

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN DESTEKLİ  $MnO_2$  ESASLI HİBRİT  
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Şeyma ÖZCAN DUMAN

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

Haziran 2022

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN DESTEKLİ  $MnO_2$  ESASLI HİBRİT  
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Şeyma ÖZCAN DUMAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 17 / 06 /2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

## **BEYAN**

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

Şeyma ÖZCAN DUMAN

2022

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarında ve tezimi hazırlamamda bilgisi, tecrübesi ile bana yol gösteren kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e,

Tez konusunun belirlenmesinde, malzeme temininde, kullanılan cihazların erişiminde yardımlarını esirgemeyen ve ekibinde olmaktan gurur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a, farklı bakış açısı ile ufkumu genişleten, anlayışını ve hoşgörüsünü esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Tez çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen dostlarım olan Aslıhan GÜLER, Deniz KURUAHMET, Hatice GÜNGÖR ve Hasan ALGÜL'e çalışmalarım boyunca uzun mesai harcadığım ve beni her zaman hoşgörü ile karşılayan Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN, Öğr. Gör. Fuat KAYIŞ ve Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarını 214M125 numaralı "Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları" proje kapsamında ve BİDEB 2211-C burs programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Öncelikli alanlar kapsamında olan tez çalışmamı YÖK 100/2000 burs programı kapsamında destekleyen Yüksek Öğretim Kurumu'na teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda beni destekleyen tez yazım sürecinde minik civcivimle ilgilenerek en büyük emeği harcayan canım anneme, babama, Zeynep ablama, kayınvalideme ve kayınpederime çok teşekkür ederim. Doğduğum günden beri en yakın arkadaşım olan Simoş'uma, tüm bu süreçte stresime ortak olan hayat arkadaşım İbrahim DUMAN'a, gayret sebebim Hayrettin Ali DUMAN'a ve çalışmama mırıltısı ile eşlik eden kızım Luna'ya teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLOLAR LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xii
SUMMARY .....	xiii

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
1.1. Enerji Depolama İhtiyacı ve Geleceği.....	1
1.2. Tezin Konusu ve Özgünlüğü.....	4

## BÖLÜM 2.

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	7
2.1 Lityum-İyon Piller .....	7
2.1.1. Lityum iyon pillerde negatif elektrot.....	14
2.1.2. Lityum iyon pillerde elektrolit.....	18
2.1.3. Lityum iyon pillerde separatörler.....	19
2.1.4. Lityum iyon pillerde pozitif elektrot.....	20
2.1.4.1. MnO <sub>2</sub> esaslı katotlar.....	27
2.1.4.2. Grafen destekli MnO <sub>2</sub> katotlar.....	30

## BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM .....	36
--------------------------	----

3.1. Grafen Üretimi .....	36
3.1.1. Grafitin ön işlemleri.....	36
3.1.2. Grafit oksit ve grafen oksit üretimi.....	37
3.1.3. Grafen oksidin kimyasal yöntem ile indirgenmesi.....	38
3.1.4. Grafen oksidin termal yöntem ile indirgenmesi.....	39
3.2. MnO <sub>2</sub> Polimorflarının Üretimi .....	39
3.3. Grafen/MnO <sub>2</sub> Katot Üretimi .....	41
3.3.1. Kimyasal indirgeme ile Grafen/MnO <sub>2</sub> katot üretimi .....	41
3.3.2. Termal indirgeme ile Grafen/MnO <sub>2</sub> katot üretimi.....	41
3.4. Katkılama İşlemi.....	42
3.4.1. Co-katkılama işlemi.....	42
3.4.2. Ni-katkılama işlemi.....	43
3.5. Karbon Kaplama.....	43
3.6. Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LTO) Anot Hazırlanışı.....	44
3.7. CR2016 Düğme Pil Hazırlanışı.....	44

#### BÖLÜM 4.

ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	46
4.1. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyon.....	46
4.1.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	46
4.1.2. Raman spektroskopisi.....	48
4.1.3. Taramalı elektron mikroskopu.....	49
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	51
4.2.1. Galvanostatik şarj deşarj.....	51
4.2.2. Çevrimsel voltometri (CV).....	51
4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	52

#### BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	56
5.1. Katot Aktif Malzemelerinin Yapısal ve Kimyasal Analizi.....	56
5.1.1. Grafenin yapısal ve kimyasal analizi.....	56

5.1.2. MnO <sub>2</sub> polimorflarının yapısal ve kimyasal analizi.....	62
5.1.3. Grafen-MnO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin yapısal ve kimyasal analizi..	65
5.2. Grafen– MnO <sub>2</sub> Katotlarının Elektrokimyasal Analizi.....	69
5.3. Termal İndirgeme İle Üretilen Katkılı Katot Hazırlanışı Ve Analiz Testleri.....	76
5.3.1. Co-katkılı BTİGO katodunun yapısal ve kimyasal analizi.....	76
5.3.2. Ni-katkılı BTİGO katodunun yapısal ve kimyasal analizi.....	79
5.3.3. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO katotlarının elektrokimyasal analizleri.....	82
5.4. Tam Hücre.....	85
5.4.1. Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LTO) anodun yapısal ve elektrokimyasal analiz testleri.....	85
5.4.2. LTO-AKİGO tam hücrenin elektrokimyasal testleri.....	89
5.4.3. LTO/Co-AKİGO@C tam hücrenin yapısal ve elektrokimyasal analizi.....	93
5.4.4. LTO-AKİGO tam hücrenin çevrim sonrası incelemesi.....	100

## BÖLÜM 6.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	104
6.1. Genel Sonuçlar.....	104
6.2. Öneriler.....	107
KAYNAKLAR .....	109
ÖZGEÇMİŞ .....	125

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

1-B	: 1 boyutlu
2-B	: 2 boyutlu
3-B	: 3 boyutlu
A	: Amper
Å	: Angström
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CNF	: Karbon nano lifleri
CNT	: Karbon nanotüpleri
CV	: Çevrimsel voltometri
d	: Kristal düzlemler arasındaki karakteristik boşluk
D	: Ortalama tane boyutu
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etil-metil karbonat
F	: Faraday sabiti
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
GO	: Grafen oksit
HEV	: Hibrit elektrikli araçlar
KİGO	: Kimyasal indirgenmiş grafen oksit
LTO	: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
mAh/g	: Spesifik kapasite



MnO <sub>2</sub>	: Manganez dioksit
n	: Yansıma sırası olarak adlandırılan bir tamsayı
NCA	: Ni-Co-Al oksit
nm	: Nanometre
NMC	: Ni-Mn-Co oksit
NMP	: N-methyl-2-pyrrolidinone
PVDF	: Poliviniliden Florid
SEI	: Katı elektrolit ara yüz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TİGO	: Termal indirgenmiş grafen oksit
V	: Voltaj
XRD	: X-ışını kırınımı
$\beta$	: Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliği
$\lambda$	: X-ışınlarının dalgaboyu,
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$\theta$	: Gelen ışın ile yansıtıcı kafes düzlem arasındaki açı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İlk ticari Li-iyon pilinin şematik gösterimi .....	9
Şekil 2.2. Şu anda kullanılan ve yeni nesil Li-iyon piller için kullanılması düşünülen pozitif ve negatif elektrot malzemeleri için voltaj / kapasite şeması.....	13
Şekil 2.3. Geleneksel anot ve katot malzemeleri için lityum metaline göre lityum iyon kapasitesini ve elektrokimyasal indirgeme potansiyellerini gösteren diyagram.....	15
Şekil 2.4. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şeklini ve bileşenlerini gösteren şematik çizim. (a) Silindirik, (b) para tipi, (c) prizmatik ve (d) ince ve düz.....	20
Şekil 2.5. Kristal katotlar ve çeşitli katotların elektrokimyasal reaksiyonları:(a) katmanlı $\text{LiMO}_2$ , (b) spinel $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , (c) olivin $\text{LiMPO}_4$ , (d) $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , (e) $\text{LiMBO}_3$ , (f) $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , (g) $\text{V}_2\text{O}_5$ , (h) $\text{FeF}_3$ .....	24
Şekil 2.6. $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -, $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$ 'nin termodinamik morfolojisi ve kristal yapıları.....	28
Şekil 2.7. (a) $\text{MnO}_2$ / grafen nanokompozitinin redoks birikimi ve yük depolama sürecinin şematik gösterimi. (b) grafende $\text{MnO}_2$ nanoparçacıklarının TEM görüntüsü. (c) nanokompozitin farklı tarama hızlarında spesifik kapasite değerleri.....	34
Şekil 3.1. Grafen oksit üretimi işlem basamakları.....	38
Şekil 3.2. Grafitten GO üretimi ve indirgenmiş grafen oksite geçişin şematik görüntüsü.....	38
Şekil 3.3. CR2016 test hücresinin parçaları.....	45
Şekil 4.1. Bragg yasasının şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.2. XRD çalışma prensibi.....	47

Şekil 4.3. Taramalı elektron mikroskobu temsili.....	49
Şekil 4.4. Lityum- iyon hücrelerde tipik bir pil için Nyquist grafiği.....	53
Şekil 4.5. Lityum- iyon hücrelerde Nyquist eğrisinin şematik empedans spektrumu ve ilgili bölümlerinin tanımı.....	55
Şekil 5.1. Kimyasal indirgenmiş grafen oksit yüzeyine ait farklı büyütme SEM ve FESEM görüntüleri.....	57
Şekil 5.2. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait farklı büyütme SEM ve FESEM kesit görüntüleri.....	57
Şekil 5.3. Termal indirgenmiş grafen oksit yüzeyine ait farklı büyütme SEM ve FESEM görüntüleri.....	58
Şekil 5.4. Grafit, GO, KİGO ve TİGO'ya ait XRD analiz sonuçları.....	60
Şekil 5.5. GO, KİGO ve TİGO'ya ait XRD analiz sonuçları.....	60
Şekil 5.6. (a), (b) $\alpha$ - $MnO_2$ , (c), (d) $\beta$ - $MnO_2$ ve (e), (f) $\gamma$ - $MnO_2$ numunelerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.....	62
Şekil 5.7. $\alpha$ - $MnO_2$ , $\beta$ - $MnO_2$ ve $\gamma$ - $MnO_2$ numunelerine ait XRD analiz sonuçları.....	63
Şekil 5.8. $\alpha$ - $MnO_2$ , $\beta$ - $MnO_2$ ve $\gamma$ - $MnO_2$ numunelerine ait Raman spektrumu analiz sonuçları.....	64
Şekil 5.9. (a), (b) A-KİGO, (c), (d) B-KİGO ve (e) (f) G-KİGO nanokompozit yapılarına ait sırası ile yüzey ve kesitlerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.....	65
Şekil 5.10. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO nanokompozit yapılarına ait XRD analiz sonuçları.....	66
Şekil 5.11. (a), (b) A-TİGO, (c), (d) B-TİGO ve (e), (f) G-TİGO nanokompozit yapılarına ait sırası ile yüzey ve kesitlerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.....	67
Şekil 5.12. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO nanokompozit yapılarına ait XRD analiz sonuçları.....	68
Şekil 5.13. (a) A-KİGO, (b) B-KİGO ve (c) G-KİGO serbest elektrotlarına ait galvanostatik şarj / deşarj döngüsü profilleri.....	70
Şekil 5.14. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri.....	71

Şekil 5.15. A-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.....	72
Şekil 5.16. A-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri....	73
Şekil 5.17. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	74
Şekil 5.18. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	75
Şekil 5.19. Co katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> 'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.....	77
Şekil 5.20. Co katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> numunesindeki Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.....	78
Şekil 5.21. Co- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.....	78
Şekil 5.22. Ni katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> 'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.....	80
Şekil 5.23. Ni katkılı $\beta$ -MnO <sub>2</sub> numunesindeki Ni, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.....	81
Şekil 5.24. Ni- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.....	81
Şekil 5.25. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarına ait galvanostatik şarjdeşarj eğrileri.....	82
Şekil 5.26. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri.....	84
Şekil 5.27. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	84
Şekil 5.28. LTO'ya ait XRD deseni.....	86
Şekil 5.29. LTO numunesine ait farklı büyütmelede FESEM görüntüleri.....	87
Şekil 5.30. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan LTO tozlarına ait Raman spektrum analizi.....	88
Şekil 5.31. LTO anot elektrotuna ait çevrimsel voltametri analizi.....	89
Şekil 5.32. Anot, katot ve tam hücreye ait elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) analizleri.....	91
Şekil 5.33. LTO-AKİGO tam hücreğine ait (a) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, (b) çevrim performans eğrisi.....	93
Şekil 5.34. Karbon kaplanmış Co katkılı $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanotellerinin farklı büyütmeledeki FESEM görüntüleri.....	94

Şekil 5.35. Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> ve karbon kaplı Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> 'ye (Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C) ait (a) XRD analizi (b) Raman spektrumu.....	96
Şekil 5.36. Co/AKİGO@C katoduna ait galvanostatik deşarj eğrileri.....	97
Şekil 5.37. LTO - Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C tam hücreğine ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri.....	99
Şekil 5.38. LTO- Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C tam hücreğine ait (a) çevrim öncesi ve (b) çevrim sonrası EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.....	100
Şekil 5.39. Çevrim sonrası LTO anoda ait (a) Fesem yüzey görüntüsü, (b) yüzeyin elementel haritası ve haritada yer alan elementlerin dağılımı.....	101
Şekil 5.40. Çevrim sonrası Co/AKİGO@C katoduna ait (a) Fesem yüzey görüntüsü, (b) yüzeyin elementel haritası ve haritada yer alan elementlerin dağılımı.....	102

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Li-iyon pillerde yaygın kullanılan katot malzemelerinin temel özellikleri.....	26
Tablo 2.2. Grafenin üretim yöntemlerine göre verim, kalite ve maliyet arasındaki ilişki.....	33
Tablo 3.1. Hazırlanan katotlara verilen kodlar.....	41
Tablo 5.1. Pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin EDS analizleri.....	59
Tablo 5.2. Üretilen grafen oksit, KİGO ve TİGO numunelerine ait XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafe değerleri.....	61
Tablo 5.3. Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> ve Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C'ye ait elementel dağılım yüzdeleri...	95
Tablo 5.4. $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> ile hazırlanan katotların yarım ve tam hücrelerde spesifik kapasite performansları.....	98

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum-iyon pil, grafen, indirgenmiş grafen oksit,  $MnO_2$  katot, katkılama, LTO, tam hücre.

Yaşam tarzımızı tamamen değiştiren teknolojik cihazlar enerji ihtiyacını da beraberinde getirmiştir. Günlük hayatımızı en çok etkileyen enerji kaynağı olan şarj edilebilir lityum-iyon pil teknolojisini gelişmesinde katkılarından dolayı John B.Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino bu nedenle 2019 yılı Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmıştır. Ancak lityum-iyon piller sadece taşınabilir cihazlar değil, elektrikli araçlar ve sürdürülebilir enerji kaynakları arasında da kullanılabilmesi için geliştirilmeye mecburdur. Tipik bir ticari lityum-iyon pilde  $372 \text{ mAh/g}$ 'lık spesifik kapasiteye sahip grafit anot ve  $137 \text{ mAh/g}$ 'lık spesifik kapasiteye sahip lityum kobalt oksit katot kullanılmaktadır. Geleceğin enerji kaynağı olarak kullanılması hedeflenen lityum-iyon pillerden ise daha yüksek enerji kapasitesi, daha düşük maliyet, çevreyle dost malzeme kullanımı ve zararsız üretim yöntemleri talep edilmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında lityum-iyon piller için yüksek performanslı ve uzun ömürlü katotları düşük maliyet ile üretebilmek için aktif malzeme olarak  $MnO_2$  seçilmiştir. Farklı  $MnO_2$  polimorfları hafif kimyasal yöntem olan mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Destek malzemesi olarak üstün özellikler gösteren grafen seçilmiştir. Grafen, modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilen grafen oksitin kimyasal ve termal indirgenmesi ile iki farklı yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen  $MnO_2$  polimorfları indirgenmiş grafen oksitler ile kombine edilerek serbest elektrot formunda hazırlanmıştır. Elde edilen serbest elektrot formundaki katotların elektrokimyasal testleri yarı hücrede gerçekleştirilerek en iyi performansa sahip katot AKİGO olarak ( $321 \text{ mAh/g}$ ) belirlenmiştir. Seçilen katoda Co katkılaması ve karbon kaplama işlemleri uygulayarak katot performansı iyileştirilmiştir. Optimize edilen katot LTO anot ile birleştirilerek tam hücredeki performansı  $324 \text{ mAh/g}$ 'lık ilk deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Tam hücre testleri ardından pil açılarak çevrim sonrası katot ve anot yapısı incelenmiştir.

# **SYNTHESIS OF GRAPHEN-SUPPORTED MnO<sub>2</sub>-BASED HYBRID NANOCOMPOSIDES AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

## **SUMMARY**

Keywords: Lithium-ion battery, graphene, reduced graphene oxide, MnO<sub>2</sub> cathode, doping, LTO, full- cell.

Technological devices that have completely changed our lifestyle have brought the need for energy. John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham and Akira Yoshino were awarded the 2019 Nobel chemistry prize for their contributions to the development of rechargeable lithium-ion battery technology, which is the energy source that most affects our daily lives. However, lithium-ion batteries have to be developed in order to be used not only in portable devices, but also in electric vehicles and sustainable energy sources. A typical commercial lithium-ion battery uses a graphite anode with a specific capacity of 372 mAh/g and a lithium cobalt oxide cathode with a specific capacity of 137 mAh/g. Higher energy capacity, lower cost, use of environmentally friendly materials and harmless production methods are demanded from lithium-ion batteries, which are aimed to be used as the energy source of the future. In this doctoral thesis, MnO<sub>2</sub> was chosen as the active material in order to produce durable and high-performanced cathodes for lithium-ion batteries at low cost. Different MnO<sub>2</sub> polymorphs were produced by the mild chemical method, microwave assisted hydrothermal method. Graphene with superior properties was chosen as the support material. Graphene was obtained by using two different methods, by chemical and thermal reduction of graphene oxide produced by the modified Hummers method. The produced MnO<sub>2</sub> polymorphs were combined with reduced graphene oxides to form free electrodes. The electrochemical tests of the free electrode form cathodes were carried out in a half cell and the cathode with the best performance was determined as AKIGO (321 mAh/g). Cathode performance is improved by applying Co doping and carbon coating processes to the selected cathode. The optimized cathode is combined with the LTO anode, resulting in an initial discharge capacity of 324 mAh/g in full-cell performance. After the full-cell tests, the battery was opened and the post-cycle cathode and anode structure was examined.



# **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

## **1.1. Enerji Depolama İhtiyacı ve Geleceği**

Teknoloji insanlığın konfor talebi ile doğan ihtiyaçları üzerine gelişme kaydeden bir alandır. Modern hayat ise günümüzde birçok teknolojik alanın temeli olan enerji tüketimine muhtaçtır. İnsanlık bu ihtiyacı karşılamak için sürekli yeni arayışlar içinde olmuştur. Suyun taşıyıcı, rüzgârın itici gücünü kullanarak başlayan bu süreç günümüze kadar fosil yakıt enerjisi ve nükleer enerjiye kadar gelişme kaydetmiştir. Günümüzde ise taşınabilir ve akıllı cihazların da gelişmesi enerjinin depolanarak taşınması ihtiyacını doğurmuştur.

Halen, birçok ülke enerji üretiminin büyük bir çoğunluğu için yalnızca fosil yakıtları kullansa da dünyadaki iklim değişikliği hususunda artan endişeler ve petrol fiyatlarının artış, hükümetlerin çevre politikalarında çeşitli yaptırımlara gidilmesini sağlamıştır. Bu durum yatırımcıları fosil yakıtlara alternatif kaynaklar bulmaya zorlamaktadır.

Ucuz, güvenli, çevreyle dost ve sürdürülebilir enerjiye talebin artmasıyla son 20 yılda yenilenebilir enerji üretimi kaçınılmaz hale gelmiştir. Günlük tüketici ihtiyaçlarında kullanılan rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji sistemleri zaman, yer ve mevsim gibi değişken doğal etkenler sebebiyle sürekli ihtiyacı sağlamakta sıkıntı yaşamakta ve yeterli ölçüde verim elde edilememektedir. Bu nedenle günümüzde gerek şebeke, gerek bireysel kullanımda sürdürülebilir enerji depolama sistemleri ön plana çıkmaktadır.

Enerji depolama alanında en çok kullanılan sistemler piller ve süper kapasitörlerdir. Süper kapasitörler çok kısa bir süre içerisinde yüksek güç sağlayabilen sistemler

olarak bilinmektedir. Piller ise ara güç ve enerji özelliklerine sahiptir. Ancak bu iki sistem kıyaslandığında, pil bir maraton koşucusu ise süper kapasitör bir kısa mesafe koşucusuna benzetilir. Yüksek güç kaynağı olan süper kapasitör kısa sürede ömrünü tüketirken, şarj edilebilir piller uzun vadede enerji kaynağı olarak kullanılır. Bunun yanı sıra piller geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilme, seçilen kimyasala göre potansiyel aralığı belirleme, isteğe bağlı oryantasyon sağlama, boyut ve şekilsel olarak değişkenlik gösterebilme ve amaca uygun seçilebilirlik gibi birçok avantaj sağlamaktadır [1].

Pil, enerjinin bol miktarda mevcut olduğunda depolamak ve gerektiğinde enerji kaynağı olarak kullanmak üzere tasarlanmış bir sistemdir. Yeniden kullanılabilirliğe bağlı olarak, piller birincil veya tek kullanımlık ve ikincil veya şarj edilebilir olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Birincil piller deşarj sırasında elektrolitin geri dönüşümsüz olarak değiştiği, bu nedenle tekrar şarj edilemeyen pillerdir. İkincil piller ise deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, şarj esnasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren, tersinir reaksiyonların gerçekleştiği pillerdir.

Şarj edilebilen lityum iyon bataryalar 1990'larda Sony firması tarafından ilk kez piyasaya sürüldüğünden beri yüksek güç ve enerji yoğunluğu ile ikincil piller arasında lider konumuna gelmiştir. Ancak bu kategorideki hâkimiyetine rağmen tüketici ihtiyacı her geçen gün artmakta ve değişmektedir. Teknolojinin geliştirdiği modern katlanabilir cihazlar için hafif, ultra ince, esneyebilen ve yumuşak piller ihtiyacı doğmuştur. Tüketicinin ihtiyaçlarını karşılamak üzere şarj hızı, enerji yoğunluğu, çalışma sıcaklığı, güç yoğunluğu, emniyeti, hafifliği, dayanıklılığı ve elektrokimyasal çevrim karakteristikleri üstün piller geliştirmek araştırmacıların amacı haline gelmiştir [2].

Gelişen elektrikli araç endüstrisi ile birlikte piller çözümün en önemli parçası haline gelmektedir. Ancak bu teknoloji henüz gelişmekte olan bir alan olduğu için uzun süreli depolama, zorlu iklim koşullarına elverişlilik ve yüksek kapasite gibi gereksinimleri karşılamada hala bir takım zorluklar yaşamaktadır.

Sürdürülebilir enerji kullanımını teşvik etmek için hükümetlerin de desteği ile birlikte elektrikli araçların benimsenmesi, lityum-iyon pil pazarının büyüklüğünü artıracakı öngörülmektedir. 2015 yılında elektrikli araç kayıtları dünya genelinde satılan 550.000 araçla bir önceki yıla göre % 70 artışa tanık olmuştur. 2018 yılında ise bu artış bir önceki yıla göre %130'a çıkmıştır [3].

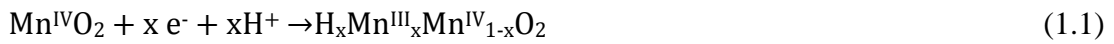
Çoğu Avrupa ülkesinde halkı elektrikli araçlara teşvik etme amaçlı olarak düşük vergilendirme, köprü ve otopanlarda ücretsiz geçiş, bedava park alanları gibi uygulamalar bulunmaktadır. Global Market Insights şirketi tarafından yapılan bir araştırmaya göre, küresel lityum-iyon pil pazarının büyüklüğünün 2024 yılına kadar 60 milyar doları aşacağı öngörülmektedir. Kapasite, enerji yoğunluğu ve güvenliğin çok önemli olduğu savunma ve sağlık sektöründe de lityum-iyon pil kullanımı yaygınlaşarak, endüstriyel lityum-iyon pil pazarının 2024 yılına kadar 9 milyar doları aşacağı düşünülmektedir [4].

Avrupa Birliği Ortak Araştırma Merkezi tarafından 2018 yılında yayınlanan final raporunda göre yakın gelecekte (2025-2028) 50 ila 200 milyon arasında elektrikli otomobilin dünya çapında yolda olabileceği tahmin edilirken, yıllık enerji depolama ihtiyacının ise bugünkünün on katına ulaşacağına yer vermektedir. Uzun vadeli analizler ise 2040 yılında yoldaki elektrikli araba sayısının 150 ila 900 milyon arasında olabileceğini ve enerji depolamak için 1000 GWh'den daha fazla kapasiteye ihtiyaç duyulacağını tahmin edilmektedir [5].

Artık birçok girişim, başa baş rekabet etmek yerine lityum-iyon pilleri geliştirmeye odaklanmaktadır. Çin, ABD, Tayland ve diğer bölgelerdeki yeni fabrikalarda üretilen piller, 2010'dan bu yana fiyatların % 85 indirilmesine neden olmuştur. Fabrikalara harcanan milyarlar, endüstrinin lityum - iyon pil teknolojisini geliştirmesi için güçlü bir teşvik yaratarak teknolojinin başka bir şeyi benimsemek yerine, onu yavaş yavaş büyütmektedir.

## 1.2. Tezin Konusu ve Özgünlüğü

Manganez oksitler pil kimyası alanında 1860'larda Leclanché'nin çalışmalarına dayanan nispeten uzun bir geçmişe sahiptir. Birincil 1,5 V Zn/MnO<sub>2</sub> alkalın hücresinin temelini oluşturur. Leclanché tarafından patenti alınan ıslak hücrelerde, anot olarak Zn metali ve amonyum klorür elektroliti ile doğal yollarla meydana gelen MnO<sub>2</sub> cevheri kullanılmıştır. Bu hücrelerde  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> formundaki manganez oksit aktif katot materyali olarak görev yapar. Oksit içindeki Mn bölgelerinin dış devreden elektronlar tarafından indirgenmesiyle birlikte protonların sulu elektrolitten eklenmesi yoluyla yük depolarlar [6].



Pozitif H<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> elektrotundaki reaksiyon, MnOOH (x=1) bileşimine kadar geri dönüşümlüdür. Daha fazla deşarj edildiğinde tersinmez bir ürün olan Mn(OH) oluşur. Daha sonradan şarj edilebilir bir Zn/MnO<sub>2</sub>, (alkalin) hücre geliştirilse de çevrim ömrü yaklaşık 50 çevrimle sınırlı kalmaktadır. Bu hücrede ömrü kısıtlayan pozitif MnO elektrotundaki yapısal sınırlamalardan ziyade büyük ölçüde Zn elektrotundaki morfolojik değişiklikler ve gazlanmadır [7].

Elektronik teknolojilerinin gittikçe artan güç ve enerji ihtiyaçları ile daha yeni pil araştırma ve geliştirme çalışmaları, daha yüksek voltaj ve daha yüksek enerji yoğunluğu avantajları sunan şarj edilebilir lityum ve lityum-iyon pil kimyalarına odaklanmıştır. Tipik olarak spinel Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formundaki manganez oksitler lityum-iyon piller için çekici katot malzemeleridir ve ticari hücrelerde kullanılmıştır [8].

Pil uygulamaları için manganez oksitlere duyulan yoğun ilgi, özellikle nikel ve kobalt oksitler gibi diğer metal oksitler ile karşılaştırıldığında, düşük maliyet ve zehirli olmayan niteliklerinden kaynaklanmaktadır. MnO<sub>2</sub> materyallerini sentezlemek için kullanılan hammadde maliyeti, Co hammaddelerinin maliyetinin yaklaşık % 1'dir. Yani MnO<sub>2</sub> kullanılarak üretilen bir katot, şarj edilebilir lityum-iyon pillerde

ticari olarak en yaygın katot malzemesi olan  $\text{LiCoO}_2$ 'nin % 1'i oranında mal edilebilecektir.

$\text{MnO}_2$  malzemelerinin diğeri bir avantajı ise Co veya Ni esaslı lityum-iyon piller ile kıyaslandığında fazla şarj şartlarında sağladığı güvenlik payıdır. Bu durum Mn'in sıklıkla karşılaşılan oksidasyon hali olan ve oksijeni muhafaza edebilen Mn(IV)'ün kararlı tabiatından kaynaklanmaktadır. Manganez oksit bileşikleri arasında standart sıcaklık ve oksijen basıncında termodinamik olarak en kararlı form  $\text{MnO}_2$  yapısıdır [9].

Malzeme sınıfı olarak ise yer kabuğunun en zengin malzemelerinden biri olması yanı sıra, manganez oksitler polimorfik dönüşümlere de elverişlidir. Her biri farklı fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip düzinelere kristalimsi ve düzensiz formlarda sentezlenebilirler. Bu nedenle, manganez oksitler seçili elektrokimyasal performans özellikler (stabilite, kapasite, voltaj vb.) için optimize edilebilerek kullanılabilir avantajı sağlar.

Manganez esaslı katotların yaşadığı en büyük problem ise manganın elektrolit içerisinde çözünmesidir. Lityum-iyon pillerde spinel yapıları  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bu sorun üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Manganez çözünmesi, kısmen bileşik elektrotta partiküller arası bağlantının kopması nedeniyle büyük bir endişe kaynağıdır. Ek olarak, manganez iyonları negatif elektroda doğru göç ederek katı elektrolit ara yüzünde manganez metaline indirgenir ve elektrolit ayrışmasına ve kendiliğinden deşarj neden olur. Manganezin tepkimesi Denklem 1.2'deki gibi gerçekleşir.  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının elektrolit içinde çözünmesi özellikle deşarj durumunda daha hızlı hale gelir.



Manganez iyonlarının çözünürlüğü, çevrim sürerken yüksek veya alçak gerilim bölgelerinde faz dönüşümleri sonucunda artar. Manganez iyonları elektrolit içinde çözüldükçe, yapısal kararsızlık, aktif madde kaybı ve ohmik dirençte bir artış dahil

olmak üzere birkaç durum ortaya çıkar. Bu mekanizmaların tümü, manganez elektrotundaki kapasite kaybı ile doğrudan ilgilidir [10].

Elektrolit içinde çözülmüş manganez iyonlarının hem katot yüzeyine yeniden yayılarak pasif malzemeler ürettiği, hem de anot tarafında biriktiği bilinmektedir [11-13]. Bu pasif malzemelerin katot tarafına yeniden çökeldikleri ve elektriksel olarak yalıtkan oksitler (Mn-O) veya florürler (Mn-F) oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular katot yüzey katmanındaki manganez bileşiklerinin karalılığını kritik derecede azalttığını göstermektedir [14].

Mevcut tez çalışmasında manganez dioksit bileşiğinin ( $MnO_2$ ) değişik polimorfları üretilerek bunların farklı yapısal formlarının lityum iyon pillerde katot aktif malzemesi olarak kullanılması ele alınmaktadır. Bu tez çalışmasındaki amaç manganez esaslı katotlarda kapasite ve elektriksel iletkenlik artırılması yanı sıra pil ömrünün uzatılmasıdır.  $MnO_2$  katotlar serbest elektrot formunda üretilerek pil ağırlığının azalması ve maliyetinin düşürülmesi hedeflenmektedir. Esnek serbest elektrot üretebilmek için son yılların en popüler malzemesi ve bir karbon allotropu olan grafenin yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alan ve mükemmel yapısal esneklik özelliklerinden faydalanılacaktır. Üretilen katotların özel dekorasyonunun pil performansına etkileri incelenecektir.

## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Lityum-İyon Piller

Şarj edilebilir piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisini dönüştürebilmek amacıyla indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının oluşturulduğu aygıtlardır. Pil hücre potansiyeli, anot ve katottaki kimyasal potansiyel arasındaki fark ile belirlenir. Lityum, standart hücre potansiyeli en yüksek negatif potansiyele sahip (-3,035 V) güçlü bir indirgendir. Bu durum lityum metalini, pil uygulaması için çok ilgi çekici bir metal konumuna getirmektedir. Bunun yanı sıra lityumun sahip olduğu düşük atom ağırlığı ( $6,94 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ve sergilediği yüksek spesifik kapasite ( $3,86 \text{ A.sa/g}$ ) de lityumu ideal malzeme haline getirmiştir [15].

Bir Li-iyon pil hücresi anot, katot, elektrolit ve seperatör olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır. Anot, bir lityum pilin kullanım durumunda Lityum iyonlarının kaynağıdır. Katot ise indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği pil için kritik değere sahip yüksek lityum içermesi, elektriksel iletkenlik özelliklerinin iyi olması, yüksek lityum iyon difüzyonuna sahip olması, elektrolitte çözünmemesi ve düşük maliyet gibi bir dizi parametrenin optimize edilerek seçilen hücre birimidir. Elektrolit, anot ile katot arasındaki iyonik taşınımı sağlayan sıvı ortamdır. Seperatör ise elektrotların temas ederek kısa devre yapmasını önlerken aynı zamanda elektronik taşınmaya olanak sağlar genellikle mikro gözenekli polimer kullanılır [15].

Lityum pil teknolojisinin ilk aşamasında üretilen tüm piller birincil, yani şarj edilemeyen pillerdir. Bu pillerin başarısı ikincil, yani şarj edilebilir sistemlere geçme konusunda belirgin bir ilgi uyandırmıştır. İlk çalışmalarda deşarjda oluşan lityum iyonlarının sorumlu lityum metaline tekrar dönmesi beklendiği için anot üzerinde

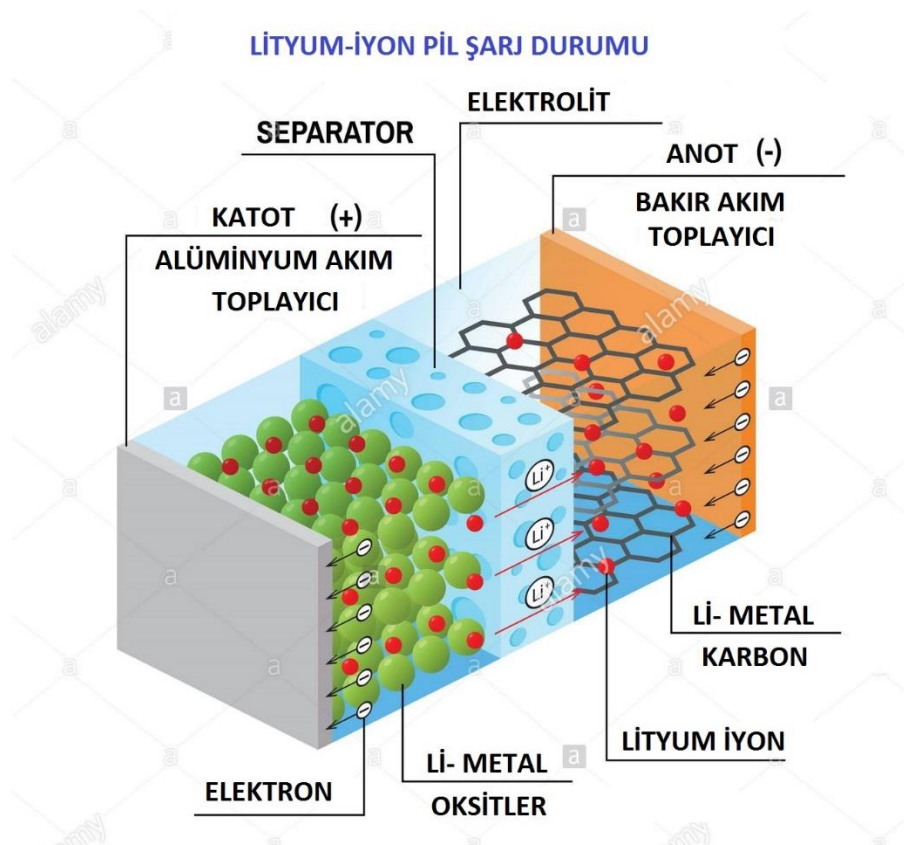
fazla durulmayıp, uzun bir çevrim ömrüne dayanabilecek malzemeleri tanımlamak amacıyla katot tarafına odaklanmıştır. İlk büyük ilerleme 1978'de “ekleme” veya “araya sokma” elektrotlarının geliştirilmesiyle elde edilmiştir [16]. Bu çalışma katot olarak lityum iyonlarının tersinebilir biçimde giriş çıkışına izin veren açık yapılarıdaki tabakalı  $TiS_2$  ve türevlerinin kullanımına dayanır. Anot olarak kullanılan Li metali ise dendrit oluşumu nedeniyle güvenlik problemleri yaşamıştır. Elektrokimyasal reaksiyonun ve bunun yanı sıra çevrim ömrünün devam etmesini sağlamak için, malzemenin hem elektronik yapısının hem de kristal yapısının elverişli olması gerekmektedir [17].

Goodenough tarafından 1981'de geliştirilen tabakalı  $LiCoO_2$  katot [18] ve 1983'te önerilen mangan spinel yapıları [19] güvenli bir anot bulunmadığı için yeterli ilgiyi çekememiştir. Goodenough tarafından yapılan bu öncü keşif,  $NaFeO_2$  yapısının parçalanmış geçiş metali oksitleri ailesinin, nispeten yüksek potansiyellerde lityum iyonlarını geri dönüşümlü olarak eklenme ve çıkma kabiliyetini ortaya çıkardı. Nikel, kobalt ve bunların Mn, Al, Fe vb. ile karışımlarının hepsinin bu kabiliyete sahip olduğu bulundu. Besenhard [20], Yazami [21] ve Basu [22] tarafından, katmanlı bir yapıya sahip grafitin araya girme/ayırışma yoluyla lityumu tersinebilir şekilde depolamaya iyi bir aday olabileceği keşfedilmiştir. 1987 yılında, Yohsino karbon anot  $LiCoO_2$  katot kullanarak bir prototip hücre oluşturmuş ve bu hücrenin patentlenmesini sağlamıştır. Bu pil tasarımı, 1990'ların başında büyük ölçekli Li-iyon pil üretimini mümkün kılmıştır [23].

Sony'nin 1991'de piyasaya sürdüğü Li-iyon pillerinin ticarileştirilmesinden bu yana, Li-iyon piller dünyanın dikkatini büyük ölçüde cezbetmiştir. Anotta Li metali yerine grafitin, katotta ise lityumlu bir metal oksidin ( $LiMO_2$ ) kullanılması ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir Li-iyon pil teknolojisi ticarileşmiş ve pazarda kendine yer bulmuştur. Grafit- $LiCoO_2$  pil sistemi ise taşınabilir elektronik cihazlarda, telsiz telefonlar, dizüstü bilgisayarlar ve dijital kameralarda kullanılması üzerine lider pil sistemleri haline gelmiştir [24].



Li-iyon pillerinde şarj ve deşarj sırasında gerçekleşen iyon ve elektron hareketleri Şekil 2.1.'de verilmiştir. Lityum iyonları elektrolit boyunca akarken, Denklem 2.1'de gösterilen reaksiyon ile üretilen elektronlar, harekete geçmek için harici devreden geçer. Şarj sırasında harici devreden pile uygulanan enerji sayesinde katot elektrokimyasal olarak oksitlenmekte ve lityumsuzlaşma süreci olarak tanımlanan katot yapısında bulunan  $Li^+$  iyonlarının elektrot malzemesi içerisinde bulunarak elektrolite geçmesi gerçekleşmektedir. Katot reaksiyonları Denklem 2.2'de gösterilmiştir.

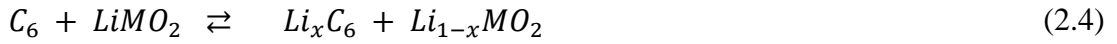


Şekil 2.1. İlk ticari Li-iyon pilinin şematik gösterimi [25].

Oksitlenme sırasında katotta açığa çıkan elektronlar harici devre üzerinden anoda gönderilirken, anotta oluşan negatif yük birikimini eşitlemek için  $Li^+$  iyonları elektrolit içerisinde anoda taşınmaktadır. Negatif elektroda gelen  $Li^+$  iyonları anot yapısı içerisine difüze etmektedir (Denklem 2.3). Deşarj sırasında ise şarj mekanizmasının tersi gerçekleşerek, anotta çözünen  $Li^+$  iyonları katoda taşınmakta ve katot yapısına girmektedir.



Bu esnada anottan katoda doğru dış devreden hareket eden elektronlar sisteme bağlı olan cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlamaktadır. Oluşan toplam reaksiyon Denklem 2.4'teki gibidir.



İki elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonlar depolanan kimyasal enerjiyi serbest bırakır. Elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal tepkimelerden dolayı toplam Gibbs serbest enerji değişimi, seçilen elektrot malzemeleri ile belirlenir. Toplam elektrokimyasal tepki ve aktarılan yükler göz önüne alındığında, teorik hücre gerilimi Denklem 2.5'teki gibi hesaplanır.

$$\Delta E = -\Delta G / nF \quad (2.5)$$

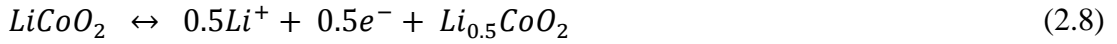
Aktif elektrot malzemelerinin teorik kapasitesi, ilgili elektrokimyasal reaksiyonlara dayanarak hesaplanabilir. Örneğin, grafit anodu için  $LiC_6$  oluşturmak üzere lityum ile tersine çevrilebilir olan elektrokimyasal tepkime reaksiyonu Denklem 2.6'daki gibidir.



Grafit anodun teorik spesifik kapasitesi (mAh / g) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}
C_{spesifik} &= xF / nM & (2.7) \\
&= 1 \times (96485 \text{ C/mol}) / 6 \times (12 \text{ g/mol}) \\
&= 372 \text{ mAh/g}
\end{aligned}$$

Burada x, Denklem 2.6'daki elektron sayısıdır; F, Faraday sabiti (96485 C/mol), n seçilen elektroaktif bileşenin molekül sayısı ve M, aynı elektroaktif bileşenin moleküler ağırlığıdır. Katot reaksiyonu Denklem 2.8'de verilmiştir. LiCoO<sub>2</sub> için aktarılan elektron sayısı 0.5'tir. katot için spesifik kapasite 137 mAh/g olarak hesaplanır [26].



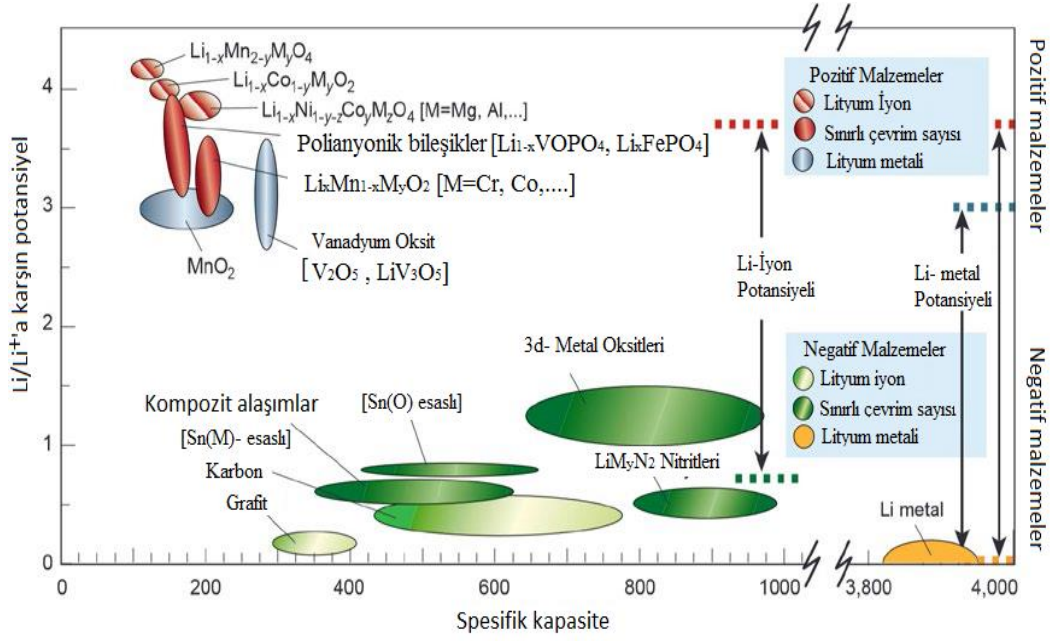
$$\begin{aligned}
C_{spesifik} &= 0.5 \times (96485 \text{ C/mol}) / 1 \times (98 \text{ g/mol}) \\
&= 137 \text{ mAh/g}
\end{aligned}$$

En yaygın ticari kullanıma sahip bu Li-iyon pilde grafit anot 372 mAh/g ve LiCoO<sub>2</sub> katot 137 mAh/g kapasite değerine sahiptir. Katot malzemesinin düşük kapasitesi Li-iyon pil teknolojisinde enerji yoğunluğunu sınırlandıran bileşen olarak gösterilmekte ve bu durum araştırmacıları yeni katot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırmıştır. Katot partiküllerinin morfolojisi, partikül boyutu ve dağılımı, kristalleşme miktarı, ve kimyasal yapısı ve kararlılığı elektrokimyasal özellikleri doğrudan etkilemektedir. Fosil yakıtların gelecekteki yerini alması tahmin edilen Li-iyon pillerin üstün elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra düşük maliyetli ve çevreyle dost olması da arzu edilmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı Li-iyon pil teknolojisi maliyeti düşük, kapasitesi yüksek, güvenle kullanabilecek ve ağırlıkça hafif katot malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır [2].

