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> katotlarına uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri sonunda incelendiğinde R<sub>ct</sub> değerlerinin sırasıyla 32  $\Omega$ , 23  $\Omega$  ve 22  $\Omega$  olduğu görülmüştür.
- ✓ Elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesi amacıyla  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> yapısı içerisine mikrodalga hidrotermal sentez yoluyla Co ve Ni fazları katkılanmıştır. Katkılı elektrot malzemelere uygulanan FESEM analizleri nano çubuk morfolojisinin bozulmadığı görülmüştür. Ancak X-ışınları piklerinden elde edilmiş piklerin katkılamaya bağlı olarak önemli ölçüde kayma gösterdiği görülmüştür.
- ✓ Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katoduna ait pil test sonucu incelendiğinde ilk deşarj sonucu spesifik kapasite 133 mAhg<sup>-1</sup> iken Ni- BTİGO katodunda ilk deşarj sonucu spesifik kapasite 121 mAhg<sup>-1</sup>'dir. Co-BTİGO katodunun ilk 100 çevrimde ciddi bir kapasite kaybı gözlemlenirken 100. Çevrim sonrası kademeli olarak düşmüş ve 500. Çevrim sonucunda 25 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi elde edilmiştir.
- ✓ Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katodunda ise 100. çevrime kadar ciddi bir kayıp yaşarken 100.-350. çevrimler arası ihmal edilebilir bir kapasite kaybı gözlemlenmiş ve 350. çevrimde tükenen pil son çevriminde 48 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi göstermiştir.

Proje kapsamında mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiş  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> esaslı katot elektrotları kurban şablon olarak kullanılarak katı-hal sentez yöntemi Cr ve Ni katkılı LMO esaslı ve grafen takviyeli katot elektrotların üretimi sağlanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- ✓ Katı hal sentez sonrası yapılan X-ışınları analizi elde edilen LMO esaslı katot elektrotların herhangi bir empürite içermediği görülmüştür. Ancak, Cr ve Ni katkılanması sonrasında latis içerisinde meydana gelen basma gerilmeleri X-ışınları piklerinin sağa doğru kaymasına neden olmuştur. FESEM analizleri katı hal sentez sonrası elde edilen LMO fazlarının çubuk morfolojisinde olduğunu göstermiştir. Vakum filtrasyon sonrası elde edilen kağıt benzeri yapı içerisinde LMO esaslı aktif malzemenin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

- ✓ LMO, LCMO ve LNMO nano çubuk, G/LMO ve G/LCMO kompozit elektrotlarına 3 V-4,3 V potansiyel aralığında 1C akım şartlarında uygulanan şarj-deşarj işlemleri sonucunda başlangıçtaki kapasiteleri sırasıyla 137.2 mAh g<sup>-1</sup>, 145.6 mAh g<sup>-1</sup>, 130.4 mAh g<sup>-1</sup>, 138.4 mAh g<sup>-1</sup>, ve 147.3 mAh g<sup>-1</sup>'dir. 1000 döngü sonrası takviyesiz LMO, LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla 32 mAh g<sup>-1</sup>, 47 mAh g<sup>-1</sup> ve 55 mAh g<sup>-1</sup>'a düşüş göstermiştir. Ancak 1000 döngü sonrası G/LMO, G/LCMO ve LNMO esaslı katot elektrotlarının kapasite değerleri sırasıyla 79 mAh g<sup>-1</sup>, 87 mAh g<sup>-1</sup> ve 109 mAh g<sup>-1</sup>'a düşüş göstermiştir. 1000 döngü sonundaki kapasite korunumu ise LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları için sırasıyla %37, %33, %43, %58, %60 ve %78 olarak elde edilmiştir.
- ✓ 10 aktivasyondeşarj işleminden sonra uygulana elektrokimyasal empedans testleri sonunda ise LMO, LCMO, LNMO, G/LMO, G/LCMO ve G/LNMO elektrotları için sırasıyla 61 Ω, 48 Ω, 35 Ω, 27 Ω, 24 Ω ve 21 Ω olarak elde edilmiştir.

Proje kapsamında sentezlenmiş grafen, ÇDKNT takviyeli yumurta sarısı kabuk modelindeki Si anotlar ile saf LMO, Cr ve Ni takviyeli LMO katot elektrotlarının 1000 döngülük tam hücre testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- ✓ Tam hücre testleri öncesi gerçekleştirilen modelleme ve simülasyon çalışmaları ile grafen takviyeli yumurta sarısı/kabuk modelinde C kaplı Si elektrotların elektrokimyasal özellikleri önemli şekilde geliştirildiği tespit edilmiştir.
- ✓ Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Ni-LMO katot elektrotları, Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotları üretilmiş ve 0,02 V ile 4,3 V aralığında elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.
- ✓ döngü sonunda Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C kompozit elektrotlarından elde edilmiş spesifik kapasite değerleri sırasıyla 2985 mAh g<sup>-1</sup>, 2876 mAh g<sup>-1</sup> ve 3007 mAh g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. 1000 döngü sonunda ise söz konusu kompozit elektrotlar için bu değerler sırasıyla 592 mAh g<sup>-1</sup>, 702 mAh g<sup>-1</sup> ve 824 mAh g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.
- ✓ Grafen/Si@C, ÇDKNT/Si@C ve Grafen-ÇDKNT/Si@C serbest anot elektrotların 1000 döngü sonundaki kapasite korunum değerleri sırasıyla %20, %25 ve %28 olarak hesaplanmıştır.
- ✓ En iyi enerji yoğunluğu değerleri ise Grafen-ÇDKNT/Si@C anot elektrotu ile üretilmiş numunelerden elde edilmiştir. İlk döngü sonunda 482 Wh kg<sup>-1</sup>'lik bir enerji yoğunluğu değeri elde edildiği, ancak anot ve katot elektrotlarındaki bozulmalara bağlı olarak bu değer 348 Wh kg<sup>-1</sup>'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. Elde edilen değerler ayrıca proje kapsamında hedeflenmiş değerlerinde üzerinde olduğunu göstermektedir.

### 6.1. Projenin Yaygın Etkisi ve Katma Değeri

Ülkemizdeki otomotiv sektörü göz önüne alındığında Türkiye'nin tüm ihracatının yaklaşık beşte birini oluşturmaktadır ve ülke ekonomisine katkıda bulunan temel sektörlerden biri konumundadır. Bu sektöre yönelik iç talep 2004 yılında her bin kişi başına 115 seviyesindeyken, bu sayı 2015 yılında 250'ler seviyesine yükselmiş durumdadır. Bunun yanı sıra dünyanın en önemli otomobil üreticilerinin üretim tesislerinin ve Ar-Ge merkezlerinin Türkiye'de bulunması Proje önerimizin oluşturulmasında büyük bir fırsat olarak görülmüştür. Ancak, dünyadaki pil pazarının durumundan ötürü Türkiye'deki hibrit (HEV) ve elektrikli araç (EV) pazarı halen başlangıç aşamasındadır.

Bugün Türkiye'de trafikteki 15 milyon araçtan sadece 400'ü HEV (hibrit elektrikli araç) veya EV (elektrikli araç) olma özelliği taşımaktadır. 2015'in ilk dört ayında ise ülkemizde sadece 30 adet EV satılmıştır. Türkiye'nin ilk EV'si olan ve artık üretilmeyen Renault Fluence Z.E, 2012 yılında piyasaya sürülmüş ve onun ardından da 2014 yılında BMW i3 Avrupa piyasasında kendini göstermiştir. Toyota Prius ve Honda Civic hibritleri bir süredir piyasada bulunmaktadır. Bunların yanı sıra, 2016 yılı sonunda tamamen Türkiye'de üretilmiş olan Toyota'nın hibrit CH-R modeli de dünya pazarına Türkiye'den girmiştir.

Türkiye'de ayrıca gittikçe artan bir çevresel farkındalıkların etkisiyle de otomobil sektöründeki teknolojik gelişmeler başta EV'ler olmak üzere büyük sektörel gelişmelere neden olmaktadır. Pil teknolojilerine bağlı farklı sektörlerdeki gelişmelere de bağlı olarak özellikle enerji depolama alanında ülkemizin alt yapısının geliştirilmesi zorunluluğunu da beraberinde getirmiştir.

Günümüzde lityum iyon pil üretiminin büyük bir çoğunluğu (yaklaşık % 80) Japonya, Çin ve Güney Kore tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeler aynı zamanda lityum iyon pil üretimi için kullanılan malzemelerin dünyadaki üretiminde de öncülüğü ellerinde bulundurmaktadırlar. Katot üretimi için kullanılan aktif maddelerin %85'i, anot üretiminin %92'si separator üretiminin %84'ü ve elektrolit üretiminin de % 64'ü bu üç ülke tarafından

gerçekleştirilmektedir. Lityum iyon pil üretimi gibi stratejik alanda, rekabetçilik açısından, ulusal desteklerin ve araştırmaların artarak devam etmesinin önem arz ettiği anlaşılmaktadır. Türkiye özellikle kişi başına otomobil sayısındaki artış bakımından dünyanın en önde gelen ülkelerinden birisidir. Yakın gelecekte tüm dünyada piyasaya sürülmesi planlanan EV veya HEV araçlarda da bu hızlı artış devam edecektir. Bu nedenle elektrokimyasal enerji depolama alanında önde olan ülkeler ülkemizde de yatırımlar başlamış bulunmaktadır. Ancak, bu ülke firmaları kendi ticari planları ölçüsünde oldukça stratejik olan enerji depolama alanında ülkemizde aktivite gösterecekler görünmektedir. Enerji depolamanın sadece EV ler dışında başta savunma, uydu ve havacılık ve çok değişik statik ve hareketli uygulamalar için de çok kritik ve stratejik öneme sahip olduğu artık çok iyi bilinmektedir.

Sakarya Üniversitesi Li iyon Pil Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi bu maksatla ulusal batarya üretimi için alt yapısını tamamlamayı vizyon edinmiş, batarya aktif malzemeleri geliştirmek, araştırmacı yetiştirmek ulusal ve uluslararası ortaklıklar kurarak ülkemizde milli bir batarya geliştirme merkezinin, bir bakıma mükemmeliyet merkezinin oluşturulmasını hedeflemiştir. Bu çerçevede yapılacak araştırma ve geliştirme çalışmaları ve takiben sanayi ortaklı veya destekli üretimle ithalat bağımlılığı ve ARGE içeriği yüksek, yüksek teknolojlili ve yüksek katma değerli ürünlerin ortaya konulması hedeflenmektedir. Mevcut proje kapsamında amaç ve başarı ölçütlerinde de belirtilen kriterlerinde üzerine çıkılmış ve aşağıdaki önemli çıktılar elde edilmiştir;

- i) Proje kapsamında başta Doktora öğrencileri olmak üzere, lisans bazında Metalurji ve Malzeme Mühendiliği Bölümü'nde bitirme çalışmaları verilerek nano malzemelerin sentezlenmesi ve enerji depolama alanında eğitilmiş ve bu konuda uzman mühendislerin ülkemize kazandırılmıştır. Proje kapsamında 5 adet Doktora öğrencisi "Si esaslı Yumurta Sarısı-Kabuk" modelinde anot elektrotları,  $MnO_2$  ve LMO esaslı katot elektrotları hususunda Doktora çalışmalarını tamamlama 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 teknolojide 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'nde 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 mevcut projemizden 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) Söz konusu proje yoluyla ve Rektörlüğümüzün proje grubuna verdiği destek ile ARGE anlamında çok geniş imkanlara sahip olan bir Pil Test ve Karakterizasyon Laboratuvarı kurulmuştur.
- iv) Tamamlanmış olan projenin bilimsel çıktıları göz önüne alındığında SCI kapsamında taranan uluslararası hakemli dergilerde 3 adet yayın hakem değerlendirmesindedir. Bunun yanı sıra, 2 adet yayının hakem değerlendirmeleri tamamlanmış olup, basım sırasını beklemektedir. Uluslararası kongre bildirimlerine bakıldığında ise projenin çıkış tarihi ile birlikte toplam 16 adet yayın oldukça prestijli kongrelerde sunulmuştur.

Projemizin en önemli çıktılarından bir tanesi de elde edilmiş bilimsel sonuçların paylaşılması amacıyla bir Çalıştay'ın düzenlenmesi idi. Proje kapsamında elde edilmiş bilimsel sonuçlar, birikim ve tecrübeler 01/12/2016 tarihinde Üniversitemizde "Beş Yıllık Ulusal Batarya Yol Haritası" çalıştayını gerçekleştirilmiştir. Düzenlemiş olduğumuz Çalıştay'a özellikle şarj edilebilir bataryalar hususunda önemli çalışmalar gerçekleştiren Mutlu Akü ve Altınaylar A.Ş. gibi özel kuruluşların yanı sıra başta Tübitak MAM olmak üzere yaklaşık olarak 50 Akademisyen Üniversitemizde ağırlanmış projemizin sonuçları katılımcılara sunulmasının yanı sıra Ülkemizin Ulusal Batarya Yol haritasını tartışılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Tarascon, J.M., Armand, M., 2001. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", 414, 359-367.
- [2] Pacala, S., Socolow, R., 2004. "Stabilization wedges: Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies", Science, 305, 968-972.
- [3] Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., 2013. "Lithium availability and future production outlooks", Applied Energy, 110, 252-266.
- [4] Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2011. "Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?", Journal of Industrial Ecology, 15, 760-775.
- [5] Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y., Gross, R., 2014. "The future of lithium availability for electric vehicle batteries", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 35, 183-193.
- [6] Grosjean, C., Herrera Miranda, P., Perrin, M., Poggi, P., 2012. "Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, Issue 3, 1735-1744.
- [7] Lowe, M., Tokuoka, S., Trigg, T., Gereffi, G., 2010. "Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: the U.S. Value Chain", Center on Globalization, Governance & Competitiveness.
- [8] Nelson, P.A., Gallagher, K.G., Bloom, I., Dees, D.W., 2011. "Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles", Argonne National Laboratory.
- [9] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. "Chemistry of the Elements", (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, Burlington, MA.
- [10] Zhou, G., Wang, D.W., Li, F., Hou, P.X., Yin, L., Liu, C., Lu, G.Q.M., Gentle, I.R., Cheng, H., 2012. "Flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries", Energy Environ. Sci, 7, 1307-1311.
- [11] Gwon, H., Hong, J., Kim, H., Seo, D.-H., Jeon, S., Kang, K., 2014. "Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries", Energy and Environmental Sci, 7, 538-551.
- [12] Hu, Y., Sun, X., 2014. "Flexible rechargeable lithium ion batteries: advances and challenges in materials and process technologies", J. Mater. Chem. A, 2, 10712-10738.