Li-iyon pillerin küresel üretimi, özellikle cep telefonları, kişisel bilgisayarlar ve taşınabilir elektrikli araçlar gibi mobil elektronik cihazların popülerliğiyle son yirmi yılda sürekli olarak artmaktadır. Li-iyon pillerin ticari olarak son derece başarılı olmasına rağmen hala gözle görülür dezavantajlar vardır. Başlıca dezavantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Depolanan enerjinin birim başına (\$/kWh) fiyatlandırılan Li-iyon pillerin maliyeti halen çok yüksektir ancak son yirmi yıldır fiyat düşüş göstermiştir. Elektrikli araçlar için Li-iyon pil paketleri yaklaşık 600 \$/kWh'a mal olabilir ve maliyetin yaklaşık 200/kWh'a düşürülebileceği öngörülmektedir. Ancak, ABD Enerji Bilgi İdaresi'ne göre 2014 yılında müşterilere verilen elektriğin ortalama perakende fiyatı yaklaşık 0,1 \$/kWh'tir. Anlaşılacağı üzere depolanan enerjinin fiyatı evlerde kullanılan elektrikten oldukça yüksektir.
- Li-iyon pillerin performansları yüksek sıcaklıkta bozulur. Kullanım şartları göz önünde bulduğunda bu durum önemli bir problem oluşturmaktadır.
- Aynı zamanda, düşük sıcaklıkta hızlı şarj olması emniyet sorunu ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle, koruyucu devreler genellikle fazla şarj ve termal kaçak önlemek için kullanılır. Bununla birlikte, koruyucu devreler ağırlık yükleri oluşturabilir ve tüm pillerin enerji yoğunluğunu düşürebilir.
- Herhangi bir ezilme veya çarpma anında gaz kaçağı oluşturabilir, bu da yangınlara sebebiyet verebilirler. Tesla Model S araçlarındaki son zamanlardaki kazalarda metal parçalarla ezilen Li-iyon pil paketlerinde meydana gelen yangınlar, pil güvenliğinin önemini vurgulamaktadır. Bu nedenle, anot, katot, seperatör, elektrolit, emniyet, termal kontrol, ambalajlama, hücre yapımı ve pil yönetimine kadar pillerin her alanında etkin araştırması devam etmektedir.

Seçilen elektrot malzemeleri, genellikle hücre voltajı, kapasite ve çevrim ömrünü belirlediğinden, Li-iyon pillerin performansı için kritik önem taşır. Karbon esaslı anotları ve  $\text{LiCoO}_2$  esaslı katotları değiştirmek için bir takım potansiyel alternatif elektrot malzemeleri bulunmaktadır (Şekil 2.2.). Kompozit alaşımlar, Si, Sn esaslı malzemeler ve 3 Boyutlu metal oksitler, grafitte nispeten daha yüksek özgül kapasitelere sahiptir. Fakat bununla birlikte, lityumlaşma sürecinde ve lityumun çıkışı esnasında orijinal yapının kırılması, parçacıklar ile akım toplayıcılar arasında zayıf elektrik teması ve düşük çevrim performansına neden olan şiddetli hacim genişlemesinden mustarıptirler.



Şekil 2.2. Şu anda kullanılan ve yeni nesil Li-iyon piller için kullanılması düşünülen pozitif ve negatif elektrot malzemeleri için voltaj / kapasite şeması [27].

Lityum metalinin anot olarak yüksek kapasitesi göz önüne alındığında, daha ileri araştırmalarda dendrit oluşum sorunlarının çözümüne odaklanılmaktadır. Katot malzemeleri açısından, bir takım Co, Mn, Ni bazlı katmanlı ve spinel materyalleri araştırılmıştır (esas olarak Şekil 2.2.'nin sol üst köşesinde yoğunlaşmıştır). Son zamanlarda, çabalar  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{LiMnPO}_4$  gibi polianyonik bileşenlere kaydırılmıştır. Çeşitli umut verici elektrot malzemeleri önerilmiş olmasına rağmen, bunların yavaş lityum iyonu yayılma gücü, zayıf elektronik iletkenliği ve yüksek maliyeti pratik uygulamalarını sınırlamaktadır.

Alternatif elektrot malzemeleri ile ilgili bu sorunları çözmek için son çalışmalarda Li-iyon piller için nanoyapılı malzemeler kullanılmaktadır. Genellikle nano ölçekteki lityum aktif malzemelerin boyut ve şekillerinin ayarlanabilir özelliklere sahiptir. Bunların elektrokimyasal performanslarının optimize edilebilir ek parametreler sunabileceği düşünülmektedir. Nano malzemelerin büyüleyici boyut ve şekli ile ilgili özellikleri, yeni nesil Li-iyon materyallerin geliştirilmesinde potansiyel bir gelişme fırsatı sunmaktadır. Nano yapıları elektrot malzemeleri, konvansiyonel dökme malzemelerde bulunmayan çeşitli avantajlar sunabilir ve gelecek nesil Li-iyon piller için en iyi seçim olduğu düşünülmektedir [28].

### 2.1.1. Lityum iyon pillerde negatif elektrot

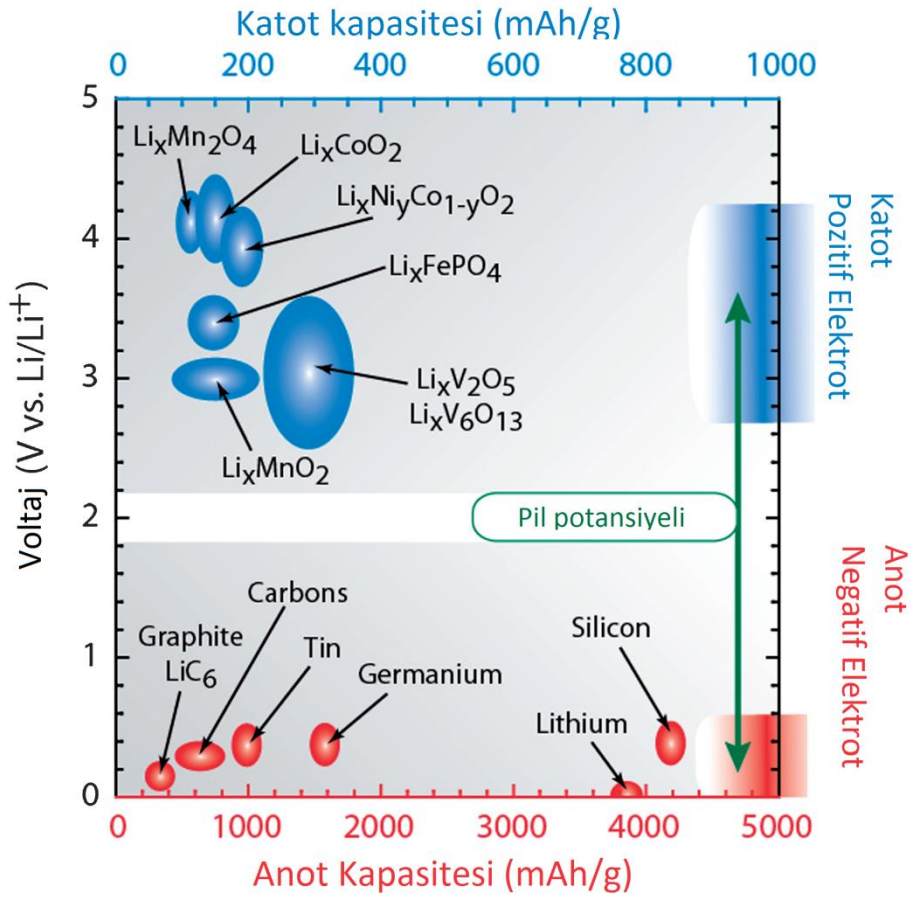
Li-iyon pillerdeki anot, farklı enerji depolama mekanizmalarına sahip ara birleşime (ekleme/çıkarma reaksiyonu) dayalı, dönüşüm reaksiyonuna dayalı ve alaşım reaksiyonuna dayalı malzemeler olmak üzere üç ana malzeme grubundan yapılabilir [29].

Bunların arasında en popüler olan ise araya ekleme/çıkarma reaksiyonları ile oluşan ara bileşim malzemesi sınıfında yer alan grafit anottur. Lityuma karşı düşük çalışma potansiyeli gösterir ve maliyeti düşüktür. Ancak grafit altı karbon atomu ile sadece bir Li-iyonunun birbirine karışmasına izin vererek  $\text{LiC}_6$  stokiyometrisi ile 372 mAh/g'a eşdeğer geri dönüşümlü bir kapasite çıkarır. Ayrıca, lityumun karbon materyallere  $10^{-12}$  ile  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (grafit için  $10^{-9}$  ile  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) arasındaki difüzyon hızı düşük enerji yoğunluğunda piller ile sonuçlanmaktadır [29].

Bununla birlikte, bir dezavantajı da ilk şarj işlemi sırasında elektrolitin bazı bileşenlerinin katodik bozulması ile tersinmez bazı reaksiyonlara neden olmasıdır. Örneğin, en geleneksel elektrolit çözücü olan etilen karbonat 0,5 V ile 0,7 V arasında ayrışarak grafit yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturur. Uzun süreli çevrim yeteneği için gerekli olan şarj/deşarj tersinirliği, katı elektrolit ara yüz (SEI) katmanı adı verilen kararlı bir pasif katman oluşturulduktan sonra elde edilir. SEI katmanının özellikleri iyi bilinmelidir, çünkü bu katman pil hücrelerinin performansı ve kararlılığı için çok önemlidir. SEI tabakası, SEI tabakasının oluşumundan sonra elektrolit malzemesinin herhangi bir ilave ayrışmasını engelleyen elektrottan elektrolite herhangi bir elektron transferinin önlenmesi için elektriksel olarak yalıtıcı olmalıdır. Öte yandan, SEI katmanı iyonik olarak  $\text{Li}^+$ 'nın elektrolitten grafitin ara tabaka alanlarına kütleli aktarımını sağlayacak şekilde iletken olmalıdır [30].

Grafit anotların önemli bir dezavantajı düşük kapasiteleridir. Bu nedenle, daha iyi performans elde etmek için diğer karbonlu materyallerin geliştirilmesi için çaba gösterilmiştir. Karbonlu malzemelerin yüzey alanını arttırmak, katmanlar arasında iyonların yerleşmesi için daha fazla alan sağlayabilir ve bu nedenle daha yüksek

erişilebilirlik kapasitesi sağlayabilir. Karbon nano lifleri (CNF), karbon nanotüpleri (CNT) ve grafen gibi yeni karbon materyalleri, geniş yüzey alanlarının yanı sıra yüksek oranlı şarj / deşarj için uygun hale getiren daha yüksek elektron iletkenliği nedeniyle grafitte alternatif olarak büyük ölçüde incelenmiştir. Anottaki spesifik kapasite değerleri karbon nanotüpler için 1100 mAh/g [31], karbon nano fiberler için 450 mAh/g [32], grafen için 960 mAh/g [33], gözenekli karbon için 800-1100 mAh/g [34] olarak rapor edilmiştir. Li- iyon piller için bazı negatif elektrotların Li metaline karşı elektrokimyasal potansiyelleri Şekil 2.3.'te verilmiştir. Geniş bir özet olan bu diyagramda bu malzemeler genel olarak karbon grubu olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Geleneksel anot ve katot malzemeleri için lityum metaline göre lityum iyon kapasitesini ve elektrokimyasal indirgeme potansiyellerini gösteren diyagram [31].

Diğer bir anot grubu ise dönüşüm reaksiyonu bazlı malzemeler grubudur.  $M_aX_b$  yapısındaki bu bileşiklerde M; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru gibi bir geçiş metali, X ise O, N, F, S veya P anyonunu temsil eder. Bu grupta, M'nin çoklu

oksidasyon durumları göz önüne alınmadan bile basit M ve X kombinasyonu ile çeşitli anot malzemeleri oluşturmak mümkündür [35]. Dönüşüm reaksiyonu bazlı anot malzemelerinin teorik kapasitesi, en düşük değer  $\text{Cu}_2\text{S}$  için 350 mAh/g olup,  $\text{MnP}_4$  için 1800 mAh/g'e kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Ancak bu malzemeler anot olarak kullanıldığında bazı dezavantajlara sahiptir. Birincisi, şarj deşarj verimliliği grafit kadar iyi değildir ve dönüşüm reaksiyonlarının kendinden sınırlı tersinirliğe sahip olacağı anlamına gelir. İkincisi, dönüşüm reaksiyonuna dayalı anot malzemelerinin iyon giriş çıkışı sırasında büyük hacimli değişimleri anodun parçalanmasına veya elektriksel yalıtkanlığa yol açabilir. Üçüncüsü, bu malzemelerin genellikle reaksiyon voltajı grafitinkinden nispeten yüksektir. Daha yüksek reaksiyon voltajı düşük hücre potansiyeline yol açarak hücreden beklenenden daha düşük bir enerji yoğunluğu ile sonuçlanır [36].

Üçüncü anot malzemeleri kategorisi ise alaşım reaksiyonu bazlı malzemelerdir. Bu grup, silikon (Si), germanyum (Ge), kalay (Sn) ve bunların alaşımları gibi lityum ile alaşımlanabilen metallere oluşur. Bu kategoride,  $\text{Li}^+$  iyonları şarj sırasında anot malzemesinin (M) yapısına girerek anot ile bir  $\text{Li}_x\text{M}$  alaşımı yapar.

Alaşım reaksiyonu ara bileşim reaksiyonuyla karşılaştırıldığında daha fazla Li depolayabileceğinden kapasitenin alaşım reaksiyonlu anotlar ile artırılacağı konusunda son yıllarda fikir birliği oluşmuştur. Örneğin, grafit sadece Li ile  $\text{LiC}_6$  alaşımı oluşturabilirken, Si ile reaksiyonu sonucu  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ) alaşımı oluşturabilmektedir. Bu daha fazla Li iyonunun konaklayabileceği anlamına gelmektedir. Son birkaç on yılda, Sn, P, Ge, Pb ve Sb gibi çeşitli bileşikler araştırılmıştır.  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  alaşımı sonucu her bir Si atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sırasında 4200 mAh/g ve her bir Ge atomunun 4,4 Li atomu ile birleşmesi sırasında ( $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ ) 1600 mAh/g'lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür. Al anotta  $\text{LiAl}$  için kapasite değeri 993 mAh/g, Sn anotta  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  alaşımı için 992 mAh/g Sb anotta  $\text{Li}_3\text{Sb}$  alaşımı için 660 mAh/g'lık kapasite değerleri elde edilmiştir [37].



Bunun yanısıra, bu malzemelerin en büyük dezavantajı, şarj ve deşarj sırasında son derece büyük hacim değişimleridir [38]. Bunun üstesinden gelmek için partikül boyutu küçültme, koruma tabakası ekleme gibi yöntemler geliştirilmiştir.

Spinel tipi  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , geleneksel anot malzemesi olan karbon/grafit malzemelerinin yaşadığı problemlerden dolayı yeni anot malzemesi olarak büyük ilgi uyandırmıştır.  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$  sisteminin kararlı bir fazı olan spinel LTO, 1,5 V potansiyelinde formül birimi başına 3 Li atomun eklenmesine izin verdiği için umut verici bir adaydır [39]. 175 mAh/g teorik kapasiteye sahip LTO anot malzemesi, 1,0-2,5 V voltaj aralığında mükemmel  $\text{Li}^+$  ekleme ve çıkarma tersinirliğine sahiptir. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında neredeyse sıfır hacim değişikliği ile iyi bir yapısal stabilite gösterir. [40]. Aynı zamanda, çoğu organik elektrolitin indirgeme potansiyelinden daha yüksek olan 1,55 V'a yakın çok düz bir voltaj platosuna sahiptir [41]. Tüm bu özellikler, LTO'yu uzun ömürlü lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotlar için iyi bir aday malzeme haline getirmiştir.

Tüm anot materyalleri arasında,  $\text{Li}^+$  iyonunun ekleme ve çıkarma hızı, mükemmel döngü tersinirliği, yüksek termodinamik kararlılığa sahip oluşu, 1,55 V platosunda Li'nin  $\text{Li}^+$  'ya göre şarj ve deşarj işlemi sırasında neredeyse ihmal edilebilir hacim değişimi nedeniyle LTO, grafitte alternatif anot malzemesi olarak kabul edilmiştir [42]. Spinel yapıdaki LTO, elektrolitin elektrot yüzeyinde indirgenmesini önleyebilmesi ve böylece lityum iyon pillerin güvenliğini artırması en önemli avantajıdır. Bu durum pil ömrünü de artırdığı için spinel LTO lityum-iyon pillerde anot malzemesi olarak umut verici alternatiflerden biri olarak görülmektedir. Ticari bir grafit anodun lityum iyon pillerdeki  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anot ile değiştirilmesi, önemli ölçüde arttırılmış güvenlik, hız kapasitesi ve çevrimsel kararlılık ile sonuçlanmaktadır [43, 44].

Bununla birlikte üreticiler şarj / deşarj sırasında, özellikle yüksek sıcaklık koşullarında, LTO anot kullanılan pillerin kolayca şiştiğini ve hücre içinde hidrokarbon gazları ve CO gibi indirgeme gazları üretildiğini gözlemlemişlerdir. Pillerin şişerek genişlemesi, pozitif ve negatif elektrotların temasını zorlaştırarak pil

direncini artırır. Bu durum pil performansında ciddi bir düşüşü de beraberinde getirmektedir. Şimdiye kadar, nano partiküller hazırlayarak [45], katkılama işlemi uygulayarak [46] veya karbon ve metal tozları ile kompozit oluşturarak [47] LTO malzemesinin elektrokimyasal performansını geliştirmek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır.

### 2.1.2. Lityum iyon pillerde elektrolit

Ticarileşmiş mevcut sistemler etilen karbonat (negatif elektrot pasivasyonunun elverişli olması için zorunlu bir bileşen), dimetil, dietil ve etil-metil karbonatlar (sırasıyla EC, DMC, DEC, EMC) alkil karbonat karışımları ve LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren çözeltileri elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alkil karbonatlar, Li-iyon pillerde kullanılan 4 V katotlara karşı kabul edilebilir anodik kararlılıklarından ve ayrıca çözeltilerinin iyi iletkenliği, donma ve kaynama noktaları arasındaki sıcaklık aralığı, zehirli olmamaları ve kabul edilebilir güvenlik gibi diğer makul özelliklerinden dolayı seçilmiştir. Piyasada bulunan diğer Li tuzlarından örneğin LiAsF<sub>6</sub>'nın zehirli olması, LiClO<sub>4</sub>'ün patlayıcı oluşu, LiBF<sub>4</sub>'ün anot ile reaksiyona girmeye meyilli olması gibi çok fazla dezavantajı olduğu için LiPF<sub>6</sub> tuzu makul bir Li tuzu olarak kullanılmaktadır. LiPF<sub>6</sub>, LiF ve PF<sub>5</sub>'e ayrışır ve ikincisi HF ve PF<sub>3</sub>O oluşturmak için kolayca hidrolize olur. Bu iki hidroliz ürünü hem negatif hem de pozitif tarafta son derece reaktiftir ve LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinde kaçınılmaz olarak bulunmaları elektrotların performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir [48].

Elektrolit katkı maddelerinin kullanılması, Li-iyon pil performansının iyileştirilmesinde en ekonomik ve etkili yöntemlerden biridir. Genellikle, elektrolit içindeki bir katkı maddesinin miktarı ağırlıkça veya hacimce % 5'ten fazla değildir. Bu katkıları Li-iyon pillerin çevrilebilirliğini ve çevrim ömrünü önemli ölçüde artırır. Daha iyi pil performansı için, katkı maddelerinin etkileri şu şekilde sıralanabilir;

- Grafit yüzeyinde katı elektrolit ara yüzünün / fazın (SEI) oluşumunu kolaylaştırır,
- Geri dönüşümsüz kapasiteyi azaltır,

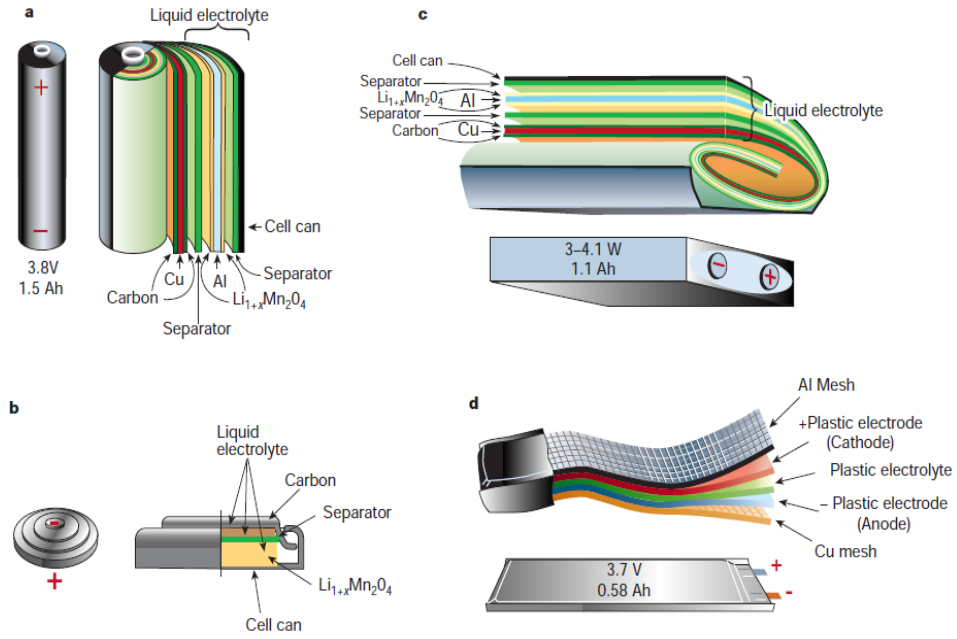
- $\text{LiPF}_6$ 'ın organik elektrolit çözücülere karşı termal kararlılığını artırır,
- Katot malzemesini bozunma ve aşırı yüklenmeye karşı korur
- Elektrolitin iyonik iletkenlik, viskozite, separatörün ıslanabilirliği gibi fiziksel özelliklerini iyileştirir [49].

### 2.1.3. Lityum iyon pillerde separatörler

Separatör, sıvı elektrolitli pillerde pozitif elektrot ile negatif elektrot arasındaki fiziksel teması önlerken serbest iyon taşınımına izin veren kritik bir bileşendir. Çoğunlukla bir polimerik membrandan veya dokunmamış bir kumaş matından oluşan mikro gözenekli tabakadan oluşur. Temel olarak, elektrolit ve elektrot malzemelerine karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı ve pilin montaj işlemi esnasında yüksek gerilime dayanacak şekilde mekanik olarak güçlü olmalıdır.

Yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilmesi yapısal olarak separatörlerin sıvı elektroliti emecek yeterli gözenekliliğe sahip olması arzu edilir. Bununla birlikte, separatörün varlığı fazladan elektrik direnci ekler ve pilin içinde pil performansını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle, uygun bir separatör seçimi, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, çevrim ömrü ve güvenlik dahil olmak üzere pil performansı için kritik öneme sahiptir [50].

Separatörler mikro gözenekli polimer membranlar, dokunmamış kumaş matlar ve inorganik kompozit membranlar olmak üzere üç tipe ayrılabilir. Bunlar arasında, mikro gözenekli poliolefin membranlar, performans, maliyet ve güvenlik gibi kapsamlı avantajları nedeniyle, sıvı elektrolit pillerde en yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.4.'te görülebileceği gibi, ayırıcılar, elektrolitler ve ayrıca akım toplayıcıların seçimi söz konusu olduğunda, hepsi özel bir dikkat gerektiren birçok ticari pil konfigürasyonu vardır [51].



Şekil 2.4. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şekli ve bileşenlerini gösteren şematik çizim. (a) Silindirik, (b) para tipi, (c) prizmatik ve (d) ince ve düz [52].

#### 2.1.4. Lityum iyon pillerde pozitif elektrot

Bir malzemenin, şarj edilebilir lityum iyon pillerde katot olarak başarıyla kullanılabilmesi için temel gereklilikler şunlardır:

- Malzemede kolayca indirgenebilir / yükseltgenebilir bir iyon (örneğin bir geçiş metali) bulunmalıdır.
- Malzeme, lityum ile tersinir reaksiyona girebilmelidir. Bunun anlamı, lityum eklendiğinde ana yapının esasen değişmediği bir ara bileşim tipi tepkime oluşmasıdır.
- Katot malzemesi yüksek serbest reaksiyon enerjisi ile lityumla reaksiyona girebilmelidir.
- Katot malzemesi lityumla hem eklenme hem de çıkma süresince çok hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmelidir. Bu, Ni/Cd pilinin yerine alabilmesi için ve hibrit elektrikli araçlarda (HEV) frenleme sırasında şarj edilebilen piller için gerekli olan yüksek güç yoğunluğuna neden olur.
- Katot malzemesinin iletkenliği iyi olmalıdır. Bunun için genellikle bir metal tercih edilir.

Bu durum;

- Elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların kolay eklenmesi veya uzaklaştırılmasına izin verir.
- Geleneksel çamur hazırlama yöntemi ile hazırlandığında katot aktif madde, elektrolit ve kullanılan elektriksel iletken (karbon karası gibi) arasındaki üçlü temas noktalarından ziyade, katot aktif maddesi ve elektrolit arasındaki tüm temas noktalarında daha etkin reaksiyonlar meydana getirebilir.
- Toplam enerji yoğunluğunu düşüren hareketsiz iletken seyrelticilerin ihtiyacını en aza indirir.
- Malzeme kararlı olmalıdır. Örneğin derin-şarj ve derin-deşarj durumunda yapı değişmemeli veya indirgenmemelidir.
- Malzeme düşük maliyetli olmalıdır.
- Malzeme, çevre açısından tehlikesiz olmalıdır [15].

Katot malzemeler için tabakalı  $\text{LiMO}_2$ , Li bakımından zengin tabakalı  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , spinel  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , olivin  $\text{LiMPO}_4$ , silikat  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  bileşikleri ve borat  $\text{LiMBO}_3$  bileşikleri (burada M, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, vb.) kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu malzemelerin ötesinde,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , fluoritler ( $\text{FeF}_3$ ) ve oksitler ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ) gibi diğer bazı katot malzemeleri de büyük ilgi görmüştür [53]. Tüm bu katot malzemeleri benzersiz ve çeşitli kristal yapılara sahiptir ve önemli yetenek ve vaat etmektedir. Katotta kullanılan malzemelerin lityuma karşı voltaj değerlerine göre kategorize edecek olursak bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Katmanlı yapıdaki  $\text{TiS}_2$  ve  $\text{MoS}_2$  gibi 2-Volt katot malzemeleri
- $\text{MnO}_2$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibi değişik formlarda bulunabilen 3-Volt katot malzemeleri;
- En yaygın kullanımı olan katmanlı  $\text{LiCoO}_2$ , 2 boyutlu katmanlı yapıya sahip  $\text{LiNiO}_2$  ve 3 boyutlu spinel yapıdaki  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve olivin yapıya sahip  $\text{LiFePO}_4$ 'nin yer aldığı 4-Volt katot malzemeleri,
- Olivin  $\text{LiMnPO}_4$  ve  $\text{LiCoPO}_4$  ile 3 boyutlu spinel yapıdaki  $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$  (M = Fe, Co) 5-Volt katot malzemeleri.

Genellikle, yüksek katot voltajı, depolanan enerji, hücre işletim voltajıyla orantılı olduğu için arzu edilir. Bununla birlikte, yüksek voltajlı katot malzemelerinin seçilmesinde elektrolitik kararlılık dikkate alınmalıdır [28].

Temel olarak iki katot kategorisi vardır. Birincisi, anyon sıkı paket kafesi ile tabakalı bileşiklerdir. Geçiş metali katyonları anyon tabakaları arasında alternatif tabakalar barındırır ve lityum iyonları kalan boş tabakalara birleştirilir.  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ve  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  hepsi bu gruba aittir. Tüm tabakalarda geçiş metal katyonu bulunan spinel yapılar da bu grupta düşünülebilir. Bu malzeme sınıfı, daha sıkı kafes yapısına sahip olduğundan daha yüksek enerji yoğunluğu (birim hacim başına enerji) gibi doğal bir avantaja sahiptir. Diğer katot malzemeleri grubu, vanadyum oksitler, mangan oksitlerin tünel bileşikleri ve geçiş metali fosfatları (örneğin olivin  $\text{LiFePO}_4$ ) gibi daha açık yapılara sahiptir. Bu malzemeler genellikle birinci gruba kıyasla daha iyi güvenlik ve düşük maliyet avantajlarına sahiptir. Nanoyapılar, büyük yüzey alanı, kısa kütle ve şarj difüzyonu mesafesi ve şarj-deşarj döngüleri sırasında hacim değişim serbestliği sunması nedeniyle katot özelliklerini iyileştirmesi beklenmektedir [54].

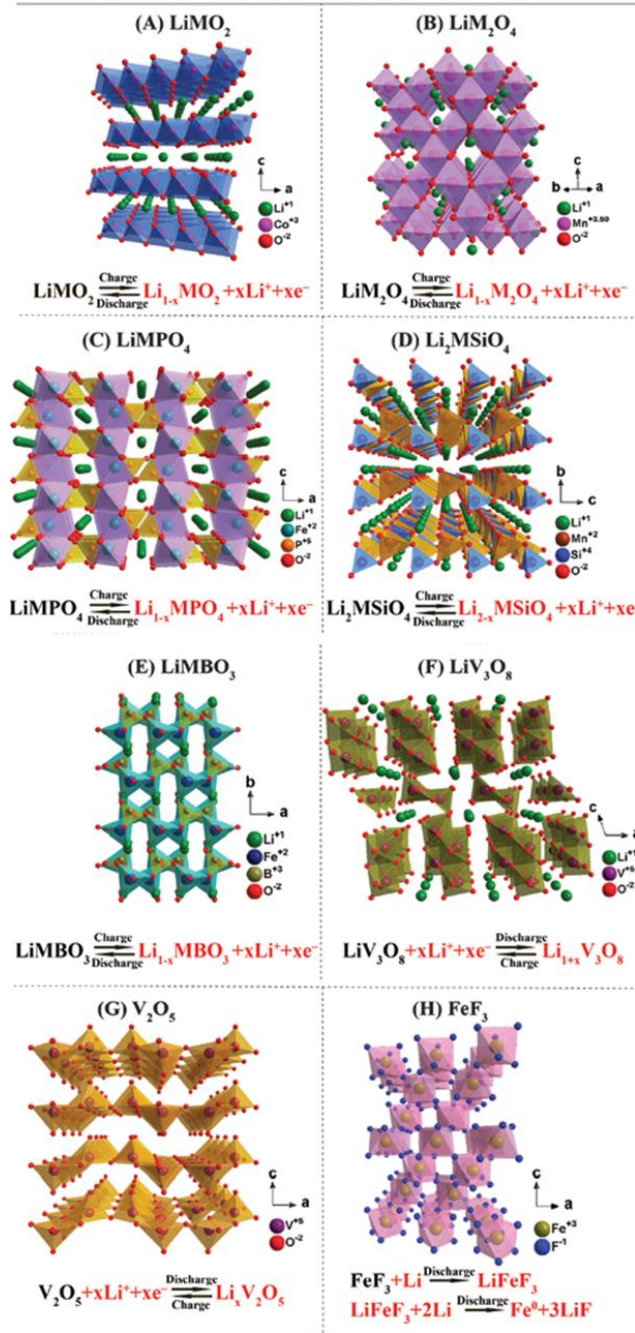
Tabakalı lityum metal oksit yapıları: Lityum-iyon pillerin ticarileşmesini sağlayan ilk katot yapısıdır.  $\text{Li}[M]\text{O}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) oksitler tabakalı  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  yapısı ile eş yapıdadır. Oksijen iyonları sıkı paket kübik düzeninde, geçiş metali ile Li iyonları oktahedral boşlukları doldurarak ABCABC... istifleme dizisine sahip alternatif tabakaları oluşturur. Bir lityum hücresinde çevrim sırasında  $\text{Li}^+$  iyonları tersinir şekilde bu iskeletten ayrılır ve geri dönerek lityum düzlemlerinde boşluklar oluşturur ve geri doldurur. Bu boşluklar,  $\text{LiCoO}_2$ 'daki elektronik geçişleri dolaylı olarak yönlendirebilir [55].

$\text{LiCoO}_2$ , hazırlama kolaylığı ve elverişliliği sayesinde, katot malzemeleri arasında en popüler olanıdır. Bu malzeme hem katı hal hem de kimyasal yaklaşımlar kullanılarak kolayca sentezlenebilir.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  sistemi bugüne kadar kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  oda sıcaklığında  $1 > x > 0,5$  için mükemmel çevrilebilirlik sergiler. Bu nedenle, malzemenin spesifik kapasitesi 137 mAh/g ila 140 mAh/g

aralığı ile sınırlıdır, ancak  $\text{LiCoO}_2$ 'nin teorik kapasitesi 273 mAh/g'dir. Öte yandan,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  çok pahalı ve oldukça toksiktir.  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 'nin ise geri dönüşümlü kapasitesi,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  'den daha yüksektir, çünkü redoks çevrimleri sırasında eklenebilir / ayrıştırılabilir lityum miktarı,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  için 0,5'e kıyasla 0,55 civarındadır. Spesifik kapasitesi ise uygun çevrimde 150 mAh/g'dır.  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ 'ye ile eş yapıda olmasına rağmen,  $\text{LiNiO}_2$ 'nin hazırlanması daha karmaşıktır. Hızlı şarj ve deşarj ihtiyaç duyulan uygulamalar için tabakalı metal oksit yapıları mükemmeldir. Bu malzemelerin, 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldıklarında kapasitede iyi performans gösterdiği görülmektedir [56]. En yaygın kullanılan katot yapıları Şekil 2.5.'te verilmiştir. Bu katotlar kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Lityum Mangan spinel yapısı: Bir başka katot malzemesi, manganezin oktahedral bölgeleri işgal ettiği ve lityumun ağırlıklı olarak tetrahedral bölgeleri işgal ettiği bir spinel yapısı oluşturan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'tür. Bu durumda, lityum ekleme/ayırışma yolları,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  yapısında olduğu gibi düzlemlerden ziyade 3 boyutlu bir kanal ağıdır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ 'den daha düşük maliyetli, daha güvenlidir, daha az toksik ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlı bir yapıya sahiptir. 3 boyutlu yapısı sayesinde daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle elektrikli araçlar için umut vadeder.

Bununla birlikte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katotta, düşük deşarj voltajlarında Jahn-Teller distorsiyonu, faz dönüşümleri nedeniyle hacim genişlemesi ve manganezin elektrolit içindeki iz suyu safsızlıkları ve  $\text{LiPF}_6$  (elektrolit tuzu) arasındaki reaksiyondan üretilen HF asidi ile indüklenen orantısızlaştırma reaksiyonu ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ) yoluyla katottan çözünmesi gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. Üretilen Mn kationları grafit anoda göç eder ve anodun şarj transfer direncini artırır. Bu durumlar ciddi çevrim ömrü bozulmalarına neden olmuş ve daha yüksek çevrim sıcaklıkları ( $\approx 50\text{--}70$  °C) ile daha da artmaktadır.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yapısı  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  yapısını oluşturan katot malzemelerine kıyasla daha düşük bir kapasiteye sahiptir. Teorik kapasitesi 148 mAh/g olan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pratik kapasitesi kararlı çevrim sağlamak için 110 mAh/g ile sınırlanmıştır [36].



Şekil 2.5. Kristal katotlar ve çeşitli katotların elektrokimyasal reaksiyonları:(A) katmanlı  $\text{LiMO}_2$ , (B) spinel  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , (C) olivin  $\text{LiMPO}_4$ , (D)  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , (E)  $\text{LiMBO}_3$ , (F)  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , (G)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (H)  $\text{FeF}_3$  [54].

Olivin yapısı: Gelecek vaat eden bir başka katot materyali sınıfı, fosforun tetrahedral alanları işgal ettiği olivin yapılı fosfatlardır ( $\text{LiMPO}_4$ ), geçiş metali (M) oktahedral alanları işgal eder ve lityum,  $[0\ 1\ 0]$  yönü boyunca tek boyutlu zincirler oluşturur. Katot için en yaygın olarak kullanılan fosfat,  $\text{Fe}^{2+}$ 'nin  $\text{Fe}^{3+}$ 'e oksitlendiğinde  $\text{FePO}_4$ 'e ayrılan  $\text{LiFePO}_4$ 'tür.  $\text{LiFePO}_4$ , termal stabilitesi ve yüksek güç kapasitesiyle bilinen



olivine yapısı için temsili bir malzemedir [57].  $\text{LiFePO}_4$ 'de  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  oktahedral bölgeleri işgal ederken, P tetrahedral sitelerde hafif çarpık altıgen kapalı paketli (HCP) bir oksijen dizisinde bulunur.  $\text{LiFePO}_4$  düz bir deşarj platosu ve 150-160 mAh/g arasında değişen ortalama kapasiteye sahiptirler. Bunlar zehirleyici değildir ve pil ömrü boyunca çok az kapasite düşüşü gösterir. Bu bileşikler diğer katot malzemeleriyle karşılaştırıldığında daha düşük hacim değişimi ile karakterize edilir. Li-kobalt esaslı katoda göre önemli güvenlik avantajı sunarlar.  $\text{LiFePO}_4$  katodunun ana zayıflıkları, nispeten düşük ortalama potansiyeli ve düşük elektriksel ve iyonik iletkenliğidir. Son on yılda yapılan yoğun araştırmalar,  $\text{LiFePO}_4$ 'ün hem performansında hem de mekanizmasını anlamada önemli gelişmelere neden olmuştur. Partikül boyutu küçültme, karbon kaplama ve katyonik katkılama gibi işlemler ile performans artırılmıştır [58].

Diğer bir olivine yapısı  $\text{LiFePO}_4$ 'e kıyasla daha yüksek ortalama voltaj sunan, daha yüksek spesifik enerjili ancak daha düşük iletkenlik sunan  $\text{LiMnPO}_4$ 'tır. Buna benzer olarak  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  ve  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{PO}_4$  yapıları geliştirilmiş ve umut verici sonuçlar alınsa da, güç, kararlılık ve enerji yoğunluğunda daha fazla iyileştirme yapılması gerekmektedir.

Diğer katot yapıları: Vanadyum oksit, tabakalı bir yapıya sahip tipik bir ara bileşiktir. Li-iyon uygulamaları için vanadyum oksit, düşük maliyetli, doğada bol bulunan, kolay sentezlenen ve yüksek enerji yoğunlukları gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle, ortorombik  $\text{V}_2\text{O}_5$  ve monoklinik yapıdaki  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  katot materyali olarak kullanılmıştır.  $\text{V}_2\text{O}_5$  katot ile ilgili çok sayıda yayın bulunsada en dikkat çeken sonuçlar nano-rulo formundan elde edilmiştir. Li eklenme kapasitelerinin 200 mAh/g'a kadar olduğu bulunmuştur, ancak morfolojik esneklik nedeniyle redoks döngüleri sırasında yapısal bozulma ve çevrim performansında bozulmalar gözlemlenmiştir [59].

Sülfür ve lityum sülfürler bir diğer katot grubudur. Sülfür 1675 mAh/g gibi son derece yüksek bir teorik kapasiteye sahipken, aynı zamanda düşük maliyetli ve yer kabuğunda da bol miktarda bulunmaktadır. Bununla birlikte, sülfür esaslı katotlar

düşük potansiyel, düşük elektrik iletkenlik, ara reaksiyon ürünlerinin (polisülfürler) elektrolitte çözünmesi ve elektrotların vakum altında kurutma sırasında kükürt kaybını indükleyen çok düşük buharlaşma sıcaklığından mustarıptir. Kükürt ayrıca standart karbon kompozit elektrotlarda elektriksel temasını tahrip edebilen % 80 hacim değişimine sahiptir [60].

Tavorit yapıli katot materyalleri simülasyon yoluyla değerlendirildi ve materyallerin florosülfat ve florofosfat ailelerinin en umut verici olduğu bildirilmiştir. Tavorit yapıli malzemelerin 1 boyutlu difüzyon kanalları düşük aktivasyon enerjisi sergilemesini sağlarken,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{F}$  ve  $\text{V}(\text{PO}_4)\text{F}$ 'un olivin  $\text{Fe}(\text{PO}_4)$  partiküllerinde gözlemlenenlere kıyasla daha yüksek şarj/deşarj oranı sunmasına izin vermektedir [61].

Tablo 2.1. Li-iyon pillerde yaygın kullanılan katot malzemelerinin temel özellikleri [23]

Katot malzemesi	Orta nokta voltajı (V)	Spesifik kapasite (mAh/g)	Avantaj	Dezavantaj
LCO	3,9	155	İyi çevrim ömrü, iyi enerji	Orta termal kararlık
LMO	4,0	100-120	Termal kararlılık, ucuz maliyet	Orta çevrim ömrü, düşük enerji
NCA	3,7	180	İyi güç kapasitesi, iyi çevrim ömrü	Termal kararsızlık, nem hassasiyeti
NMC	3,8	160	Enerji, güç, çevrim ömrü ve termal kararlılık	Patent sıkıntısı
LFP	3,4	160	İyi termal kararlılık ve çevrim ömrü, iyi güç kapasitesi	Düşük enerji, özel hazırlama koşulları

Elektrikli araç uygulamaları için belki de en etkili ve verimli katot malzemeleri katmanlı Ni-Mn-Co oksit (NMC) ve Ni-Co-Al (NCA) oksitlerdir. Bu iki malzemenin orijini katmanlı  $\text{LiNiO}_2$ 'ye kadar dayanmaktadır. Ticari uygunluk düzeyine sahip metallere en yaygın karışımlarından biri, üçlü NMC sistemidir. İlk olarak Argonne Ulusal Laboratuvarları'ndaki araştırmacılar tarafından 2001'de patenti alınmıştır [62] ve elektrikli araçlarda en yaygın kullanılan lityum iyon pil türüdür. NMC'nin en önemli avantajları artırılmış kapasite, yüksek ayrışma sıcaklığı

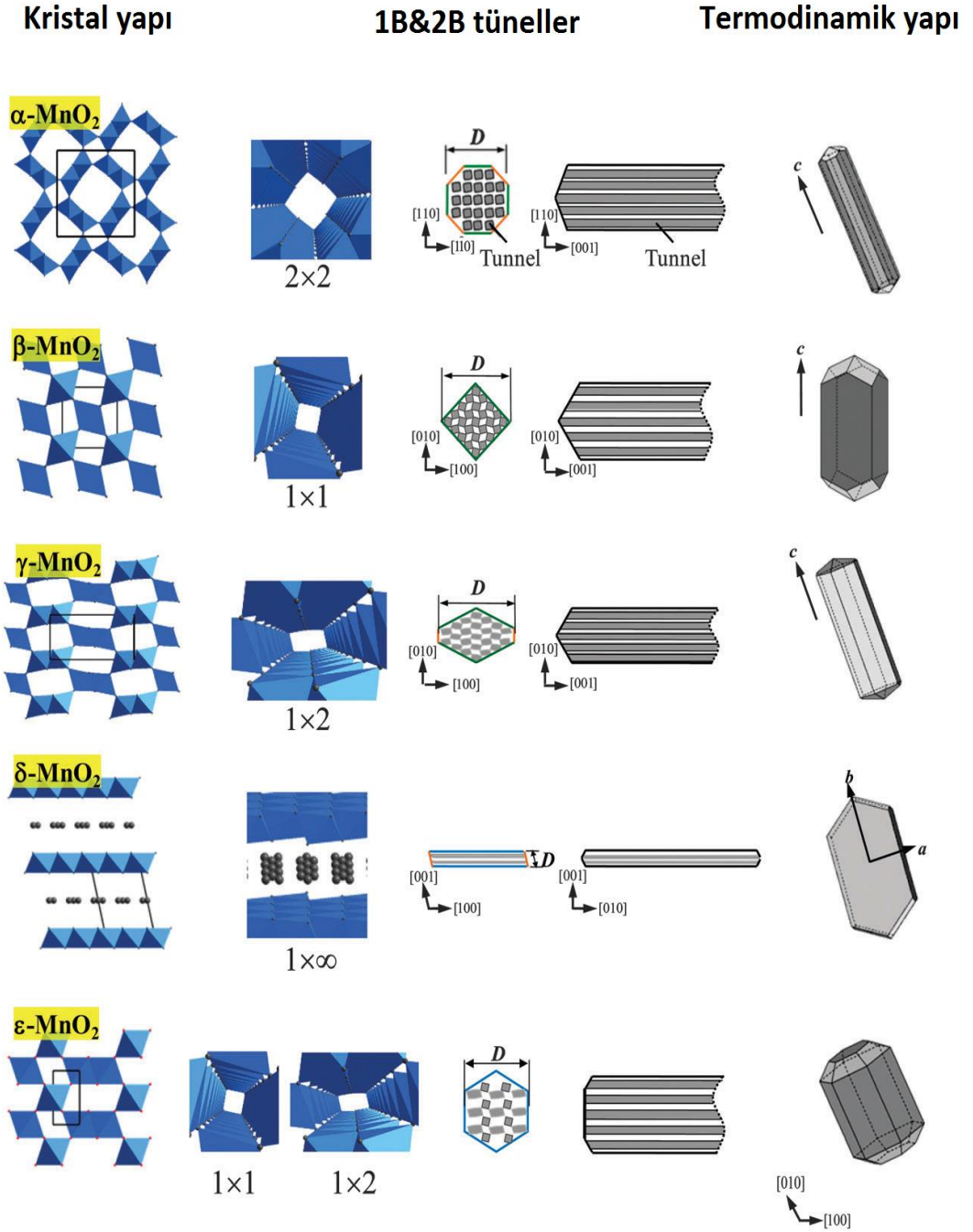
ve Mn katkısı sayesinde uygunlaşan maliyettir. NMC çeşitli oranlarda birleştirilerek hazırlanabilmektedir ve tüm oranlar oldukça yüksek kapasiteler ( $> 150$  mAh/g), iyi çevrim kararlılığı göstermektedir [63]. Tablo 2.1.'de günümüzde Li-iyon pillerde en yaygın kullanılan katotlara ait temel özelliklerin, avantajların ve dezavantajların bir özeti verilmiştir.