- [13] Wang, X., Lu, X., Liu, B., Chen, D., Tong, Y., Shen, G., 2014. "Flexible energy-storage devices: Design consideration and recent progress", *Advanced Materials*, 26, 4763-4782.
- [14] Xie, K., Wei, B., 2014. "Materials and structures for stretchable energy storage and conversion devices", *Advanced Materials*, 26, 3592-3617.
- [15] Tarascon, J.M., 2010. "Key challenges in future Li-battery research", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 3227-3241.
- [16] Murphy, D.W., Trumbore, F.A., 1976. "The Chemistry of  $TiS_3$  and  $NbSe_3$  Cathodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 123, 960-964.
- [17] Whittingham, M.S., 1976. "Electrical energy storage and intercalation chemistry", *Science*, 192, 1126-1127.
- [18] Whittingham, M.S., 2004. "Lithium batteries and cathode materials", *Chemical Reviews*, 104, 4271-4301.
- [19] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J.B., 1980. " $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, 15, 783-789.
- [20] Holzapfel, M., Alloin, F., Yazami, R., 2003. "Reactivity of the Passivation Film on Lithium and Lithiated Graphite: A Calorimetric Study", *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, vol. 2003, 317-323.
- [21] Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S., Amatucci, G., 2003. "A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications", *Journal of Power Sources*, 115, 171-178.
- [22] Dahn, J.R., Fuller, E.W., Obrovac, M., von Sacken, U., 1994. "Thermal stability of  $Li_xCoO_2$ ,  $Li_xNiO_2$  and  $\lambda-MnO_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells", *Solid State Ionics*, 69, 265-270.
- [23] Williard, N., He, W., Hendricks, C., Pecht, M., 2013. "Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability" *Energies*, 6, 4682-4695.
- [24] Doughty, D., Rother, E.P., 2012. "A General discussion of Li ion battery safety", *Electrochem. Soc. Interface*, 21, 35-44.

- [25] Reimers, Jan N., Dahn, J.R., 2018. "Electrochemical and in situ x-ray diffraction studies of lithium intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 2091-2097.
- [26] Ceder, G., Chiang, Y.M., Sadoway, D.R., Aydinol, M.K., Jang, Y.I., Huang, B., 1998. "Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations", *Nature*, 392, 694-696.
- [27] Alcántara, R., Jumas, J.C., Lavela, P., Olivier-Fourcade, J., Pérez-Vicente, C., Tirado, J.L., 1998. "X-ray diffraction,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and step potential electrochemical spectroscopy study of  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  compounds", *Journal of Power Sources*, 81-82, 547-553.
- [28] Madhavi, S., Subba Rao, G.V., Chowdari, B.V.R., Li, S.F.Y., 2002. "Effect of Cr dopant on the cathodic behavior of  $\text{LiCoO}_2$ ", *Electrochimica Acta*, 48, 219-226.
- [29] Stoyanova, R., Zhecheva, E., Zarkova, L., 1994. "Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  solid solutions", *Solid State Ionics*, 73, 233-240.
- [30] Cho, J., Kim, Y.J., Kim, T.-J., Park, B. 2001. "Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell", *Angew. Chem.*, 113, 3471-3473.
- [31] Scott, I.D., Jung, Y.S., Cavanagh, A.S., Yan, Y., Dillon, A.C., George, S.M., Lee, S.H., 2011. "Ultrathin Coatings on Nano- $\text{LiCoO}_2$  for Li-Ion Vehicular Applications", *Nano Lett.*, 11, 414-418.
- [32] Rougier, A., Gravereau, P., Delmas, C., 1996. "Optimization of the composition of the  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies", *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1168-1175.
- [33] Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., Yamaki, J. I., 1998. "Thermal behavior of  $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$  and the decomposition mechanism", *Solid State Ionics*, 109, 295-302.
- [34] Kalyani, P., Kalaiselvi, N., 2005. "Various aspects of  $\text{LiNiO}_2$  chemistry: A review", *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 689-703.
- [35] Zheng, H., Sun, Q., Liu, G., Song, X., Battaglia, V.S., 2012. "Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells", *Journal of Power Sources*, 207, 134-140.
- [36] Chen, C.H., Zhao, L., 1996. "Research progress of glial cell-line derived neurotrophic factor", *Bengbu Yixueyuan Xuebao*, 29, 278-280.



- [37] Thackeray, M.M., 1997. "Manganese oxides for lithium batteries", *Progress in Solid State Chemistry*, 25, 1-71.
- [38] Thackeray, M.M., 1999. "Spinel electrodes for lithium batteries", *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3347-3354.
- [39] Thackeray, M.M., de Picciotto, L.A., de Kock, A., Johnson, P.J., Nicholas, V.A., Adendorff, K.T., 1987. "Spinel electrodes for lithium batteries - A review", *Journal of Power Sources*, 1-8.
- [40] Kim, D.K., Muralidharan, P., Lee, H.-W., Ruffo, R., Yang, Y., Chan, C.K., Peng, H., Huggins, R.A., Cui, Y., 2008. "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes", *Nano Letters*, 8, 3948-3952.
- [41] Jiao, F., Bruce, P.G., 2007. "Mesoporous crystalline  $\beta\text{-MnO}_2$  - A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries", *Advanced Materials*, 19, 657-660.
- [42] Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H., Zhou, H., 2009. "Synthesis of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density", *Nano Letters*, 9, 1045-1051.
- [43] Lee, H.W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C.M., Cui, Y., Kim, D.K., 2010. "Ultrathin spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries", *Nano Letters*, 10, 3852-3856.
- [44] Ding, Y.L., Xie, J., Cao, G.S., Zhu, T.J., Yu, H.M., Zhao, X.B., 2011. "Single-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries", *Advanced Functional Materials*, 21, 348-355.
- [45] Sun, Y.K., Yoon, C.S., Oh, I.H., 2003. "Surface structural change of ZnO-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures", *Electrochimica Acta*, 48, 503-506.
- [46] Lee, M.J., Lee, S., Oh, P., Kim, Y., Cho, J., 2014. "High Performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries", *Nano Lett.*, 14 (2), 993-999.
- [47] Kakuda, T., Uematsu, K., Toda, K., Sato, M., 2007. "Electrochemical performance of Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by different methods in solid-state reaction", *Journal of Power Sources*, 167, 499-503.
- [48] Deng, B., Nakamura, H., Zhang, Q., Yoshio, M., Xia, Y., 2004. "Greatly improved elevated-temperature cycling behavior of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$  spinels with controlled oxygen stoichiometry", *Electrochimica Acta*, 49, 1823-1830.

- [49] Numata, T., Amemiya, C., Kumeuchi, T., Shirakata, M., Yonezawa, M., 2001. "Advantages of blending  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  into  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cathodes", *Journal of Power Sources*, 97-98, 358-360.
- [50] Chen, Z., Amine, K., 2006. "Capacity fade of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -based lithium-ion cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A316-A320.
- [51] Li, B., Wang, Y., Rong, H., Wang, Y., Liu, J., Xing, L., Xu, M., Li, W., 2013. "A novel electrolyte with the ability to form a solid electrolyte interface on the anode and cathode of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite battery", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12954-12961.
- [52] Jiao, F., Bao, J., Hill, A.H., Bruce, P.G., 2008. "Synthesis of ordered mesoporous Li-Mn-O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries", *Angew. Chem.*, 120, 9857-9862.
- [53] Xu, W., Janocha, A.J., Leahy, R.A., Klatter, R., Dudzinski, D., Mavrakis, L.A., Comhair, S.A.A., Lauer, M.E., Cotton, C.U., Erzurum, S.C., 2014. "A novel method for pulmonary research: Assessment of bioenergetic function at the air-liquid interface", *Redox Biology*, 2, 513-519.
- [54] Kaskhedikar, N.A., Maier, J., 2009. "Lithium storage in carbon nanostructures", *Advanced Materials*, 21, 2664-2680.
- [55] Zhu, G.N., Wang, Y.G., Xia, Y.Y., 2012. "Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries", *Energy and Environmental Science*, 5, 6652-6667.
- [56] Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levi, E., Ein-Eli, Y., 1999. "On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries", *Electrochimica Acta*, 45, 67-86.
- [57] Bar-Tow, D., Peled, E., Burstein, L., 1999. "Study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 824-832.
- [58] Billaud, D., McRae, E., Hérol, A., 1979. "Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III)", *Materials Research Bulletin*, 14, 857-864.
- [59] Qi, Y., Guo, H., Hector Jr., L.G., Timmons, A., 2010. "Threefold increase in the young's modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation", *Journal of the Electrochemical Society*, 157, A558-A566.

- [60] Nozaki, H., Nagaoka, K., Hoshi, K., Ohta, N., Inagaki, M., 2009. "Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors", *Journal of Power Sources*, 194, 486-493.
- [61] Tirado, J.L., 2003. "Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: State-of-the-art and future prospects", *Materials Science and Engineering R: Reports*, 40, 103-136.
- [62] Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., Novak, P., 1998. "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Advanced Materials*, 10, 725-763.
- [63] Mukherjee, R., Thomas, A.V., Datta, D., Singh, E., Li, J.W., Eksik, O., Shenoy, V.B., Koratkar, N., 2014. "Defect-induced plating of lithium metal within porous graphene networks", *Nature Communications*, 5, 1-10.
- [64] Dahn, J.R., Zheng, T., Liu, Y., Xue, J.S., 1995. "Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials", *Science*, 270, 590-593.
- [65] Wang, J., Chen-Wiegart, Y.-C.K., Wang, J., 2014. "In-situ three-dimensional synchrotron x-ray nanotomography of the (de)lithiation processes in tin anodes", *Angewandte Chemie*, 53, 4460-4464.
- [66] Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y., 2008. "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 3, 31-35.
- [67] Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., Guyomard, D., 2011. "The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6201-6208.
- [68] Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., Yushin, G., 2010. "High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach", *Nature Materials*, 9, 353-358.
- [69] Hertzberg, B., Alexeev, A., Yushin, G., 2010. "Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space", *Journal of the American Chemical Society*, 132, 8548-8549.
- [70] Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Zhang, Y., Zhi, L., 2013. "Contact-engineered and void-involved silicon/carbon nanohybrids as lithium-ion-battery anodes", *Advanced Materials*, 25, 3560-3565.

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

- [81] Kovalenko, I., Zdyrko, B., Magasinski, A., Hertzberg, B., Milicev, Z., Burtovyy, R., Luzinov, I., Yushin, G., 2011. "A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries", *Science*, 334, 75-79.
- [82] Ryou, M.H., Kim, J., Lee, I., Kim, S., Jeong, Y.K., Hong, S., Ryu, J.H., Kim, T.S., Park, J.K., Lee, H., Choi, J.W., 2013. "Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries", *Advanced Materials*, 25, 1571-1576.
- [83] Xu, Y., Liu, Q., Zhu, Y., Liu, Y., Langrock, A., Zachariah, M.R., Wang, C., 2013. "Uniform Nano-Sn/C Composite Anodes for Lithium Ion Batteries", *Nano Lett.*, 470–474.
- [84] Liu, X.H., Huang, S., Picraux, S.T., Li, J., Zhu, T., Huang, J.Y., 2011. "Reversible nanopore formation in Ge nanowires during lithiation- delithiation cycling: An in situ transmission electron microscopy study", *Nano Letters*, 11, 3991-3997.
- [85] Liu, Y., Hudak, N.S., Huber, D.L., Limmer, S.J., Sullivan, J.P., Huang, J.Y., 2011. "In situ transmission electron microscopy observation of pulverization of aluminum nanowires and evolution of the thin surface  $Al_2O_3$  layers during lithiation-delithiation cycles", *Nano Letters*, 11, 4188-4194.
- [86] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon flims", *Science* 306, 666-669.
- [87] Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007. "The rise of graphene", *Nat. Mater.*, 6, 183-191.
- [88] Novaselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Dubonos, S.V., Gregorievan, I.V., Firsov, A.A., 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438, 197-200.
- [89] Zhang, Y., 2006. "Electronic Transport in graphene", ProQuest Dissertations and Theses Columbia University, 67, 5815-5886.
- [90] Wallace, P.R., 1947. "The band theory of graphite", *Physical Review.*, 71, 622-634.
- [91] Ni, Z.H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H.M., Yu, T., Wu, Y.H., Feng, Y.P., Shen, Z.X., 2007. "Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy", *Nano Lett.*, 7, 2758–2763.
- [92] Teo, G., Wang, H., Wu, Y., Guo, Z., Zhang, J., Ni, Z., Shen, Z., 2008. "Visibility study of graphene multilayer structures", *Journal of Applied Physics.*, 103, 124302-124306.
- [93] 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.

- [94] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu, R., Subrahmanyam, K.S., 2010. "Some novel attributes of graphene", J. Phys. Chem. Lett., 1, 572-580.
- [95] Li, X., Borysenko, K.M., Buongiorno, N., Kim, K.W., 2011. "Electron transport properties of bilayer graphene", Physical Review B, 84, 195453-5.
- [96] Pei, S., Cheng, H.M., 2012. "The reduction of graphene oxide", Carbon, 50, 3210-3228.
- [97] Nonikov, D.S., 2007. "Elastik Scattering Theory and transport in graphene", Phys. Rev. B., 76, 245435-17.
- [98] Bayat, D., 2010. "Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkileri", Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 3-5.
- [99] Chua, C.K., Pumera, M., 2014. "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", Chemical Society Reviews, 43(1), 291-312.
- [100] Reina, A., Jia, X.T., Ho, J., Nezich, D., Son, H.B., Bulovic, V., Kong, J., 2009. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", Nano Letters, 9(1), 30-35.
- [101] Park, S., Ruoff, R.S., 2009. "Chemical methods for the production of graphenes", Nature Nanotechnology, 4(4), 217-224.
- [102] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M., 2009. "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", Nature, 458(7240), 872-875.
- [103] Bianco, A., Cheng, H.M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R.H., Koratkar, N., Zhang, J., 2013. "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials", Carbon, 65, 1-6.
- [104] 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(1), 52-71.
- [105] Arseven, M., 2011. 'Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi', Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, 6-14.
- [106] Hofmann, U., König, E., 1937. "Untersuchungen über graphitoxyd", Z. Anorg. Allg. Chem., 234, 311-336.