#### 2.1.4.1. MnO<sub>2</sub> esaslı katotlar

Manganez dioksit (MnO<sub>2</sub>); geçiş metal-oksit yapısında olan, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle de kataliz, iyon değişimi, moleküler adsorpsiyon gibi geniş bir kullanım alanı olması yanı sıra, biyosensör, güneş hücreleri, kapasitörler ve özellikle enerji depolamada kullanılan en önemli inorganik materyallerden biridir [64]. Manganez dioksit esaslı malzemeler, lityum iyon piller için alternatif katotlar olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fakat spinel yapıdaki LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katot olarak kullanıldığında düşük kapasite gösterdiği ve özellikle hücreler derin deşarj döngülerine tabi tutulduğunda kapasitenin çevrim sayısı arttıkça oldukça hızlı bir biçimde azaldığı görülmektedir [65]. Bunun üzerine katot aktif madde olarak MnO<sub>2</sub>'i kullanan lityum-manganez dioksit (Li/MnO<sub>2</sub>) pilleri kullanma fikri doğmuştur. Günümüzde birincil pillerde MnO<sub>2</sub> alkali manganez pilleri de kullanılmaktadır.

Pil uygulamalarında MnO<sub>2</sub> esaslı malzemelerin tercih edilmesinin birincil sebebi maliyettir. Manganez doğada bol miktarda bulunabilen bir geçiş metalidir. Doğada bulunan bol elementler arasında 12.sırada yer almaktadır. Ticari Li-iyon pillerin büyük çoğunluğu iyi elektrokimyasal performansı nedeniyle LiCoO<sub>2</sub> kullanmasına rağmen, kobaltın yüksek maliyeti ve toksisitesinden dolayı alternatif bir katot materyaline duyulan ihtiyaç ortaya çıkmaktadır [66].

MnO<sub>2</sub>, temel MnO<sub>6</sub> oktahedron birimlerinin bağlanma şekline bağlı olarak  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  ve  $\lambda$  polimorfları şeklinde mevcut olabilmektedir. MnO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal özellikleri de morfolojisine ve sentez metoduna göre değişiklik göstermektedir.



Şekil 2.6.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - MnO<sub>2</sub>'nin termodinamik morfolojisi ve kristal yapıları [67].

Şekil 2.6.'da  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - MnO<sub>2</sub>'nin termodinamik morfolojisi ve kristalografik karakteristikleri verilmiştir. Sol listedeki  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - MnO<sub>2</sub>'nin kristalografik yapılarından, bu farklı kristal yapıların farklı boyut ve büyüklüklerde tünellerden oluştuğu görülmektedir. Tek kristalin kimyasal bağ teorisine dayanarak, MnO<sub>2</sub>'nin termodinamik morfolojisi hesaplanabilir.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - MnO<sub>2</sub>'deki tünellerin sistem

düzeni incelendiğinde, tünellerin aksenal doğrultuda istiflenmiş 1B morfolojiye sahip olduğu görülmekteyken,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, c-ekseni yönünde istiflenerek 2B tünelleri oluşturmaktadır [67].

Lityum iyon pil çalışmalarında katot olarak manganez oksit kullanımını incelendiğinde karşımıza üç farklı yapı çıkmaktadır. Bunlardan ilki spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısıdır. Metlik lityuma karşı 4 V'luk nominal gerilim gösteren LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel yapısının tetrahedral boşluklarda Li ve oktahedral boşluklarda ise Mn bulunan 3-Boyutlu bir çerçeve yapısındadır.

İkinci olarak hem primer hem de sekonder pillerin katot malzemesi olabilen 3 V MnO<sub>2</sub> elektrot malzemeleri içerir. Bu malzemeler çoğunlukla  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>; 2x2 tüneller),  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (1x1 tüneller) ve ısı işlem görmüş bir versiyonu olan  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (1x2 tünel)'dir.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, pil çevrimleri sonucu yavaşça spinel yapıya dönüşür.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'in 1 × 1 tünelleri Li<sup>+</sup> iyonlarının yerleşmesi için dar olabilir ancak topotaktik olarak aktif olduğu bildirilmiştir. Li'nin MnO<sub>2</sub> yapılarında deşarj koordinasyonu oktahedral olması sonucu çalışma voltajının spinel yapıdan daha düşük olduğu düşünülmektedir.

MnO<sub>2</sub> katotlarının Lityum pillerde kullanımında diğer grubu ise katmanlı LiMnO<sub>2</sub> ve Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>'ler oluşturmaktadır. LiCoO<sub>2</sub> ile izoyapıdaki LiMnO<sub>2</sub> ilk zamanlarda LiCoO<sub>2</sub>'ye alternatif olarak ilgi uyandırır da, manganezin pil çevrimi esnasında bir katmandan bitişik katmanlara göçü nedeniyle katmanlı yapısını bozması ve spinel haline dönüşmesi nedeniyle tercih edilmemektedir [68]. Katmanlı kaya tuzu yapısındaki Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazı MnO<sub>2</sub> ve LiO<sub>2</sub>'ye ayrışır. Oluşan MnO<sub>2</sub> elektrolitteki Li ile kimyasal reaksiyona girerek elektrokimyasal deşarj reaksiyonunu taklit ederek tabakalı Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazına benzer bir faz oluşumuna sebep olan karmaşık bir reaksiyon ortaya çıkarmaktadır. Ancak pasif faz olarak görülen Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> kompozit yapıları elektrotlarda dengeleyici bir bileşen olarak LiMnO<sub>2</sub> ile kullanıldığında avantaj gösterebilmektedir. Bu tip katmanlı yapılar 4,5V'luk çalışma voltajına sahip olduğu görülmektedir [69].

Yüzey alanını baz alarak katotlar incelendiğinde yüzey alanı geniş katotların düşük yüzey alanına sahip katotlardan daha iyi deşarj performansı sergilediği bununla birlikte yapıda daha az bozulma oranı olduğu görülmektedir. Geniş yüzey alanı, katmandaki çok küçük parçacıkların varlığına bağlı olarak katı hal difüzyon yolunu kısaltmasına atfedilir [70, 71]. Bu nedenle, daha iyi elektrokimyasal performans elde etmek amacı ile yüksek yüzey alanlı materyallerin koşulları benimsenmelidir.

Son çalışmalar, gelecek nesil mikro elektronik ve opto elektronik cihazların üretiminde önemli bir rol oynaması beklenen 1 boyutlu (1B) nano yapıların sentezlenmesine odaklanmıştır. Kolayca kontrol edilebilen reaksiyonlar ve göreceli olarak bol olan reaktif kaynakları nedeniyle, bir çözelti işlemine dayanan hafif-kimyasal yol ile özel morfolojili büyük ölçekli nano malzemelerin üretimi cazip hale gelmiştir. Örneğin, özel malzemelerin hidrotermal veya solvotermal yöntemlerle sentezi hakkında sayısız araştırma bildirilmiştir ve özellikle metaller, kalkojenitler ve metal oksitler/hidroksitler dahil olmak üzere büyük miktarlarda inorganik malzemelerin bu yol ile nano-ölçekli formlarda elde edildiği bildirilmiştir [72].

En verimli  $MnO_2$  elektrot performansını elde etmek amacıyla birçok strateji geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok kullanılan yöntem,  $MnO$ 'ya bir matris olarak bir veya daha fazla nano yapıli iletken katkı maddesi kullanmaktır. Bu sayede  $MnO_2$  elektrotun elektriksel iletkenliği artırılarak hem spesifik kapasitesi hem de hız kapasitesi önemli ölçüde iyileştirilir. Fakat bu iletken matrisin dış yüzeyine yerleşen korumasız haldeki  $MnO_2$  nano partiküllerinin yapısal bozulması ve elektrolit içerisinde çözünmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle çevrim performansının geliştirilmesinde bu yöntemin etkisi sınırlıdır [73].

#### **2.1.4.2. Grafen destekli $MnO_2$ katotlar**

Karbonun bir allotropu olan grafit ticari Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılıyor olsa da, 2-boyutlu (2B) grafit de diyebileceğimiz grafen olağanüstü mekanik, elektriksel ve termal özellikleri ile katot malzemesi olarak da büyük ilgi görmüştür.

Landau ve Peierls'in yaklaşık 80 sene önce ileri sürdükleri 2-boyutlu kristallerin termodinamik yasalarına göre kararsız olacağı ve mevcut olamayacakları fikri kabul edilmiştir [74, 75]. Mermin'in daha sonradan yaptığı deneysel gözlemlerinde ince filmlerin ergime sıcaklığının malzeme kalınlığı azaldıkça hızla düştüğü ve filmlerin genellikle düzensizleşmesi bulgusu ise bu iddiayı desteklemiştir [76].

Bu doğrultuda şimdiye kadar atomik bir tek tabakanın yalnızca daha büyük 3-boyutlu (3B) yapıların bir parçası olabileceği düşünülmekteydi. Ancak bu teori 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından 2-boyutlu grafen tabakasının üretimi ile geçerliliğini yitirmiştir [77]. Bu buluş daha sonra "iki boyutlu grafen üretiminde çığır açan deney" adıyla 2010 Nobel Fizik Ödülü ile ödüllendirilmiştir. 2-boyutlu yapıların da kararlı olabileceğini ispatlayan bu çalışma ile grafen kristali birçok alandaki araştırmacının ilgisini üzerine çekerek grafen üzerine yapılan araştırmaların ve yayın sayılarının katlanarak artmasına sebep olmuştur.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından daha önce karbonun 3-boyutlu istiflenmesi ile oluşan grafitten gelen ismi "grafit tabakası" yerine teriminin yeterli bulunmaması gerekçesi ile "Grafen" terimi önerilmiştir [78].

Grafenin son tanımı, grafit malzemelerdeki temel yapım bloğu olan karbon atomlarının iki boyutlu tek katmanı olarak verilebilir. Karbon nanotüp, fulleren, elmas ve grafit gibi karbonun bir allotropu olan grafen karbon atomlarının birbirleri ile bal peteği örgüsü oluşturacak biçimde kovalent bağ oluşturmasıyla oluşan tek atom kalınlığında bir yapıdır [79]. Grafen yüksek elektron mobilitesi, oda sıcaklığındaki yüksek ısı iletkenliği, üstün mekanik özellikleri ile bilim insanları tarafından son derece ilgi çekici ve umut vadeden bir malzeme olarak görülmektedir.

Karbon örgüsünün oluşturduğu geniş ağ dolayısıyla 64 mS/cm değerinde elektriksel iletkenliği olduğu bildirilmiştir. Bu değer tek katmanlı karbon nanotüplerin elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 60 katıdır. Termal kararlılığı oldukça iyi olan grafen, birçok güvenilir enerji uygulama alanının gerektirdiği geniş sıcaklık aralıklarında güvenle çalışma koşulunu sağlamaktadır. Sıcaklıktan bağımsız olarak,

oda sıcaklığında bile yüksek yük mobilitesine sahiptir [80]. Bolotin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yaklaşık  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  yoğunluğa sahip askıda bırakılmış tek katmanlı grafenin mobilitesi  $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak ölçülmüştür [81].

Bir malzemenin elastik modülü ve kopma gerilmesinin bilinmesi malzemenin mekanik özelliklerini belirlemedeki ön şarttır. Ancak 2-boyulu yapıya sahip grafen tabakasının mekanik özelliklerini belirlemek için klasik mekanik testler uygun değildir. Tek katmanlı grafenin üretilmesinin ardından özellikle Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile mekanik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları başlamıştır. AFM ile uzunluk, genişlik ve istiflenme miktarı gibi özelliklerin yanı sıra elastik modül ve gerilme de ölçülebilmektedir. Yay sabiti daha önce kalibre edilmiş AFM ucu grafen yapraklarına bastırıldığında grafen yaprakları üzerindeki yay sabiti belirlenir. Yay sabitlerinin grafen yapraklarının ebatlarına göre nasıl değiştiğini inceleyerek, yerleşik aksenal gerilmeleri ve grafen katmanlarının Young modülü elde edilir. AFM ile tek katmanlı grafen üzerinde yapılan çalışmada grafenin kopmadan %25 oranında esneyebildiği ve elastik modülünün 1 TPa olduğu ve gerçek gerilmesinin 130 GPa olduğu bildirilmiştir. Spesifik yüzey alanının ise  $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olduğu hesaplanmıştır [82].

Literatürde grafen üretimi ile ilgili mekanik soyulma [77], kimyasal soyulma [83], grafen oksitin indirgenmesi [84], moleküler aşağıdan-yukarı sentez [85], kimyasal buhar biriktirme [86] ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (KBB ve PDKBB) [87], SiC ve benzeri altlıklar üzerinde termal ayrışma [88], organik sentez [89], grafitin sıvı fazda soyulması [90], grafitin elektrokimyasal soyulması [91], grafitin öğütülmesi [92], karbon nanotüplerin açılması [93] gibi birçok çalışma bulunmaktadır. Kullanılan yöntemlere göre grafenin elde edilme maliyeti, kalitesi ve gösterdiği özellikler değişebilmektedir. Üretilen malzeme miktarı (verim), kalite ve maliyetine göre üretim yöntemleri Tablo 2.2.'de kıyaslanmıştır.



Tablo 2.2: Grafenin üretim yöntemlerine göre verim, kalite ve maliyet arasındaki ilişki

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

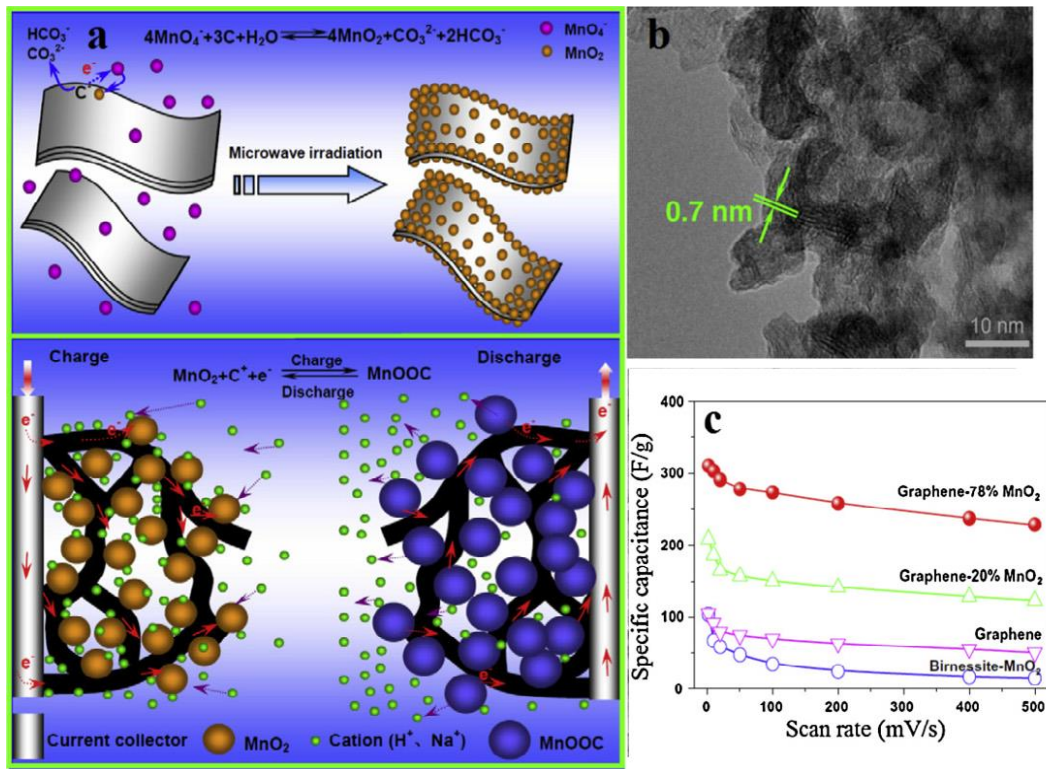
Günümüzde kullanılan ticari Li-iyon pillerde tercih edilen grafit anodun teorik kapasitesi 372 mAh/g iken, grafenin anot malzemesi olarak kullanılması durumunda 544 mAh/g kapasiteye ulaşabileceği bulunmuştur [94]. Yapılan araştırmalarda grafen katot malzemelerinde destek elemanı veya katkı malzemesi olarak da kullanılmıştır. Li-iyon pillerde en çok kullanılan katot malzemeleri olan  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'e katkı edilerek özellikleri incelenmiştir. Hu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon kaplı  $\text{LiFePO}_4$ 'ye % 2 oranında grafen katkılanması sonucu 170 mAh/g olan teorik kapasitesinden oldukça yüksek bir değer olan 208 mAh/g spesifik kapasiteye ulaşılmıştır [95]. Bak ve arkadaşları tarafından hazırlanan katotta  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Grafen ağırlıkça % 27 grafen kullanılmıştır ve 100. çevrim sonunda kapasitenin %90'ının korunduğunu gözlemlenmiştir [96].

Grafen  $\text{MnO}_2$  nano kompozitlerinin süper kapasitörler için uygulamalarında grafen nanotabakaları arasına yerleştirilen  $\text{MnO}_2$ 'nin grafen tabakalarının yığılmasını önlemek amacıyla boşluk oluşturma vazifesi yaparak görev yapabileceği, böylece elektrolitteki iyonların elektrot malzemeleri içinde difüzyon hızını artırarak grafenin elektrokimyasal performansı iyileştirmesi ele alınmıştır. Aynı zamanda grafen de,  $\text{MnO}_2$ 'in elektrokimyasal testlerde en sık karşılaştığı problem olan elektrolit içerisinde çözülmesini önleme amacıyla  $\text{MnO}_2$  nano yapılarını adeta kuşatan esnek bir sınırlayıcı olarak kullanılabilir. Nano kompozitlerin, gelişmiş elektrot iletkenliğinden, grafen- $\text{MnO}_2$  ile elektrolit arasında oluşan etkili ara yüzey alanından ve  $\text{MnO}_2$  ile grafenin oluşturduğu güçlendirilmiş yapısal kararlılık, karşımıza performansın iyileşmesi olarak çıkmaktadır.

Bugüne kadar yayınlanan birçok çalışmada, sentezin karmaşıklığına ve ölçeklendirilmesine,  $\text{MnO}_2$  nano yapılarının grafen nano yaprakları arasına uygun bir

morfoloji ile diziliminin sağlanmasına ve grafen ile  $\text{MnO}_2$  arasındaki elektriksel ve mekanik bağlantıların geliştirilmesine değinilmiştir. Bu çalışmaların odağında uzun ömürlü çevrim performansı, yüksek spesifik kapasite ve mükemmel hız oranı elde etmek vardır [97].

$\text{MnO}_2$ / grafen nano kompozitlerinin kontrollü hazırlanması için  $\text{MnO}_2$  öncü maddesi ile grafen oksit arasında tek işlem ile gerçekleştirilen ve ayrı hazırlanmış  $\text{MnO}_2$  ve grafenin birleştirilmesini içeren iki farklı yöntem bulunmaktadır. İlk yöntem olarak, Şekil 2.7. (a)'da Yan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve  $\text{KMnO}_4$  ile grafen veya GO arasında bir in-situ redoks reaksiyonuna dayanan yöntem verilmiştir. Yan ve arkadaşları mikrodalga ışınması altında grafen tabakalarının yüzeyinde nano ölçekli  $\text{MnO}_2$  biriktirilip kendiliğinden sınırlandırılması yöntemi ile  $\text{MnO}_2$ / grafen nano kompoziti hazırlamıştır (Şekil 2.7. (b)) [98].



Şekil 2.7. (a)  $\text{MnO}_2$  / grafen nanokompozitinin redoks birikimi ve yük depolama sürecinin şematik gösterimi. (b) grafende  $\text{MnO}_2$  nanoparçacıklarının TEM görüntüsü. (c) nanokompozitin farklı tarama hızlarında spesifik kapasite değerleri [98].

İkinci yöntem, ayrı olarak hazırlanmış  $MnO_2$  nano yapılarının grafen ile çözelti esaslı kimyasal olarak karıştırılmasına dayanır. Yani  $MnO_2$  oluşumu grafenin varlığına bağlı değildir. Mevcut tez çalışmasında da ele alınan bu yöntemde grafenin negatif yüklü yüzey hali vasıtasıyla,  $MnO_2$  nano-yapıları, fiziksel elektrostatik çekim yoluyla grafen nano yapraklarının arasına eşit olarak yerleştirilebilir ve kuvvetle bağlanabilir.

Bu yönetime bir örnek olarak, Chen ve arkadaşları tarafından nano iğne benzeri  $MnO_2$  kristalleri ile desteklenen bir grafen nano kompozitini, su izopropil alkol sisteminde basit bir yumuşak kimyasal yolla hazırlanması verilebilir [64]. Yaptıkları çalışmada grafen oksit nano tabakalarının, bazal düzlemlerde bulunan epoksi ve hidroksil grupları ile kenarlarda yer alan karbonil ve karboksil grupları gibi birçok oksijen içeren fonksiyonel gruplar içermesi ve bu grupların  $MnO_2$  nano yapılarının sonraki oluşumu için yerleşme alanları olarak işlev gördüğü vurgulanmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen yapının elektrokimyasal performansı iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM**

Mevcut tez çalışmasının amacı lityum iyon piller için Grafen takviyeli  $MnO_2$  esaslı katot materyali üretmek ve bu katot elektrotları geliştirmektir. Bu amaç ile deneysel çalışmaların ilk adımı grafen üretimi ve  $MnO_2$  polimorflarının üretilmesidir. Üretilen bu yapıların morfolojik ve yapısal analizinin ardından, kimyasal indirgeme ve termal indirgeme olmak üzere iki metot ile birleştirilerek serbest elektrotlar elde edilmiştir. Üretilen nano yapıları serbest elektrotlar CR2016 buton pillerde katot malzemesi olarak kullanılıp hazırlanan pillerin elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

Hazırlanan serbest elektrotlarda pil performansını artırmak amacıyla  $MnO_2$ 'ye nikel ve kobalt katkılama işleme uygulanarak katkılamamanın pil performansı üzerindeki etkisi ve ayrıca karbon kaplama yapılarak bunun katot üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

### **3.1. Grafen Üretimi**

Bu çalışmada grafen üretimi, grafen oksidin indirgenmesi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit üretimi ise öncü malzeme olarak pulcuklu grafit kullanılarak (Sigma-Aldrich: 332461) modifiye edilmiş Hummers [99] metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem öncesi ise grafit üzerinde oksitlenmeyi kolaylaştırması amacı ile kusurlar oluşturmak üzere kimyasal ve termal ön işlem yapılmıştır.

#### **3.1.1. Grafitin ön işlemi**

Grafenin elde edilmesinde başlangıç malzemesi olarak pulcuklu grafit kullanılmıştır. 1 g pulcuklu grafit ilk olarak hacimsel oranı 1:3 olan 50 mL'lik  $H_2SO_4$  ve  $HNO_3$  karışımı asidik ön işlem çözeltisinde 2 saat karıştırılmıştır. Yapılan asidik ön işlemin

amacı grafitin oksidasyonunun kolaylaştırılmasının sağlamak üzere grafitte yapısal boşluk ve kusurların oluşturulmasıdır. Asidik işlem sonrası elde edilmiş olan ürün pH seviyesi nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve hemen sonrasında 50 °C’de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen nihai üründe açılan kusurların büyütülmesi amacıyla 800 °C’de 120 sn’lik ısıtılma işlemine tabi tutularak ön işlem tamamlanmıştır.

### 3.1.2. Grafit oksit ve grafen oksit üretimi

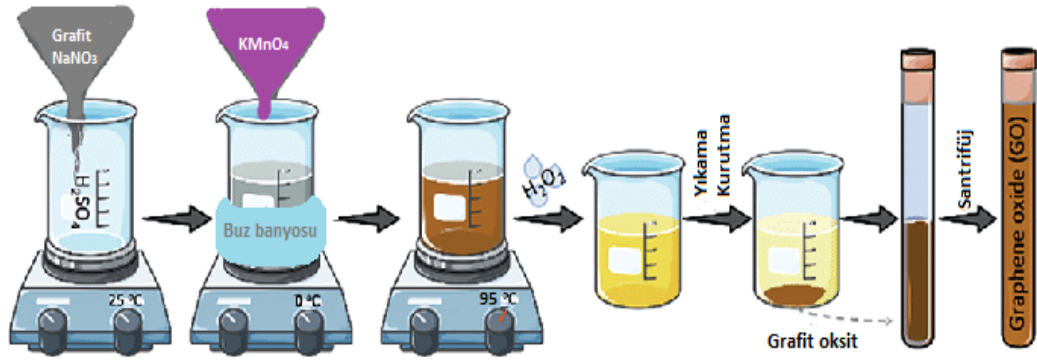
Ön işlem sonrası elde edilmiş grafitin oksitlenmesi modifiye edilmiş Hummers metoduyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ , ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  olmak üzere dört farklı oksitleyici ajan kullanılmaktadır.

1 g ön işlemlenmiş grafit 0,5 g  $\text{NaNO}_3$  ile birlikte 23 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde iki saat karıştırılmış ve karışım bir buz banyosuna alınmıştır. Çözelti sıcaklığının 0 °C’ye gelmesi beklenerek 3 g  $\text{KMnO}_4$  porsiyonlar halinde kontrollü bir şekilde karışıma eklenmiştir. Bu aşamada özellikle oluşabilecek egzotermik reaksiyondan kaçınmak amacıyla sıcaklığın 20 °C’yi geçmemesine dikkat edilmelidir.  $\text{KMnO}_4$  ekleme işleminden sonra buz banyosu kaldırılarak karışım 35 °C’de yarım saat bir ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kahverengi bir macun kıvamına getirilmiştir.

Elde edilen macun kıvamındaki karışıma 46 mL saf su dikkatlice eklenerek karışım seyreltilmiştir. Karışıma su ilavesi sırasında meydana gelen şiddetli egzotermik reaksiyonun belirli bir süre daha devam edebilmesi için sıcaklık 98 °C’ye ayarlanmıştır. 15 dakika bu sıcaklıkta reaksiyonu devam ettirmek amacı ile tutulduktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan karışıma 140 mL saf su ve 10 mL’lik % 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltileri eklenerek, işlemin başarılı olduğunu gösteren sarımsı bir renk elde edilmiştir. Çözelti 2 saat karıştırılarak işlem sonlandırılmıştır.

Elde edilen çözelti süzildikten sonra arka arkaya 100 mL % 30’luk HCl çözeltisi ile 3 kez yıkanmıştır. Ardından pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkayıp 4000 rpm’de beşer dakika santrifüjlenerek süzölmüş ve 50 °C’de vakum ortamında gece boyunca

kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilmiş grafit oksidin 50 mg'ı 100 mL saf su içerisinde 2 saat boyunca ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılmıştır. Bu işlemle düzlemler arası mesafe açılarak grafen oksit elde edilmiştir. Grafen oksit üretimi işlem basamakları Şekil 3.1.'de verilmiştir. Üretilen grafen oksitin Şekil 3.2.'de işlem sonrasındaki şematik görüntüsü yer almaktadır. Şekil 3.2.'deki kırmızı ile gösterilen yerler grafit yapısına eklenen oksijenli fonksiyoneel grupları temsil etmektedir.



Şekil 3.1. Grafen oksit üretimi işlem basamakları [100].



Şekil 3.2. Grafitten GO üretimi ve indirgenmiş grafen oksite geçişin şematik görüntüsü [101].

### 3.1.3. Grafen oksidin kimyasal yöntem ile indirgenmesi

Elde edilen grafen oksit bir sonraki basamakta hidrazin hidratla (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) indirgeme işlemine tabi tutularak grafen üretimi hedeflenmiştir. İndirgeme işleminde 30 mg grafen oksit 2M'lık 50 mL hidrazin hidrat içerisinde 1 saat ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılmıştır. Bu işlem sırasında ses dalgalarının

oluşturduğu titreşim solüsyonun ısınmasına sebep olmuş ve sıcaklık  $65 \pm 5$  °C'ye yükselmiştir. Sıcaklığın artmasının indirgeme reaksiyonlarına olumlu yönde etki etmiştir. Elde edilen solüsyon vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak 220 nm gözenek çapına sahip PVDF (Poliviniliden Florid) membran aracılığıyla filtrelenmiş ve vakum ortamında 50 °C'de kurutulmuştur.

### 3.1.4. Grafen oksidin termal yöntem ile indirgenmesi

Termal işlem, tehlikeli indirgeyicilerin kullanılmadığı çevre dostu bir yöntemdir. Ancak bu işlem argon gazı altındaki bir fırında 1050 °C sıcaklığa hızlı bir ısıtma ( $> 200$  °C/dak) [102] veya hidrojen gazı olduğunda 800 °C'ye kadar sıcaklığa ulaşmayı gerektirir [103]. Hummers metodu ile hazırlanan GO'ten grafen elde etmek üzere tüp fırın içerisinde Ar/H<sub>2</sub> ortamında 700 °C'de 5 saat boyunca indirgenme işlemine tabi tutulmuştur.

## 3.2. MnO<sub>2</sub> Polimorflarının Üretimi

Doğada  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  tipleri gibi farklı yapısal MnO<sub>2</sub> formları bulunmaktadır. Kristalografik formların genellikle özelliklerinden sorumlu olduğu düşünülmektedir. MnO<sub>2</sub>'nin kontrollü sentezi her zaman malzeme bilimcilerinin odağı olmuştur. Tek boyutlu nanoyapıların gelişmesiyle birlikte, malzemelerin boyutsallığı ve büyüklüğü de bazı yeni ve beklenmedik özellikler getirebilecek kritik faktörler olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, iyi kontrol edilen boyutsallık, büyüklük ve kristal yapıya sahip mangan dioksitlerin sentez yöntemi büyük önem taşımaktadır. Farklı kristalografik formlarda MnO<sub>2</sub> hazırlamak için MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve / veya Mn<sup>2+</sup>'nin redoks reaksiyonları temelinde, termal [104], geri soğutma (reflux) [105] hidrotermal, [106, 107] ve sol-jel, [108] gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Mevcut tez çalışmasında katot aktif malzemesi olarak kullanılmak üzere MnO<sub>2</sub>'nin  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> polimorfları hızlı ve etkili bir yöntem olan mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile Milestone ROTOSYNTH marka mikrodalga fırında üretilmiştir.

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Üretimi: Nanotel formundaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. 2 mmol Potasyum Permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve 3 mmol Manganez Sülfat (MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) 80 mL saf su içinde çözüldükten sonra PTFE kaplı, basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. 140 °C'de 30 dakikalık hidrotermal reaksiyonun ardından basınçlı kabın sıcaklığı oda sıcaklığına geldiğinde açılmıştır. Elde edilen siyah renkteki çökelti birkaç kez saf su ile yıkanıp vakumlu etüvde 80 °C'de kurutulmuştur [109].

$\beta$ - MnO<sub>2</sub> Üretimi: Yukarıda anlatılan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> üretimine benzer biçimde  $\beta$ - MnO<sub>2</sub> nano çubuklarının üretiminde de öncü malzeme olarak 2 mmol Potasyum Permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve 3 mmol Manganez Sülfat (MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) ölçülerek 80 mL saf su içinde çözdürülmüştür. Çözelti daha sonra PTFE kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> üretiminden farklı olarak hidrotermal reaksiyon 160 °C'de 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Ardından yukarıdaki gibi yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.

$\gamma$ - MnO<sub>2</sub> Üretimi: Denizkestanesi benzeri formdaki  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanotozlarını hazırlamak için öncelikle 1,35 mg MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ve 1,83 mg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 80 mL saf su içerisinde çözdürülmüştür. Daha sonra PTFE kaplı basınçlı bir kaba aktarılarak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon ise 90 °C'de 60 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.



### 3.3. Grafen/MnO<sub>2</sub> Katot Üretimi

#### 3.3.1. Kimyasal indirgeme ile grafen/MnO<sub>2</sub> katot üretimi

Yukarıda hazırlanış yöntemleri verilen farklı MnO<sub>2</sub> fazları ve grafen oksit ile ayrı katotlar oluşturmak üzere, ağırlıkça % 50 oranda MnO<sub>2</sub> ve % 50 oranda grafen oksit tartılarak saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılmıştır. Elde edilen solüsyon vakum filtrasyon düzeneği kullanılarak 220 nm gözenek çapına sahip PVDF (Poliviniliden Florid) membran aracılığıyla filtrelenmiş ve daha sonra 2M hidrazin hidrat solüsyonu dökülerek grafen oksitin indirgenmesi sağlanmıştır. Literatürde bildirilen birkaç kimyasal indirgeyici arasından, basit indirgeme prosedürü ve mükemmel fiziksel özelliklere sahip yüksek indirgenmiş grafen oksit üretimi sağlaması sebebiyle en sık kullanılan indirgeyici olan hidrazin monohidrat seçilmiştir [110]. Numuneler nazikçe filtreden soyulduktan sonra 60°C etüvde bir gece boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerden 18mm çapında serbest-elektrot formunda katotlar kesilmiştir.

#### 3.3.2. Termal indirgeme ile grafen/MnO<sub>2</sub> katot üretimi

Termal indirgeme ile elde edilen grafen ve üretilen MnO<sub>2</sub> fazları ile ağırlık oranları 1:1 olacak şekilde tartılarak 50' ml saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör vasıtası ile 2 saat boyunca dağıtılmıştır.

Tablo 3.1. Hazırlanan katotlara verilen kodlar

Katot ismi	Hazırlanış yöntemi
A-KİGO	Kimyasal indirgenmiş Grafen ve $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit
B-KİGO	Kimyasal indirgenmiş Grafen ve $\beta$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit
G-KİGO	Kimyasal indirgenmiş Grafen ve $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit
A-TİGO	Termal indirgenmiş Grafen ve $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit
B-TİGO	Termal indirgenmiş Grafen ve $\beta$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit
G-TİGO	Termal indirgenmiş Grafen ve $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> nanokompozit

Ardından çözelti vakum filtrasyon yöntemi ile süzöldükten sonra 60°C etüvde gece boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerden 18mm çapında serbest-elektrot formunda katotlar kesilmiştir. Hazırlanan katotlar Tablo 3.1.'deki gibi kodlanmıştır.

### 3.4. Katkılama İşlemi

MnO<sub>2</sub> katotların kapasite bazlı performansını iyileştirmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan ilki mevcut tez çalışmasının da ele aldığı üzere kristal yapının değiştirilmesi iken ikinci yöntem ise katkılama tekniğidir. Katkılama (doping) tekniği, silisyumun iletkenliğini değiştirmek amacı ile yarı iletken endüstrisinde çokça kullanılan bir yöntemde. Katkılama ile malzemedeki aşırı iletken elektronlar veya boşluklar şeklinde yük taşıyıcıları oluşturulur. Katot materyallerindeki katkı maddesinin (dopantın) kullanılması da aynı konseptte dayanmaktadır. Teorik olarak katkılar sayesinde katodun elektronik yapısını, kristal parametrelerini arttırmak veya azaltmak suretiyle değiştirerek Li<sup>+</sup> iyonlarının taşınmasının kolaylığı etkilenir [111].

Literatürde Ni, Cu, Fe, V, Co, Mo, Ru, Au, Ag ve Cu gibi metal elementler, MnO<sub>2</sub> malzemelerinin yapılarına başarıyla katkılandığı yer almaktadır. Bu gibi metal elementlerin katkısı MnO<sub>2</sub>'nin elektronik yapısını değiştirebilir, dolayısıyla daha iyi bir elektronik iletkenliğe ve böylece daha iyi elektrokimyasal performansa ulaşılabilir [112]. Mevcut tez çalışmasında da tek bir adımda kristal yapı ve morfolojiyi değiştirmeden Co ve Ni katkılı MnO<sub>2</sub> materyallerinin üretilmesi ve Li-iyon pillerde katot olarak kullanılması ele alınmıştır.

#### 3.4.1. Co-katkılama işlemi

Co katkılama işlemi için öncelikle 0,5 mmol CoSO<sub>4</sub> 20 mL saf su içerisinde yarım saat karıştırılarak 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 PTFE kaplı basınçlı bir kaba aktararak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına

yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $MnO_2$  polimorfları için belirtilen sıcaklık ve sürede gerçekleştirilmiştir. Ardından saf su ile yıkanmış ve  $60\text{ }^{\circ}C$ 'de gece boyunca kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen Co katkılı  $MnO_2$  fazı ile indirgenmiş grafen oksit, daha önce belirtilen kimyasal indirgeme ile Grafen/ $MnO_2$  katot üretimi prosedürü ile birleştirilerek katotlar hazırlanmıştır.

### 3.4.2. Ni-katkılama işlemi

Ni katkılama işlemi bir önceki bölümdeki Co katkılama işlemine benzer biçimde yapılmıştır. Öncelikle 0,5 mmol  $NiSO_4$  20 mL saf su içerisinde yarım saat dağıtılmıştır. Başka bir beherde ise 60 mL saf su içerisinde 6,5 mmol  $MnSO_4$  ile 3,0 mmol  $KMnO_4$  karıştırılmış ve ardından  $NiSO_4$  çözeltisi ile birleştirilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Numune PTFE kaplı basınçlı bir kaba aktararak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $MnO_2$  polimorfları için belirtilen sıcaklık ve sürede gerçekleştirilmiştir. Ardından saf su ile yıkanmış ve  $60\text{ }^{\circ}C$ 'de gece boyunca kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen Ni katkılı  $MnO_2$  fazı ile indirgenmiş grafen oksit, daha önce belirtilen kimyasal indirgeme ile Grafen/ $MnO_2$  katot üretimi prosedürü ile birleştirilerek katotlar hazırlanmıştır.

### 3.5. Karbon Kaplama

Bu tez çalışmasında konu edilen grafen takviyeli, katkılı  $\alpha$ - $MnO_2$  katotun elektrolit içerisinde çözünmesini önlemek amacı ile katoda bir koruyucu tabaka vazifesi görmek üzere karbon kaplama işlemi uygulanmıştır. Metal oksit malzemeleri karbon kaplama için magnetron sıçratma, sol-jel yöntemi veya hidrotermal işlem gibi birçok yöntem olsa da bu yöntemler yüksek maliyetli cihazlar, sert kimyasallar, çok miktarda çözücü ve uzun çalışma süreçleri gerektirmektedir [113, 114]. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklara çıktığında  $MnO_2$ 'nin formu bozulmaktadır. Pratik ve uygun bir şekilde karbon kaplamak için karbon öncüsü olarak malik asit seçilmiştir. Malik asit karbon kaynağı olarak alındığında, karbon kaplı-manganez dioksit ( $MnO_2$ )

nanoteller bir katı-hal öğütme / düşük sıcaklıkta kalsine etme sentezi usulü kullanılarak hazırlanmıştır.

Karbon kaplı  $MnO_2$  hazırlarken karbon öncüsü olarak malik asit seçilme sebebi düşük erime noktası ( $131\text{ }^\circ\text{C}$ ) olmasıdır. Agat havan içinde 15 mg malik asit içeren 5 mL'lik etanol-malik asit solüsyonuna 100 mg  $\alpha\text{-MnO}_2$  yavaşça eklenmiştir. Jel formuna gelene kadar sürekli karıştırılmıştır. Elde edilen jel  $265\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  hızında kalsine edilmiştir [114].

### 3.6. $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) Anot Hazırlanışı

Mevcut tez çalışmasında nanopartikül LTO tozları hidrotermal prosedür kullanılarak sentezlenmiştir. Bunun için, 1,7 mL (5 mM) tetrabutiltitanat (TBT) ve 0,189 g (4.5 mM) LiOH-H<sub>2</sub>O (Lithium hydroxide monohydrate) oda sıcaklığında 25 mL etanol içinde nem tutmaması için tamamen kapalı bir kaptaki karıştırılmıştır. Ardından 25 mL saf su kaba eklenmiş ve karışım 1 dakika kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra fildişi rengi olan solüsyon Teflon (PTFE) kaplı basınçlı bir kaba aktararak kapatılmış ve mikrodalga (Milestone ROTOSYNTH) fırınına yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyon  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numune süzülüp etanol ile yıkandıktan sonra 6 saat  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırında kurutulmuştur. LTO yapısını elde etmek için açık atmosferde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ve  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat olmak üzere kademeli olarak gerçekleştirilmiştir.

LTO anot elektrotu Doktor Blade yöntemi ile bakır folyo üzerinde hazırlanmıştır. Çamur hazırlama işleminde ağırlıkça % 70 oranında LTO tozu, % 20 karbon ve % 10 oranında polyvinylidene fluoride (PVDF) bağlayıcı, N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) içerisinde çözdürülerek kullanılmıştır.

### 3.7. CR2016 Düğme Pil Hazırlanışı

Hazırlanan serbest elektrot formundaki Grafen/ $MnO_2$  katot elektrotların ve LTO anot elektrotunun performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir

lityum iyon piller kullanılmıştır. Pil hücrelerinin birleştirilme işlemi lityum metalinin hava ile temasını, nem tutmasını ve korozyona uğramasını önlemek amacı ile argon gazı dolu Mbraun Labmaster PRO SP marka eldivenli kutuda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. CR2016 test hücresinin parçaları.

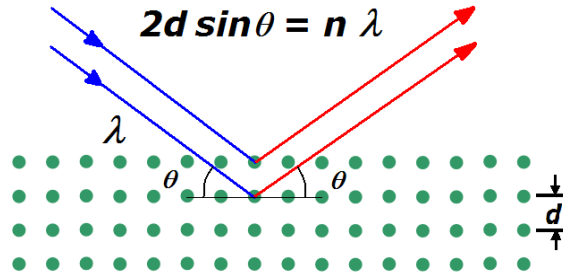
Yarım hücre testlerinde üretilen katotlara karşı referans elektrot olarak lityum metali kullanılmıştır. Elektrotlar arası teması önlerken iyon transferine izin veren separator olarak gözenekli polipropilen separator (Cellgard 2500) kullanılmıştır. Elektrotlar arası iyonik iletkenliği sağlamak üzere hacim oranı (1:1) olacak şekilde etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) tuzlarının 1 M  $\text{LiPF}_6$  içerisinde çözdürülmesi ile hazırlanmış ticari elektrolit kullanılmıştır. CR2016 tipi düğme pil kasasına sırası ile dizilen pil aparatları (Şekil 3.3.) MTI marka hücre birleştirme cihazı vasıtası ile kilitlenmiş ve elektrokimyasal testler için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan düğme piller 1 gün boyunca eldivenli kutuda yaşlandırıldıktan sonra elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Hazırlanan yarım hücrelerin elektrokimyasal performansları 254 mA/g akımı altında 1,5 – 4,5 V voltaj aralığında, tam hücrenin ise 1,0 – 4,5 V voltaj aralığında kontrollü atmosferde değerlendirilmiştir.

## BÖLÜM 4. ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

### 4.1. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyon

#### 4.1.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristalografik yapı, kimyasal bileşim ve malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız bir tekniktir. Ayrıca kafes parametrelerinin ve gerilmenin, kristal boyutlarının veya tercihli yönlenmenin kesin hesaplanması için de kullanılabilir [115].

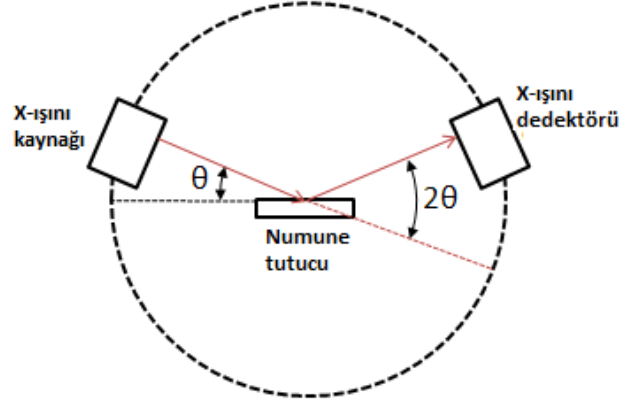


Şekil 4.1. Bragg yasasının şematik gösterimi [116].

X ışını kırınımı, X ışını fotonlarının, periyodik bir kafes içindeki atomlar tarafından elastik saçılmasıdır. Fazdaki dağınık monokromatik X-ışınları yapıcı girişim sağlar. Şekil 4.1. X-ışınlarının kristal düzlemler tarafından difraksiyonunun Bragg yasasını (Denklem 4.1) kullanarak birinin kafes boşluklarını türetmesine nasıl izin verdiğini göstermektedir.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

$n$ , yansıma katsayısı olarak adlandırılan bir tamsayıdır,  $\lambda$ , X-ışınlarının dalga boyudur,  $d$ , belirli bir örneğin kristal düzlemleri arasındaki karakteristik boşluktur ve  $\theta$ , gelen ışın ile yansıtıcı kafes düzlem arasındaki açıdır. Yapısal olarak çakışan X-ışınlarının kristali terk ettiği açılarının ( $\theta$ ) ölçülmesiyle, her bir kristalografik fazın düzlemler arası aralıkları ( $d$ ) belirlenebilir.



Şekil 4.2. XRD çalışma prensibi [117].

Bilinmeyen bir maddeyi tanımlamak için, toz difraksiyon modeli bir kamera veya difraktometre yardımıyla kaydedilir ve “ $d$ ” değerlerinin bir listesi ile difraksiyon çizgilerinin nispi yoğunlukları hazırlanır. Bu veriler, Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) veri tabanındaki çeşitli bileşikler için mevcut standart çizgi modelleriyle karşılaştırılır. 60.000’den fazla farklı kristalografik fazdan oluşan çizgi desenleri içeren bu dosya, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) tarafından yayımlanmakta ve yıllık olarak güncellenmektedir [118].

X-ışını kırınımı yöntemi ile elde edilen veriler ile Denklem 4.2’de verilen Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak ortalama tane boyutu hesaplamak mümkündür. Burada  $D$ , ortalama tane boyutunu;  $\lambda$ , kullanılan X-ışınının dalga boyunu;  $\beta$ , ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;  $\theta$ , Bragg kırınım açısını ifade etmektedir.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Mevcut tez çalışmasında üretilen grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve MnO<sub>2</sub> nano yapıları ve bunlar ile üretilen nano kompozit yapılar XRD tekniği ile incelenmiştir. XRD analizleri Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak bakır X-ışını tüpü Cu-K $\alpha$  ışını ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) kullanılmış ve X-ışınları taraması grafen oksit için 5° ile 90°, diğer numuneler için 10° ile 90° arasında 1°/dk'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.2. Raman spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun ile madde arasındaki etkileşimi üzerine yapılan çalışmadır. Spektroskopik yöntemler, emisyon, emilim, floresan veya saçılma olgulara dayanmaktadır. Raman spektroskopisi mucidi C.V. Raman'ın adı ile bilinen bir tekniktir. Bu teknik ilk olarak Raman ve çalışma arkadaşı Krishnan tarafından yayınlanan makale ile duyurulmuştur [119]. Raman spektroskopisi (RS) çok çeşitli örneklerin analizi için çok yönlü bir yöntemdir. Diğer spektroskopik tekniklerin sınırlamalarından muaf olup çoğu alanda net sonuç verir. Hem nitel hem de nicel amaç için kullanılabilir. Saçılan ışımın frekansı ölçülerek nitel analiz yapılabilirken, saçılan ışımın yoğunluğu ölçülerek niceliksel analiz yapılabilir.

Bir örnek üzerinde elektromanyetik radyasyon ışınlandığında, radyasyon, oluşturucu moleküller içindeki elektron yörüngeleriyle etkileşime girer; sonuç olarak, radyasyon saçılır. Gönderilen ışık ile aynı dalga boyunda gerçekleşen ışık saçılımı Rayleigh saçılması olarak bilinir. Bununla birlikte, ışığın bir kısmı ışınlanan ışıktan farklı bir dalga boyunda saçılmıştır; bu da Raman saçılımını oluşturur. Raman spektroskopisinde numune monokromatik bir lazer ışını ile aydınlatılır. Numune molekülleri ile etkileşime giren ışın saçılan bir ışınım oluşturur. Raman spektrumunu oluşturmak için, gelen ışığından farklı bir frekansa sahip olan bu saçılma ışınımı (elastik olmayan saçılma) kullanılır. Raman spektrumları, uygulanan monokromatik radyasyon ve numune molekülleri arasındaki esnek olmayan çarpışma nedeniyle ortaya çıkar [120]. Raman saçılımında, bir foton bir molekülü temel durumdan sanal enerji durumuna uyarır. Molekül derhal gevşemeye ve foton yaymaya başlar, böylece yerdeki elektronik veya titreşim durumlarına döner. Böylece, orijinal ve yeni durum

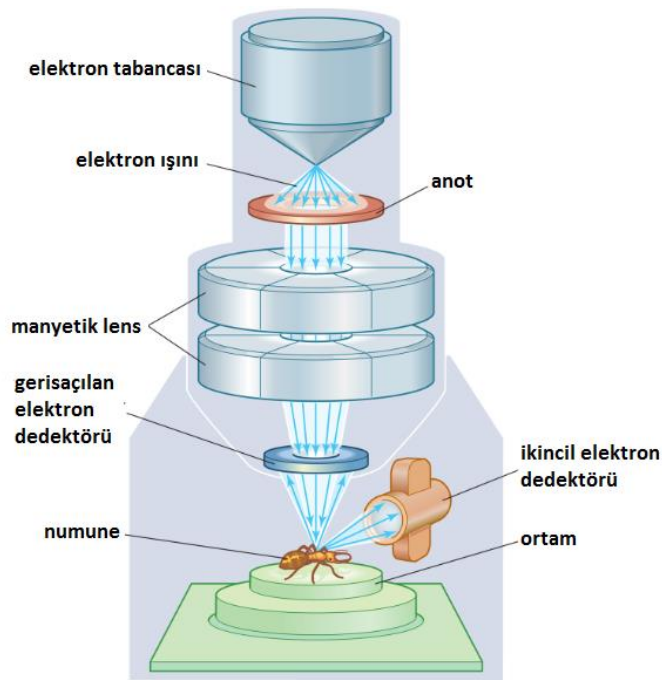


arasındaki enerji farklılıkları nedeniyle, yayılan fotonun dalga boyu bir kaymaya uğrar ve böylece ışık saçılmasına neden olur.

Eğer saçılan ışık ışınlanmış ışıktan daha düşük enerjiye (daha yüksek dalga boyu) sahipse, Stokes - Raman kayması ile sonuçlanır; saçılan ışık ışınlanmış ışıktan daha yüksek enerjiye (daha düşük dalga boyu) sahipse, bir anti-Stokes - Raman kayması ile sonuçlanır. Raman saçılımı floresandan farklıdır. Burada gelen ışık tamamen molekül tarafından absorbe edilir ve sistemin sadece belirli bir rezonans döneminden sonra düşük durumlara geçtiği uyarılmış bir duruma aktarıldığı belirtilmelidir [121].

#### 4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu

Bu nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi, bu malzemeleri yüksek büyütme altında gözlemlemek için bazı gelişmiş araç ve tekniklere ihtiyaç duymaktadır. Optik mikroskopunun çözünürlüğü ışığın dalga boyu ile sınırlı olduğundan, nano rejimdeki partikülleri gözlemlemek için uygun bir seçenek değildir. Üretilen numunelerin mikro yapılarını incelemek üzere alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Taramalı elektron mikroskobu temsili [122].

SEM’de (Şekil 4.3.), elektron ışınları numune yüzeyine düşer ve kafes tarama modelinde numune yüzeyini tarar; burada elektronlar sadece numune yüzeyi ile etkileşime girerek sadece numune yüzeyi ile ilgili bilgi içermektedir. SEM görüntüsünün oluşturulma şekline bağlı olarak, görüntü, ayırt edici bir görünüme sahiptir ve hedef numunenin yüzey yapısını analiz etmede faydalıdır. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), neredeyse sınırsız alan derinliği ile x10 ila x300.000 büyütme oranlarında topografik ve temel kanıtlar sunar. Geleneksel SEM ile karşılaştırıldığında, FESEM, 1-1/2 nm’ye kadar (üç ila altı kat daha gelişmiş) uzamsal çözünürlüğe sahip, daha net ve elektrostatik olarak daha az bozulmuş görüntüler sağlar [123].

Taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile üretilen nanokompozit yapıların ve elektrotların yüzeylerindeki elementel dağılım incelenmiştir. EDS’nin çalışma prensibi, elektron ışınının numune yüzeyine çarpması nedeniyle, bu alanın atomları içindeki elektronların uyarılmış bir duruma yükseltilmiş olmasına dayanır. Bu uyarılmış elektronlar daha sonra zemin durumuna döndüğünde, karakteristik bir X-ışını yayılır. Bu X-ışınları daha sonra X-ışını detektörü tarafından toplanır ve bir görüntü üretilebilir. Numuneden yayılan X-ışınları, alanın temel bileşimi hakkında bilgi verir. Böylece, EDS tekniği, karbondan uranyuma kadar olan elementleri ağırlıkça % 1,0 olan oldukça düşük miktarlarda tespit edebilir. SEM ile birlikte, bir numunenin kesin analiz alanı, numunenin gözlendiği büyütmeyle ilgili olarak kolayca uyarlanabilir [123].

Mevcut tez çalışmasında FEI marka/ Quanta FEG 450 model FESEM ve Jeol JSM-6060 LV marka SEM cihazları kullanılmıştır. Üretilen grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve MnO<sub>2</sub> nanoyapıları ve bunlar ile üretilen nanokompozit yapıların morfolojileri taramalı elektron mikroskopları ile çeşitli büyütmelemlerde incelenerek, bu numunelerin elementel analizleri EDS ile gerçekleştirilmiştir.

## 4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

### 4.2.1. Galvanostatik şarj deşarj

Li-iyon hücrelerinin ve pillerin karakterizasyonu genellikle çeşitli döngüler sırasında galvanostatik şarj ve deşarjı içerir. Pillerin galvanostatik çevrimi sırasında, şarj ve deşarj akımı genellikle pil kapasitesinden hesaplanan bir C oranı olarak ifade edilir. C hızı, bir bataryanın azami kapasitesine göre ne kadar şarj edildiğini veya boşaltıldığını gösteren bir orandır [124].

Doyle ve arkadaşları [125] tarafından geliştirilen bu teknik belirli bir potansiyele ulaşıncaya kadar sabit bir akımın uygulanmasından oluşur; potansiyel ise sistemden geçen yükün bir fonksiyonu olarak kaydedilir [126]. Mevcut tez çalışmasında yarım hücreler için sabit akım değeri 254 mA/g olup 1,5 – 4,5 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. Tam hücre için ise sabit akım değeri 254 mA/g olup 1,0 – 4,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.2. Çevrimsel voltometri (CV)

Elektrokimyasal sistemler hakkında bilgi edinmek için en çok kullanılan ve popüler yöntemlerden biri, potansiyelin zamana göre taranması ve akımın potansiyele karşı kaydedilmesidir. Bu teknik çevrimsel voltametri (CV) olarak adlandırılır ve bir sistemin hem termodinamik hem de kinetik olarak davranışını anlamak için kullanılabilir. Çevrimsel voltametri, yeni sistemlerin ilk elektrokimyasal çalışmaları için çok popüler bir teknik haline gelmiştir ve oldukça karmaşık elektrot reaksiyonları hakkında bilgi edinmede çok faydalı olduğu kanıtlanmıştır [127]. Bu teknik belirlenmiş potansiyel aralığında belirli bir tarama hızında akım değeri ölçmeye dayanır. Elektrot üzerindeki moleküler türlerin indirgenme ve oksidasyon işlemlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan güçlü ve popüler bir elektrokimyasal tekniktir [128]. Tarama hızı, uygulanan potansiyelin ne kadar hızlı tarandığını kontrol eder. Daha hızlı tarama oranları, difüzyon tabakasının boyutunda bir azalmaya yol açar; bunun bir sonucu olarak, daha yüksek akımlar gözlenir.

Üretilen elektrotlar, çevrimsel voltametri tekniği ile 1,5 – 4,5 V potansiyel aralığında, 0,5 mV/s tarama hızlarında test edilmiş ve elde edilen çevrimsel voltamogram eğrileri ile elektrotların lityum iyonu ile etkileşimi incelenmiştir.

#### **4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)**

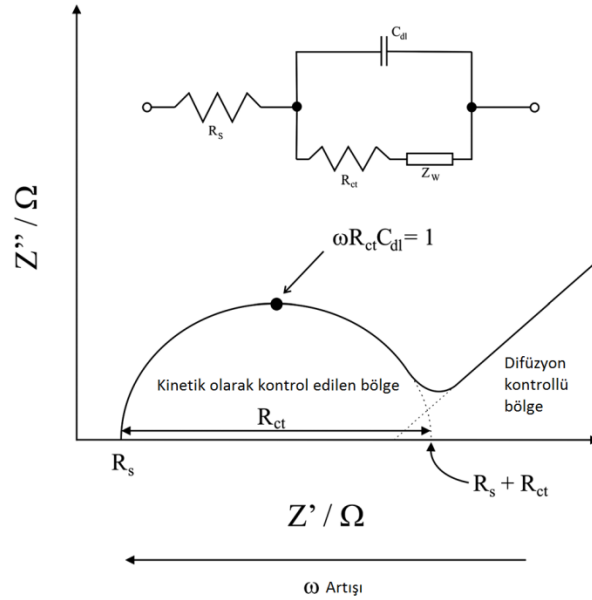
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), küçük genlikli sinüs dalga voltaj (veya akım) bozulma sinyalinin elektrokimyasal sisteme yüklendiği bir tür elektrokimyasal ölçüm yöntemidir. Bir frekans alanında farklı frekansların empedans modülü ve faz açısı, sinüs dalgasının frekansı değiştirilerek sunulur. EIS, sistemin durumu üzerinde çok az etki yapar ve elektrot ara yüzünün dinamiği ve yapısı hakkında diğer geleneksel elektrokimyasal yöntemlere göre daha fazla bilgi sunabilir [129].

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), korozyon analizi, moleküllerin adsorpsiyon özellikleri (arayüzey davranışı) gibi amaçlarla son yüzyılda birçok kurum tarafından kullanılan ve aynı zamanda pillerin ve yakıt hücrelerinin işleyişini izlemek için kullanılan bir tekniktir. Teknik, ilk kez 19. yüzyılın sonlarında saygın matematikçi Oliver Heaviside tarafından zamansal alanda empedansın gerçek değerlerini vermek için tanımlanan karmaşık matematiksel dönüşümlere dayanmaktadır [130].

EIS, çok çeşitli elektrokimyasal sistemleri araştırmak için güçlü bir araçtır. EIS spektrumları, elektron taşınmasının, reaksiyon hızlarının ve mekanizmalarının, araya girme işlemlerinin, kütle taşınmasının ve elektrot yapısının hem kalitatif hem de kantitatif analizini mümkün kılan bireysel elektrokimyasal süreçleri karakteristik zaman ölçeklerine göre ayırır. EIS'nin yıkıcı olmayan doğası, empedans ölçümlerini, yakıt hücresi sağlık durumu tahminleri gibi önceden bilgi edinme yöntemleri veya pillerde kalan kullanım ömrünün tahmini gibi uygulamalarda faydalı yapar [131].

EIS verileri çeşitli şekillerde sunulabilir. Gerçek ve hayali empedans bileşenleri çözelti dirençleri, yük transfer dirençleri ve Warburg empedansının yanı sıra zaman

sabitlerinin çıkarılması için uygun biçimde yorumlanması Nyquist grafiklerinde birbirlerine karşı çizilmesi ile gerçekleştirilir [130]. Bu nedenle EIS spektrumunun kalitatif analizi genellikle farklı fizikokimyasal işlemlerin göreceli önemini belirlemek amacıyla Nyquist grafiğinde şekli değerlendirmeyi içerir. Buna karşılık, nicel analiz, belirli termodinamik, taşınma ve / veya kinetik parametreler için değerleri çıkarmak amacıyla verilere bir model yerleştirmeye dayanır. Çoğu deneysel veri kümesi, eşdeğer bir devre analogu kullanılarak kantitatif olarak analiz edilir. EIS verilerine eşdeğer bir devrenin takılması (fitlenmesi), standart en küçük kareler regresyon teknikleri kullanılarak yapılır. İyi bir uyum genellikle nispeten basit bir eşdeğer devre ile bulunabilir. Ayrıca, Randles'in devresi gibi birçok basit eşdeğer devrede, doğrusallaştırılmış elektrokimyasal işlemlere dayalı fiziksel olarak yorumlanabilir parametreler vardır. Bununla birlikte, daha karmaşık eşdeğer devreler türetildiği ve kullanıldığı için, toplanmış parametreler doğrudan fiziksel yorumlanabilirliğini kaybedebilir ve eşdeğer devre analoglarının yapısı kendiliğinden dejenere olabilir. EIS verilerinin kantitatif analizi için eşdeğer devrelere bir alternatif, elektrokimyasal sistemin fizik tabanlı matematiksel bir modeline doğrudan veri uyarlanmasıdır [131].



Şekil 4.4. Lityum-iyon hücrelerde tipik bir pil için Nyquist grafiği [130].

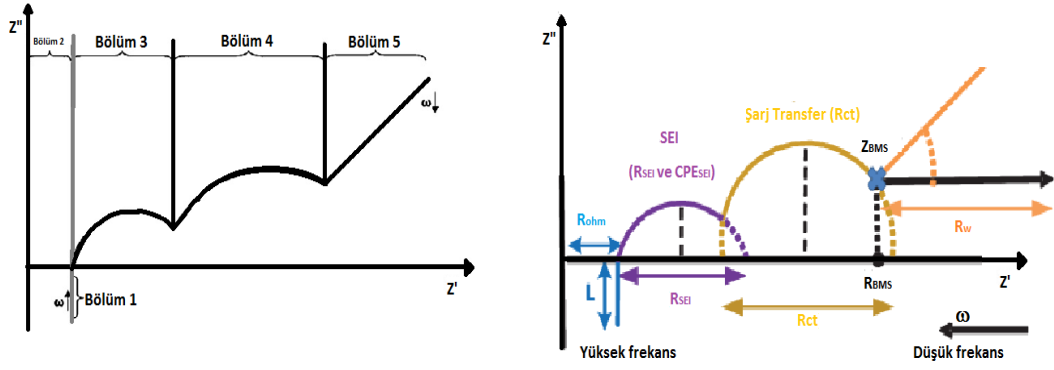
Lityum-iyon hücrelerin empedans spektrumları, Nyquist grafikte karakteristik davranış gösterir.  $Z'$  ve  $Z''$  sırasıyla gerçek ve sanal bölgelerde gözlenen empedanstır, Nyquist grafiğinde kabaca Şekil 4.4.'te gösterildiği gibi, üç özellik noktası,  $R_s$ ,  $R_{ct}$  ve  $\omega$ , bataryanın dinamik karakteristiğini tanımlar.  $R_s$  noktası, yarım daire ve yatay eksenin kesişimi, bir pili içindeki çözelti direncini temsil eder. Yarım dairenin tepe noktası,  $\omega$ , değişen akım tarafından yönlendirilen voltajın dinamik yanıtının karakteristiğini temsil eder. Çift katmanlı kapasitans (Cdl), yarı dairenin maksimumundaki  $Z''$  değeri ile kabaca tahmin edilebilir. Elektrokimyasal bir hücrenin kapasitatif elemanı genellikle sabit fazlı bir eleman (CPE) ile temsil edilir. CPE, bir sistemin farklı reaksiyon hızlarının neden olduğu yüzey homojenliğini bozan faktörlerin kapasitans üzerine etkisini gösterir [130].

Empedansın gerçek kısmı,  $R_d$ , köşegen ve yarım daire noktasının kesişimi olarak temsil edilir.  $R_s$  ve  $R_d$  arasındaki yarım daire,  $R_{ct}$ , yük transfer direncidir ve pil ara yüzündeki yük aktarma reaksiyonu ile ilişkilidir (Denk. 4.3).

$$R_{ct} = R_d - R_s \quad (4.3)$$

Difüzyon, Warburg empedansı olarak da adlandırılan bir empedans oluşturabilir. Empedans potansiyel pertürbasyon sıklığına bağlıdır. Yüksek frekanslarda, Warburg empedansı küçüktür çünkü yayıcı reaktifler çok uzaklara gitmek zorunda değildir. Düşük frekanslarda, reaktantlar Warburg-empedansı arttırarak daha uzak yayılmalıdır. Nyquist grafik üzerinde, Warburg empedansı  $45^\circ$  eğime sahip diyagonal bir çizgi olarak görünür [132].

Literatürde belirli süreçlerle ilgili olan beş farklı bölüm bulunmaktadır. Bununla birlikte, spektrumun yorumlanması zordur ve birçok işlem hala yeterince anlaşılmamaktadır. Bölümler ve varsayılan yanıt veren kinetik süreçler daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:



Şekil 4.5. Lityum- iyon hücrelerde Nyquist eğrisinin şematik empedans spektrumu ve ilgili bölümlerinin tanımı [133, 134].

- Bölüm 1. Çok yüksek frekanslarda, hücre ve ölçüm kablolarındaki metalik elementlerin indüktif reaktantlarının indüktif davranışları gösteren spektrum.
- Bölüm 2. Hücrenin gerçek eksen ile kesişme noktasındaki omik direnç ( $R_{\Omega}$ ). Bu direnç akım toplayıcılarının, aktif malzeme, elektrolit ve separatör dirençlerinin toplamı değerindedir.
- Bölüm 3. Tipik olarak katı elektrolit ara yüzü (SEI) ile bağlantılı ilk yarı daire. Çevrim sırasında anot yüzeyinde oluşmaktadır.
- Bölüm 4. Elektrotlarda çift katman kapasitesini ve yük aktarma direncini temsil eden ikinci yarı daire.
- Bölüm 5. Elektrotların aktif materyalinde çok düşük frekanslarda gerçekleşen difüzyon işlemlerini ifade etmektedir [133].

Batarya Yönetim Sistemi (BMS) genellikle düşük frekansındaki dönüm noktasında pilin iç empedansını tanımlar. Nyquist eğrisinin bir eşdeğer devre ile eşlenmesi, pilin kinetik işlemlerinin modellenmesine izin verir. Sabit Faz Elemanları (CPE'ler) genellikle kapasitörler tarafından basitleştirilir. Bu durumda CPE'ler, elektrotların gözeneklilik ve kıvrılma özelliklerini göz önüne almak için kullanılır [134].

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

### **5.1. Katot Aktif Malzemelerinin Yapısal ve Kimyasal Analizi**

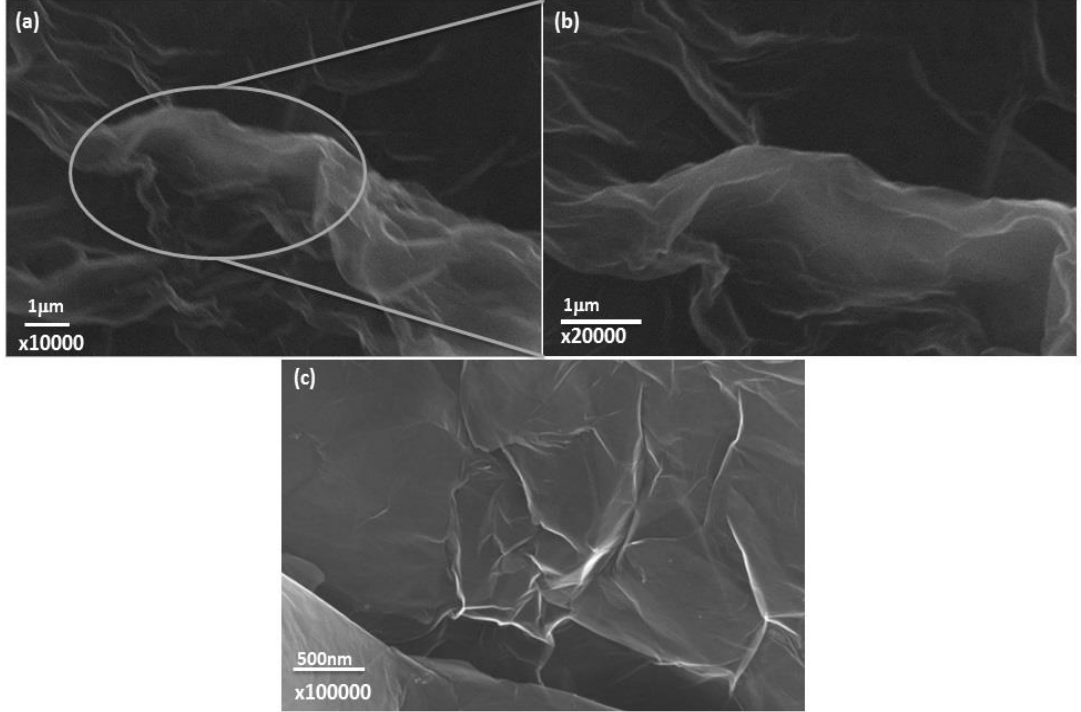
#### **5.1.1. Grafenin yapısal ve kimyasal analizi**

Kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilen çok katmanlı grafenin (KİGO) yapısal analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Grafen morfolojisini göstermek üzere, kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait yüzey görüntüleri çeşitli büyütmelelerde Şekil 5.1.'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere kimyasal indirgenmiş grafen oksit tabakaları tipik bir grafen morfolojisinde olup kırışıklı ve şeffaf bir yapıya sahiptir. Hidrazin hidrat ile indirgeme işleminden sonra, GO yüzeyindeki oksijenli grupların uzaklaştırılması nedeniyle indirgenmiş GO'da aglomerasyonu oluşmaktadır [135]. Bu yapılar literatürde kıvrımlı yapıları en boy oranlarına, fiziksel boyutlarına, topolojisine ve düzenine göre kırışıklıklar, dalgalanmalar ve buruşmalar olarak sınıflandırılmaktadır.

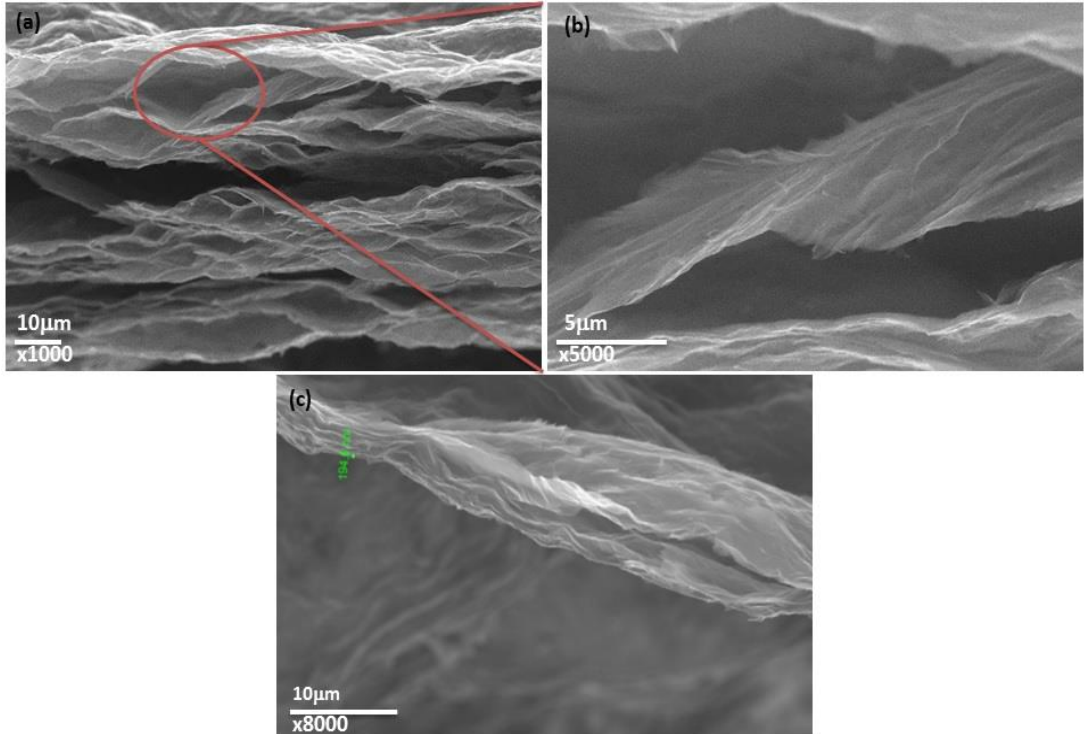
Kırışıklıklar ve dalgalanmalar iki boyutlu düzlemde nominal olarak meydana gelir. Burada kırışıklıklar, bir ila onlarca nm arasında genişliğe, 15 nm'nin altında bir yüksekliğe ve 100 nm'nin üzerinde bir boya sahip (en-boy oranı  $> 10$ ) morfolojidedir. Dalgalanmalar ise daha fazla izotropiktir (en-boy oranı  $\approx 1$ ), çukurlar ve zirveler arası 10 nm'nin altında özelliğe sahip morfolojidedir [136]. Öte yandan, buruşukluklar izotropik olarak (sıralı veya sıralanmamış) iki veya üç boyutta (buruşuk kağıda benzer biçimde) oluşan yoğun deformasyonlardır. 2-boyutlu yapıdaki grafende mekanik olarak, termal titreşimler ve inter-atomik etkileşimlerden dolayı C-C bağ uzunluklarının zamansal ve mekansal modülasyonu, üçüncü boyutta yer kaplamak için karbona etkileşim yapar [137, 138]. Böylece dinamik



dalgalanmalar oluşturur ve serbest duran grafende kırışıklık oluşturarak toplam serbest enerjiyi en aza indirir [139].

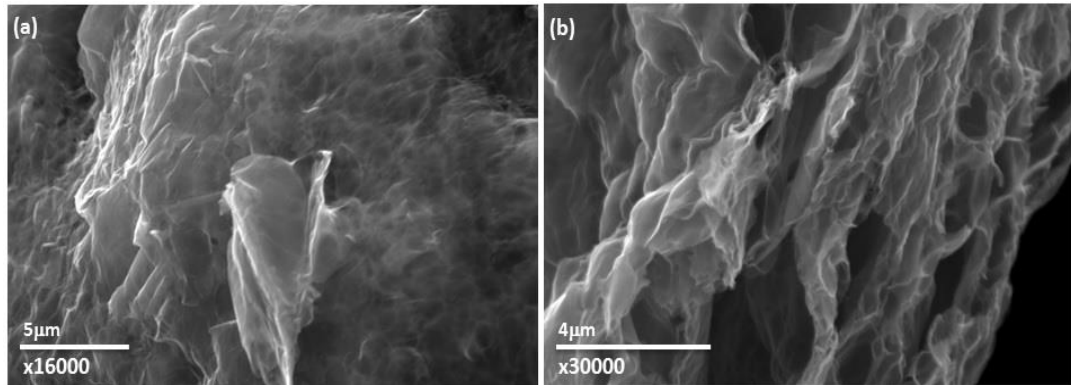


Şekil 5.1. Kimyasal indirgenmiş grafen oksit yüzeyine ait farklı büyütmelerde SEM ve FESEM görüntüleri.



Şekil 5.2. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait farklı büyütmelerde SEM ve FESEM kesit görüntüleri.

Şekil 5.2.'de kimyasal indirgenmiş grafen oksite ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan kesit görüntülerde yapının ince tabakaların sıralanmasıyla oluştuğu görülmektedir. Yapıdaki düzlemler arası mesafenin açılması ile tabakaların birbirinden ayrıldığı, yani grafitik özelliğin kaybolduğu anlaşılmaktadır. Alınan FESEM görüntüsünde yapılan analiz sonucu iki grafen tabakasının arasındaki mesafenin 194,6 nm olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. Termal indirgenmiş grafen oksit yüzeyine ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM ve FESEM görüntüleri.

Şekil 5.3.'te termal indirgenmiş grafen oksite (TİGO) ait yüzeyden farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri verilmiştir. Kimyasal indirgenmiş grafen oksite benzer şekilde burada da kıvrımlar ve kırışıklıklar görülmekle beraber yapının daha fazla buruşukluğa sahip olduğu gözlemlenmektedir. Ancak termal indirgeme sonrası yapının şeffaf görüntüsünün daha az olduğu anlaşılmaktadır. Termal indirgeme işlemi sırasında çok aşamalı indirgeme işlemi gerçekleşmektedir. Kullanılan Ar/H<sub>2</sub> gazındaki hidrojen atomları ile grafen oksitte (GO) bulunan oksijenli fonksiyonel gruplardaki (karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) ve epoksi (>O)) oksijenin birleşmesi sonucu oluşan H<sub>2</sub>O'nun yapıdan çıkışı sebebiyle kimyasal indirgeme işlemine göre daha fazla kusur oluşturduğu bilinmektedir. Oluşan bu kusurlar yapının daha fazla buruşukluğa sahip olmasına neden olmaktadır [140].

Ju ve ark. tarafından yapılan termal ve kimyasal indirgemenin kıyaslandığı çalışmada da termal indirgeme sonucu daha buruşuk yapıya sahip grafen elde edilmiştir [141]. Bu buruşuk ve katlanmış yapılar, GO'nin termal indirgenmesi sırasında fonksiyonel grupların yapıdan çok hızlı bir şekilde çıkışı nedeni ile oluşmaktadır [142]. Termal

indirgeme sonrası grafen tabakaların şeffaflığının azalması tabaka sayısının kimyasal indirgemeye kıyasla daha fazla olduğuna atfedilmektedir.

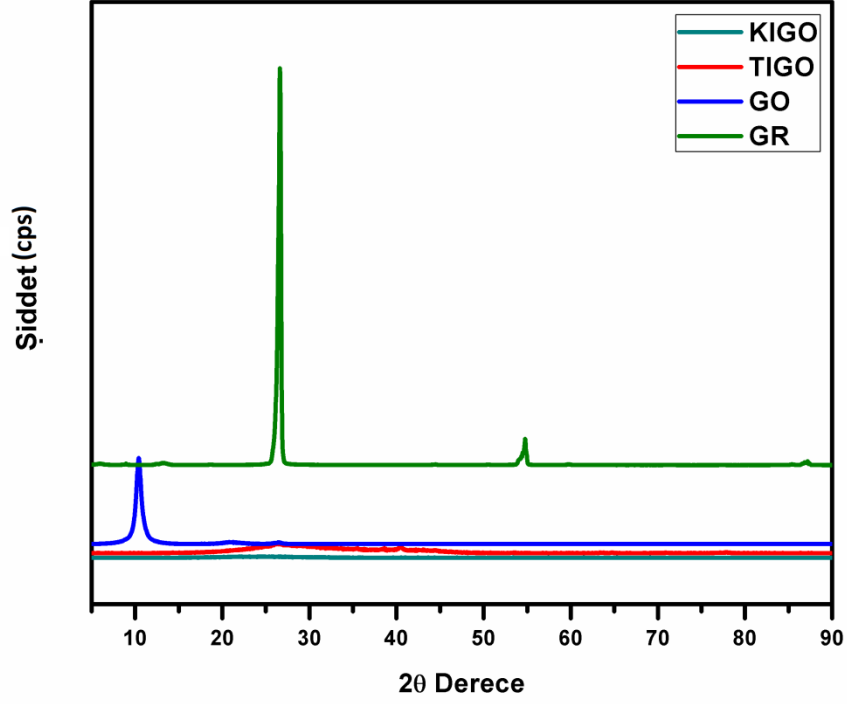
Tablo 5.1.'de SEM'e bağlı enerji dağılım spektrumundan (EDS) elde edilen karbon/oksijen oranları verilmiştir. Grafen oksidin kimyasal bileşimi grafit oksitten farklı değildir. Aralarındaki fark yığılmış grafen tabakalarının sayısıdır. Grafen oksitten grafen elde etme yöntemlerinde en etkili analiz element içeriğindeki oksijen azalmasının ve C / O oranındaki artışın tespitidir [143]. Oksidasyon işlemi sonucu yapıya eklenen oksijenli fonksiyonel grupları nedeniyle başlangıç malzemesi olan pulcuklu grafit ve GO kıyaslandığında yapıda oksijen yüzdesinin % 37,480'den, % 52,315'e çıktığı görülmektedir. İndirgeme işlemleri sonrasında ise oksijen oranının başlangıç malzemesi olan pulcuklu grafitten bile daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar başarılı bir indirgeme işleminin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Termal ve kimyasal indirgeme işlemleri birbiri ile kıyaslandığında ise kimyasal indirgeme sonucu karbon yüzdesinin az bir farkla daha yüksek olması nedeniyle daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 5.1. Pulcuklu grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin EDS analizleri

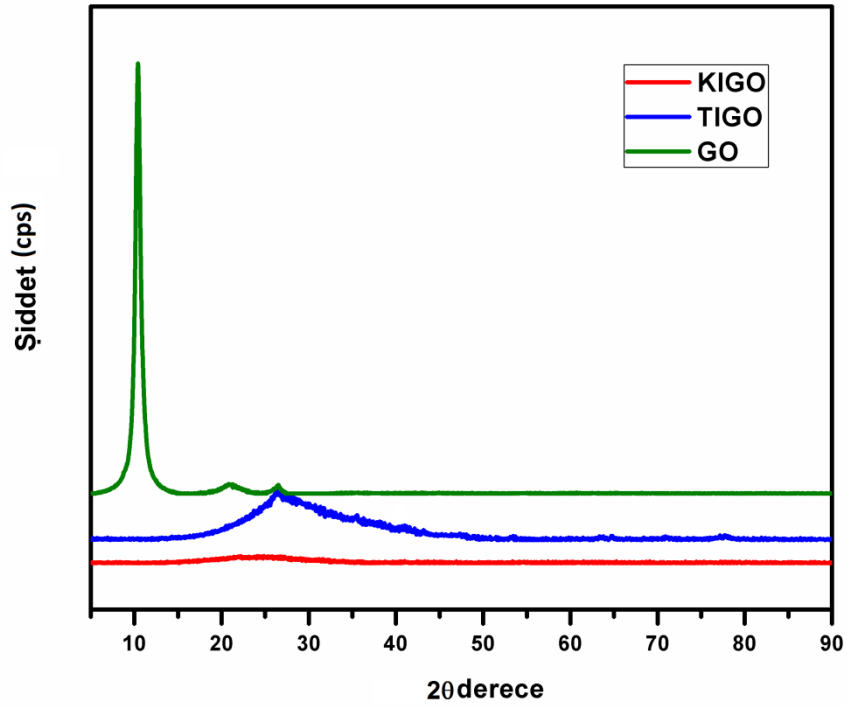
Numune	Karbon yüzdesi	Oksijen yüzdesi	C/O atomik oran
Pulcuklu grafit	62,520	37,480	1,668
Grafen oksit	47,685	52,315	0,911
KİGO	74,571	25,429	2,932
TİGO	71,238	28,762	2,476

Şekil 5.4.'te modifiye edilmiş Hummers metodu ile üretilen grafen oksit, kimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit ve termal indirgenmiş grafen oksit numunelerine ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Grafite ait  $2\theta = 26,62^\circ$ 'deki pik karbonun (002) düzlemine aittir. Bu pik GO oluşturmak üzere oksidasyon işlemi yapılması ardından  $2\theta = 10,42^\circ$ 'ye kayma gerçekleştirmiştir. Grafitte düzlemler arası mesafe 3,3459 Å iken (Tablo 5.2.) GO'da bu değer 8,4854 Å değerine çıkmıştır. Düzlemler arası mesafedeki bu büyük artış oksidasyon işlemi sonrası yapıya hidroksil, epoksi ve karboksil gibi oksijenli fonksiyonel gruplarının eklenmesine atfedilmiştir. İndirgeme ile bu fonksiyonel grupların yapıdan arındırılmasıyla yapının 2 boyutlu bir

nanokristal formuna dönerken düzlemler arası mesafenin daralması beklenmektedir [144, 145].



Şekil 5.4. Grafit, GO, KİGO ve TİGO'ya ait XRD analiz sonuçları.



Şekil 5.5. GO, KİGO ve TİGO'ya ait XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.5.'te yer alan KİGO ve TİGO numunelerine ait XRD sonuçları incelendiğinde pikin yeniden kaydığı ve pik şiddetinde kayda değer bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi yapının fonksiyonel gruplardan arındırılması sonucu yeniden grafit benzeri yapıya dönerken, yapıyı oluşturan tabakalarda ciddi azalma olmasıdır. KİGO numunesi  $2\theta = 26,42^\circ$ 'de bir pik verirken düzlemler arası mesafe beklendiği üzere düşmüş ve 3,3708 Å değerine ulaşmıştır. TİGO numunesi ise  $2\theta = 26,52^\circ$ 'de pik vermiş ve düzlemler arası mesafe değeri 3,3582 Å değerine düşmüştür.

$$D = \frac{0,89 \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (5.1)$$

$$n = \frac{D}{d} \quad (5.2)$$

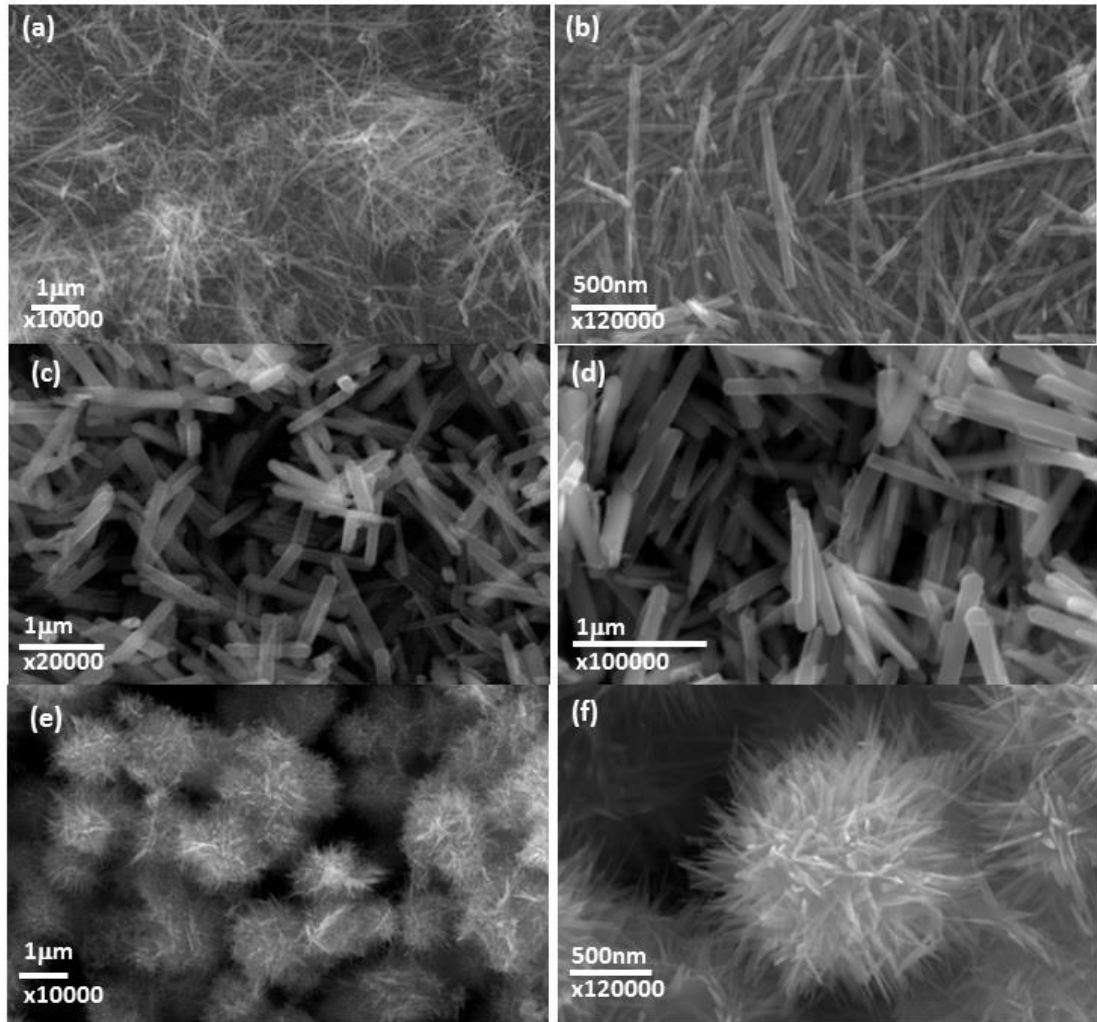
Tablo 5.2.'de verilen başlangıç malzemesi grafit ve üretilen numunelere ait tabaka sayısını hesaplamak için denklem (5.1) ve denklem (5.2) kullanılmıştır. Burada D, ortalama tane boyutunu;  $\lambda$ , kullanılan X-ışınının dalga boyunu;  $\beta$ , ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;  $\theta$ , Bragg kırınım açısını ifade etmektedir. Tabaka sayısı değerini gösteren n değeri ise ortalama tane boyutunun düzlemler arası mesafe (d) değerine bölünmesi ile elde edilmektedir [146]. Buna göre KİGO numunesi 24 tabakadan oluşurken TİGO numunesi 39 tabakadan oluşmaktadır. KİGO ve TİGO numuneleri üretilirken vakum filtrasyon tekniği kullanılmıştır. Bu teknik homojen bir dağılıma sahip numune alınmasında ve serbest elektrot üretiminde çok kullanışlı olsa da grafit yapraklarının yığılmasına sebep olmaktadır.