- [107] Staudenmaier, L., 1898. "Verfahren zur darstellung der graphitsäure", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481–1487.
- [108] Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., Cheng, H.M., 2010. "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", Carbon, 48, 4466-4474.
- [109] Chen, W., Yan, L., Bangal, P.R., 2010. "Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds", J. Phys. Chem. C, 114, 19885-19890.
- [110] Ambrosi, A., Chua, C.K., Bonanni, A., Pumera, M., 2012. "Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides", Chemistry of Materials, 24(12), 2292-2298.
- [111] Zhang, J.L., Yang, H.J., Shen, G.X., Cheng, P., Zhang, J.Y., Guo, S.W., 2010. "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid.", Chemical Communications, 46(7), 1112-1114.
- [112] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M., 2011. "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", Journal of Materials Chemistry, 21(10), 3324-3334.
- [113] Peng, X., Ahuja, R., 2008. "Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC", Nano Lett., 8 (12), 4464–4468 .
- [114] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., 2010. "Improved synthesis of graphene oxide", ACS Nano, 4 (8),4806-4814.
- [115] Hummers, W.S., Offeman, R.E., 1958. "Preparation of Graphitic Oxide", J. Am. Chem. Soc., 80, 1339-1339.
- [116] Ai, K., Liu, Y., Lu, L., Cheng, X., Huo, L., 2011. "A novel strategy for making soluble reduced graphene oxide sheets cheaply by adopting an endogenous reducing agent" , J. Mater. Chem., 21, 3365-3370.
- [117] Yang, Q., Pang, S.K., Yung, K.C., 2016. "Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes" , J. Power Sources, 311, 144–152.
- [118] Alaf, M., Tocoglu, U., Kartal, M., Akbulut, H., 2016. "Graphene Supported Heterogeneous Catalysts for Li-O<sub>2</sub> Batteries" , Appl. Surf. Sci., 380, 185-192.

- [119] Scrosati, B., Garche, J., 2010. "Lithium batteries : Status , prospects and future" , 195, 2419–2430.
- [120] Yoshio, M., Kugino, S., Dimov, N., 2006. "Electrochemical behaviors of silicon based anode material" , J. Power Sources, 153, 375–379.
- [121] Wu, H., Cui, Y., 2012. "Designing nanostructured Si anodes for high energy", 7, 414–429,.
- [122] Wang, W., Datta, K., Kumta, P.N., 2007. "Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries " , 17, 3229–3237.
- [123] Cho, J., 2010. "Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries", 20, 4009–4014,
- [124] Gao, B.B., Sinha, S., Fleming, L., Zhou, O., 2001. "Alloy Formation in Nanostructured Silicon " , 11, 816–819.
- [125] Choi, N., Yew , K.H., Kim, H., Kim, S., Choi, W., 2007. "Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis ( oxalato ) borate-based electrolyte", 172, 404–409.
- [126] Johnson, D.C., Mosby, J.M., Riha, S.C., Prieto, A.L., 2010. "Synthesis of copper silicide nanocrystallites embedded in silicon nanowires for enhanced transport properties", 20, 1993–1998,
- [127] Gao, P., Fu, J., Yang, J., Lv, R., Wang, J., Nuli, Y., 2009. "Microporous carbon coated silicon core / shell nanocomposite via in situ polymerization for advanced Li-ion battery anode material", 11, 11101–11105,
- [128] Wilson, A.M., Eguchi, K., 1997. "Pyrolysed silicon-containing polymers as high capacity anodes for lithium-ion batteries " , 68, 195–200.
- [129] Saint, B.J., Morcrette, M., Larcher, D., Laffont, L., Beattie, S., Pérès, J., Talaga, D., Couzi, M., Tarascon, J., 2007. "Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon – Carbon Composites\*\*", Adv. Funct. Mater. 17, 1765–1774.
- [130] Ozanam, F., Rosso, M., 2016. "Silicon as anode material for Li-ion batteries", Materials Science and Engineering: B, 213, 2-11.
- [131] Ohara, S., Suzuki, J., Sekine, K., Takamura, T., 2003. "Li insertion / extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil" , 121, 591–596.



- [132] Chan, C.K., Ruffo, R., Sae, S., Huggins, R.A., Cui, Y., 2009. "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires," 189, 34–39.
- [133] Patil, A., Patil, V., Wook Shin, D., Choi, J.W., Paik, D.S., Yoon, S.J., 2008. "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries", Mater. Res. Bull., 43, 1913–1942.
- [134] Nanda, J., Kanchan, M., Remillard, J.T., Neill, A.O., Kumta, P.N., 2009. "Electrochemistry Communications In situ Raman microscopy during discharge of a high capacity silicon – carbon composite Li-ion battery negative electrode", Electrochem. commun., 11, 235–237.
- [135] Kim, H., Han, B., Choo, J., Cho, J., 2008. "Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries ", 47, 10151–10154.
- [136] Shimizu, B.T., Xie, T., Nishikawa, J., Shingubara, S., Senz, S., Gösele, U., 2007. "Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si ( 100 ) Nanowire Arrays on a Si ( 100 ) Substrate Using an Anodic Aluminum Oxide Template", 19, 917–920.
- [137] Ju, H.S., Hong, Y.J., Cho, J.S., Kang, Y.C., 2016. "Strategy for yolk-shell structured metal oxide-carbon composite powders and their electrochemical properties for lithium-ion batteries", Carbon N. Y., 100, 137–144.
- [138] Wimalasiri, Y., Zou, L., 2013. "Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance" , Carbon N. Y., 59, 464–471.
- [139] Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., Qin, L.C., 2011. "Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density" , Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 17615-17624.
- [140] Chong, W.G., Huang, J.Q., Xu, Z.L., Qin, X., Wang, X., Kim, J.K., 2017. "Lithium–Sulfur Battery Cable Made from Ultralight, Flexible Graphene/Carbon Nanotube/Sulfur Composite Fibers", Adv. Funct. Mater., 27, 1604815-10.
- [141] Xie, J., Tong, L., Su, L., Xu, Y., Wang, L., Wang, Y., 2017. "Core-shell yolk-shell Si @ C @ Void @ C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance" , J. Power Sources, 342, 529–536.
- [142] Li, H., Lu, C., Zhang, B., 2014. "A straightforward approach towards Si@C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance", Electrochim. Acta, 120, 96–101.

- [143] Yao, D., Yang, Y., Deng, Y., Wang, C., 2018. "Flexible polyimides through one-pot synthesis as water-soluble binders for silicon anodes in lithium ion batteries", *J. Power Sources*, 379, 26–32.
- [144] Thackeray, M.M., Kock, A.D., 1988. "Synthesis of  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  battery applications", *Journal of Solid State Chemistry*, 74, 414-418.
- [145] Johnson, C.S., Mansuetto, M. F., Thackeray, M.M., SaoHorn, Y., Hackney, S.A., 1997. "Stabilized Alpha- $\text{MnO}_2$  Electrodes for Rechargeable 3 V Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2279 -2283.
- [146] Johnson, C.S., Korte, S.D., Vaughey, J.T., Thackeray, M.M., Bofinger, T.E., Shao-Horn, Y., Hackney, S.A., 1999. "Structural and electrochemical analysis of layered compounds from  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ", *J. Power Sources*, vol. 81, 491-495.
- [147] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/manganese/> (Erişim tarihi: 10/05/2018)
- [148] Johnson, C.S., 2007. "Development and utility of manganese oxides as cathodes in lithium batterie", *Journal of Power Sources*, 165, 559–565.
- [149] Le, M.L.P., Lam, T.X.B., Pham, Q.T.P., Nguyen, T.P.T., 2011." Investigation of positive electrode materials based on  $\text{MnO}_2$  for lithium batteries", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 1-8.
- [150] Ohzuku, T., Kitagawa, M., Harai, T., 1989. "Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell: I . X-ray diffractational study on the reduction of electrolytic manganese dioxide", *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3169-3174.
- [151] Shao-Horn, Y., Hackney, S.A., Armstrong, A.R., Bruce, P.G., Gitzendanner, R., Johnson, C.S., Thackeray, M.M., 1999. "Structural characterization of layered  $\text{LiMnO}_2$  electrodes by electron diffraction and lattice imaging". *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2404-2412.
- [152] Johnson, C.S., Thackeray, M.M., 2001, "Layered  $1x\text{Li}_2\text{MnO}_{3x}\text{LiMO}_2$  M=Ni Co Cr or Mn Electrodes for Lithium Batteries", in *Interfaces, Phenomena, and Nanostructures in Lithium Batteries: Proceedings of the International Workshop on Electrochemical Systems*, The Electrochemical Society Inc., 47-60.
- [153] Thackeray, M.M., Johnson, C.S., Vaughey, J.T., Li, N., Hackney, S.A., 2005. "Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem.*, 15, 2257-2267.



- [154] Yamamura, K., Mizutani, M., Ishikawa, R., Miyashita, T., Chiba, N., Maeda, M., 1991. "A new chemical manganese dioxide for dry batteries", *Progress in Batteries & Solar Cells*, 10, 56-75.
- [155] Sugantha, M., Ramakrishnan, P.A., Hermann, A.M., Warm Singh, C.P., Ginley, D.S., 2003. "Nanostructured MnO<sub>2</sub> for Li batteries", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 597-600.
- [156] Li, Y., Ye, D., Liu, W., Shi, B., Guo, R., Pei, H., Xie, J., 2017. "A three-dimensional core-shell nanostructured composite of polypyrrole wrapped MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide/carbon nanotube for high performance lithium ion batteries", *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 241-248.
- [157] Moon, I.K., Lee, J., Ruoff, R.S., Lee, H., 2010. "Reduced graphene oxide by chemical graphitization", *Nature Communications*, 1, 1-11.
- [158] Thapa, A.K., Ishihara, T., 2011. "Mesoporous Alpha-MnO<sub>2</sub>/ Pd Catalyst Air Electrode for Rechargeable Lithium-Air Battery", *Journal of Power Sources*, 196, 7016–7020.
- [159] Thapa, A.K., Pandit, B., Thapa, R., Luitel, T., Paudel, H.S., Sumanasekera, G., Sunkara, M.K., Gunawardhana, N., Ishihara, T., Yoshio, M., 2014. "Synthesis of mesoporous birnessite-MnO<sub>2</sub> composite as a cathode electrode for lithium battery", *Electrochimica Acta*, 116, 188– 193.
- [160] Singh, I. B., Park, S., 2015. "Synthesis of b-MnO<sub>2</sub> nanowires and their electrochemical capacitive behavior", *Indian Journal of Chemistry*, 54A, 46-51.
- [161] Kim, J.M., Huh, Y.S., Han, Y.K., Cho, M.S., Kim, H.J., 2012. "Facile synthesis route to highly crystalline mesoporous  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanospheres", *Electrochemistry Communications*, 14, 32–35.
- [162] Cheng, F., Zhao, J., Song, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., Shen, P., 2006. "Facile controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures of novel shapes and their application in batteries", *Inorganic Chemistry*, 5, 2038-2044.
- [163] Tu, F., Wu, T., Liu, S., Jin, G., Pan, C., 2013. "Facile fabrication of MnO<sub>2</sub> nanorod/graphene hybrid as cathode materials for lithium batteries", *Electrochimica Acta*, 106, 406– 410.
- [164] Zhen, Z., Zhu, H., 2017. "Structure and Properties of Graphene". in *Graphene Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*, 1st ed., VOL Hongwei Zhu, Zhiping Xu, Dan Xie, Ying Fang, Ed. Chennai, India:Elsevier, 1-12.

- [165] Papageorgiou, D.G., Kinloch, I. A., Young, R. J., 2017. “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”, *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- [166] Ren, S., Rong, P., Yu, Q., 2018. “Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review”. *Ceramics International*, in press.
- [167] Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., Jang, B.Z., 2010. “Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density”, *Nano Lett.*, 10, 4863–4868.
- [168] Xiong, C., Li, T., Khan, M., Li, H., Zha, Ti, 2015. “A three-dimensional MnO<sub>2</sub>/graphene hybrid as a binder-free supercapacitor electrode”, *RSC Adv.*, 5, 85613-85619.
- [169] Wang, J., Kang, F., We, B., 2015. “Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors”, *Progress in Materials Science*, 74, 51–124.
- [170] Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., Wei, F., 2010. “Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO<sub>2</sub> composites as supercapacitor electrodes”, *CARBON*, 48, 3825 – 3833.
- [171] Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., Wang, X., 2010. “Graphene Oxide–MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors”, *ACS Nano*, 4, 2822–2830.
- [172] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G.B., Sastry, A.M., 2010. “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 195, 7904–7929.
- [173] Wang, G., Shao, G.J., Du, J., Zhang, Y., Ma, Z., 2013. “Effect of doping cobalt on the micro-morphology and electrochemical properties of birnessite MnO<sub>2</sub>”, *Mater. Chem. Phys.*, 138, 108- 113.
- [174] Tang, C., Wei, X., Jiang, Y., Wu, X., Han, L., Wang, K., Chen, J., 2015. “Cobalt-Doped MnO<sub>2</sub> Hierarchical Yolk–Shell Spheres with Improved Supercapacitive Performance”, *J. Phys. Chem. C*, 119, 8465–8471.
- [175] Wang, L., Wang, Y., Zhang, H., Wang, X., 2015. “Effect of thermal reduction temperature on the electrochemical performance of reduced graphene MnO<sub>2</sub> composites”, *New Carbon Materials*, 30, 48–53.
- [176] Wang, D., Liu, L.-M., Zhao, S.-J., Li, B.-H., Liu, H., Lang, X.-F., 2013. “β-MnO<sub>2</sub> as a cathode material for lithium ion batteries from first principles calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 9075-9083.
- [177] Luo, J., Zhang, J., Xia, Y., 2006. “Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous b-MnO<sub>2</sub>”, *Chem. Mater.*, 18, 5618-5623.

- [178] Chen, K., Noh, Y.D. Li, K., Komarneni, S., Xue, D., 2013. "Microwave–Hydrothermal Crystallization of Polymorphic MnO<sub>2</sub> for Electrochemical Energy Storage"., *J. Phys. Chem. C*, 117, 10770–10779.
- [179] Xing, L., Cui, C., Ma, C., Xue, X., 2011. "Facile synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode", *Materials Letters*, 65, 2104–2106.
- [180] Ananth, M.V., Pethkar, S., Dakshinamurthi. K., 1998. "Distortion of MnO octahedra and electrochemical activity of Nsutite-based MnO polymorphs for alkaline electrolytes—an FTIR study", *Journal of Power Sources*, 75, 278–282.
- [181] David, W.I.F., Thackeray, M.M., Bruce, P.G., Goodenough, J.B., 1984. "Lithium insertion into  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and the rutile-spinel transformation", *Materials Research Bulletin*, 19, 99-106.
- [182] Li, Q., Yin, L., Li, Z., Wang, X., Qi, Y., Ma, J., 2013. "Copper Doped Hollow Structured Manganese Oxide Mesocrystals with Controlled Phase Structure and Morphology as Anode Materials for Lithium Ion Battery with Improved Electrochemical Performance", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 10975–10984.
- [183] Duan, Y., Liu, Z., Jing, H., Zhang, Y., Li, S., 2012. "Novel microwave dielectric response of Ni/Co-doped manganese dioxides and their microwave absorbing properties", *J. Mater. Chem.*, 22, 18291–18299.
- [184] Korosec, R.C., Umek, P., Gloter, A., Gomilsek, J. P., Bukovec, P., 2017. "Structural properties and thermal stability of cobalt- and chromium-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods", *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8, 1032–1042.
- [185] Hashem, A.M., Abuzeid, H.M., Mikhailova, D., Ehrenberg, H., Mauger, A., Julien, C.M., 2012. "Structural and electrochemical properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> doped with cobalt", *J Mater Sci*, 47, 2479–2485.
- [186] Sun, Y., Xu, C., Li, B., Xu, J., He, Y., Du, H., Kang, F., 2014. "Synthesis of single-crystalline LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with different dimensional nanostructures for li-ion batteries", *Int J Electrochem Sci.*, 9, 6387-6401.
- [187] Chabot, V., Farhad, S., Chen, Z., Fung, A.S., Yu, A., Hamdullahpur, F., 2013. "Effect of electrode physical and chemical properties on lithium- ion battery performance", *Int J Energ Res.*, 37(14), 1723-1736.