Tablo 5.2. Üretilen grafit oksit, KİGO ve TİGO numunelerine ait XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafe değerleri

Numune	Düzlemler arası mesafe (Å)	Tabaka sayısı (n)
Pulcuklu grafit	3,3459	89
Grafit oksit	8,4854	32
KİGO	3,3708	24
TİGO	3,3582	39

### 5.1.2. MnO<sub>2</sub> polimorflarının yapısal ve kimyasal analizi

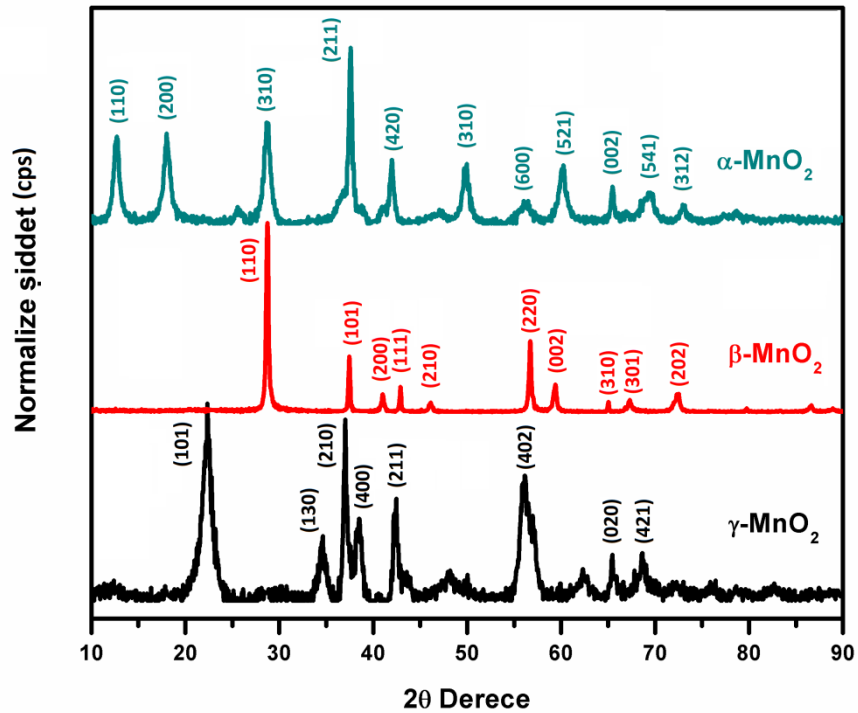
Şekil 5.6.'da  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> numunelerine ait SEM ve FESEM görüntüleri sırasıyla verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere hazırlanan numuneler hazırlama koşullarına göre farklı yapılarda oluşmuştur.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> numunesi nanotel yapısına sahip iken  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesinin daha kısa ve kalın yapıdaki nanoçubuk formunda olduğu görülmektedir. Bu durum  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> tipinin 2 × 2 tünel oluşturan MnO<sub>6</sub> oktahedral çift zincirlerinden oluşurken,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> tipinin 1 × 2 tünel oluşturan MnO<sub>6</sub> oktahedral tek zincirlerden oluşmasından kaynaklanmaktadır [147].



Şekil 5.6. (a), (b)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (c), (d)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve (e), (f)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> numunelerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.

Şekil 5.6. (a) ve (b)'de verilen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerin enleri 10-20 nm, boyları ise 1-3  $\mu$ m arasında değişkenlik göstermektedir. Şekil 5.6. (c) ve (d)'de verilen  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubukların enleri 25-30 nm arasında değişkenlik gösterirken, boyları ise yaklaşık 1  $\mu$ m'dir.

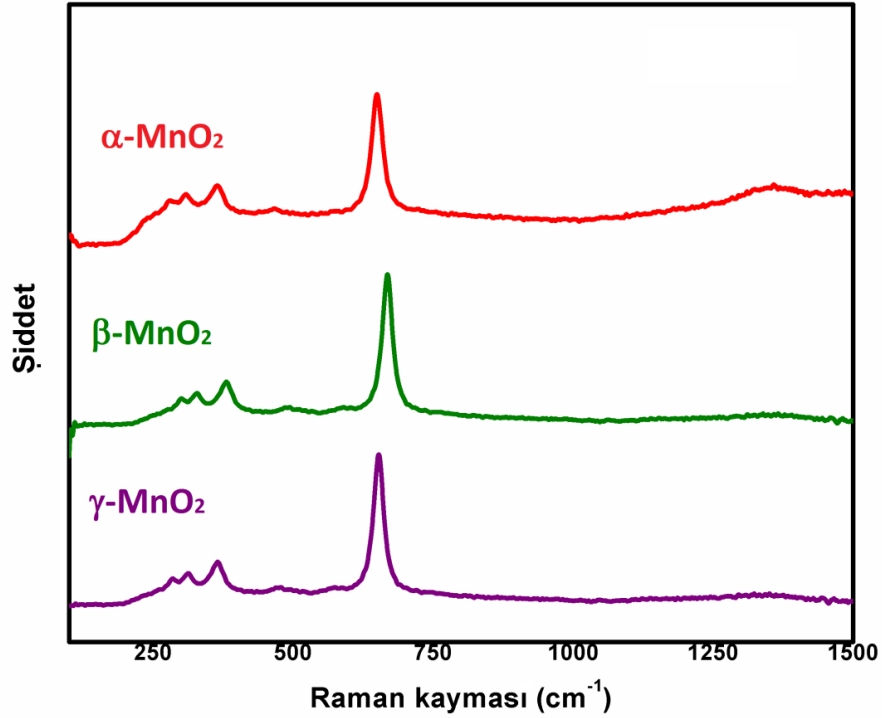
Tipik  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> deniz keşanesi biçimli nano yapılar, farklı büyütme altında SEM ve FESEM görüntülerinde Şekil 5.6. (e) ve (f)'de incelenmiştir. Bütün numuneler 1-2  $\mu$ m çapında homojen denizkeşanesi biçimli yapısına sahiptir [148, 149]. Şekil 5.6. (f)'de tek bir deniz keşanesi biçimli  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> parçacığın FESEM görüntüsü verilmiştir. Denizkeşanesi biçimli  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> mikro boyutludur ve 10-50 nm çapında ve 500 nm'ye kadar uzunlukta çok sayıda ince  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanoteli içerir.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri küresel denizkeşanesi şeklindeki yapıyı oluşturan kristallerin merkezinden yayılır.



Şekil 5.7.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> numunelerine ait XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.7.'de üretilen  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  -MnO<sub>2</sub> numunelerinin XRD analizleri verilmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>'ye ait pikler literatürle uyumludur ve JCPDS kart

numaraları sırası ile 01-072-1982, 03-065-2821 ve 00-044-0142'dir. Şekilde görüldüğü üzere  $\alpha$ -  $\text{MnO}_2$  sırasıyla  $2\theta=12,7^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $36,7^\circ$ ,  $38,6^\circ$ ,  $41,9^\circ$ ,  $49,7^\circ$ ,  $56,4^\circ$ ,  $60,2^\circ$ ,  $65,4^\circ$ ,  $69,6^\circ$  ve  $72,9^\circ$ 'lerde (110), (200), (310), (400), (211), (420), (301), (600), (521), (002), (541) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen pikler vermiştir [150].  $\beta$ -  $\text{MnO}_2$  için  $2\theta=28,7^\circ$ ,  $37,4^\circ$ ,  $41,0^\circ$ ,  $42,9^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $56,7^\circ$ ,  $59,4^\circ$ ,  $65,0^\circ$ ,  $66,8^\circ$ ,  $67,3^\circ$ ,  $72,3^\circ$ ,  $79,7^\circ$ ,  $86,6^\circ$ 'lerde (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), (202) ve (321) düzlemlerine karşılık gelen pikler vermiştir [151].  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  için  $2\theta=22,0^\circ$ ,  $34,8^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $42,2^\circ$ ,  $57,0^\circ$ ,  $65,4^\circ$ ,  $68,6^\circ$ 'lerde (101), (130), (210), (400), (211), (402), (020), (421) düzlemlerine karşılık gelen pikler vermiştir [152].



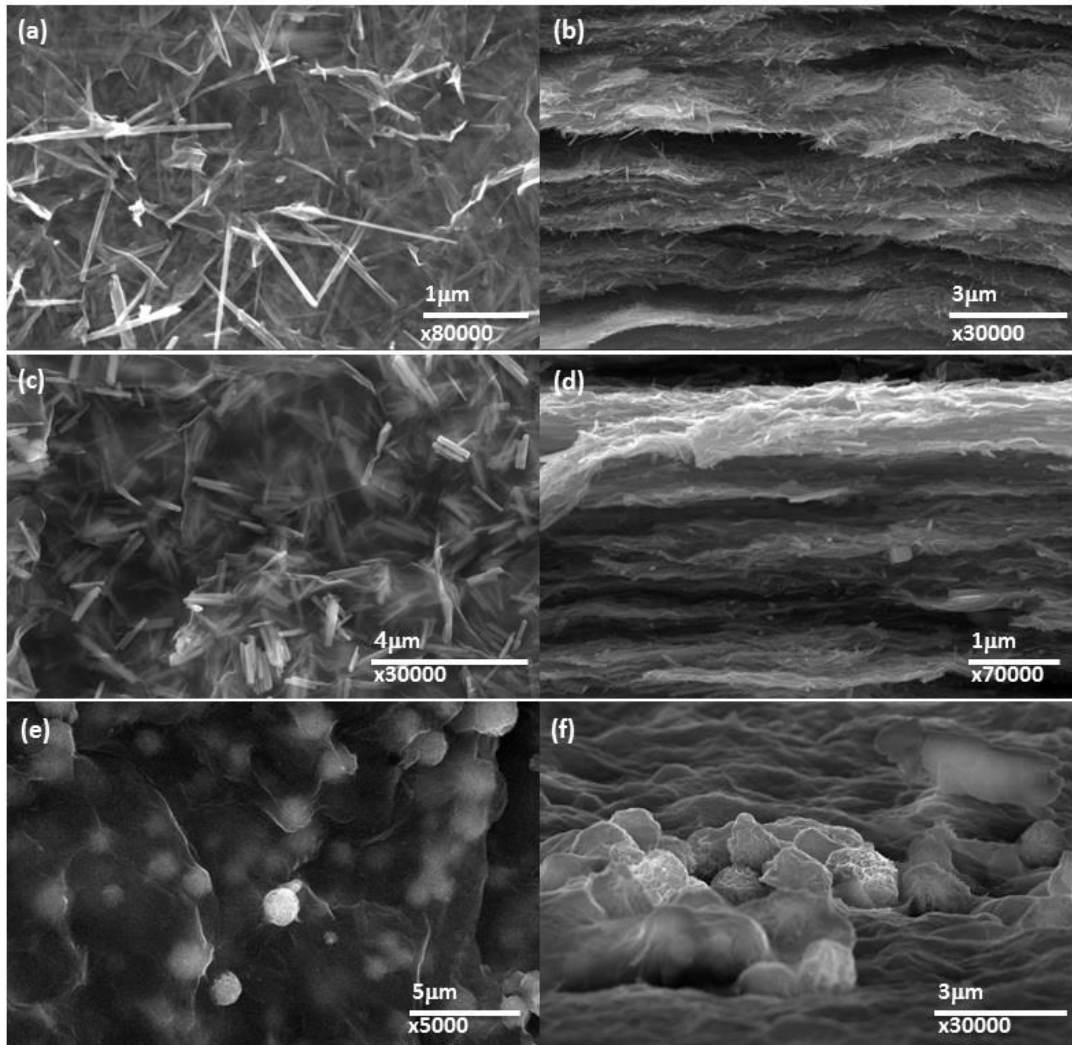
Şekil 5.8.  $\alpha$ -  $\text{MnO}_2$  ,  $\beta$ -  $\text{MnO}_2$  ve  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  numunelerine ait Raman spektrumu analiz sonuçları.

$\alpha$ -  $\text{MnO}_2$  ,  $\beta$ -  $\text{MnO}_2$  ve  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  numunelerinin bir diğer karakterizasyonu 785 nm lazer kullanılarak Raman spektroskopisi ile gerçekleştirildi ve sonuçlar Şekil 5.8.'de verilmiştir.  $\text{MnO}_2$ 'in Raman spektrumu genellikle  $\text{MnO}_2$  yapılarını karakterize etmek için kullanılmasına rağmen,  $\text{MnO}_2$  yapıları farklı lazer dalga boyları ve enerji nedeniyle farklı karakteristik pikler gösterebilmektedir. Genel olarak,  $\text{MnO}_2$ 'nin



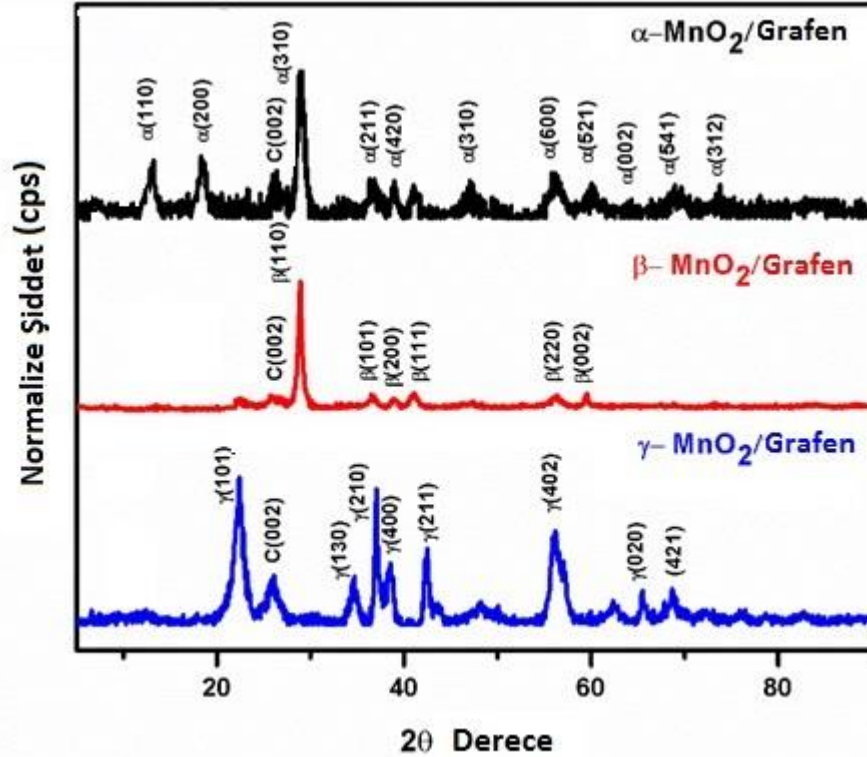
Raman spektrumlarında,  $500$  ve  $700\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler,  $\text{MnO}_6$  oktahedra'nın germe moduna atfedilir [153].  $200$  ve  $400\text{ cm}^{-1}$  arasındaki zayıf zirveler,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 'ün oluşumundan kaynaklanır ve O–Mn–O eğilme moduna karşılık gelir [154].  $289\text{ cm}^{-1}$ ,  $319\text{ cm}^{-1}$  ve  $376\text{ cm}^{-1}$  üç zayıf pik ve  $661\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir pik gözlenmektedir.

### 5.1.3. Grafen - $\text{MnO}_2$ nanokompozitlerinin yapısal ve kimyasal analizi



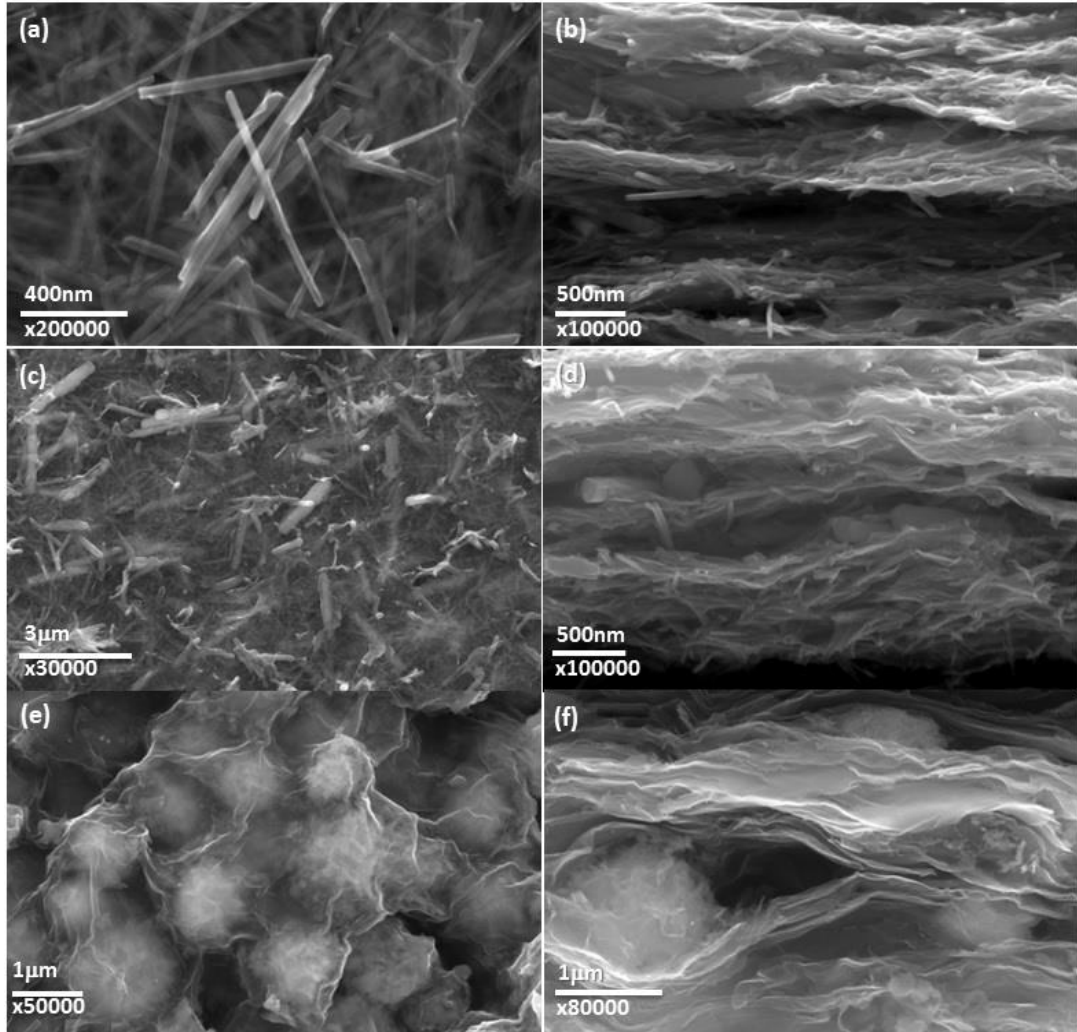
Şekil 5.9. (a), (b) A-KİGO, (c), (d) B-KİGO ve (e), (f) G-KİGO nanokompozit yapılarına ait sırası ile yüzey ve kesitlerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.

Grafen / MnO<sub>2</sub> nano kompozitlerinin yapıları SEM ve FESEM ile araştırılmıştır. Şekil 5.9.'da kimyasal indirgeme ile üretilen grafen ile hazırlanan A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO nano kompozit yapılarına ait yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.9. (a), ve (c)'den  $\alpha$ - MnO<sub>2</sub> nano tellerinin,  $\beta$ - MnO<sub>2</sub> nano çubuklarının ve yüzeyde ve grafen katmanları arasında homojen olarak dağıldığı görülebilir. Şekil 5.9. (e)'de ise denizkestanesi benzeri  $\gamma$ - MnO<sub>2</sub> mikro kürelerinin şeffaf grafen katmanları ile sarıldığı görülmektedir. MnO<sub>2</sub> polimorflarının sadece grafen tabakalarının yüzeyinin değil, aynı zamanda grafen ara tabakalarının arasındaki dispersiyonunu göstermek için, FESEM kullanılarak Grafen / MnO<sub>2</sub> kompozit yapılarının kesit karakterizasyonu da yapılmıştır. Şekil 5.9. (b), (d) ve (f)'de görüldüğü üzere,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ - MnO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ - MnO<sub>2</sub> yapıları grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Grafen tabakalarının yüksek oranda buruşmuş ve gözenekli morfolojiye sahip oluşu yapıya eklenen MnO<sub>2</sub> yapılarının grafen tabakalarının yeniden stoklanmasını etkili bir şekilde baskılayabilmesinden kaynaklanmaktadır [155].



Şekil 5.10. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO nanokompozit yapılarına ait XRD analiz sonuçları.

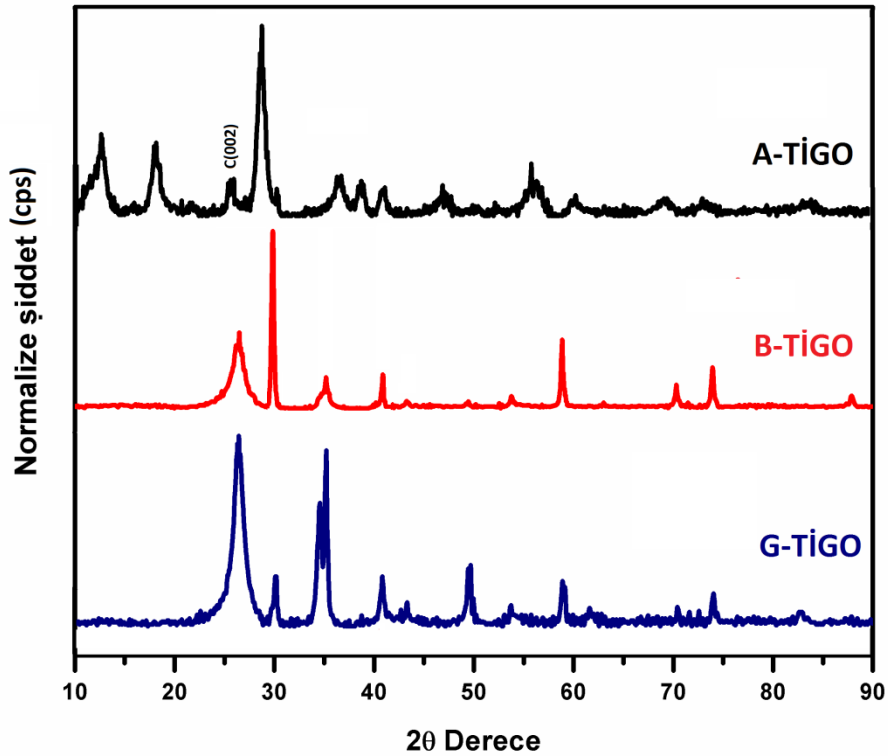
Şekil 5.10.'da kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilen Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (A-KİGO), Grafen/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (B-KİGO) ve Grafen/ $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (G-KİGO) nano kompozit yapılarının XRD analizleri verilmiştir. Grafenin bir göstergesi olan (002) karbon düzlemini gösteren pik yaklaşık  $2\theta = 26^\circ$  değerinde gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, üretilen nano kompozitlerde MnO<sub>2</sub>'ye ait piklerin örtüşmesi ile yüksek saflıkta üretildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.11. (a), (b) A-TİGO, (c), (d) B-TİGO ve (e), (f) G-TİGO nanokompozit yapılarına ait sırası ile yüzey ve kesitlerine ait SEM ve FESEM görüntüleri.

Şekil 5.11.'de A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerinin yüzey ve kesitlerine ait FESEM görüntüleri verilmiştir. Termal indirgeme sonrasında nanotel formundaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve nanoçubuk formundaki  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> üzerine termal indirgenmiş

grafen oksidin tamamen örtüldüğü görülmektedir. Denizkestanesi benzeri yapıdaki  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> yapısını korumuş ve şekilde görüldüğü üzere saydam grafen yapısı tarafından tamamen sarılmıştır. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait sırası ile Şekil 5.11. (b), (d) ve (f)'de verilen kesit görüntülerinde homojen bir dağılım sağlanmasıyla birlikte, kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan numunelere kıyasla daha kalın ve/veya daha çok sayıda tabakadan oluşan grafen katmanlarından oluştuğu görülmektedir. Nanoiğne benzeri yapıdaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nano parçacıkları ile indirgenmiş grafen oksit arasındaki Van der Waals etkileşimleri nedeniyle grafen tabakalarının yeniden birikmesi önlenmektedir böylece MnO<sub>2</sub>'nin etkili bir şekilde kullanılmasını sağlayan oldukça gözenekli üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır [156].



Şekil 5.12. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO nanokompozit yapılarına ait XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.12.'de A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO numunelerine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Termal indirgenmiş grafen ile nanokompozit haline getirildikten sonra 26°'de karbona ait bir pik gözlenmesi yanı sıra bazı piklerde kaymalar da görülmüştür. Bu kayma yapıya eklenen grafenden kaynaklanmaktadır.

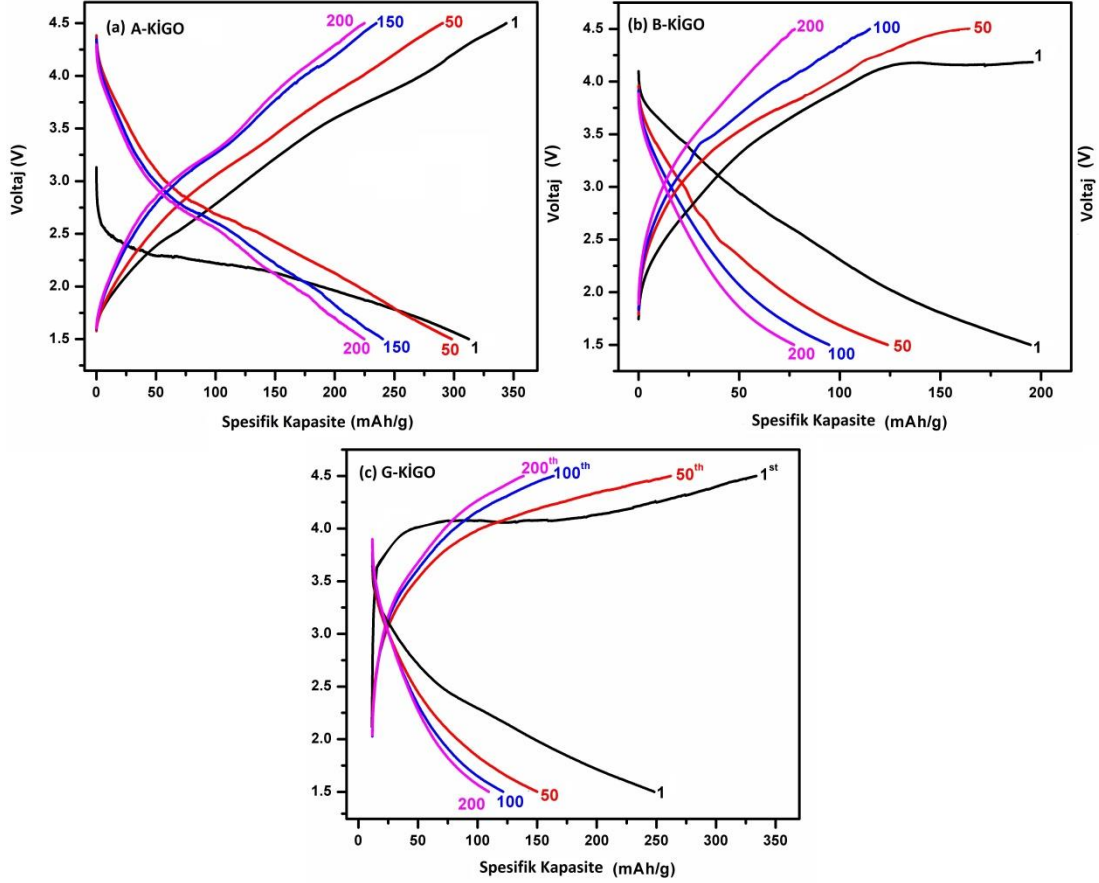
## 5.2. Grafen–MnO<sub>2</sub> Katotlarının Elektrokimyasal Analizi

Serbest elektrot formunda hazırlanan katotların elektrokimyasal performansı ilk olarak 1,5 V- 4,5 V aralığında, 254 mA/g'lık sabit akım yoğunluğunda galvanostatik şarj / deşarj döngüsü ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.13.'te A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO katotlarına ait 1., 50., 100. ve 200. çevrimler için tipik şarj / deşarj profilleri verilmiştir.

Şekil 5.13. (a)'da gösterilen A-KİGO katodunun ilk deşarj performansı değerlendirildiğinde yaklaşık 3,2 V açık devre potansiyeli ve yaklaşık 2,25 V ortalama voltaja sahip olduğu görülmektedir. A-KİGO katodu ilk deşarj sonucu 321 mAh/g değerinde spesifik kapasite sergilemiştir. A-KİGO katodu az miktarda kapasite kaybı ile son çevrime gelmiştir. Bu durum  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'in 2x2 tünel yapıya sahip uzun ve ince formdaki nano tel benzeri yapısının katottan iyon geçişine izin veren bir yapı olmasına atfedilebilir. Cheng ve arkadaşları [72] tarafından hazırlanan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> katoduna 50 mA/g sabit akımı uygulanmış ve ilk deşarj için 204 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Çalışmamızda hazırlanan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> / grafen katoduna 321 mAh/g'lık spesifik kapasiteye ulaşılmasının sebebi daha önceki çalışmalarda bildirildiği üzere [157-160],  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin Li iyonları ile elektrokimyasal reaksiyonunu ve katot iletkenliğini arttıran grafen takviyesinden kaynaklanmaktadır.

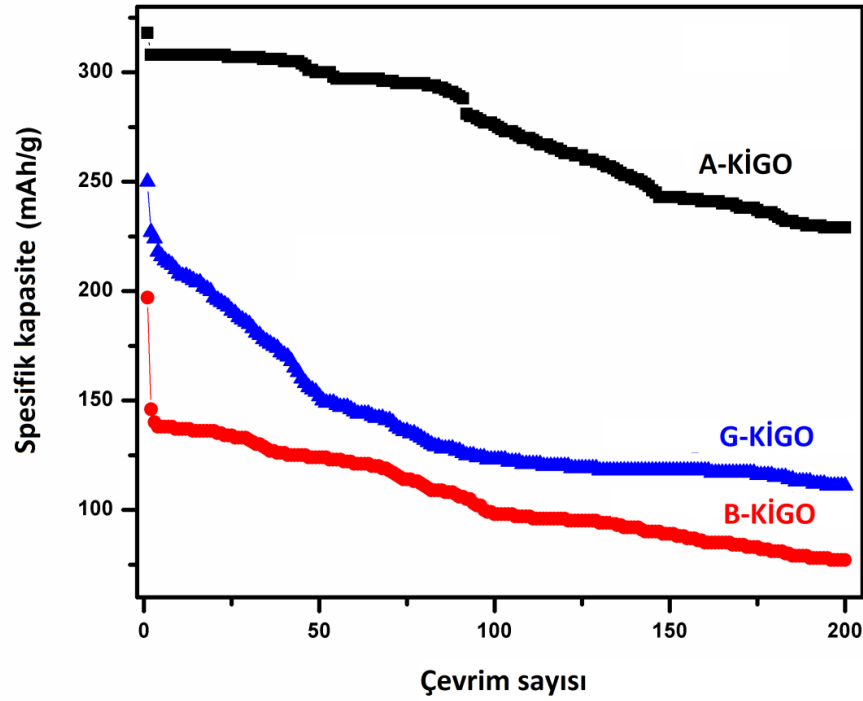
Grafen destekli  $\beta$ - MnO<sub>2</sub> katodu (B-KİGO) incelendiğinde (Şekil 5.13. (b)), ilk deşarj kapasitesi 198 mAh/g değerine ulaşmaktadır. Bu kapasite değeri A-KİGO katoduna kıyaslandığında oldukça düşük olduğu ve kapasite kaybının da daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Kapasitedeki bu ciddi düşüş B-KİGO katodunun aktif malzemesi olan  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'in 1x1 tünel yapıya sahip, kısa ve kalın formdaki nano çubuk yapısının katottaki iyon geçişinin kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.13. (c)'de galvanostatik şarj / deşarj döngüsü verilen G-KİGO katodunu ise ilk deşarj sonucu 251 mAh/g değerinde spesifik kapasite sergilemiştir. B-KİGO katoduna benzer olarak 200. çevrime gelinceye dek ciddi kapasite kaybı gözlenmektedir. Bu, şarj/deşarj işlemi sırasında Li<sup>+</sup> iyonunun araya eklenme ve çıkma

işlemlerinin  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>'nin denizkestenesi benzer yapısında modifikasyonlara sebep olmasına da atfedilmektedir.



Şekil 5.13. (a) A-KiGO, (b) B-KiGO ve (c) G-KiGO serbest elektrotlarına ait galvanostatik şarj / deşarj döngüsü profilleri.

Sonuç olarak hazırlanan MnO<sub>2</sub> polimorfunun morfolojik özelliklerinin elektrokimyasal özellikleri doğrudan etkilediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, daha yüksek yüzey alana sahip olması veya hazırlanan MnO<sub>2</sub>'in yapısal özelliklerindeki iyileştirmelerin deşarj performansını artırması ve daha düşük bozulma oranları sağlaması beklenmektedir [161].

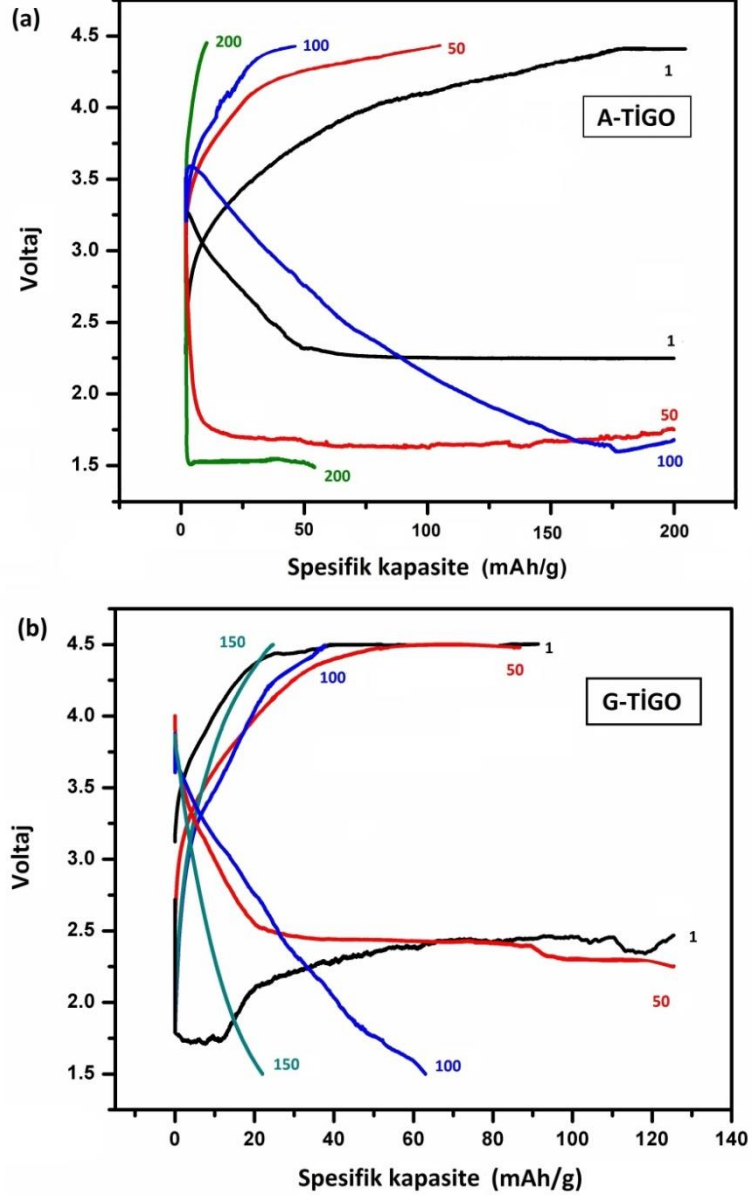


Şekil 5.14. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri.

Şekil 5.14.'te A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarının çevrim kararlılığını göstermesi amacıyla hazırlanan elektrokimyasal pil performans test sonuçları verilmiştir. A-KİGO katodu şekilden de anlaşılacağı üzere en iyi performansı sergilerken, B-KİGO katodu en düşük performansa sahip olan katot olarak görülmektedir. A-KİGO katodu 2 ile 44. çevrimler arası neredeyse kararlı bir performans sergilerken, 200 çevrimin sonucunda kapasite kaybı % 27 olduğu hesaplanmıştır. B-KİGO katodu en ciddi düşüşü 2. çevrimde yaşamıştır ve toplam kapasite kaybı % 61'dir. G-KİGO katodu ise B-KİGO katodu gibi sürekli kapasite kaybına uğramıştır ve toplam kapasite kaybı % 55 olarak hesaplanmıştır.

A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO katotlarının elektrokimyasal performanslarını incelemek amacıyla 1,5V - 4,5V aralığında 254 mA/g akımı altında galvanostatik şarj - deşarj analizleri yapılmıştır. Yapılan ve tekrarlanan pil testi analizleri sonucunda B-TİGO katodu çalıştırılmamıştır. Ancak bu hususa bir sonraki bölümde değinilecektir. A-TİGO katodunun şarj /deşarj profili incelendiğinde (Şekil 5.15. (a))

açık devre potansiyelinin 3,25 V olduğu, ilk deşarj sonucu spesifik kapasitesinin 200 mAh/g olduğu görülmektedir.

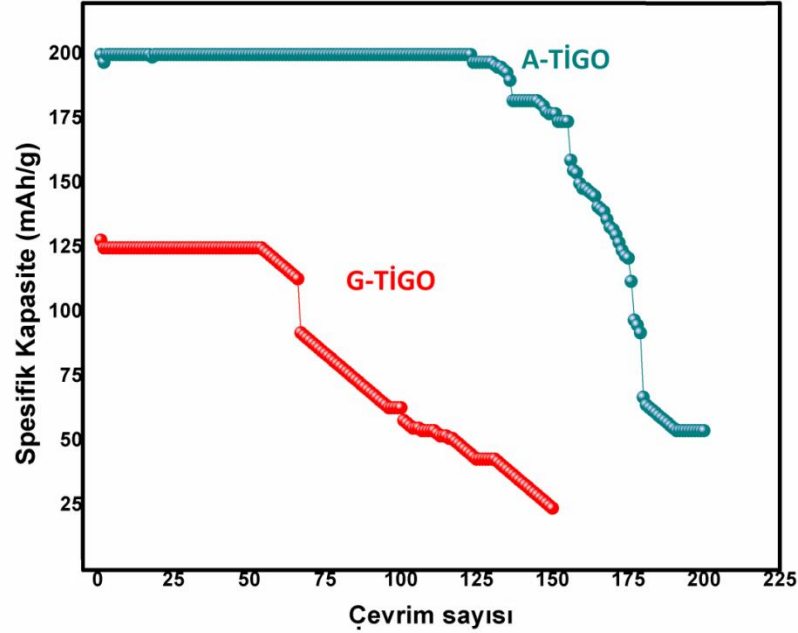


Şekil 5.15. A-TİGO ve G-TİGO serbest katotlarına ait galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

A-TİGO katodu 1. ile 100. çevrim aralığında oldukça stabil olduğu ve ihmal edilebilir ölçüde bir kapasite kaybı yaşadığı, fakat 100. çevrim ile 200. çevrim aralığında kapasitenin ciddi oranda düştüğü ve 200. deşarj kapasitesinin 54 mAh/g olduğu görülmektedir. Şekil 5.15. (b)'deki G-TİGO katoduna ait şarj deşarj eğrileri incelendiğinde ilk deşarja ait spesifik kapasitenin 128 mAh/g olduğu görülmektedir.



İlk 50 çevrim boyunca stabil kalıp kapasitesini korurken 50. çevrimden itibaren ciddi oranda düşmüştür ve 150. çevrimdeki spesifik kapasitenin 24 mAh/g olduğu görülmektedir.

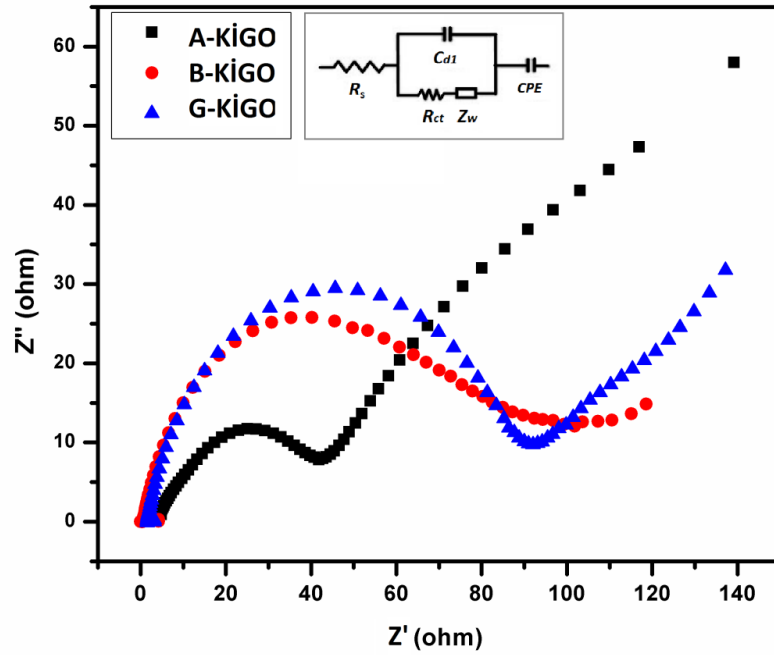


Şekil 5.16. A-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri.

A-TİGO ve G-TİGO katotlarının çevrim kararlılığını göstermesi amacıyla pil performans test sonuçları Şekil 5.16.'da verilmiştir. A-TİGO katodu ilk 120 çevrim boyunca performansını korurken 200. çevrime geldiğinde % 73 kapasite kaybı yaşamıştır. G-TİGO katodunda ise pil ömrü 150 çevrim ile sınırlı olup 53. çevrime kadar ilk deşarj performansı korunmuştur. G-TİGO katodunun toplam kapasite kaybı % 69 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.17.'de A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarına ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları Nyquist grafiği olarak verilmiştir. EIS ölçümleri Gamry markalı cihaz ile alternatif akımda 10 mV şiddet ve 1000 kHz-0,01 Hz frekans aralığında katodun elektronik iletkenliği ve iç direnci hakkında bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. EIS, yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki düz çizgiden oluşur. EIS'de  $R_{ct}$ , malzemenin elektrokimyasal reaksiyonuna bağlı olan yük transfer direncini

temsil eder. Doğrusal parçanın eğimi  $Z_w$ , elektrolitten elektrot malzemesine difüzyon performansı ile ilişkilidir. Yarım daire çapının küçülmesi malzemenin daha iyi elektron iletkenliğine sahip olduğunu, doğrusal parçanın eğimi artması ise iyon difüzyonunun arttığını göstermektedir. Ek olarak,  $R_s$ ,  $C_L$  ve  $C_{d1}$  sırasıyla elektrolit direncini, sınırlama kapasitansını ve arayüz çift kapasitansını temsil etmektedir [162].

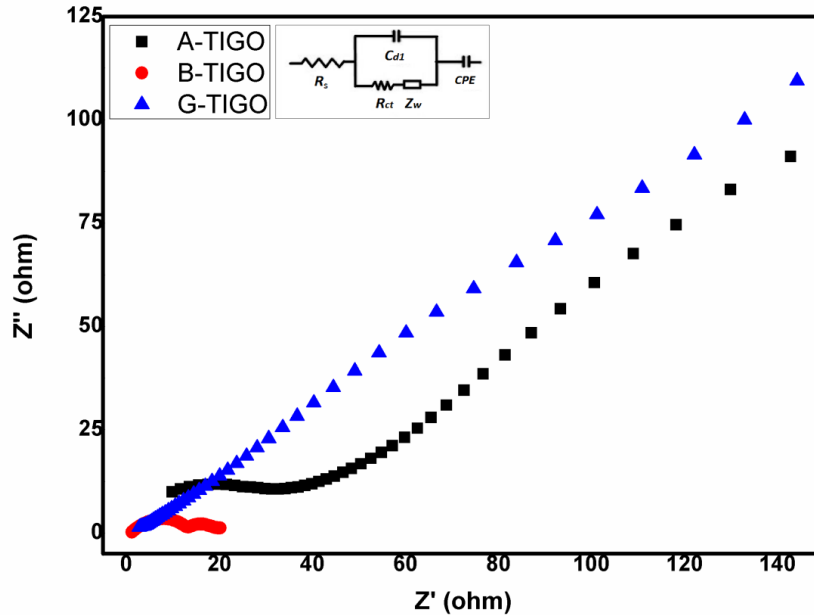


Şekil 5.17. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.

Hazırlanan A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarının Nyquist empedans grafikleri ve karşılık gelen eşdeğer devre modelleri Şekil 5.17.'de gösterilmektedir. Hazırlanan hücreler içerisinde yer alan dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri yine Şekil 5.17.'ye yerleştirilen eş değer devreye denkleştirilmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi, devre üzerinde görülen  $R_s$  direnci; hücre içerisinde var olan çözelti yani elektrolit ve separatör gibi parçaların oluşturduğu direnci göstermektedir. A-KİGO, B-KİGO ve G-KİGO serbest elektrotlarının  $R_s$  değerleri sırası ile 4,126 ohm, 4,264 ohm ve 3,172 ohm değerindedir. Şarj transfer direnci adı verilen ve yarı çemberin son değeri olan  $R_{ct}$  değerlerinin ise sırası ile 42,52 ohm, 108,31 ohm, ve 93,12 ohm olduğu gözlenmiştir.

Grafikteki yarı çaplar incelendiğinde en küçük yarı çapa sahip olan katot A-KİGO iken en büyük yarı çap değeri B-KİGO katoduna ait olduğu görülmektedir. Bu sonuç en iyi iletkenliğe sahip olan katodun A-KİGO olduğunu göstermektedir. A-KİGO ve G-KİGO katotları yarım daireden sonra gelen ve elektrolit ile elektrot arasındaki difüzyonun göstergesi olan eğimli parçaya sahip iken B-KİGO katodunda bu eğimli parçanın bulunmadığı görülmektedir. Bu durum elektrolit ile elektrot arasındaki iyon difüzyonunun malzemenin yapısal özelliklerine bağlı olduğunu ve B-KİGO katodunda sağlanamadığını göstermektedir.

A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarının Nyquist empedans grafikleri ve karşılık gelen eşdeğer devre modelleri Şekil 5.18.'de gösterilmektedir. Hücre içerisinde yer alan dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri yine Şekil 5.18.'e yerleştirilen eş değer devre ile denkleştirilmiştir. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarının  $R_s$  değerleri sırası ile 10,66 ohm, 0,225 ohm ve 1,489 ohm değerindedir. Şarj transfer direnci adı verilen ve yarı çemberin son değeri olan  $R_{ct}$  değerlerinin ise sırası ile 28,71 ohm, 13,24 ohm, ve 5,62 ohm olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.18. A-TİGO, B-TİGO ve G-TİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.

KİGO katotlarına benzer olarak, A-TİGO ve G-TİGO katotları difüzyonun göstergesi olan eğimli parçaya sahip iken B-TİGO katodunda bu eğimli parça gözlenmemektedir.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubuklarının 1x1 boyutlu tünel yapısının iyon difüzyonuna izin vermediği anlaşılmaktadır.

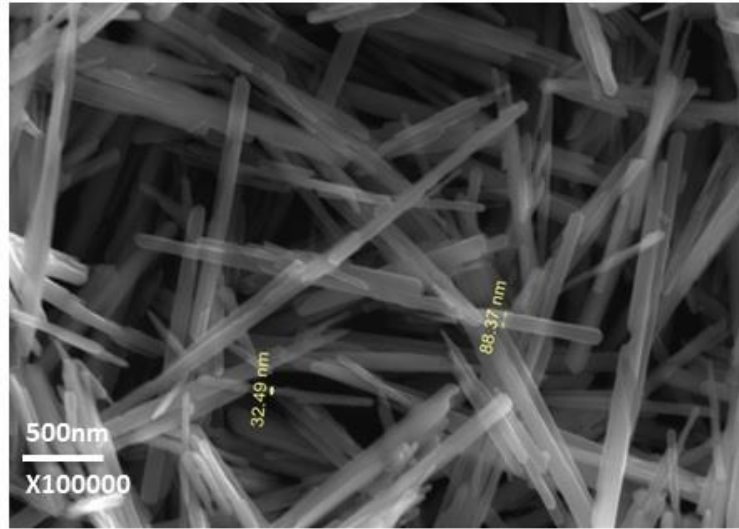
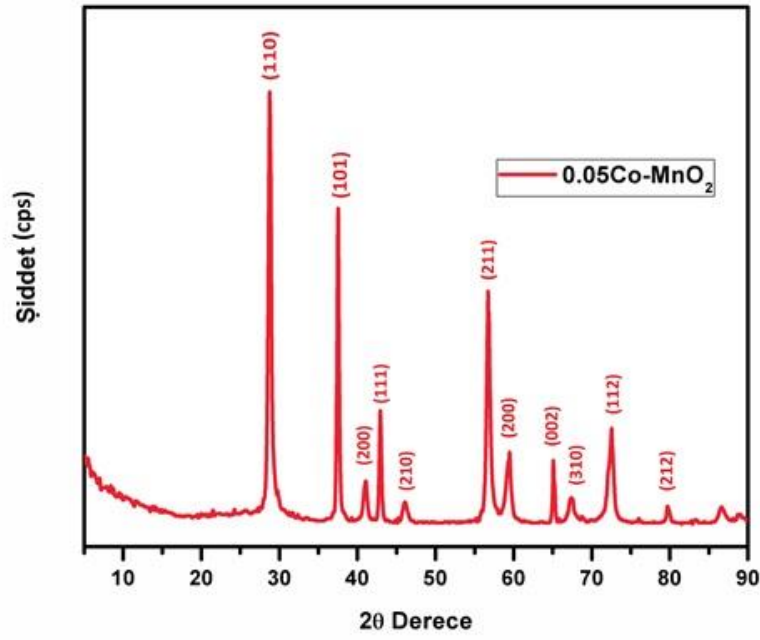
### 5.3. Termal İndirgeme İle Üretilen Katkılı Katot Hazırlanışı Ve Analiz Testleri

Termal indirgenmiş grafen ile üretilen  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> katoduna ait pil testleri bu katodun çalışmaya uygun olmadığını göstermiştir. BTİGO katodunun çalışmama sebebi ise yoğun deformasyona sahip termal indirgenmiş grafen oksit ile  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'nin diğer MnO<sub>2</sub> yapılarına kıyasla son derece dar olan 1x1 tünel yapısının Li<sup>+</sup> iyonunun geçişini kısıtlamasına atfedilmiştir.

Bunu önlemek amacı ile BTİGO katoduna katkılama yöntemi uygulayarak katot performansına etkisini değerlendirmek hedeflenmiştir.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubuklarına 0,5 mmol oranında Co ve Ni katkılama işlemi uygulandıktan sonra termal indirgenmiş grafen oksit ile birleştirilerek Co-BTİGO ve Ni-BTİGO katotları hazırlanmıştır.

#### 5.3.1. Co-katkılı BTİGO katodunun yapısal ve kimyasal analizi

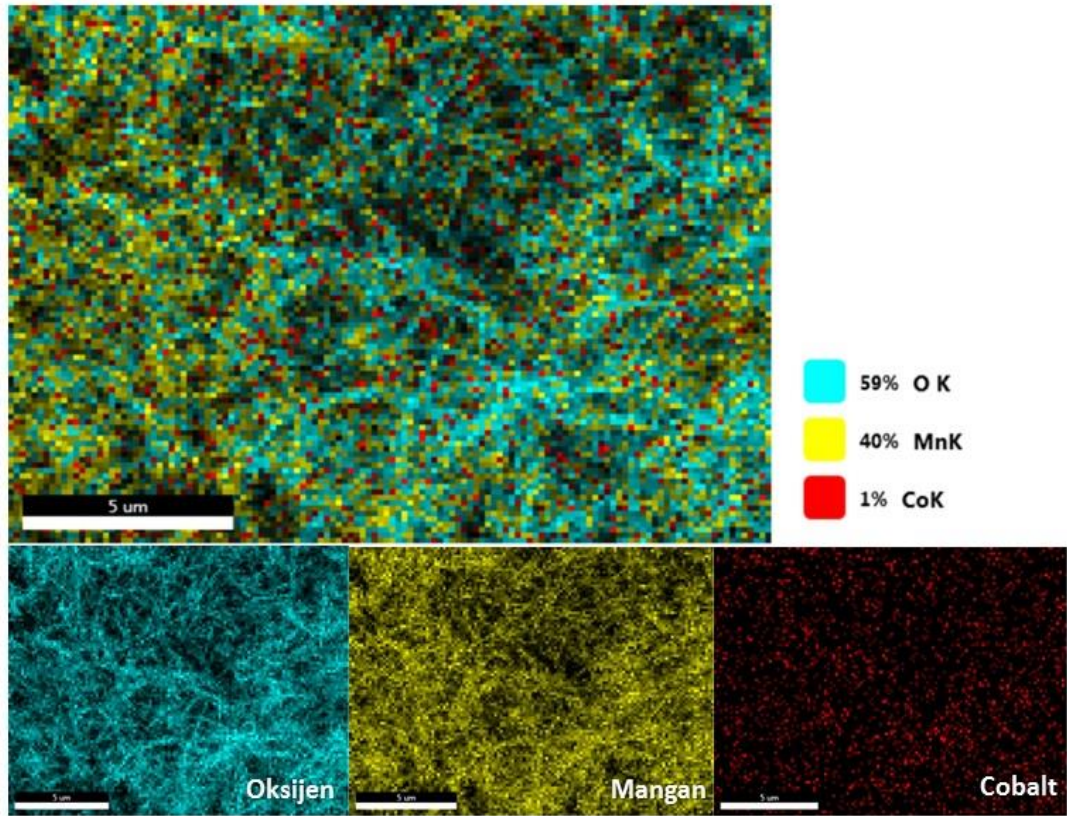
Şekil 5.19.'da 0,05 Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine ait XRD analizi ve FESEM görüntüsü verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde katkılanmış numunenin  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ile uyumlu desene sahip olup, başka pikler gözlenmemiştir. Co içeren  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubukların XRD modellerinin saf  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 'dekine benzer olduğunu gösterir. Bu sonuç,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'deki kobaltın düşük doping içeriğine atfedilir. Ancak kırınım desenindeki pikler daha düşük 2 $\theta$  derecelerine kaydığı görülmektedir.



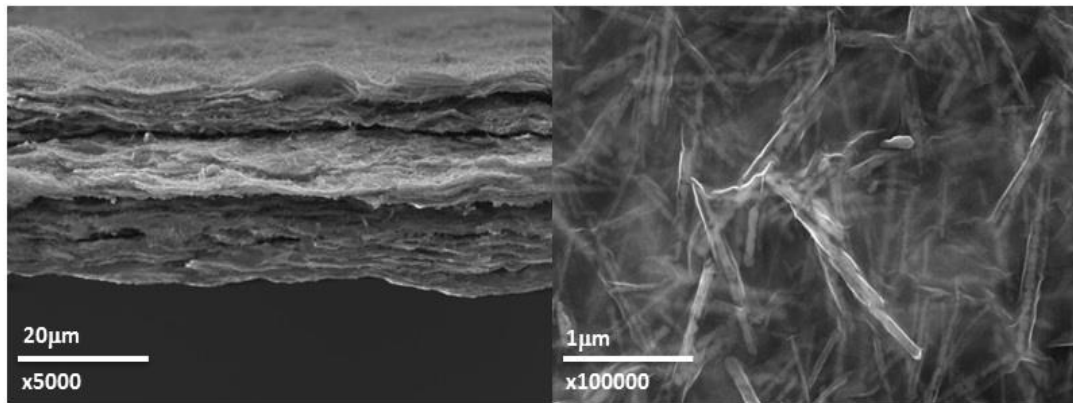
Şekil 5.19. Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.

Saf  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ve Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> latis parametreleri sırası ile 4,389 Å ve 4,404 Å olarak hesaplanmıştır. Kırınım desenindeki kayma ve latis parametresindeki artışın sebebi MnO<sub>6</sub> oktahedronlarının arasına giren Co<sup>+2</sup> iyon yarı çapının (0,74 Å), Mn<sup>+6</sup> (0,60 Å) yarı çapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [163, 164]. FESEM görüntülerine incelendiğinde ise fark edilebilir bir değişim olmadığı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'de olduğu gibi yapının nanoçubuk formunu koruduğu görülmektedir. Nanoçubukların kalınlıkları 32 nm ile 88 nm arasında değişmektedir.

Şekil 5.20.'de Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine ait FESEM'e ait EDS ataçmanı ile alınan elementel haritalama analiz sonucu verilmiştir. Turkuaz renkte %59 oranında tespit edilen Oksijen (O) ve sarı renkte %40 oranında tespit edilen Mangan (Mn) MnO<sub>2</sub> fazının oluşturan elementlerdir ve haritada aynı yerlerde gözlenmiştir. Kırmızı renk ile gösterilen ve yüzey üzerinde %1 oranında bulunduğu tespit edilen Kobalt'ın (Co) yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.20. Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesindeki Co, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.



Şekil 5.21. Co- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.

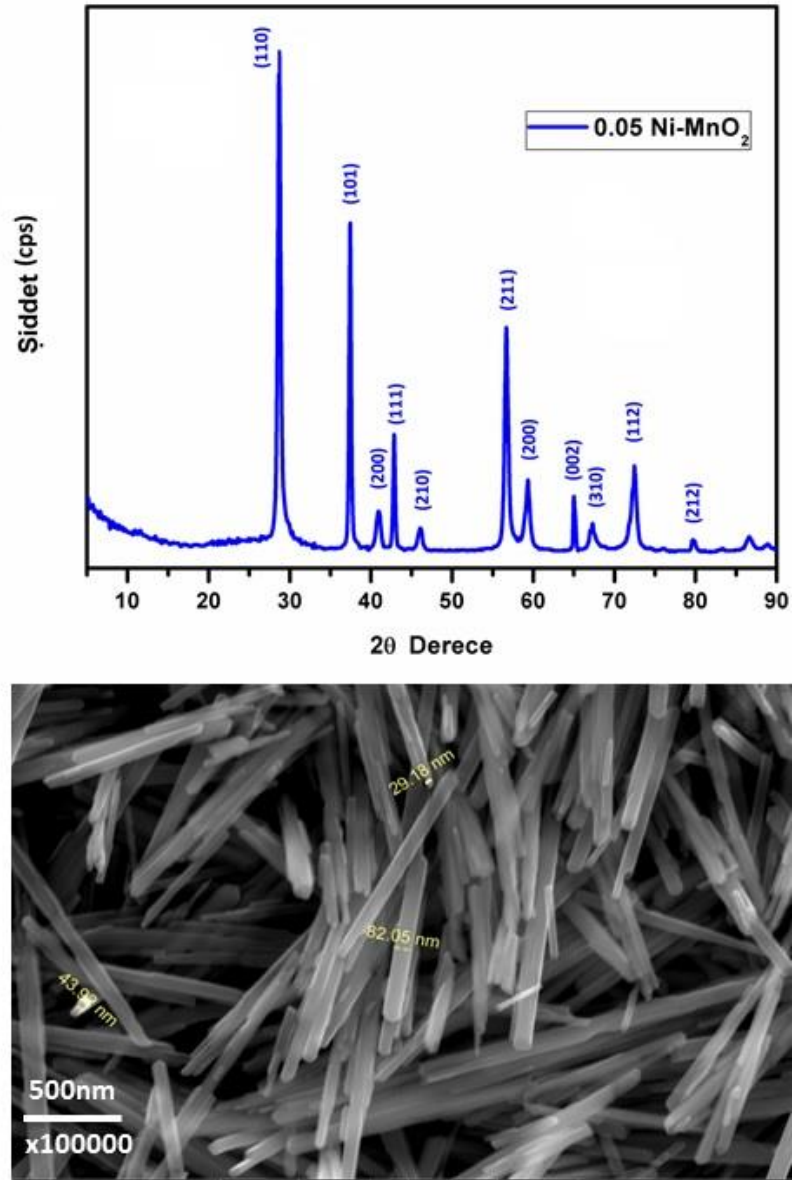
Şekil 5.21.'de termal indirgeme ile üretilen grafen destekli Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine (Co-BTİGO) ait sırası ile kesit ve yüzey FESEM görüntüleri verilmiştir. Kesit görüntüsü incelendiğinde yapının grafen katkısından dolayı katmanlı formda olduğu anlaşılmaktadır. Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nano çubuklarının ise bu katmanlarda homojen dağıldığı görülmektedir.

Yüzey görüntüsünden ise bu tabakaların transparan grafen tabakası olduğu ve Co/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoçubukların üzerini tamamen örttüğü görülmektedir. Nanoçubuklar grafen tabakaları arasına homojen bir şekilde dağıtılmıştır.

### 5.3.2. Ni-katkılı BTİGO katodunun yapısal ve kimyasal analizi

Şekil 5.22.'de üretilen 0,05 Ni katkılanmış MnO<sub>2</sub> numunesine ait XRD deseni ve FESEM görüntüsü verilmiştir. XRD analizinden Co katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine benzer olarak kırınım deseninin  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ile uyumlu olduğu görülmektedir. Benzer olarak yapı daha küçük  $2\theta$  derecelerine kaydığı görülmesinin yanı sıra latis parametresi de 4,404 Å değerine artmıştır.

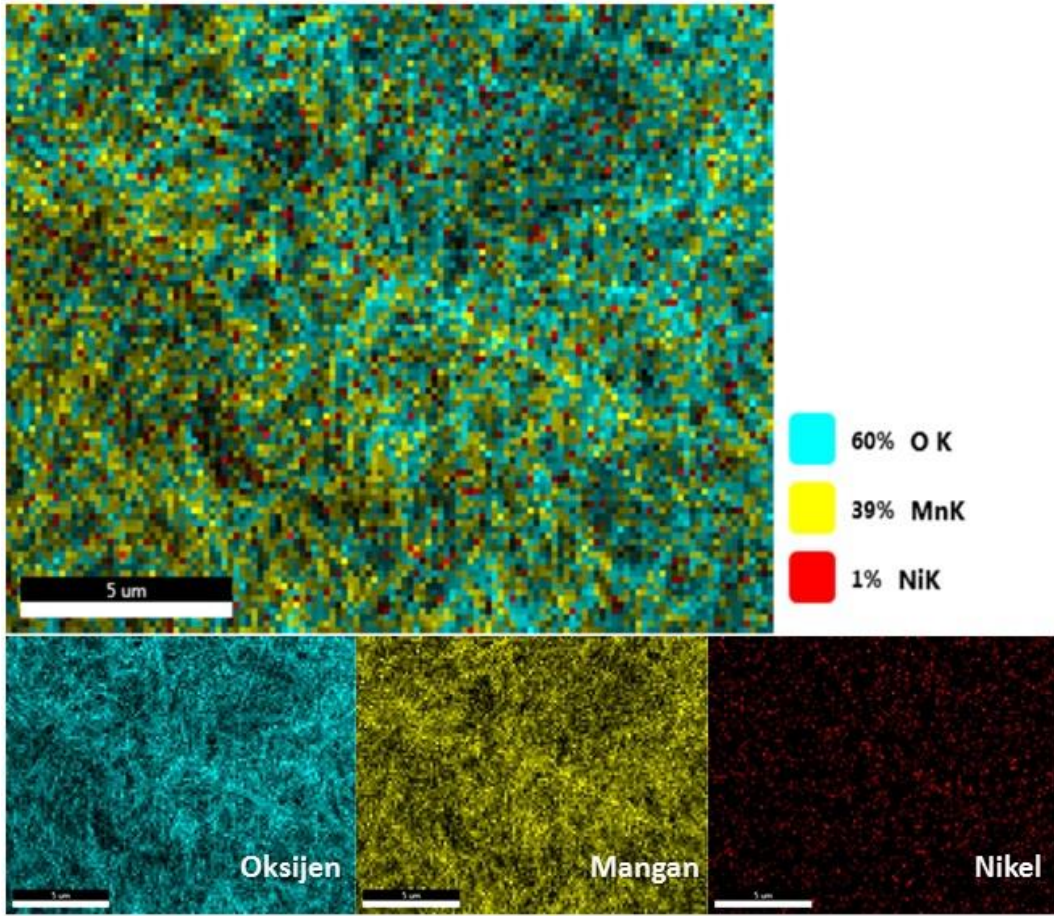
Ni<sup>+2</sup> iyonunun yarı çapının (0,69 Å), Mn<sup>+6</sup> iyonunun yarı çapına (0,60 Å) daha yakın olması neticesinde kayma derecesi Co katkısından daha azdır. 100000 büyütmede alınan FESEM görüntüsüne bakıldığında ise Co-  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesinde olduğu gibi numunenin formunda gözlemlenebilir bir değişim olmadığı ve yapının  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> yapısında alınan sonuçlara benzer olarak nanoçubuklar halinde oldukları görülmektedir. Nanoçubukların kalınlıkları 30 nm ile 85 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 5.22. Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>'nin XRD deseni ve FESEM görüntüsü.

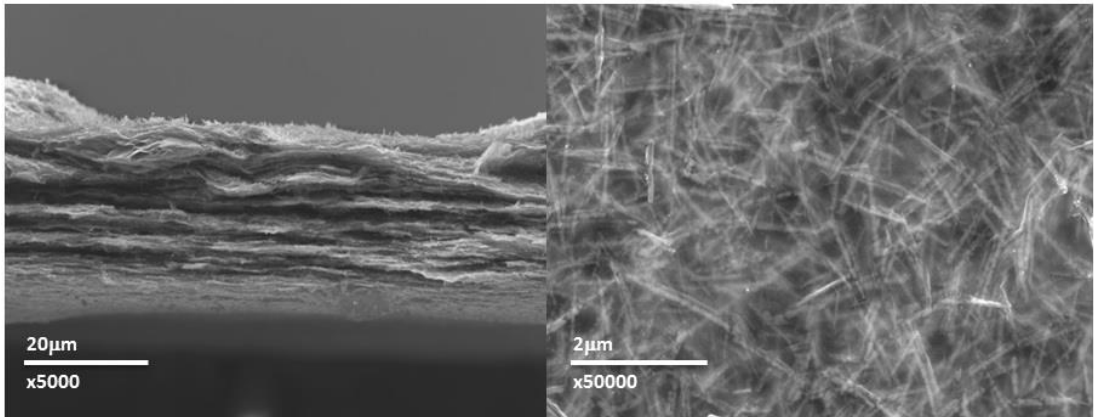
Şekil 5.23.'te Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine ait elementel haritalama analiz sonucu verilmiştir. MnO<sub>2</sub> yapısına ait olan turkuaz renkte gösterilen %60 oranında tespit edilen Oksijen (O) ve sarı renkte gösterilen %39 oranında tespit edilen Manganez (Mn) aynı yerlerde gözlenirken, kırmızı renk ile gösterilen ve % 1 oranında bulunan katkılama elemanı olan Ni'nin ise homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlemlenmektedir.





Şekil 5.23. Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesindeki Ni, Mn ve O'ya ait elementel haritalama analizi.

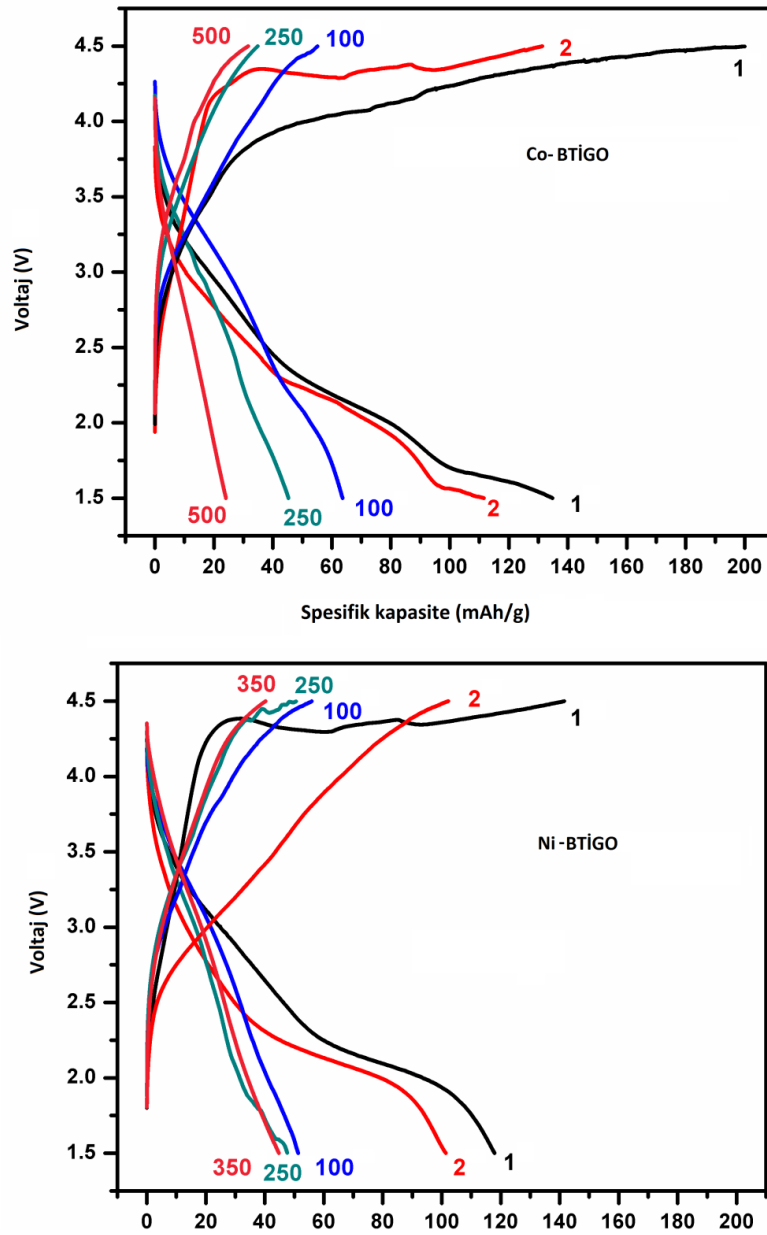
Şekil 5.24.'te Ni katkılı  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> numunesine (Ni-BTİGO) ait kesit ve yüzey FESEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey görüntülerinden anlaşıldığı üzere şeffaf grafen katkılanmış  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nano çubukların üzerine tamamen örtmüş ve nano çubuklar grafen tabakaları arasına homojen bir şekilde dağıtılmıştır.



Şekil 5.24. Ni- BTİGO numunesine ait FESEM görüntüleri.

### 5.3.3. Co- BTİGO ve Ni- BTİGO katotlarının elektrokimyasal analizleri

Serbest elektrot formunda hazırlanan Co- BTİGO ve Ni- BTİGO katotlarının elektrokimyasal performansı ilk olarak 1,5 V- 4,5 V aralığında, 254 mA/g'lık sabit akım yoğunluğunda galvanostatik şarj / deşarj döngüsü ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.25.'te Co- BTİGO ve Ni- BTİGO katotlarına ait 1., 2., 100., 250. ve son çevrimleri olan sırası ile 500. ve 350. çevrimler için tipik şarj / deşarj profilleri verilmiştir.

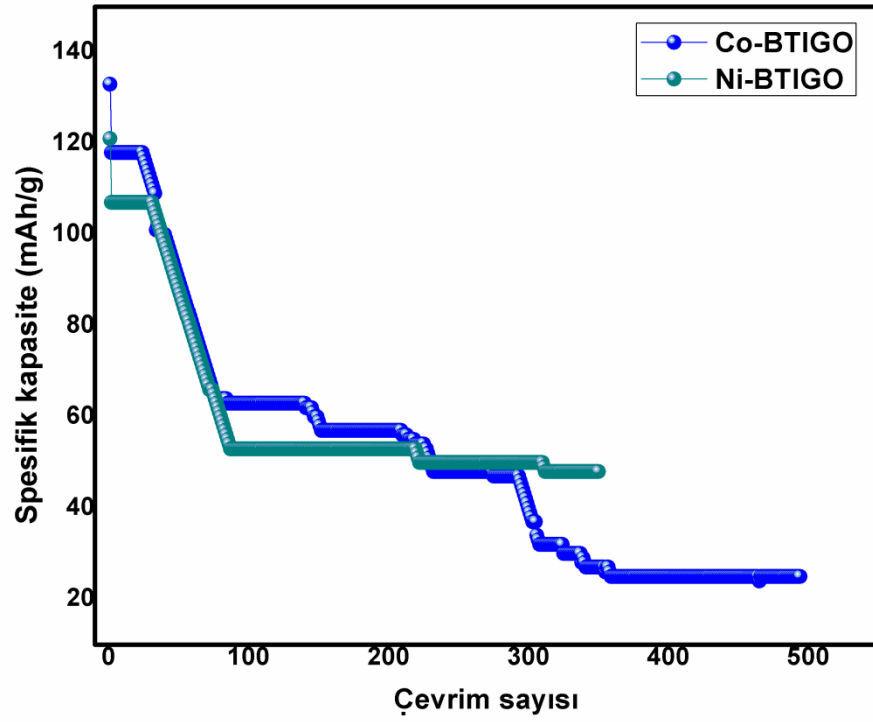


Şekil 5.25. Co-BTiGO ve Ni-BTiGO serbest elektrotlarına ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri.

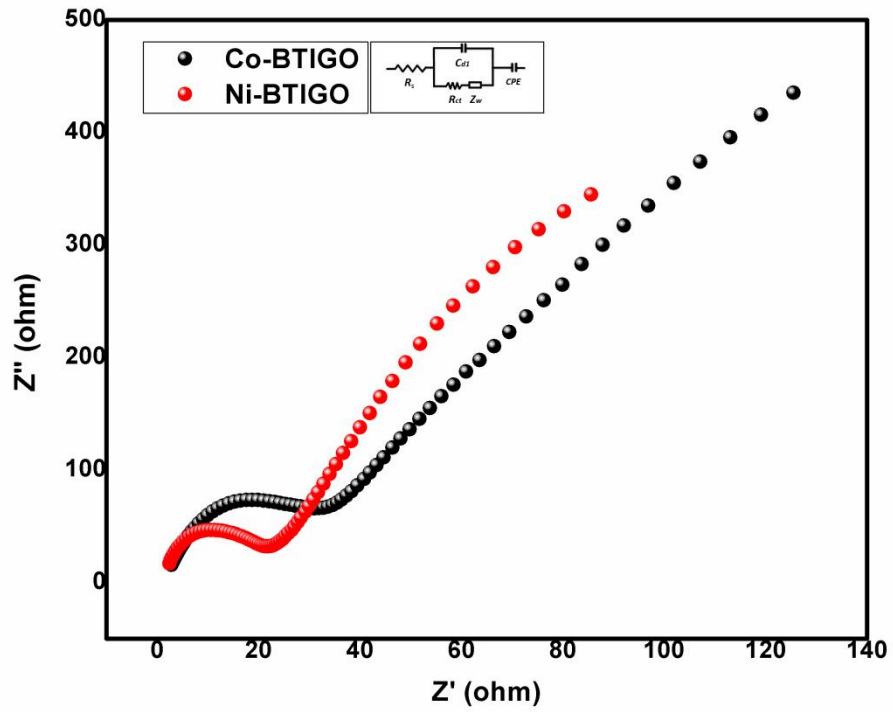
Şekilde yer alan iki katodun kapasitelerinin incelenip kıyaslanması kullanılan katkı malzemesinin pil performansına etkisini yansıtacağından çok anlamlıdır. Katkılı katotların ilk deşarj kapasiteleri kıyaslandığında Co- BTİGO katodunun spesifik kapasitesi 133 mAh/g iken Ni- BTİGO katodunun spesifik kapasitesi 121 mAh/g'dır. İki katot da yaklaşık 2 V potansiyel değerinde  $Mn^{4+}$  iyonunun indirgenmesine bağlı tipik plato deseni vererek benzer elektrokimyasal reaksiyonlar sergilediklerini kanıtlamıştır. 100. çevrimine gelinceye kadar katotların ikisi de ciddi kapasite kaybı yaşamış ve daha sonrasında kapasitedeki kayıp kademeli olarak devam etmiştir. Co-BTİGO katodu 500. çevrime kadar ulaşarak burada 25 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ni-BTİGO katodu 100.-350. çevrimler arası ihmal edilebilir bir kapasite kaybı yaşanırken 350. çevrimde tükenen pil son çevriminde 48 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

Elde edilen bu veriler pil kapasitesi üzerinde Co katkılamanın Ni katkılama göre hem pil ömrü hem de katot kapasitesi üzerinde daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Saf  $\beta$ - $MnO_2$  katotlarında termal indirgenmiş grafen ile kullanıldığında (BTİGO) hiçbir elektrokimyasal performans elde edilememesinin sebebi saf haldeki  $\beta$ - $MnO_2$ 'nin elektroliti ve dolayısıyla  $Li^+$  iyonlarını ekleme/çıkarma kinetiğinin zayıf olmasına atfedilmiştir. Katkılama neticesinde ise  $\beta$ - $MnO_2$  yapısındaki değişim sayesinde çevrim direncinde iyileşme gerçekleşmiş ve performans sağlanmıştır.

Co-BTİGO ve Ni-BTİGO katotlarının çevrim kararlılığını göstermesi amacıyla pil performans test sonuçları Şekil 5.26.'da verilmiştir. Co-BTİGO katodu ilk 100 çevrim boyunca ciddi kapasite kaybına uğradığı görülmektedir. 100-500. çevrimler arasında kapasite kademeli olarak düşerken 500. çevrime geldiğinde toplamda % 78,4 oranında kapasite kaybı hesaplanmıştır. Ni-BTİGO katodunda ise pil ömrü 350 çevrim ile sınırlı olup 100. Çevrime kadar ciddi kapasite kaybı yaşarken, Ni-BTİGO katodunun toplam kapasite kaybı % 79 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.26. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarına ait pil performans eğrileri.



Şekil 5.27. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarının EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.

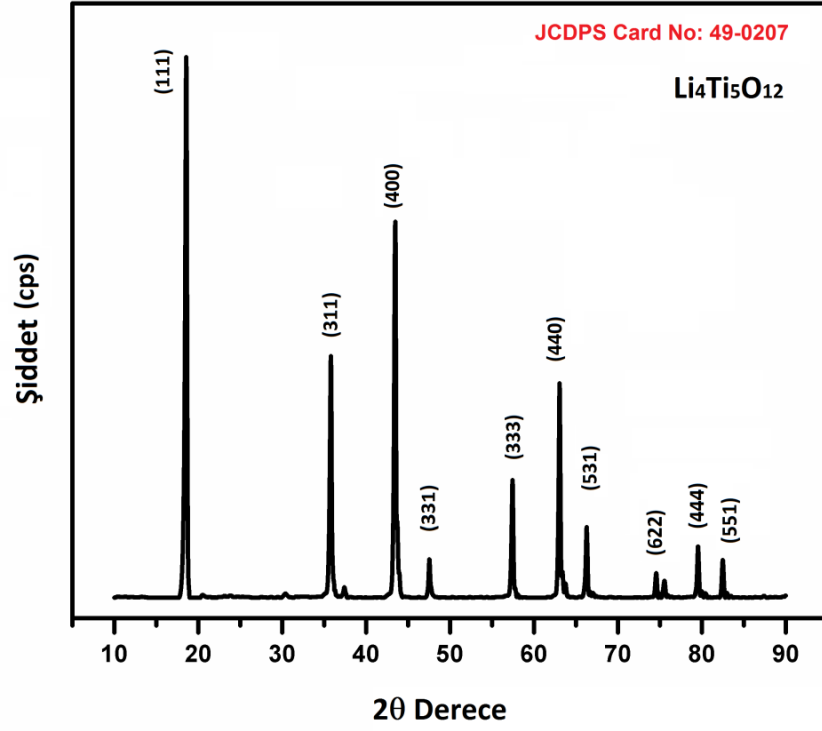
Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarının Nyquist empedans grafikleri ve karşılık gelen eşdeğer devre modelleri Şekil 5.27.'de gösterilmektedir. Hücre içerisinde yer alan dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri yine Şekil 5.27.'ye yerleştirilen eş değer devre ile denkleştirilmiştir. Co-BTİGO ve Ni-BTİGO serbest elektrotlarının  $R_s$  değerleri sırası ile 3,224 ohm ve 2,478 ohm değerindedir. Şarj transfer direnci adı verilen ve yarı çemberin son değeri olan  $R_{ct}$  değerlerinin ise sırası ile 38,11 ohm, ve 22,65 ohm olduğu gözlemlenmiştir. Daha önce sunulan katkısız B-KİGO ve B-TİGO katotlarında gözlemlenemeyen ve difüzyonun göstergesi olan eğimli parçaya iki katodun da sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum katkılama işleminin iyon difüzyonunu artırdığının göstergesidir. Zhang ve ark. Tarafından yapılan  $LiMn_2O_4$ 'e Co katkılama işlemi sonucunda da katkılama işleminin difüzyonu artırdığı sonucun ulaşılmıştır [165].

#### 5.4. Tam Hücre

Mevcut tez çalışmasında daha önceki bölümlerde  $MnO_2$  yapıları ve grafen ile oluşturulan katot elektrotlar incelenmiştir. Bu bölümde ise elde edilen en iyi performansa sahip katodun tam hücre uygulaması yer verilecektir. Tez kapsamında hazırlanan katotlar arasında en iyi sonuç AKİGO katodundan alındığı için tez süresince uygulanan katot iyileştirme süreçleri bu katoda uygulanıp tam hücre performansı incelenecektir. Anot elektrotu olarak ise LTO anot tercih edilmiştir.

##### 5.4.1. $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) anodun yapısal ve elektrokimyasal analiz testleri

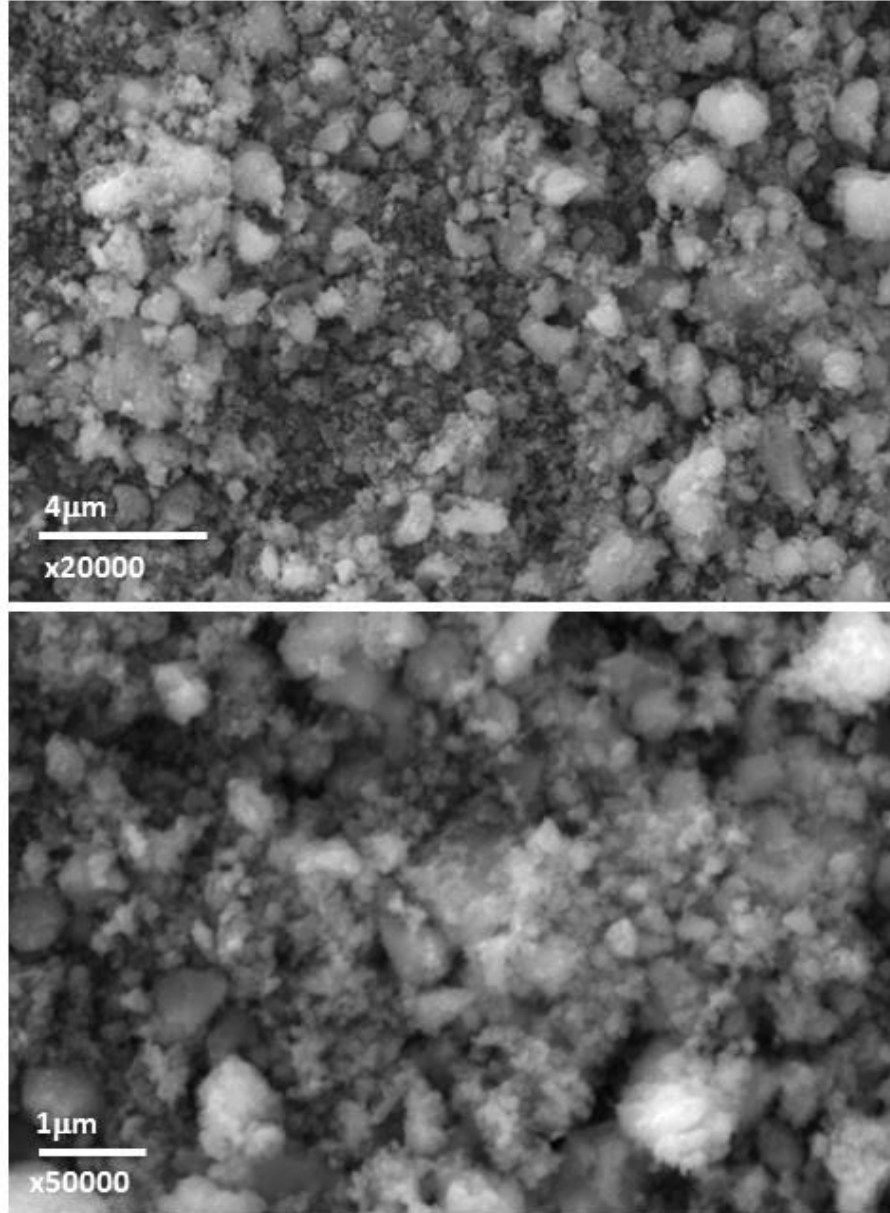
XRD analizleri, faz saflığını doğrulamak amacı ile hidrotermal yöntemi ile sentezlenen LTO tozları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.28. LTO tozlarının X-ışını kırınım modellerini göstermektedir. Spinel LTO için sırasıyla  $2\theta = 18,3^\circ, 35,5^\circ, 43,2^\circ, 47,3^\circ, 57,1^\circ, 62,7^\circ, 66,0^\circ, 74,2^\circ, 75,2^\circ, 79,2^\circ, 82,2^\circ$ lerde (1 1 1), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (3 3 3), (4 4 0), (5 3 1), (5 3 3), (6 2 2), (4 4 4), (5 5 1) düzlemlerine karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir. Sentezlenen numunenin piklerinin keskin kırınım doruklarına sahip olması yüksek kristalitede olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.28. LTO'ya ait XRD deseni.

Hazırlanan numunenin JCPDS kart numarası 49-0207 olan LTO kübik spinel yapısına uygun olduğu gözlemlenmiştir. Diğer safsızlıklar için, rutil ve anataz TiO<sub>2</sub> olmak üzere hiçbir karakteristik pik gözlenmemiştir. Hazırlanan LTO nanopartiküllerinin hücre parametresi literatür ile uyumlu olup  $a_0 = 8,32 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Debye-Scherrer formülü ile hesaplanan partikül boyutu ise 94 nm değerindedir.

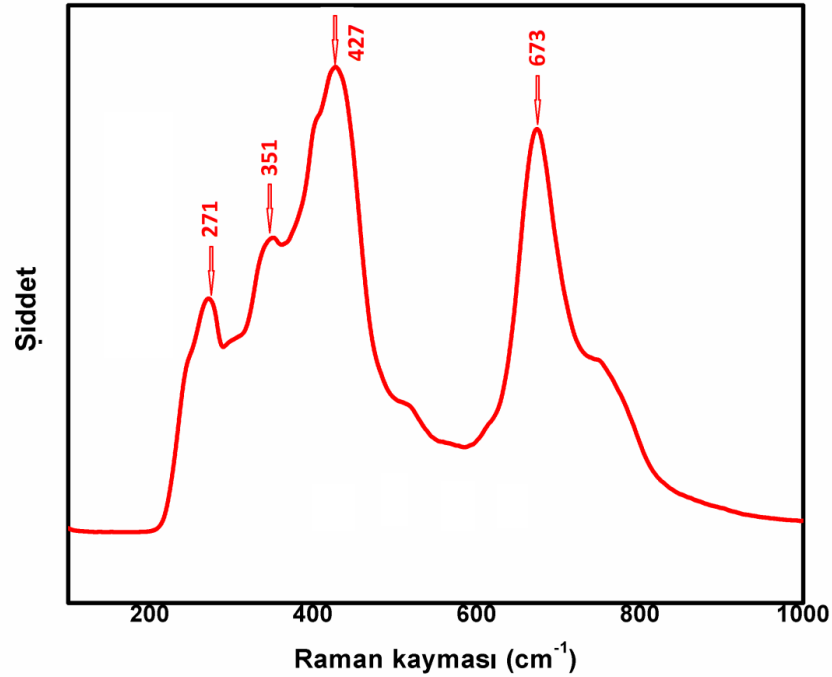
Tane büyüklüğü ve morfolojik değişikliklerin sentezlenen numunenin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için, LTO numunesinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüsü, Şekil 5.29.'da farklı büyütme oranlarında çalışılmıştır. Şekilde görüldüğü üzere saf LTO tozları yoğun bir şekilde toplanmış olan gözenekli ve ince yapıya sahip partiküllerden oluşmaktadır. Bu yoğun aglomere tanelerdeki, LTO taneciklerinin her birinin tek tek Li<sup>+</sup> ekleme / çıkarma işlemini yapabildiğini varsayılmaktadır. LTO tanelerinin küçük ve homojen boyutu, lityum iyon piller için elektrokimyasal performansların geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 5.29. LTO numunesine ait farklı büyütmelelerde FESEM görüntüleri.

Şekil 5.30.'da, hidrotermal yöntem ile hazırlanan LTO tozlarına ait Raman spektrum analizi gösterilmektedir. Şekilde gösterildiği gibi, LTO yapısına ait tipik spinel yapının özelliklerini temsil eden yaklaşık 271, 351, 427 ve 671  $\text{cm}^{-1}$ 'de dört ana titreşim tepesinin ve 750  $\text{cm}^{-1}$ 'de hafif titreşim tepesi olduğu bulunmuştur [166]. İki adet yüksek frekans bandındaki 671 ve 750  $\text{cm}^{-1}$  tepeleri  $\text{TiO}_6$  oktahedrasındaki Ti-O bağlarının titreşimlerine atfedilmektedir. Orta frekans bant aralığında bulunan 351 ve 427  $\text{cm}^{-1}$  tepeleri ise sırasıyla  $\text{LiO}_4$  ve  $\text{LiO}_6$  polihedrasındaki Li-O bağlarının gerilme

titreşimlerine atfedilmektedir. Alt frekans bandında yer alan  $271 \text{ cm}^{-1}$  tepesi ise O – Ti – O bağlarının titreşimini ifade etmektedir [167].

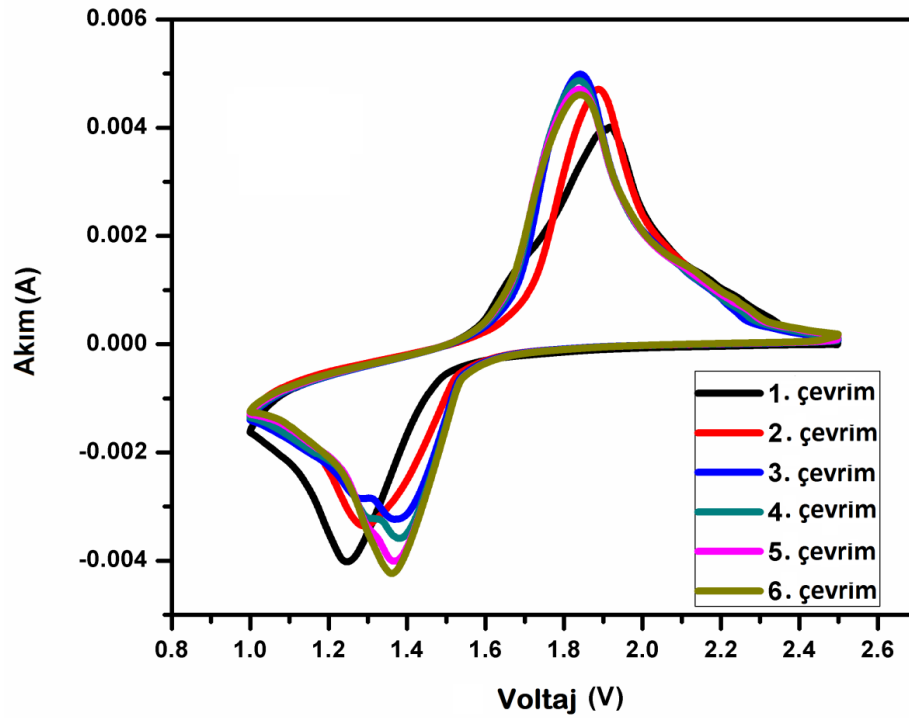


Şekil 5.30. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan LTO tozlarına ait Raman spektrum analizi.