- [188] Zhao, M., Song, X., Wang, F., Dai, W., Lu, X., 2011. "Electrochemical performance of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires in an aqueous  $\text{LiNO}_3$  solution", *Electrochim Acta.*, 56(16), 5673- 5678.
- [189] Li, X., Xu, Y., Wang, C., 2009. "Suppression of Jahn–teller distortion of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode" , *J Alloys Compd.*, 479(1-2), 310-313.
- [190] Jung, S., Jung, H.Y., 2016. "Charge/discharge characteristics of Li-ion batteries with two-phase active materials: a comparative study of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  cells," *Int J Energ Res.*, 40(11), 1541- 1555.
- [191] Kai, Z., Yang, W., Shuang, Z., Yan, Y., Hao, P., Guiwei, L., Jianli, J., 2014. "Synthesis of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods for a lithium ion battery" , *Int J Electrochem Sci.*, 9, 5280-5288.
- [192] Sickafus, K.E., Hughes, R., Grimes, N.W., 1999. "Structure of spinel", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82(12), 3279-3292.
- [193] Julien, C. M., 2006. "Local structure of lithiated manganese oxides", *Solid State Ionics*, 177, 11-19.
- [194] Thackeray, M.M., 1995. "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 2558-2563.
- [195] Li, W., Song, B., Manthiram, A., 2017. "High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries", *Chem. Soc. Rev.*, 46, 3006-3059.
- [196] Wu, H.C., Guo, Z.Z., Wen, H.P., Yang, M.H., 2005. "Study the fading mechanism of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  battery with spherical and flake type graphite as anode materials", *J. Power Sources*, 146, 736-740.
- [197] Pasquier, A.D., Blyr, A., Courjal, P., Larcher, D., Amatucci, G., Gerand, B., Tarascon, J.M., 1999. "Mechanism for limited 55°C storage performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 428-436.
- [198] Yunjian, L., Xinhai, L., Huajun, Zhixing, G.W., Qiyang, H., Wenjie, P., Yong, Y., 2009. "Performance and capacity fading reason of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite batteries after storing at high temperature", *Rare Metals*, 28, 322-327.
- [199] Arora, P., White, R.E., 1998. "Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3647-3667.
- [200] Choi, W., Manthiram, A., 2006. "Comparison of metal ion dissolutions from lithium ion battery cathodes", *J. Electrochem. Soc.*, 153, 1760-1764.
- [201] Jang, D.H., Shin, Y.J., Oh, S.M., 1996. "Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells", *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2204-2211.
- [202] J.-K. Park, 2012, "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries", Germany, Wiley-VCH, 21-23.

- [203] Goodenough, J.B., 2014. "Electrochemical energy storage in a sustainable modern society", *Energy Environ. Sci.*, 7, 14-18.
- [204] G. P. Gholam and A. Nazri, 2003. "Lithium Batteries: Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, USA,
- [205] Goodenough, J.B., Park, K.S., 2013. "The Li-ion rechargeable battery: a perspective", *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (4), 1167-1176.
- [206] Ouyanga, C.Y., Shi, S.Q., Lei, M.S., 2009. "Jahn–Teller distortion and electronic structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 474, 370–374.
- [207] Liu, C., Neale, Z.G., Cao, G., 2016. "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries", *Materials Today*, 19, 109-123.
- [208] Chung, K.Y., Lee, H.S., Yoon, W.S., McBreen, J., Yang, X.Q., 2006. "Studies of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  capacity fading at elevated temperature using in situ synchrotron X-ray diffraction", *J. Electrochem. Soc.*, 153, A774-A780.
- [209] Gummow, R.J., Kock, A., Thackeray, M.M., 1994. "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells", *Solid State Ionics*, 69, 59-67.
- [210] Cho, J., Kim, T.J., Kim, Y.J., Park, B., 2001. "Complete blocking of  $\text{Mn}^{3+}$  ion dissolution from a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel intercalation compound by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  coating", *Chem. Commun.*, 1074–1075.
- [211] Waller, G.H., Brooke, P.D., Rainwater, B.H., Lai, S.Y., Hu, R., Ding, Y., Alamgir, F.M., Sandhage, K.H., Liu, M.L., 2016. "Structure and surface chemistry of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructured electrodes with improved lifetime", *J. Power Sources*, 306, 162-170.
- [212] Zhang, W., Zeng, Y., Xu, C., Xiao, N., Gao, Y., Li, L.J., Chen, X., Hng, H.H., Yan, Q., 2012. "A facile approach to nanoarchitected three-dimensional graphene-based Li-Mn-O composite as high-power cathodes for Li-ion batteries", *J. Beilstein, Nanotechnol.*, 3, 513-523.
- [213] Ding, Y.L., Xie, J., Cao, G.S., Zhu, T.J., Yu, H.M., Zhao, X.B., 2011. "Enhanced elevated-temperature performance of Al-doped single crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotubes as cathodes for lithium ion batteries", *J Phys Chem C.*, 115(19), 9821-9825.
- [214] Xia, H., Luo, Z., Xie, J., 2012. "Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries", *Prog Nat Sci.*, 22(6), 572-584.
- [215] Guler, M.O., Akbulut, A., Cetinkaya, T., Akbulut, H., 2013. "The effect of MWCNT reinforcing on the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$  nanocomposite cathode", *Int J Energ Res.*, 38, 509-517.
- [216] Zhana, D., Yanga, F., Zhanga, Q., Hua, X., Peng, T., 2014. "Effect of solid- state reaction temperature on electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  submicro-rods as cathode

material for li-ion battery by using -MnOOH submicro-rods as self-template,” *Electrochim Acta.*, 129, 364-372.

[217] Li, J., Zhang, X., Peng, R., Huang, Y., Guo, L., Qi, Y., 2016. “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ graphene composites as cathodes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion capacitors”, *RSC Adv.*, 6 (60), 54866-54873.

[218] Sigala, C., Verbaere, A., Mansot, J.L., Guyomard, D., Piffard, Y., Tournoux, M., 1997. “The Cr-substituted spinel Mn oxides LiCr<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (0≤y≤1): Rietveld analysis of the structure modifications induced by the electrochemical lithium deintercalation”, *J Solid-State Chem.*, 132(2), 372-381.

[219] Spahr, M.E., Novak, P., Haas, O., Nespar, R., 1997. “Cycling performance of novel lithium insertion electrode materials based on the Li-Ni-Mn-O system”, *J Power Sources.*, 68(2), 629-633.