LTO anot elektrotu Doktor Blade yöntemi ile bakır folyo üzerinde hazırlanmıştır. Pil çamuru hazırlama işleminde ağırlıkça % 70 oranında üretilen LTO tozu, % 20 karbon ve % 10 oranında polyvinylidene fluoride (PVDF) bağlayıcı, N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) içerisinde çözdürülerek kullanılmıştır.

Şekil 5.31.'de saf LTO anot elektrotuna ait ilk 6 çevrim için çevrimsel voltametri (CV) eğrileri verilmiştir. 1. çevrimde  $\text{Li}^+$  ekleme yani indirgeme reaksiyonunun verdiği katodik pik  $1,24 \text{ V}$  değerindeyken 6. Çevrime gelindiğinde  $1,36 \text{ V}$  değerinde gözlemlenmiştir.  $\text{Li}^+$  çıkarma yani oksidasyon reaksiyonu sonucu ortaya çıkan anodik pik ise 1. çevrimde  $1,92 \text{ V}$  değerindeyken 6. çevrime gelindiğinde  $1,84 \text{ V}$  değerinde gözlemlenmiştir. Bu değişim Denklem 5.3'te yer aldığı üzere  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel yapısından kısmen  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  kaya tuzu fazına geçişe atfedilmiştir [168-170].





Şekil 5.31. LTO anot elektrotuna ait çevrimsel voltametri analizi.

LTO anota ait son CV çevrimine geldiğinde piklerin keskinleştiği gözlemlenmiştir. Bu anodun iyi bir elektrokimyasal kinetiğe sahip olduğunun göstergesidir [171].



#### 5.4.2 LTO-AKİGO tam hücrenin elektrokimyasal testleri

Bu tez çalışmasının konusu olan ve daha önceki kısımlarda da açıklandığı üzere morfoloji ve malzemenin özellikleri pil performansını doğrudan etkileyen parametrelerdir. Tez çalışmasında incelenen  $\text{MnO}_2$  yapılarından en verimli sonuç  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  polimorfundan, grafenin en iyi etkisi ise kimyasal indirgeme yönteminden elde edilmiştir. Bununla birlikte yapıya Co ve Ni katkılama etkisi araştırıldığında ise en uzun ömür Co katkısı sayesinde elde edilmiştir. Bu bağlamda LTO anot ile birleştirilerek oluşturulacak tam hücre için Co katkılı AKİGO katot tipi tercih edilmiştir. Bununla birlikte pildeki en iyi performansı gözlemleyebilmek için katot yapısının elektrolit içerisinde çözülmesini önlemek amacı ile bu katodu karbon ile kaplayarak kullanmak uygun görülmüştür. Pratik ve uygun bir şekilde karbon

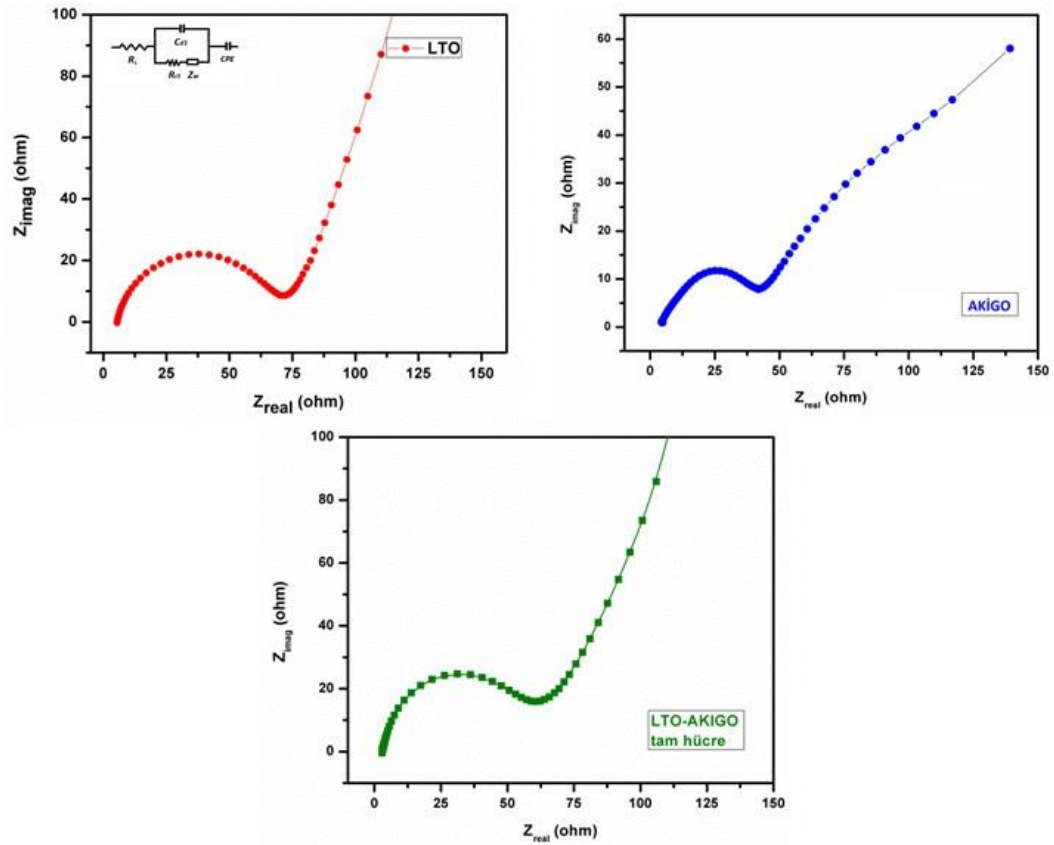
kaplamak için karbon öncüsü olarak malik asit seçilmiştir. Bu kaplama işlemi 265 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Tam hücre uygulamalarının öncelikle katkılama ve kaplama işlemi olmaksızın AKİGO katoduna uygulanmıştır. Para tipi CR2016 hücreleri argon dolu eldivenli kutuda birleştirilmiştir. Hazırlanan tam hücrede anot elektrotu olarak LTO, katot elektrotu olarak ise Grafen/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> aktif malzemeleri kullanılmıştır.

Elektrolit olarak ise hacim oranı (1:1) olacak şekilde etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) tuzlarının 1M LiPF<sub>6</sub> içerisinde çözdürülmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tam hücrenin elektrokimyasal performansları 254 mA/g akımı altında 1,0 – 4,5 V voltaj aralığında galvanostatik şarj/deşarj testi ve EIS analizi ile değerlendirilmiştir.

Şekil 5.32.'de anot/elektrolit arayüzeyi, katot/elektrolit arayüzeyi ve tam hücre için Nyquist empedans grafikleri ve karşılık gelen eşdeğer devre modelleri gösterilmektedir. Hazırlanan hücreler içerisinde yer alan dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri yine Şekil 5.32.'ye yerleştirilen eş değer devreye denkleştirilmiştir. Hücre içerisinde yer alan elektrolit ve separatör gibi parçaların oluşturduğu direnci gösteren ve yarı çemberin başlangıç noktası olan R<sub>s</sub> direnci değerleri LTO anot için 6,826 ohm, AKİGO katodu için 5,532 ohm ve tam hücre için 4,744 ohm'dur.

Şarj transfer direnci adı verilen ve yarı çemberin son değeri olan R<sub>ct</sub>, hücre direnci ile doğru orantılıdır. Geniş bir yarıçember hücre direncinin yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. R<sub>ct</sub> değerleri sırası ile 72,524 ohm, 43,313 ohm, ve 66,121 ohm olduğu gözlenmiştir. Tam hücreye ait EIS analizi incelendiğinde yük transfer direncinin anot/elektrolit arayüzeyine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç tam hücreye en büyük direncin anot tarafından aktarıldığını göstermektedir. Grafen destekli  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (AKİGO) katot hücre içi iletimi artırarak hücre direncini iyileştirmiştir.



Şekil 5.32. Anot, katot ve tam hücreye ait elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) analizleri.

Yüksek performanslı bir tam hücre tasarlamak için çalışma elektrotunun kendisinin (katot) ve anodun çalışma koşulları hakkında birçok sistematik araştırma vardır. Ticari pillerde daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için elektrotun yoğunluğu ve kalınlığı en önemli faktörler olarak kabul edilmektedir [172]. Araştırmalar katot veya anot gibi elektrotlar üzerine odaklı olsa da, negatif ve pozitif elektrotların kapasite oranı (N / P oranı) gibi parametreler için de bazı çalışmalar bulunmaktadır. Kapasite oranı tam hücre özelliklerini etkilediğinden, hedeflenen performansı ve maliyetin azalmasını sağlamak için pratikte oldukça önemlidir [173].

Negatif ve pozitif elektrotun tersinir spesifik kapasitelerindeki farklılıklara dayanarak, elektrotların aktif kütesinin makul bir şekilde ayarlanması, çalışma sırasında her iki elektrot için eşit deşarj kapasitesi (Q<sub>dis</sub>) elde etmek için oldukça önemlidir. Yaşlanma ve güvenlik risklerinden kaçınmak için son derece önemli olan bu duruma kapasite dengeleme adı verilmektedir.

Genelde dengeleme hesaplaması, deşarj kapasitesinin ( $Q_{dis}$ ) negatif ve pozitif elektrot ( $N: P$ )<sub>Q</sub> kapasite oranının mAh/g cinsinden (1:1) oranı için eşit olduğu varsayımına dayanır. Negatif elektrotun kapasitesinin kısmen büyütülebilmesi için ise bu oran (1.1 - 1.2 : 1) oranında kullanılmaktadır. Denklem (5.1) 'de dengeleme hesabı verilmiştir. Burada  $q_{neg}$  negatif elektrot kapasitesi,  $q_{poz}$  pozitif elektrot kapasitesini,  $m_{neg}$  negatif elektrot kütlesini ve  $m_{poz}$  pozitif elektrot kütlesini ifade etmektedir.

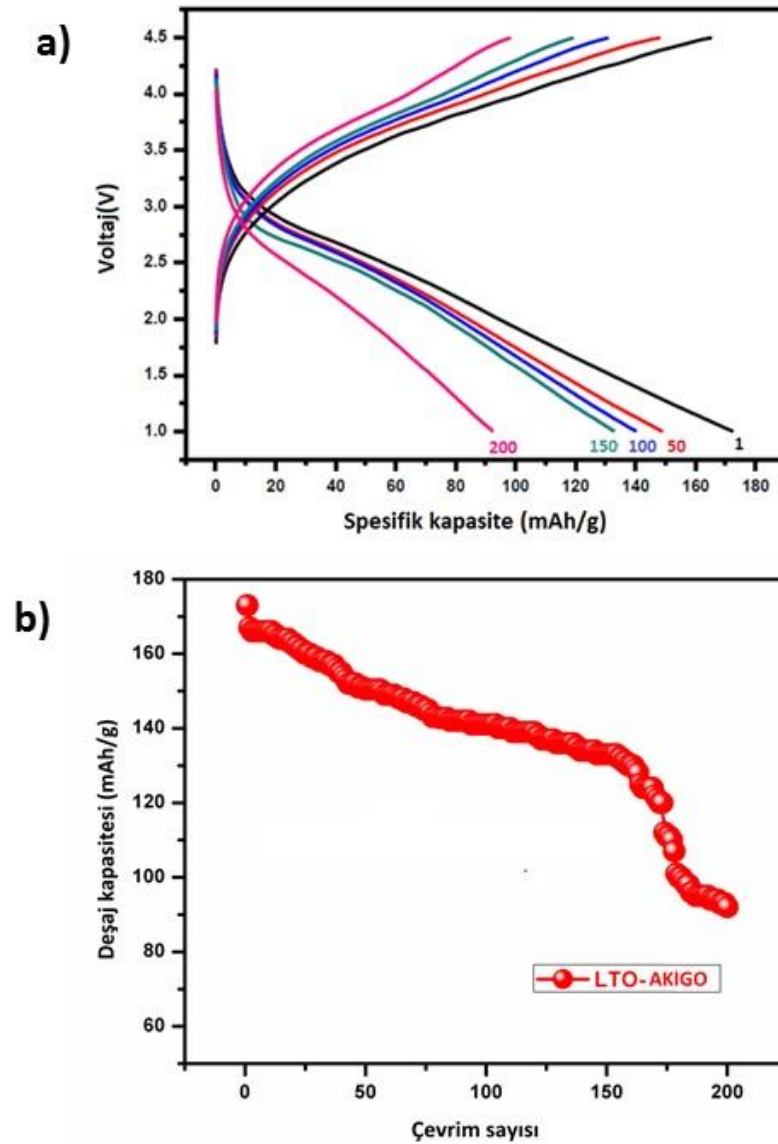
$$Q_{deş} = q_{neg} \times m_{neg} = q_{poz} \times m_{poz} \quad (5.1)$$

Negatif ve pozitif elektrottaki aktif kütlelerin oranı ( $N: P$ )<sub>m</sub> olarak yazılan Denklem (5.1) aynı zamanda pozitif ve negatif elektrotun tersinir özgül kapasitesinin oranı olarak da Denklem (5.2)'deki gibi ifade edilebilir [174].

$$\frac{m_{neg}}{m_{poz}} = \frac{q_{poz}}{q_{neg}} \quad (5.2)$$

LTO-AKİGO tam hücre sine ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri Şekil 5.33. (a)'da verilmiştir. Yapılan tam hücre için ( $N:P$ )<sub>1,2</sub> oranı uygulanmıştır. İlk deşarj sonucu spesifik kapasite 173 mAh/g'dir. Bu değer LTO'nun teorik kapasitesi olan 175 mAh/g değerine çok yakındır [175].

AKİGO katodunun yarı hücre testlerinden elde edilen 321 mAh/g'lık kapasite değerinden oldukça düşüktür. 200. çevrime gelene dek bu değer kademeli olarak düşmüş ve 200. Çevrim sonucunda 94 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Şekil 5.33. (b)'de verilen çevrim performans eğrisinde kapasitenin 150. Çevrime kadar kısmen korunduğu, 150 ile 200. çevrimler arası ise yoğun kapasite kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir. Kapasite kaybı % 45 olarak hesaplanmıştır. LTO anottaki faz geçişinin bu çevrim aralığında gerçekleştiği ve kapasitedeki kayba neden olduğu düşünülmektedir.

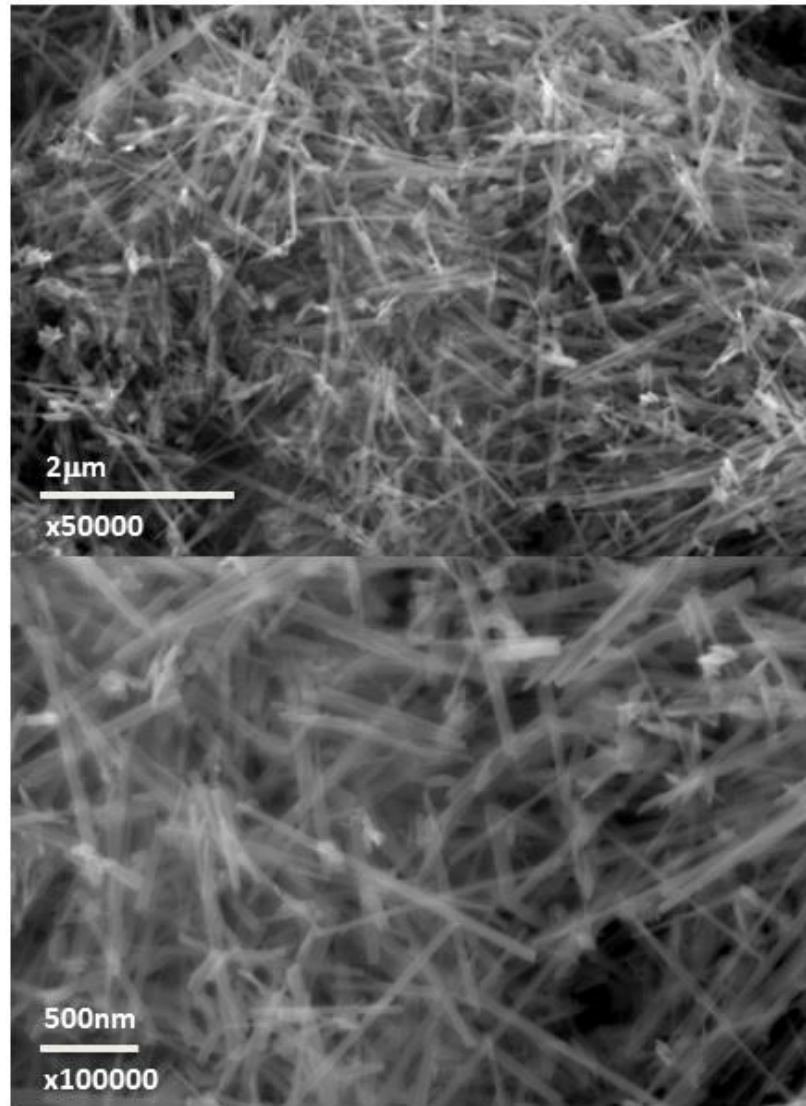


Şekil 5.33. LTO-AKİGO tam hücrelerine ait (a) galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, (b) çevrim performans eğrisi.

#### 5.4.3. LTO / Co-AKİGO@C tam hücrelerinin yapısal ve elektrokimyasal analizi

Üretilen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri katot uygulaması için Co katkılıandıktan sonra karbon kaplama işlemlerine tabi tutulmuştur. Katkılama işlemi daha önce açıklanan mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Karbon kaplama işlemi için ise  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısını bozmamak amacı ile düşük sıcaklıkta uygulanabilen bir yöntem araştırılmıştır. Karbon öncüsü olarak malik asit seçilerek katı-hal öğütme

/ düşük sıcaklıkta kalsine etme sentezi usulü kullanılarak Co katkılı  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri karbon kaplanmıştır.



Şekil 5.34. Karbon kaplanmış Co katkılı  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerinin(Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri.

Morfolojik özellikleri incelemek amacı ile Şekil 5.34.'de (a) Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve (b) karbon kaplı Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'ye (Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C) ait FESEM görüntüleri verilmiştir. Ortalama çapı yaklaşık 3-5 nm olan Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 'lerin uzunluğu yaklaşık 1.0-1.5  $\mu$ m'dir. Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 'ler karbon kaplama işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C nanotellerin (Şekil 5.34. (b)) çapı yaklaşık 5-10 nm'ye genişlemiştir.

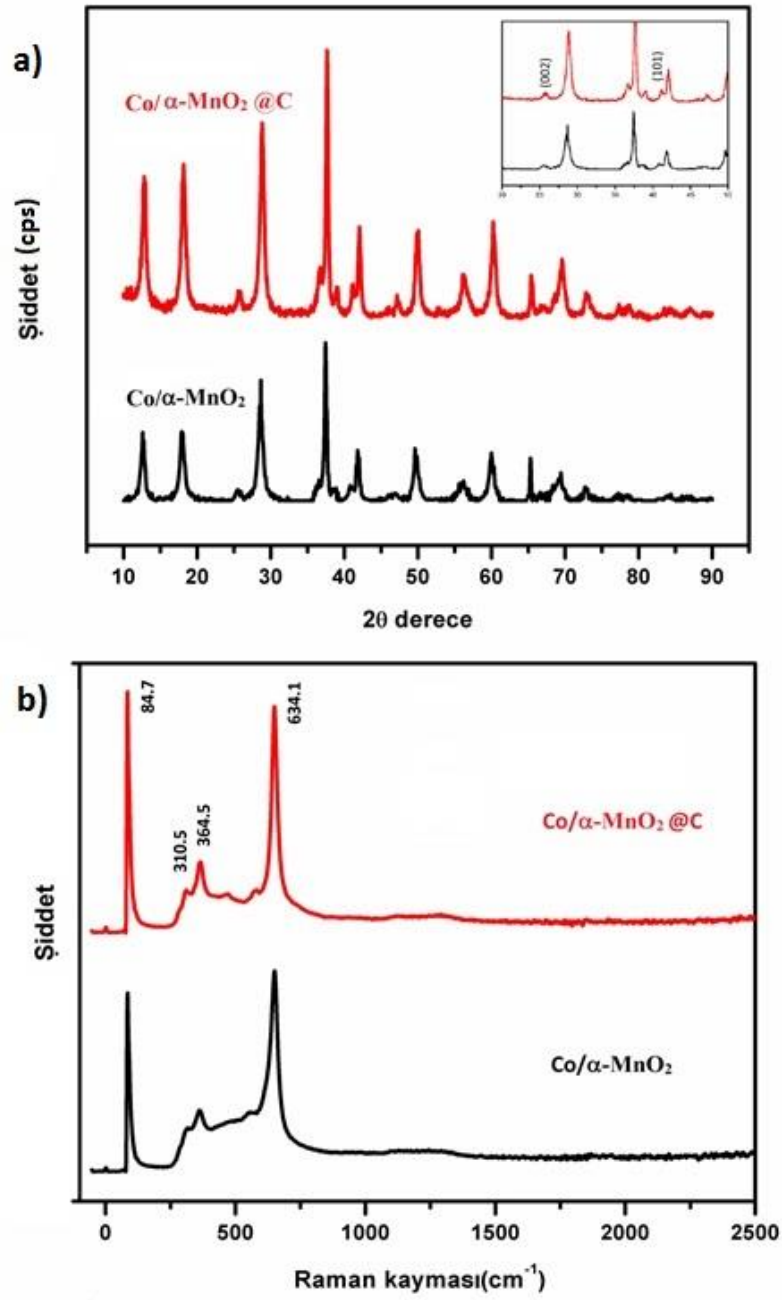
Bu sonuç, katı hal öğütme / düşük sıcaklıkta kalsine etme yöntemi kullanılarak Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'lerin yüzeyine ince bir karbon tabakasının başarıyla kaplandığını göstermektedir.

Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> numunesinin yüzeyinin karbon kaplama işlemi sonrası değişimini incelemek amacıyla elementel bileşimleri enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak araştırılmıştır. Tablo 5.3.'te, Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C numunelerinde dört elementin (Manganez (Mn), Kobalt (Co), Oksijen (O) ve Karbon (C)) mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Numuneye karbon kaplama işlemi uygulanması ardından C'nin atomik yüzdesi 27,31'den 70,57'ye, ağırlıkça yüzdesi ise 12,83'ten 55,71'e yükselmiştir. Bu da karbon kaplamanın gerçekleştiğinin bir bulgusudur.

Tablo 5.3. Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C'ye ait elementel dağılım yüzdeleri

Element	Atomik yüzde (%)		Ağırlık yüzde(%)	
	Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C	Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	Co/ $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> @C
<b>C K</b>	27,31	70,57	12,83	55,71
<b>O K</b>	45,32	24,22	28,35	25,47
<b>Mn K</b>	27,18	5,06	58,38	18,26
<b>Co K</b>	0,19	0,15	0,45	0,57

Şekil 5.35. (a)'da Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve karbon kaplı Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'ye (Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C) ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Malik asit ile karbon kaplama işlemi ardından  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve karbon kaplı  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'ye ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C) kıyaslandığında birbirleri arasında çok belirgin bir fark gözlenememesine rağmen,  $2\theta = 26^\circ$  ve  $2\theta = 45^\circ$ 'de karbona ait amorf pikler ortaya çıkmıştır. Şekil 5.35. (b)'de Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ve karbon kaplı Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'ye (Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C) ait Raman spektrumu analizi verilmiştir. Karbon kaplama sonucu 1300 cm<sup>-1</sup> ve 1590 cm<sup>-1</sup>'de karbona ait olan pikler gözlenememesine rağmen saf  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'ye ait 574 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması Co katkısının MnO<sub>6</sub> oktahedral boşluklarına yerleşerek yapıda boşluk oluşturmasına atfedilmiştir [176, 177].

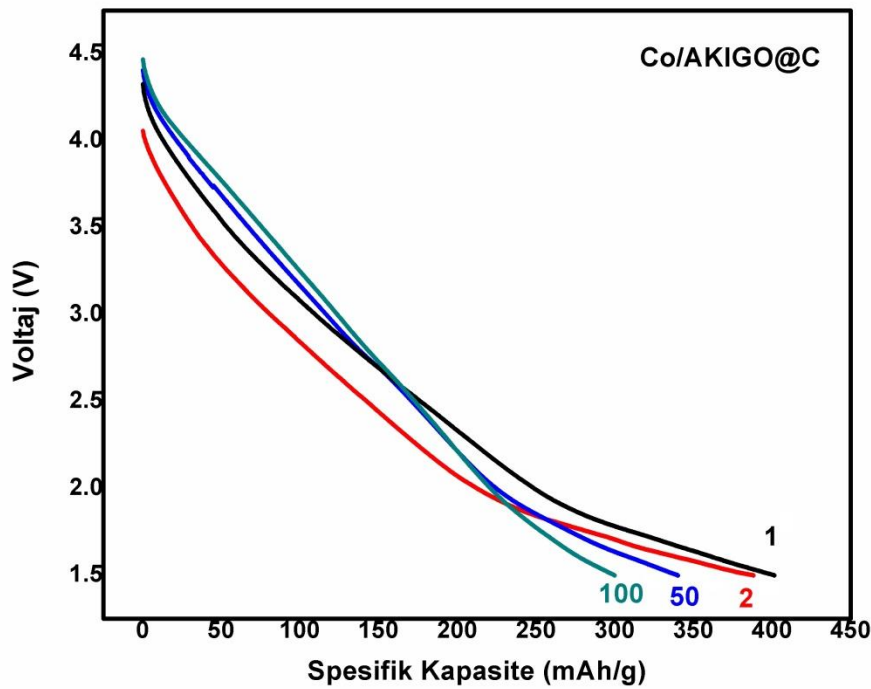


Şekil 5.35. Co/α-MnO<sub>2</sub> ve karbon kaplı Co/α-MnO<sub>2</sub>'ye (Co/α-MnO<sub>2</sub>@C) ait (a) XRD analizi (b) Raman spektrumu.

Tam hücre uygulaması için kullanılacak olan Co/α-MnO<sub>2</sub>@C tozları grafen ile birleştirilmiş ve Co/AKİGO@C katodu hazırlanmıştır. Co/AKİGO@C katodunun performansını daha iyi gözlemleyebilmek için öncelikle yarım hücre şeklinde hazırlanmıştır.



Co/AKİGO@C katodunun elde edilen galvanostatik deşarj eğrileri Şekil 5.36.'da verilmiştir. Buna göre ilk deşarj sonucu yarım hücrenin spesifik kapasitesi 406 mAh/g'dır. Çevrim sayısı arttıkça kapasite düşmekte ve 100. çevrime gelindiğinde spesifik kapasite değeri 304 mAh/g değerindedir. Co/AKİGO@C katodunun yarım hücre ile elde edilen kapasitesi tez kapsamındaki en yüksek kapasite değeri olup yapılan Co katkılama ve C kaplama işlemlerinin etkinliğine atfedilmektedir.



Şekil 5.36. Co/AKİGO@C katoduna ait galvanostatik deşarj eğrileri.

Şekil 5.37.'de LTO anot ve Co/AKİGO@C katot ile hazırlanan tam hücrenin 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerine ait galvanostatik deşarj eğrileri verilmiştir. 1. deşarj sonucu elde edilen spesifik kapasite 324 mAh/g değerindedir. Bu değer artan çevrim sayısı ile birlikte düşmekte ve 200. Çevrime gelindiğinde 54 mAh/g değerine ulaşmaktadır. Tez kapsamında aktif malzeme olarak çalışılan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ile hazırlanan katotların yarım hücre ve tam hücrelerde 1.deşarj sonucu elde edilen spesifik kapasite performansları Tablo 5.4.'te özetlenmiştir.

Tabloda yer alan AKİGO katodunun tam ve yarım hücre performansları ile, Co/AKİGO@C katodunun tam ve yarım hücre performansları kıyaslanacak olursa

iki katotun da yarım hücre performanslarının tam hücre performanslarından daha iyi olduğu görülmektedir. AKİGO katodunun spesifik kapasitesi yarım hücre uygulamasında 321 mAh/g iken tam hücrede 173 mAh/g'a düşerek % 47'lik kapasite kaybı yaşamıştır. Co/AKİGO@C katodunun ise yarım hücre uygulamasındaki 406 mAh/g'lık spesifik kapasitesi tam hücrede LTO anoda karşı kullanıldığında 324 mAh/g'a düşerek % 21'lik kapasite kaybı yaşamıştır.

Tablo 5.4.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ile hazırlanan katotların yarım ve tam hücrelerde spesifik kapasite performansları

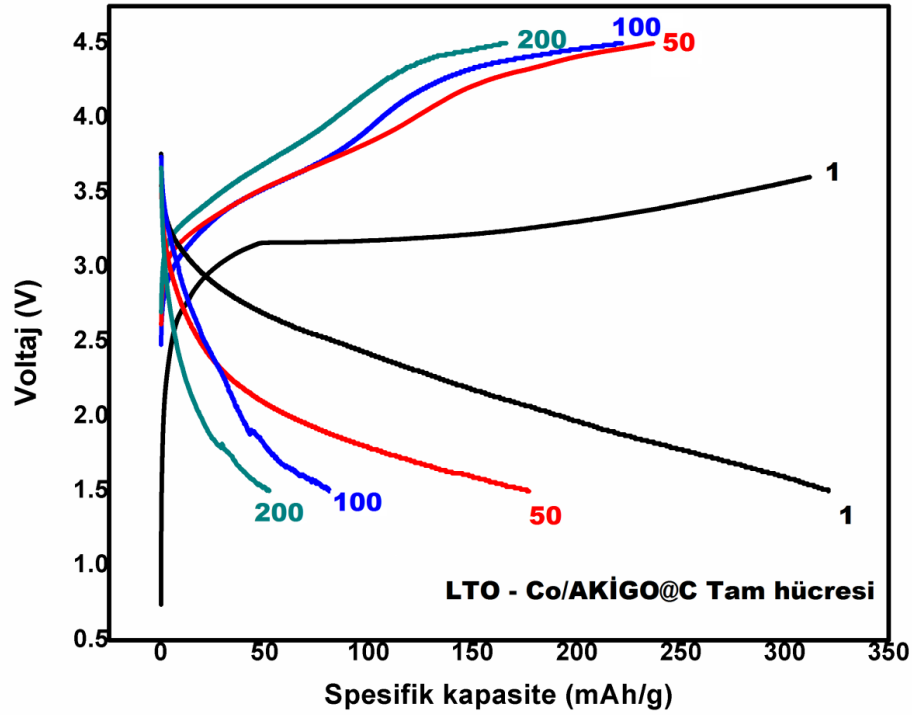
Katot	Hücre tipi	Spesifik kapasite (mAh/g)
AKİGO	Yarım	321
ATİGO	Yarım	200
AKİGO	Tam	173
Co/AKİGO@C	Yarım	406
Co/AKİGO@C	Tam	324

Şekil 5.37.'de görüldüğü üzere çevrim sayısı arttıkça şarj ve deşarj arasındaki polarizasyonun da arttığı anlaşılmaktadır. Deşarj voltajının düşüşü ve polarizasyonun artışı temel olarak üç kategoriye ayrılabilir.

İç direnç : Hücre voltajındaki bu düşüş, pilin iç direnci ile karşılaşan akımdan kaynaklanır.

Aktivasyon polarizasyonu : Bu terim, iyonların elektrotlar ve elektrolit arasındaki birleşme noktasında üstesinden gelmesi gereken çalışma fonksiyonu gibi bir elektrokimyasal reaksiyonun kinetiğine özgü çeşitli geciktirici faktörleri ifade eder.

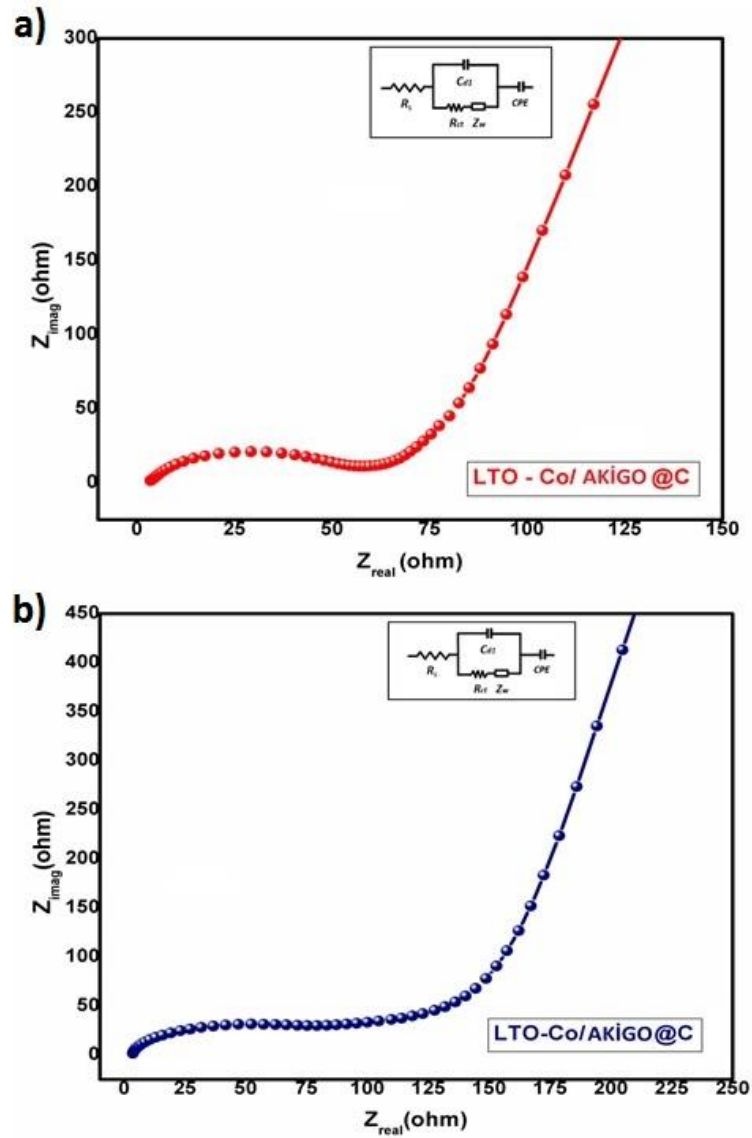
Konsantrasyon polarizasyonu : Bu faktör, iyonların elektrolit aracılığı ile bir elektrottan diğerine aktarıldığı işlem sırasında karşılaştığı difüzyon direncini ifade eder [178].



Şekil 5.37. LTO - Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C tam hücresine ait galvanostatik şarj deşarj eğrileri.

Polarizasyondaki bu artışı daha iyi kavrayabilmek amacı ile tam hücreye ait çevrim öncesi ve çevrim sonrası EİS analizleri yapılarak Nyquist eğrileri Şekil 5.38.'de verilmiştir. Malzemenin elektrokimyasal reaksiyonunu temsil eden yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) çevrim öncesinde 58 ohm iken çevrim sonrasında bu değer 147 ohm değerine yükselmiştir. Çevrim sonrasında iç direncin artması beklenen bir durum olmakla birlikte, katotun elektrolit içinde tıkanmaya sebep olmadan ancak yine de kısmen çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.37.'de yer alan şarj-deşarj eğrileri arasındaki polarizasyonun artmasının sebebi bu iç dirençteki artıştan kaynaklanmaktadır. Elektrolit ile elektrot arasındaki difüzyon performansını temsil eden doğrusal kısım çevrim öncesi ve sonrası durumlarında da benzer eğim ile gözlenmekte ve difüzyon kapasitesinde azalma olmadığını göstermektedir. Bu sonuç difüzyon direncinin polarizasyonda etkili olmadığını ifade etmektedir.

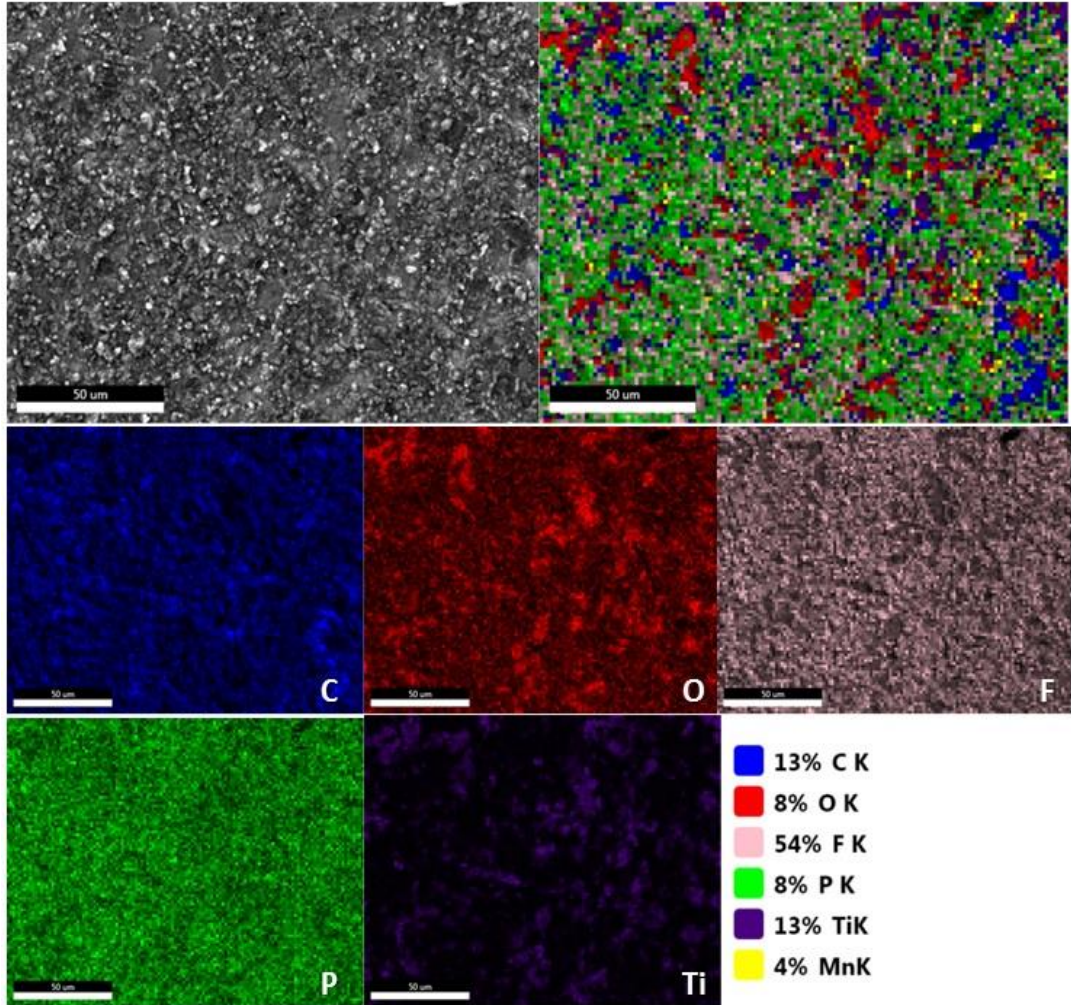


Şekil 5.38. LTO- Co/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@C tam hücresine ait (a) çevrim öncesi ve (b) çevrim sonrası EIS performans sonucu Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modeli.

#### 5.4.4. LTO-AKİGO tam hücresinin çevrim sonrası incelemesi

Hücredeki performans düşüşü esas olarak elektrot yüzeyindeki malzemenin kimyasal bozunma reaksiyonlarına dayanır. Bu anlamda, hücrelerin içinde meydana gelen bozunma mekanizmalarının tam olarak anlaşılması, pil performansını iyileştirmek için çok önemlidir. Yaşlanma mekanizmalarını anlayabilmek için, hücrelerin sökülmesi ve ilgili hücre bileşenlerinin analiz edilmesi gereklidir. Bir pilin yaşlanma sürecini derinlemesine anlamak için, hücre bileşenlerinin hasar görmesini,

kontaminasyonunu, modifikasyonunu önlemek ve yorumlanabilir veriler elde etmek için hücre açma, sökme, numune işleme ve analiz içeren homojen bir prosedür önemlidir [179].

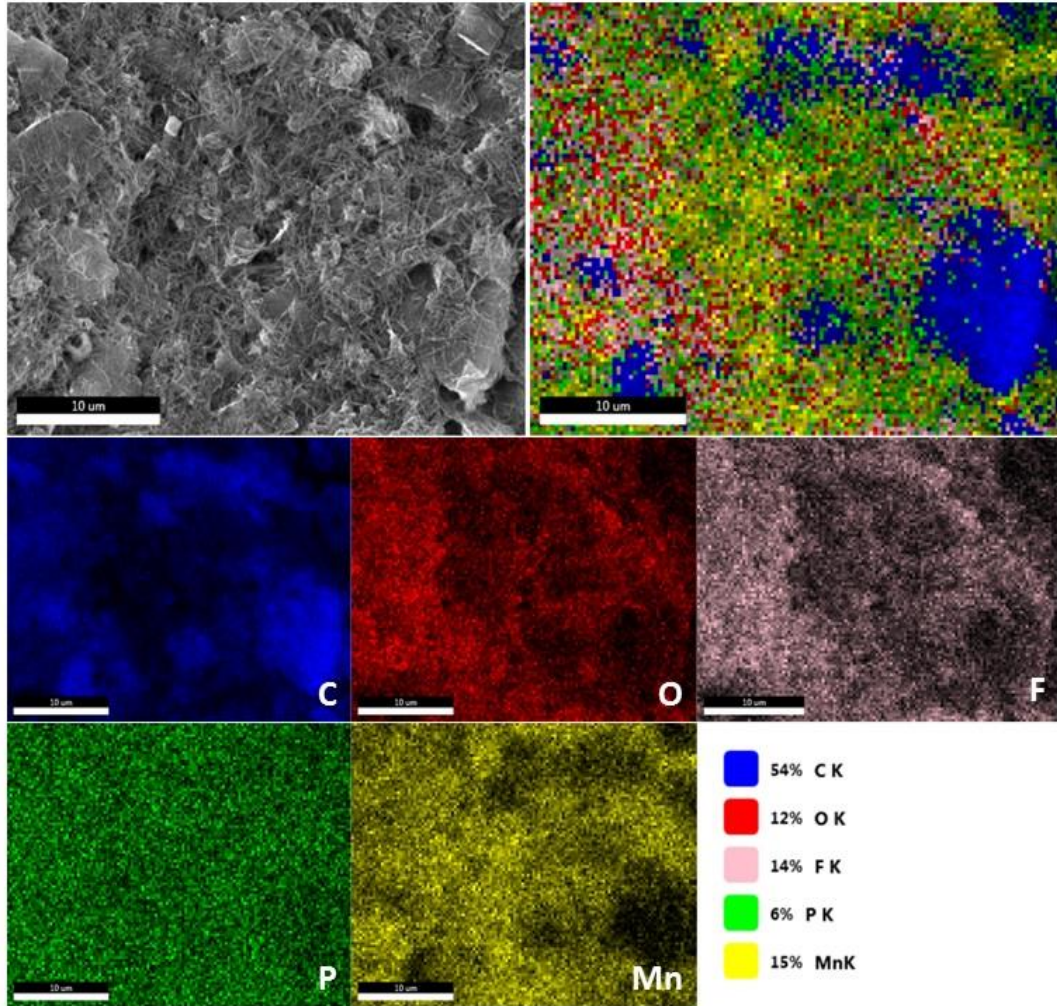


Şekil 5.39. Çevrim sonrası LTO anoda ait (a) Fesem yüzey görüntüsü, (b) yüzeyin elementel haritası ve haritada yer alan elementlerin dağılımı.

Tez kapsamında hazırlanan tam hücre kontrollü atmosfer altında açılarak pil bileşenlerine zarar vermeden ayrıştırılmıştır. Hücredeki katot, anot ve seperatör bileşenleri ayrıştırma işleminin ardından yıkanıp kurutulduktan sonra FESEM altında görüntüleri incelenmiş ardından EDS ataçmanı altında haritalama yöntemi ile incelenmiştir.

Şekil 5.39.'da galvanostatik şarj - deşarj işlemi sonucu tam hücreden çıkarılan LTO anoduna ait FESEM görüntüsü ile yüzeyden alınan elementel harita görüntüleri verilmiştir. Elementel harita üzerinde renkli olarak yer alan elementlerin renk renk dağılımı ve yüzdeleri ise şeklin altına yerleştirilmiştir.

Haritalama işlemi sonucu yüzeyde yoğunluk şiddetine göre sırasıyla F, Ti, C, P, O ve Mn elementleri bulunmaktadır. Bu sonuç bize yüzeyde F ve P içeren elektrolit kalıntılarının yıkama sonrasında yüzeyde kaldığını göstermektedir. Aynı zamanda % 4 oranında Mn bulunması  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin elektrolit içerisinde kısmen çözündüğünün göstergesidir.



Şekil 5.40. Çevrim sonrası Co/AKİGO@C katoduna ait (a) Fesem yüzey görüntüsü, (b) yüzeyin elementel haritası ve haritada yer alan elementlerin dağılımı.

Şekil 5.40.'ta galvanostatik şarj - deşarj işlemi sonucu tam hücreden çıkarılan Co/AKİGO@C katoduna ait FESEM görüntüsü ile yüzeyden alınan elementel harita görüntüleri verilmiştir. Elementel harita üzerinde renkli olarak yer alan elementlerin renk renk dağılımı ve yüzdeleri ise şeklin altına yerleştirilmiştir. Haritalama işlemi sonucu yüzeyde yoğunluk şiddetine göre sırasıyla C, Mn, F, O ve P elementleri bulunmaktadır. C miktarının çok yüksek olma sebebi Grafen içermesi ve üzerinde C kaplama bulunmasından kaynaklanmaktadır. Anoda kıyasla elektrolitten gelen F ve P içeriği oldukça düşüktür. Bu da katotta elektrolit kalıntısının çok az olduğunun kanıtıdır. Elde edilen bu sonuçlar neticesinde tam hücrenin performansının LTO anottaki kalıntılardan ve  $\alpha$ -  $MnO_2$ 'nin elektrolit içerisinde kısmen çözünmesinden etkilendiğini söylemek mümkündür.

## BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında Li-iyon piller için düşük maliyetli, çevreyle dost ve yer kabuğunda bol miktarda bulunabilir bir malzeme olan Mn esaslı katotlar geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla katot aktif malzemesi olarak  $MnO_2$ 'nin polimorfik yapıları olan  $\alpha$ -, $\beta$ - ve  $\gamma$ - $MnO_2$  nano yapılarının üretilmesinin ardından indirgenmiş grafen oksit ile nanokompozit yapılar haline getirilerek Li-iyon pillerde serbest elektrot formunda katot olarak kullanılmıştır.

Öncelikle  $MnO_2$  polimorfları mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile hızlı ve başarılı bir şekilde üretilerek pil performansındaki etkilerini belirlemek amacı ile yapısal, morfolojik ve kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi sonucu  $\alpha$ -  $MnO_2$ ,  $\beta$ -  $MnO_2$  ve  $\gamma$ - $MnO_2$  yapılarının sırası ile nanotel, nanoçubuk ve denizkestanesi benzeri küresel yapılardan oluştuğu saptanmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile üretilen yapıların literatür ile uyumlu karakteristik piklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Katotta performansı iyileştirmek amacı ile kullanılan indirgenmiş grafen oksit üretimi modifiye edilmiş Hummers metodu ile üretilen grafen oksitin (GO) kimyasal indirgeme (KİGO) ve termal indirgeme (TİGO) işlemleri sonucu iki kategoride ele alınmıştır. Yapılan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi sonucunda kimyasal indirgeme işlemi ardından yapıdaki oksijen oranının çok daha az olduğu gözlemlenmiştir. XRD analizi sonucu kırınım deseninden her iki yöntemde de yapının GO'dan grafene başarılı bir şekilde dönüştüğü gözlemlenmiştir.



XRD neticelerinin Debye-Scherrer formülünde kullanılması sonucunda KİGO numunesinin 24 tabakadan, TİGO numunesinin ise 39 tabakadan oluştuğu hesaplanmıştır.

Üretilen  $MnO_2$  fazları KİGO ve TİGO ile birleştirilerek serbest elektrot formundaki katotlar hazırlanmıştır. Bu işlem için grafen ve  $MnO_2$  ağırlık oranı 1:1 olacak şekilde saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör vasıtası ile dağıtılmıştır. Ardından çözelti vakum filtrasyon yöntemi ile süzülüp kurutularak vakum membranından soyma işlemi ile katot elde edilmiştir.

Üretilen bu katotlardan kimyasal indirgenmiş grafen oksitle hazırlananlara AKİGO, BKİGO ve GKİGO, termal indirgenmiş grafen oksitle hazırlananlara ATİGO, BTİGO ve GTİGO adı verilerek katotların yapısal ve kimyasal analizi gerçekleştirildikten sonra elektrokimyasal analizleri hacim oranı (1:1) olacak şekilde etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) tuzlarının 1 M  $LiPF_6$  içerisinde çözdürülmesi ile hazırlanmış ticari elektrolit kullanılarak CR2016 kasa tipi pil test hücresinde, 254 mA/g akımı altında 1,5 – 4,5 V voltaj aralığında yapılmıştır.

Elektrokimyasal pil test performanslarından en iyi neticeler grafen üzerinden değerlendirildiğinde KİGO ile hazırlanan numunelerde,  $MnO_2$  üzerinden değerlendirildiğinde ise sırası ile  $\alpha$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$  ve  $\beta$ - $MnO_2$  olacak şekilde elde edilmiştir. Buna göre en iyi performans 321 mAh/g'lık spesifik kapasite ile AKİGO numunesindeyken en kötü performans ise BTİGO numunesine aittir. Bunun nedeni olarak  $\alpha$ - $MnO_2$  nanotellerinin uzun ve ince yapısı sayesinde  $Li^+$  iyonunun geçişine izin verirken, kısa ve kalın formdaki  $\beta$ - $MnO_2$ 'in şarj-deşarj sırasında tıkanıklığa neden olduğu görülmüştür. BTİGO numunesi ile tekrarlanan pil testleri sonuç vermemesinden dolayı malzemelerinin kapasitif performansını geliştirmek için katkılama işlemi kullanılarak  $\beta$ - $MnO_2$ 'ye Co ve Ni katkılanmıştır.

Katkılama işleminin  $\beta$ - $MnO_2$ 'nin kristal yapısı üzerindeki etkisi XRD ile incelenmiştir. Bu katkı malzemeleri kristal yapıyı oluşturan  $MnO_6$  ile birleşerek kristal parametrelerini arttırması suretiyle değiştirerek Li-iyon taşınmasının

kolaylığını etkileyerek özellikle Co' katkılamanın pil performansında ve ömründe iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Elde edilen tüm bu neticeler üzerine oluşturulacak tam hücre tasarlanırken katot olarak en iyi performansı gördüğümüz AKİGO, anot olarak ise hem hücreyi lityumca zenginleştirmek amacıyla hem de literatürdeki en başarılı anotlardan biri olan  $\text{Li}_5\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (LTO) anot tercih edilmiştir. LTO tozları hidrotermal prosedür ile üretilmiştir ve tozların kalsinasyon işlemi 300 °C'de 3 saat ve 600 °C'de 6 saat olmak üzere kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. LTO tozları FESEM ile incelendiğinde ince taneli partiküllerden oluştuğu gözlemlenmiştir. XRD deseni literatürle uyumlu olup Scherrer formülü kullanıldığında partikül boyutu 94nm olduğu hesaplanmıştır. Yapılan Raman spektrumu analizi ise üretilen LTO'nun spinel yapıda olduğunu desteklemektedir

LTO anot elektrotu Doktor Blade yöntemi ile bakır folyo üzerinde hazırlanmıştır. Pil çamuru hazırlama işleminde ağırlıkça % 70 oranında üretilen LTO tozu, % 20 karbon ve % 10 oranında polyvinylidene fluoride (PVDF) bağlayıcı, N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) içerisinde çözdürülerek kullanılmıştır. LTO'ya ait çevrimsel voltometri (CV) analizi ile anodun iyi bir elektrokimyasal kinetiğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

Tam hücrenin elektrokimyasal analizleri yarım hücrede ile aynı şartlarda fakat LTO anodun çalışma voltaj aralığı daha düşük olduğu için 1,0 – 4,5 V voltaj aralığında değerlendirilmiştir. Hazırlanan AKİGO/LTO hücresine ait spesifik kapasite 173 mAh/g olarak gözlenirken 200 çevrim sonucu kapasite kaybı % 45'tir. Bu değer yarım hücre olarak kullanıldığında performanstan oldukça düşüktür. Bu nedenle AKİGO'ya katkılamanın etkisini gözlemlenmek amacı ile Co katkılanma işlemi ve Mn esaslı elektrotlarda sık yaşanan bir sorun olan elektrolitte çözünme sorununu ortadan kaldırmak amacı ile de karbon kaplama işlemi uygulanarak Co-AKİGO@C katodu üretilerek tam hücre hazırlanmıştır.

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerinin başarılı bir şekilde katkılandığı ve karbon kaplandığı yapılan FESEM, EDS, XRD ve Raman spektrumu analizleri literatür taraması ve birbirleri ile kıyaslamalı şekilde sunulmuştur.

LTO anot ve Co/AKİGO@C katot ile hazırlanan tam hücrenin 1. deşarj sonucu elde edilen spesifik kapasite 324 mAh/g değerindedir. Bu değer AKİGO ile hazırlanan yarım hücreden bile daha yüksek bir değerdir ve katkılama ile karbon kaplamanın performanstaki iyileştirici etkisinin bir kanıtıdır.

Hücredeki performans düşüşü esas olarak elektrot yüzeyindeki malzemenin kimyasal bozunma reaksiyonlarına dayanır. Hücre içinde meydana gelen bozunma mekanizmalarının tam olarak anlaşılması amacı ile LTO - Co/AKİGO@C hücresi sökülerek çevrim sonrası anot ve katot FESEM ve EDS haritalama yöntemi ile incelenmiştir. Haritalama işlemi sonucu LTO anot yüzeyinde yıkama sonrasında yoğun miktarda F ve P elektrolit kalıntıları olduğu ve % 4 oranında Mn olduğu gözlemlenmiştir. Katotta ise anoda kıyasla elektrolitten gelen F ve P içeriği oldukça düşüktür. Bu da katotta elektrolit kalıntısının çok az olduğunun kanıtıdır.

Elde edilen bu sonuçlar neticesinde tam hücrenin performansının LTO anottaki kalıntılardan ve  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin elektrolit içerisinde kısmen çözünmesinden etkilenecek pil ömrünü etkilediğini söylemek mümkündür.

## 6.2. Öneriler

Tez kapsamında üç farklı MnO<sub>2</sub> polimorfu incelenmiş olup bunlar dışındaki  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> veya  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> gibi polimorflarının da yapısal özelliklerinin pil performansına etkisi değerlendirilebilir.

Katılamanın pil performansı üzerindeki etkisi tez kapsamında Co ve Ni katkıları üzerinden değerlendirilmiştir. Bunun haricindeki katkı elementlerinin de pil performansındaki etkileri incelenebilir.

Kimyasal indirgemenin ve termal indirgemenin grafen oksit üzerindeki etkisi incelenmiş olup kimyasal ve termal indirgemenin art arda uygulanmasının etkisi, farklı indirgeyicilerin kullanılması ile elde edilen grafenin etkisi veya ticari grafenin pil performansındaki etkisi incelenebilir.

Mn'nin elektrolit içerisinde çözünmesini incelemek amacı ile  $MnO_2$  karbon kaplanmıştır. Kaplamanın incelemesi FESEM ve EDS ile yapılmıştır. Karbon kaplama TEM ile incelenmesi gerçekleştirilebilir. Üretilen elektrotların pil testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektrokimyasal testler farklı sıcaklıklarda uygulanarak çalışma koşullarındaki davranışı ve güvenlik testleri yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Brodd, R., What are batteries , fuel cells , and supercapacitors ? Chem. Rev., 104(10), 4245-4269, 2004.
- [2] Sehrawat, P., Julien, C., Islam, S.S., Carbon nanotubes in Li-ion batteries : A review. Mater. Sci. Eng. B 213, 12-40, 2016.
- [3] <https://cleantechnica.com/2019/01/03/100-electric-vehicle-sales-up-130-in-2018-210-in-q4-2018-us-electric-car-sales-report/> Erişim Tarihi: 15.10.2019.
- [4] <https://www.smart-energy.com/industry-sectors/storage/lithium-ion-battery-market-exceed-60-billion-2024/> Erişim Tarihi: 15.10.2019.
- [5] Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., Lebedeva, N., 2018, Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications:Scenarios for costs and market growth. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 1-67.
- [6] Bélanger, D., Brousse, T., Long, J.W., Manganese oxides : battery materials make the leap to electrochemical capacitors. Electrochemical Society Interface. 17, 49-52, 2008.
- [7] Kordesch, K., Weissenbacher, M., Alkaline manganese dioxide/zinc batteries. J. Power Sources, 51, 61-78, 1994.
- [8] Xia, H., Luo, Z., Xie, J., Materials international nanostructured LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 22, 572-584, 2012.
- [9] Johnson, C.S., Development and utility of manganese oxides as cathodes in lithium batteries. J. Power Sources, 165, 559-565 (2007).
- [10] Lee, Y.K., Park, J., Lu, W., A comprehensive experimental and modeling study on dissolution in Li-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 166, 1340-1354, 2019.

- [11] Tsunekawa, H., Tanimoto, S., Marubayashi, R., Fujita, M., Capacity fading of graphite electrodes due to the deposition of manganese ions on them in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(10), 1326-1331, 2002.
- [12] Shin, H., Park, J., Marie, A., Lu, W., Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions. *J. Power Sources*, 284, 416-427, 2015.
- [13] Ochida, M., Doi, T., Domi, Y., Tsubouchi, S., Effects of electrolyte additives on the suppression of Mn deposition on edge plane graphite for Lithium-Ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160, 410-413, 2013.
- [14] Vetter, J., Nov, P., Wagner, M.R., Veit, C., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 147, 269-281, 2005.
- [15] Whittingham, M.S., Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104(10) 4271-4301, 2004.
- [16] Whittingham, M.S., Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts. *Prog. Solid St. Chem.*, 12, 41-99, 1978.
- [17] Scrosati, B., History of lithium batteries. *J Solid State Electrochem* 15, 1623-1630, 2011.
- [18] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., Goodenough, J.B.,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics*, 4, 171-174, 1981.
- [19] Thackeray, M.M., Bruce, P.G., Goodenough, J.B., Road, S.P., Lithium insertion into manganese spinels. *Mat. Res. Bull.*, 18, 461-472, 1983.
- [20] Besenhard, J.O., Eichinger G., High energy density lithium cells Part I. Electrolytes and anodes. *J. Electroanal. Chem.*, 68, 1-18, 1976.
- [21] Yazami, R., Universitaire, D., A reversible graphite-lithium electrochemical generators. *J. Power Sources*, 9, 365-371, 1983.
- [22] Basu, S., Zeller, C., Flanders, P.J., Fuerst, C.D., Johnson, W.D., Fischer, J.E., Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation. *Mat. Sci. Eng.*, 38, 275-283, 1979.
- [23] Blomgren, G.E., The Development and future of Lithium Ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164, 5019-5025, 2017.

- [24] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energ. Environ. Sci.*, 4, 3243-3262, 2011.
- [25] <https://c8.alamy.com/comp/MY43R7/li-ion-battery-diagram-vector-illustration-rechargeable-battery-in-which-lithium-ions-move-from-the-positive-electrode-to-the-negative-electrode-dur-MY43R7.jpg>, Erişim Tarihi: 20.10.2019.
- [26] Linden, D., Reddy, T.B., Handbook of batteries, Third Edition, McGraw-Hill Handbooks.
- [27] <http://15.harass.yotomu-ev.de/rechargeable-battery-diagram.html>, Erişim Tarihi: 20.10.2019.
- [28] Deng, D., Li-ion batteries : basics , progress , and challenges. *Energy Science and Engineering*, 3(5), 385-418, 2015.
- [29] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di, E., Proietti, R., Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 257, 421-443, 2014.
- [30] Heidari, E.K., Kamyabi-gol, A., Sohi, M.H., Ataie, A., Electrode materials for Lithium ion batteries : A review. *J. Ultrafine Grained Nanostruct Mater*, 51(1), 1-12, 2018.
- [31] Landi, B.J., Ganter, M.J., Cress, C.D., DiLeo, R.A., Raffaele, R.P., Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2(6), 638-654, 2009.
- [32] Kim, C., Yang, K.S., Kojima, M., Yoshida, K., Kim, Y.J., Kim, Y.A., Endo, M., Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of Lithium-Ion secondary batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 16, 2393-2397, 2006.
- [33] Hou, J., Shao, Y., Ellis, M.W., Moore, B., Yi, B., Graphene-based electrochemical energy conversion and storage : fuel cells , supercapacitors and lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 13, 15384-15402, 2011.
- [34] Zhou, B.H., Zhu, S., Hibino, M., Lithium storage in ordered mesoporous carbon (cmk-3) with high reversible specific energy capacity and good cycling performance. *Adv. Mater.*, 15(24), 2107-2111, 2003.

- [35] Cabana, B.J., Monconduit, L., Larcher, D., Palacín, M.R. , Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries : The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.*, 22, 170-192, 2010.
- [36] Li, M., Lu, J., Chen, Z., Amine, K., 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 30, 1-24, 2018.
- [37] Yoo, E., Zhou, H., Li-Air rechargeable battery based on nanosheet, metal-free graphene nanosheet. *ACS Nano*, 5(4), 3020-3026, 2011.
- [38] Ma, D., Cao, Z., Hu, A., (2014). Si-based anode materials for Li-Ion batteries : A mini review. *Nano-Micro Lett.*, 6(4), 347-358, 2014.
- [39] Aldon, L., Kubiak, P., Womes, M., Jumas, J.C., Oliver-Fourcade, J., Tirado, J.L., Corredor, J.I., Vincente, C.P, Chemical and electrochemical Li-insertion into the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel. *Chem. Mater.*, 16, 5721–5725, 2004.
- [40] He, Y., Ning, F., Li, B., Song, Q., Lv, W., Du, H., Zhai, D., Carbon coating to suppress the reduction decomposition of electrolyte on the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode. *J. Power Sources*, 202, 253–261, 2012.
- [41] Huang, S., Wen, Z., Zhang, J., Gu, Z., Xu, X.,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / Ag composite as electrode materials for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 177, 851–855, 2006.
- [42] Zhou, T.P., Feng, X.Y., Guo, X., Wu, W.W., Cheng, S., Xiang, H.F., Solid-state synthesis and electrochemical performance of Ce-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 174, 369-375, 2015.
- [43] Guo, X., Wang, C., Chen, M., Wang, J., Zheng, J., Carbon coating of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  using amphiphilic carbonaceous material for improvement of lithium-ion battery performance. *J. Power Sources*, 214, 107-112, 2012.
- [44] Babu B.V., Babu, K.V., Aregai, G.T., Devi, L.S., Latha, B.M., Reddi, M.S., Samatha, K., Veeraiah, V., Structural and electrical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion batteries. *Results in Physics*, 9, 284–289, 2018.
- [45] Guerfi, A., Sevigny, S., Lagace, M., Hovington, P., Kinoshita, K., Zaghbi, K., Nano-particle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*, 119(121), 88–94, 2003.



- [46] Yi, T., Shu, J., Zhu, Y., Zhu, X., Zhu, R., Zhou, A., Advanced electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a reversible anode material down to 0 V. *J. Power Sources*, 195, 285–288, 2010.
- [47] Wang, Y., Liu, H., Bao, M., Li, B., Su, H., Wen, Y., Wang, F., Structural-controlled synthesis of manganese oxide nanostructures and their electrochemical properties. *J Alloys Compd.*, 509(33), 8306–8312, 2011.
- [48] Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanara, J.S., Kim, H., Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries : a review. *Electrochimica Acta*, 50, 247–254, 2004.
- [49] Zhang, S.S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 162, 1379-1394, 2006.
- [50] Zhang, S.S., A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 164, 351-364, 2007.
- [51] Andersen, H.F., New materials for Lithium-ion batteries. Würzburg Universität, Fraunhofer Institute for Silicate Research, Doktora Tezi, 2013.
- [52] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414, 359-367, 2001.
- [53] Chen, R., Nanoscale horizons. *The Royal Society of Chemistry*, 1(6), 423-444, 2016.
- [54] Wang, Y., Cao, G., Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 20, 2251-2269, 2008.
- [55] Julien, C.M., Mauger, A., Zaghbi, K., Groult, H., Comparative issues of cathode materials for Li-Ion batteries. *Inorganics*, 2, 132-154, 2014.
- [56] Mekonnen, Y., Sundararajan, A., Sarwat, A.I. 2016. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries, *Southeast Con.*, Norfolk, 1–6.
- [57] Fergus, J.W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 195, 939-954, 2010.
- [58] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., Li-ion battery materials : present and future. *Materials Today*, 18(5), 252-264, 2015.
- [59] Spahr, M.E., Bitterli, P., Nesper, R., Müller, M., Krumeich, F., Nissen, H.U., Redox-active nanotubes of vanadium oxide. *Angew Chem.*, 37(9), 1263-1265, 1998.

- [60] Ebner, M., Marone, F., Stampanoni, M., Wood, V., Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in li-ion batteries. *Science*, 342, 716-719, 2013.
- [61] Mueller, T., Jain, A., Ceder, G., Evaluation of tavorite-structured cathode materials for lithium-ion batteries using high-throughput computing. *Chem. Mater.*, 23, 3854-3862, 2011.
- [62] Thackeray, M.M, US Patent 6,677,082 B2,2004.
- [63] Chikkannanavar, S.B., Bernardi, D.M., Liu, L., A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 248, 91–100, 2014.
- [64] Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., Wang, X., Graphene oxide - MnO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano*, 4(5), 2822–2830, 2010.
- [65] Lee, J., Lee, J. M., Yoon, S., Kim, S., Sohn, J., Rhee, K., Sohn, H., Electrochemical characteristics of manganese oxide / carbon composite as a cathode material for Li / MnO<sub>2</sub> secondary batteries, *J. Power Sources*, 183, 325–329, 2008.
- [66] Sugantha, M., Ramakrishnan, P.A., Hermann, A.M., Warm Singh, C.P., Ginley, D.S., Nanostructured MnO<sub>2</sub> for Li batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* 28, 597–600, 2003.
- [67] Chen, K., Sun, C., Xue, D., Morphology engineering of high performance binary oxide electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 732-750, 2015.
- [68] Shao-Horn, Y., Hackney, S.A., Armstrong, A.R., Bruce, P.G., Gitzendanner, R., Johnson, C.S., Thackeray M.M., Structural characterisation of layered LiMnO<sub>2</sub> electrodes by electron diffraction and lattice imaging. *J. Electrochem. Soc.* 146, 2404-2412, 1999.
- [69] Thackeray, M.M., Johnson, C.S., Vaughey, J.T., Li, N., Hackney, S.A., Advances in manganese-oxide “ composite ” electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 15, 2257-2267, 2005.
- [70] Hashem, A.M., Abuzeid, H.M., Mikhailova, D., Ehrenberg, H., Mauger, A., Julien, C.M., Structural and electrochemical properties of a -MnO<sub>2</sub> doped with cobalt. *J Mater Sci.*, 47, 2479-2485, 2012.
- [71] Lakshmi, B.B., Patrissi, C.J., Martin, C.R., Sol - Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. *Chem. Mater.*,20(9), 2544-2550, 1997.

- [72] Cheng, F., Zhao, J., Song, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., Shen, P., Facile controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures of novel shapes and their application in batteries. *Inorganic Chemistry*, 45(5), 2038-2044, 2006.
- [73] Liu, H., Hu, Z., Su, Y., Ruan, H., Hu, R., Zhang, L., MnO<sub>2</sub> nanorods / 3D-rGO composite as high performance anode materials for Li-ion batteries. *Applied Surface Science*, 392, 777-784, 2017.
- [74] Peierls, R.E., Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare*, 5,177-222, 1935.
- [75] Landau, L.D., Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11 26-35, 1937.
- [76] Mermin, N.D., Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176 250-254, 1968.
- [77] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666–669, 2004.
- [78] McNaught, A.D., Wilkinson, A., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). İçinde: Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995).Blackwell Scientific Publications, Oxford, 491, 1997.
- [79] Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B., Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-145, 2010.
- [80] Brownson, D.A.C., Kampouris, D.K., Banks, C. E., An overview of graphene in energy production and storage applications. *J.Power Sources*, 196, 4873-4885, 2011.
- [81] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z.D., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J. , Kim, P., Stormer, H.L., Ultrahigh Electron Mobility In Suspended Graphene. *Solid State Communications*, 146 (2008) 351-355
- [82] Christopher, S.A., Jamie, H.W., Graphene: fundamentals and emergent applications. İçinde : Chapter 3 Properties of Graphene- Electronic Properties, Elsevier, 61-72, 2013.
- [83] Park, S., An, J., Piner, R.D., Jung, I., Yang, D., Velamakanni, A., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.*, 20, 6592-6594, 2008.

- [84] Pei, S., Cheng, H., The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228, 2012.
- [85] Huang, H., Chen, W., Chen, S., Wee, A.T.S., Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001). *ACS Nano*, 2, 2513-2518, 2008.
- [86] Brownson, D.A.C., Banks, C.E., The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8264-8281, 2012.
- [87] Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z., Phillips, J., Frenklach, M., Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano Lett.*, 8, 2012-2016, 2008.
- [88] Sutter, P.W., Flege, J., Sutter, E.A., Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, 7, 406-411, 2008.
- [89] Koehler, F.M., Stark, W.J., Organic synthesis on graphene. *Acc. Chem. Res.*, 46, 2297-2306, 2013.
- [90] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. Coleman, J.N., High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small*, 6, 864-871, 2010.
- [91] Wei, D., Grande, L., Chundi, V., White, R., Bower, C., Andrew, P., Ryhanen, T., Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. *Chem. Commun.*, 48, 1239-1241, 2012.
- [92] Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L., Chen, G., Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *J. Mater. Chem.*, 20, 5817-5819, 2010.
- [93] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458, 872-876, 2009.
- [94] Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., Honma, I., Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett.*, 8, 2277-2282, 2008.
- [95] Hu, L., Wu, F., Lin, C., Khlobystov, A.N., Li, L., Graphene-modified LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*, 4, 1-7, 2013.
- [96] Bak, S.M., Nam, K.W., Lee, C.W., Kim, K.H., Jung, H.C., Yang, X.Q., Kim, K.B., Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide hybrid for high rate lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 21, 17309-17315, 2011.

- [97] Wang, J., Kang, F., Wei, B., Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Progress in Materials Science*, 74, 51-124, 2015.
- [98] Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., Wei, F., Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO<sub>2</sub> composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 48, 3825-3833, 2010.
- [99] Hummer, W.S., Offeman, R., Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 80(6), 1339-1339, 1958.
- [100] Jalili-firoozinezhad, S., Hasan, M., Moghadam, M., Ghanian, M.H., Ashtiani, M.K., Alimadadi, H., Baharvand, H., Martin, I., Scherberich, A., Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *RSC Adv.*, 7, 39628–39634, 2017.
- [101] Toda, K., Furue, R., Hayami, S., Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*, 878, 43–53, 2015.
- [102] Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 110(17), 8535–8539, 2006.
- [103] Li, X.L., Zhang, G.Y., Bai, X.D., Sun, X.M., Wang, X.R., Wang, E., Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films. *Nature Nanotechnol*, 3(9), 538–543, 2008.
- [104] Muraoka, Y., Chiba, H., Atou, T., Kikuchi, M., Hiraga, K., Syono, Y., Sugiyama, S., Yamamoto, S., Grenier J.C., Preparation of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> with an open tunnel. *J. Solid State Chem.* 144, 136–142, 1999.
- [105] Kijima, N., Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y.J., Preparation and Characterization of Open Tunnel Oxide  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Precipitated by Ozone Oxidation. *Solid State Chem.* 159, 94-102, 2001.
- [106] DeGuzman, R.N., Shen, Y.F., E. J. Neth, E.J., Suib, S.L., O'Young, C.L., Levine, S., Newsam, J.M., Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure. *Chem. Mater.* 6, 815-821, 1994.
- [107] Subramanian, V., Hongwei, Z., Bingqing, W., Nanostructured MnO<sub>2</sub>: hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material. *Solid State Chem.* 159, 361–364, 2006.

- [108] Wang, X., Wang, X., Huang, W., Sebastian, P.J., Gambo, S., Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays. *J. Power Sources*, 140, 211–215, 2005.
- [109] Cetinkaya, T., Tocoglu, U., Uysal, M., Guler, M.O., Akbulut, H., A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires. *Microelectronic Engineering*, 126, 54–59, 2014.
- [110] Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R.S., Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49(9), 3019–3023, 2011.
- [111] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G.B., Sastry, A.M., A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. of Power Sources*, 195, 7904–7929, 2010.
- [112] Tang, C., Wei, X., Jiang, Y., Wu, X., Han, L., Wang, K., Chen, J., Cobalt-doped MnO<sub>2</sub> hierarchical yolk-shell spheres with improved supercapacitive performance. *J. Phys. Chem. C*, 119, 8465–8471, 2015.
- [113] Jing, Y., Su, L.W., Hu, M., Li, J.X., Zhou, Z., Preparation and electrochemical performances of carbon-coated MoO<sub>3</sub> cathode materials for lithium ion batteries. *J. Nanosci. Lett.*, 3, 2013.
- [114] Li, L., Guo, X., Hao, F., Zhang, X., Chen, J., Solid-state grinding/low-temperature calcining synthesis of carbon coated MnO<sub>2</sub> nanorods and their electrochemical capacitive property. *New J. Chem.*, 39 4731-4736, 2015.
- [115] Sima, F., Ristoscu, C., Duta, L., Gallet, O., Anselme, K., Mihailescu, I.N., Laser Surface Modification of Biomaterials. İçinde: 3 - Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. Woodhead Publishing Elsevier Ltd, 77-125, 2016.
- [116] [https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-representation-of-Braggs-law-X-ray-diffractometers-consist-of-three-basic\\_fig24\\_320734620](https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-representation-of-Braggs-law-X-ray-diffractometers-consist-of-three-basic_fig24_320734620), Erişim Tarihi 27.11.2019.
- [117] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumental\\_Analysis/Diffraction\\_Scattering\\_Techniques/Powder\\_X-ray\\_Diffraction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction), Erişim Tarihi 27.11.2019.
- [118] Chatterjee, A.K., Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology Principles, Techniques, and Applications. İçinde: 8- X-Ray Diffraction. William Andrew Inc., 275-332, 2001.

- [119] Raman, C.V., Krishnan, K.S., A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501–502, 1928.
- [120] Bumbrah, G.S., Sharma, R.M., Raman spectroscopy – Basic principle , instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egypt J Forensic Sci.*, 6(3):209–215, 2016.
- [121] Gala, U., Chauhan, H., Principles and applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical drug discovery and development. *Expert Opin. Drug Discov.*, 10(2),1–20, 2015.
- [122] <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>, Erişim Tarihi: 09/12/2019.
- [123] Mayeen, A., Shaji, L.K., Nair, A.K., Characterization of Nanomaterials Advances and Key Technologies, *Micro and Nano Technologies*. İçinde: 12-Morphological Characterization of Nanomaterials. Elsevier Ltd., 335-364, 2018.
- [124] [http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_BAT02.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_BAT02.pdf), Erişim Tarihi: 09/12/2019.
- [125] Doyle, M., Fuller, T.F., Newman, J., Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium / Polymer / Insertion Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 140(6), 1526–1533, 1993.
- [126] Palagonia, M.S., Erinmwingbovo, C., Brogioli, D., LaMantia, F., Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. *J Electroanal Chem*, 847, 113170, 2019.
- [127] Bard, A.J., Faulkner, L.R., Swain, E., Robey, C., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. İçinde: Potential sweep methods. John Wiley & Sons, Inc., 226-260, 2001.
- [128] Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, J.L., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 95, 197–206, 2018.
- [129] Jiang, J., Lin, Z., Ju, Q., Ma, Z., Zheng, C., Wang, Z., Electrochemical impedance spectra for lithium-ion battery ageing considering the rate of discharge ability. *Energy Procedia*, 105, 844 – 849, 2017.
- [130] Randviir, E.P., Craig E.B., Analytical methods of bioanalytical applications. *Anal. Methods*, 5, 1098-1115, 2013.

- [131] Murbach, M.D., Schwartz, D.T., Analysis of Li-Ion battery electrochemical impedance spectroscopy data : an easy-to-implement approach for physics-based parameter estimation using an open-source tool. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A297-A304, 2018.
- [132] Erdas, A., Ozcan, S., Nalci, D., Guler, M.O., Akbulut, H., Novel Ag / Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> binary composite anode electrodes for high capacity Li-ion batteries. *Surf. Coat. Tech.*, 271, 136–140, 2015.
- [133] Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, C., Soczka-guth, T., Sauer, D.U., Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy . I . Experimental investigation. *J Power Sources*, 196(12), 5334–5341, 2011.
- [134] Pastor-fernandez, C., Widanage, W.D., Marco, J., Angel, M., Chouchelamane, G.H., Identification and Quantification of Ageing Mechanisms in Lithium-ion Batteries using the EIS technique. *IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, Dearborn, MI, USA, 2016.
- [135] Ma, J., Liu, J., Zhu, W., Qin, W., Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide. *Colloid Surface A*, 538, 79-85, 2017.
- [136] Xu, K., Cao, P., Heath, J.R., Scanning Tunneling Microscopy Characterization of the Electrical Properties of Wrinkles in Exfoliated Graphene Monolayers. *Nano Lett.*, 9(12), 4446-4451 2009.
- [137] Nelson, R., Peliti, L., Fluctuations in membranes with and hexatic order. *J. Physique*, 4848, 1085–92, 1987.
- [138] Fasolino, A., Katsnelson MI. Intrinsic ripples in graphene. *Nature materials*, 6, 6–9, 2007.
- [139] Deng, S., Berry, V., Wrinkled, rippled and crumpled graphene : an overview of formation mechanism , electronic properties , and applications. *Materials Today*, 19(4), 197–212, 2016.
- [140] Mikhailov, S., *Physics and Applications of Graphene: Experiments*. İçinde : 5 thermal reduction of graphene oxide, BoD–Books on Demand, Croatia 73-91, 2011.
- [141] Ju, H., Hun, S., Choi, S., Lee, H., Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Mater. Lett.*, 64(3), 357–60, 2010.



- [142] Ho, C., Wang, H., Characteristics of thermally reduced graphene oxide and applied for dye-sensitized solar cell counter electrode. *Appl. Surf. Sci.*, 357, 147–54, 2015.
- [143] Chua, C.K., Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide : a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 291–312, 2014.
- [144] Li, Z.Q., Lu, C.J., Xia, Z.P., Zhou, Y., Luo, Z., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45, 1686–1695, 2007.
- [145] Shin, H., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S., Park, K., Jung, I., Jin, M., Jeong, H., Kim, J., Choi, J., Lee, Y., Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1987–1992, 2009.
- [146] Yazici, M., Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Yildirim, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., Yıldız, K., Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit ( GO ) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Uni. J. Sci. Part C*, 4(2), 613-623, 2016.
- [147] Wang, X., Li, Y., Selected-control hydrothermal synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> single crystal nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(12), 2880–2881, 2002.
- [148] Li, B., Rong, G., Xie, Y., Huang, L., Feng, C., Low-temperature synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> hollow urchins and their application in rechargeable Li<sup>+</sup> batteries. *Inorg Chem.* 45(16), 6404–6410, 2006.
- [149] Zeng, J.H., Wang, F., Zhang, J., Synthesis of sea-urchin shaped  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures and their application in lithium batteries. *J. Mater. Chem.*, 10915–10918, 2010.
- [150] Thapa, A.K., Ishihara, T., Mesoporous  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. *J. Power Sources*, 196, 7016-7020, 2011.
- [151] Singh, I.B., Park, S., Synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanowires and their electrochemical capacitive behavior. *Indian Journal of Chemistry*, 54A, 46-51, 2015.
- [152] Kim, J.M, Huh, Y.S., Han, Y.K., Cho, M.S., Kim, H.J, Facile synthesis route to highly crystalline mesoporous  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanospheres. *Electrochemistry Communications*, 14, 32–35, 2012.
- [153] Liang, S., Teng, F., Bulgan, G., Zong, R., Zhu, Y. J., Effect of phase structure of MnO<sub>2</sub> nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *Phys. Chem. C*, 112, 5307–5315, 2008.

- [154] Luo, J., Zhu, H.T., Fan, H.M., Liang, J.K., Shi, H.L., Rao, G.H., Li, J.B., Du, Z.M., Shen, Z.X., Synthesis of single-crystal tetragonal r-MnO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 112, 12594–12598, 2008.
- [155] Sun, Q., Park, S., Kim, S., Preparation and electrocatalytic oxidation performance of Pt/MnO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.*, 26, 265-269, 2015.
- [156] Miniach, E., Sliwak, A., Moyseowicz, A., Fernández-garcia, L., González, Z., Granda, M., Menendez, R., Gryglewicz, G., MnO<sub>2</sub> / thermally reduced graphene oxide composites for high-voltage asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 240, 53–62, 2017.
- [157] Cetinkaya, T., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Akbulut, H., Graphene supported  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanocomposite cathodes for lithium ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 6945-6953, 2016.
- [158] Li, X., Zhang Y., Zhong, Q., Li, T., Li, H., Huang, J., Surface decoration with MnO<sub>2</sub> nanoplatelets on graphene/TiO<sub>2</sub> (B) hybrids for rechargeable lithium-ion batteries. *App. Surf. Sci.*, 313, 877–882, 2014.
- [159] Mao, W., Ai, G., Dai, Y., Fu, Y., Ma, Y., Shi, S., Soe, R., Zhang, X., Qu, D., Tang, Z., Battaglia, V.S., In-situ synthesis of MnO<sub>2</sub>@CNT microsphere composites with enhanced electrochemical performances for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 310, 54-60, 2016.
- [160] Li, J., Zhao, Y., Wang, N., Ding, Y., Guan, L., Enhanced performance of a MnO<sub>2</sub>-graphene sheet cathode for lithium ion batteries using sodium alginate as a binder. *J. Mater. Chem.*, 22, 13002–13004, 2012.
- [161] Seo, S., Kang, Y.O., Jung, S., Choi, S., Hydrothermal synthesis of nanostructured MnO<sub>2</sub> and gamma radiation effects on rechargeable lithium battery performance. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15 (9), 6924–6930, 2015.
- [162] Zhang, H., Du, X., Ding, S., Wang, Q., Chang, L., Ma, X., Hao, X., Pen, C., DFT calculations of the synergistic effect of  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>/Graphene composites for electrochemical adsorption of lithium ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 8133-8140, 2019.
- [163] Li, Q., Yin, L., Li, Z., Wang, X., Qi, Y., Ma, J., 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(21), 10975–10984, 2013.

- [164] Yang, Y., Su, X.S., Zhang, L., Kerns, P., Achola, L., Hayes, V., Quardokus, R., Suib, S.L., He, J., Intercalating MnO<sub>2</sub> nanosheets with transition metal cations to enhance oxygen evolution. *Chem. Cat. Chem.*, 11, 1689–1700, 2019.
- [165] Zhang, L., Wang, Y., Jiu, H., Wang, Y., Sun, Y., Li, Z., Controllable synthesis of Co-doped spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotubes as cathodes for Li-ion batteries. *Electron. Mater. Lett.*, 10(2), 439–444, 2014.
- [166] Yi, T., Wu, J., Li, M., Zhu, Y., Xie, Y., Zhua, R., Enhanced fast charge–discharge performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode materials for lithium-ion batteries by Ce and CeO<sub>2</sub> modification using a facile method. *RSC Adv.*, 5, 37367–37376, 2015.
- [167] Pelegov, D.V, Nasara, R.N., Tu, C., Lin, S., Defects in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> induced by carbon deposition: analysis of unidentified bands in Raman spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 20757–20763, 2019.
- [168] Ri, S.G., Zhan, L., Wang, Y., Zhou, L., Hu, J., Liu, H., Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/graphene nanostructure for lithium storage with high-rate performance. *Electrochim. Acta*, 109, 389–394, 2013.
- [169] Agrawal, R., Hao, Y., Song, Y., Chen, C., Wang, C., Hybridization of lithium-ion batteries and electrochemical capacitors : fabrication and challenges. *SPIE Sensing Technology + Applications Proc. SPIE Bildiriler Kitabı*, 94930, Baltimore, Maryland, United States, 2015.
- [170] Subhan, A., Oemry, F., Khusna, S. N., Hastuti, E., Effects of activated carbon treatment on Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material synthesis for lithium-ion batteries. *Ionics*, 25, 1025–1034, 2019.
- [171] Bhatti, H.S., Anjum, D., Ullah, S., Ahmed, B., Habib, A., Karim, A., Hasanain, S. K., Electrochemical Characteristics and Li<sup>+</sup> Ion Intercalation Kinetics of Dual-Phase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> Composite in the Voltage Range 0–3 V. *J. Phys. Chem. C*, 120(18) 9553–9561, 2016.
- [172] Son, B., Ryou, M., Choi, J., Kim, S., Ko, M.J., Lee, M.Y., Effect of cathode / anode area ratio on electrochemical performance of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 243, 641–647, 2013.
- [173] Kim, C., Min, K., Kim, K., Yi, C., Effects of capacity ratios between anode and cathode on electrochemical properties for lithium polymer batteries. *Electrochimica Acta*, 155, 431–436. 2015.

- [174] Kasnatscheew, J., Placke, T., Streipert, B., Rothermel, S., Wagner, R., Meister, P., Laskovic, I.C., Winter, M., A Tutorial into Practical Capacity and Mass Balancing of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 164(12), A2479-A2486, 2017.
- [175] Juarez-robles, D., Chen, C., Barsukov, Y., Mukherjee, P.P., Impedance Evolution Characteristics in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 164(4), A837-A847, 2017.
- [176] Gao, T., Fjellvag, H., Norby, P., A comparison study on Raman scattering properties of a and b-MnO<sub>2</sub>. *Analytica Chimica Acta*, 648, 235–239, 2009.
- [177] Xia, H., Wang, Y., Lin, J., Lu, L., Hydrothermal synthesis of MnO<sub>2</sub>/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO<sub>2</sub> sheath hierarchy architecture for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*, 7 (33), 33-43, 2012.
- [178] Saha, B., Goebel, K., Modeling Li-ion battery capacity depletion in a particle filtering framework. Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society Bildiriler Kitabı, San Diego, California, United States, 2009.
- [179] Waldmann, T., Iturrondobeitia, A., Kasper, M., Ghanbari, N., Aguesse, F., Bekaert, E., Daniel, L., Genies, S., Gordon, I.J., Loble, M.W., DeVito, E., Wohlfahrt-mehrens, M., Review-Post-mortem analysis of aged lithium-ion batteries: disassembly methodology and physico-chemical analysis techniques. *J. Electrochem. Soc.*, 163(10), A2149-A2164, 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Şeyma ÖZCAN DUMAN

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2014
Lisans	Ankara Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Fizik Mühendisliği	2012
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise)	2007

### İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2015-2018	Sakarya Üniversitesi	Proje Asistanı
2021-...	TÜBİTAK SAGE	Araştırmacı

### YABANCI DİL

İngilizce

### ESERLER

1. S. PAKSERESHT, D. KURUAHMET, A. GULER, S. O. DUMAN, H. GUNGOR, B. CETİNKAYA, G. S. MARTYNKOVA, Review—Nanomaterials Green Synthesis for High-Performance Secondary Rechargeable Batteries: Approaches, Challenges, and Perspectives, J. ELECTROCHEM. SOC., 2022, 169, 010534.

2. A. GULER, S. O. DUMAN, D. NALCI, M. GUZELER, E. BULUT, M. O. GULER & H. AKBULUT, Graphene assisted template based  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  flexible cathode electrodes, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, 2018, 9, 2971-2982.
3. H. AKBULUT, D. NALCI, A. GULER, S. DUMAN & M. O. GULER, Carbon-silicon composite anode electrodes modified with MWCNT for high energy battery applications, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2018, 446, 222-229.
4. A. GULER, H. GUNGOR, S. OZCAN, A. COBAN, M. O. GULER & H. AKBULUT, A high performance composite positive electrode based on graphene and  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ , INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, 2018, 42(14) 4499-4511.
5. M. O. GULER, M. GUZELER, A. GULER, D. NALCI, S. O. DUMAN, M. M.SINGIL, E. ALKAN, M. DOGAN, H. AKBULUT, Intermetallic  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -based graphene@carbon hybrid composites for lithium-ion batteries, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, 2018, 42, 2061-2070.
6. Ş. ÖZCAN, A. GÜLER, T. CETİNKAYA, M. O. GULER, H. AKBULUT, Free Standing Graphene/ $\text{MnO}_2$  Cathodes for Li-Ion Batteries, BEILSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY 2017, 8, 1932-1938.
7. S. OZCAN, M. TOKUR, T. CETİNKAYA, A. GULER, M. UYSAL, M. O. GULER, H. AKBULUT, Free standing flexible graphene oxide  $\alpha\text{-MnO}_2$  composite cathodes for Li-Air batteries - SOLID STATE IONICS, 2016, 41, 9796-9802.
8. T. CETİNKAYA, M. TOKUR, S. OZCAN, M. UYSAL, H. AKBULUT, Three dimensional Sn rich  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  negative electrodes for Li ion batteries, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2016, 41, 6945-6953.
9. Ş. ÖZCAN, T. CETİNKAYA, M. TOKUR, H. ALGÜL, M. O. GULER, H. AKBULUT, Synthesis of flexible pure graphene papers and utilization as free standing cathodes for lithium-air batteries, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2016, 41(23), 9796-9802.

10. T. CETİNKAYA, S. OZCAN, M. UYSAL, M. O. GULER, H. AKBULUT, Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries, JOURNAL OF POWER SOURCES, 2014, 267, 140-147.

#### **BURSLAR**

1. TÜBİTAK, 214M125 “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları” (2015-2018)
2. TÜBİTAK, 114M424 “Grafen ile Dekore Edilmiş Yeni Nesil Yüksek Çevrim Kapasiteli Nanokompozit Elektrotların Geliştirilmesi” (2012-2015)
3. YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Enerji Depolama (2017-2021)
4