[220] Eli, Y.E., Howard, W.F., Lu, S.H., 1998. “LiMn<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Spinel (0.1 ≤x≤ 0.5): a new class of 5 V cathode materials for li batteries: I. Electrochemical, structural, and spectroscopic studies”, *J Electrochem Soc.*, 145(4), 1238-1244.

[221] Hayashi, N., Ikuta, H., Wakihara, M.J., 1999. “Cathode of LiMg<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> and LiMg<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4-δ</sub> spinel phases for lithium secondary batteries,” *J Electrochem Soc.*, 146(4), 1351-1354.

[222] Taniguchi, I., Song, D., Wakihara, M., 2002. “Electrochemical properties of LiM<sub>1/6</sub>Mn<sub>11/6</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, co, al and Ni) as cathode materials for li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method,” *J Power Sources.*, 109(2), 333-339.

[223] Sun, Y.K., Kim, D.W., Choi, Y.M., 1999. “Synthesis and characterization of spinel LiMn<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> for lithium/polymer battery applications”, *J Power Sources.*, 79(2), 231-237.

[224] Wu, S.H., Su, H.J., 2002. “Electrochemical characteristics of partially cobalt-substituted LiMn<sub>2-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>4</sub> spinels synthesized by Pechini process,” *Mater Chem Phys.*, 78, 189-195.

[225] Wu, C., Wu, F., Chen, L., Huang, X., 2002. “X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Cr-doped spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for lithium ion batteries”, *Solid State Ion.*, 152-153(152), 335-339.

[226] Capsoni, D., Bini, M., Chiodelli, G., Massarotti, V., Azzoni, C.B., Mozzati, M.C., Comin, A., 2001. “Inhibition of Jahn–teller cooperative distortion in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel by transition metal ion doping,” *Phys Chem Chem Phys.*, 3(11), 2162-2166.

[227] Wei, Y.J., Yan, L.Y., Wang, C.Z., Xu, X.G., Wu, F., Chen, G., 2004. “Effects of Ni Doping on [MnO<sub>6</sub>] Octahedron in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *J. Phys. Chem. B*, 108, 18547-18551.



- [228] Li, C.Y., Jing, B.W., Zheng, Y., Chao, Z.Q., Zhi, S., 2011. "Electrochemical Performance Ni Doped Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode for Lithium Ion Batteries" , *Advanced Materials Research*, 347-353, 290-300..
- [229] Mao, M., Hu, J., Liu, H., 2014. "Graphene-based materials for flexible electrochemical energy storage" , *Int J Energ Res.*, 39, 727-740.
- [230] Bak, S.M., Nam, K.W., Lee, C.W., Kim, K.H., Jung, H.C., Yang, X.Q., Kim, K.B., 2011. "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries" , *J Mater Chem.*, 21(43), 17309-17315.
- [231] Xu, H., Cheng, B., Wang, Y., Zheng, L., Duan, X., Wang, L., Yang, J., Qian, Y., 2012. "Improved electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /graphene composite as cathode material for lithium ion battery", *Int J Electrochem Sci.*, 7, 10627-10632.
- [232] Ozcan, S., Tokur, M., Cetinkaya, T., Guler, A., Uysal, M., Guler, M.O., Akbulut, H., 2016. "Free standing flexible graphene oxide +  $\alpha\text{-MnO}_2$  composite cathodes for li-air batteries," *Solid State Ion.*, 286, 34-39.
- [233] Su, X., Yu, L., Cheng, G., Zhang, H., Sun, M., Zhang, X., 2015. "High-performance  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowire electrode for supercapacitors" , *Appld Energ.*, 153, 94-100.
- [234] Li, W., Cui, X., Zeng, R., Du, G., Sun, Z., Zheng, R., Ringer, S.P., Dou, S.X., 2015. "Performance modulation of  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanowires by crystal facet engineering", *Sci Rep.*, vol. 5, 1-8.
- [235] Okubo, M., Mizuno, Y., Yamada, H., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., Honma, I., 2010. "Fast li-ion insertion into nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without domain boundaries", *Am Chem Soc.*, 4(2), 4741-4752.
- [236] Song, D., Ikuta, H., Uchida, T., Wakihara, M., 1999. "The spinel phases  $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y=0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$ ) and  $\text{Li}(\text{al,M})_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr, Co}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ion.*, 117(1-2), 151-156.
- [237] Ni, Z.H., Wang, H.M., Ma, Y., Kasim, .J, Wu, Y.H., Shen, Z.X., 2008. "Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing", *ACS Nano*, 2(5),1033-1039.
- [238] Stankovich S, Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T., Ruoff, R.S., 2007. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, 45(7),1558-1565.
- [239] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P.C., 2006. "Raman scattering from high-frequency phonons in supported n- graphene layer films", *Nano Lett.*, 6(12), 2667-2673.

- [240] Rangappa, D., Mohan, E.H., Siddhartha, V., Gopalan, R., Rao, T.N., 2014. "Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  graphene hybrid nanostructure by combustion synthesis and their electrochemical properties", *Mater Sci.*, 1, 174-183.
- [241] Ott, A., Endres, P., Klein, V., Fuchsa, B., Jäger, A., Mayera, H.A., Sacka, S.K., Praasb, H.W., Brandtb, K., Filotic, G., Kunczerc, V., Rosenbergd, M., 1998. "Electrochemical performance and chemical properties of oxidic cathode materials for 4 V rechargeable li-ion batteries", *J Power Sources.*, 72(1), 1-8.
- [242]Amatucci, G., Tarascon, J.M., 2002. "Optimization of insertion compounds such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for li-ion batteries", *J Electrochem Soc.*, 149(12), K31-K46.
- [243] Fang, H., Li, L., Yang, Y., Yan, G., Li, G., 2008. "Low-temperature synthesis of highly crystallized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  from alpha manganese dioxide nanorods", *J Power Sources*, 184(2), 494-497.
- [244] Wang, Y., Wang, Y., Jia, D., Peng, Z., Xia, Y., Zheng, G., 2014. "All nanowire based li-ion full cells using homologous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *Nano Lett.*,14(2), 1080-1084.
- [245] Chen, Z., Huang, K.L., Liu, S.Q., Wang. H.Y., 2010. "Preparation and characterization of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium-ion battery cathodes", *Trans Nonferrous Met Soc Chin.* 20(12), 2309- 2313.
- [246] Bang, H.J., Donepudi, V.S., Prakash, J., 2002. "Preparation and characterization of partially substituted  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  (M=Ni, Co, Fe) spinel cathodes for li-ion batteries", *Electrochim Acta.*, 48(4), 443- 451.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. HATEM AKBULUT
Proje No:	214M125
Proje Başlığı:	Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım Ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	OSMAN HAMDİ METE, MEHMET OĞUZ GÜLER, EMRAH BULUT
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2015 - 15/04/2018
Onaylanan Bütçe:	443042.0
Harcanan Bütçe:	374490.01
Öz:	Önerilen projede, proje ekibinin görev yaptığı uluslararası projelerden elde ettiği birikimlerini kullanarak; a) yüksek saflıkta 2-4 katmanlı grafenin pilot çapta yüksek miktarlarda üretilmesi, b) üretilen grafenin ulusal araştırma kurumlarının araştırma projeleri için temin edilmesi, c) üretilen grafen esaslı elektrotlarla yüksek enerji yoğunluklu ve spesifik kapasiteye sahip Li piller geliştirilmesi amaçlanmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Gram ölçekli Grafen, Li pil, Yolk-shell yapısı, 1000 çevrim ömrü, sonlu eleman modellemesi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır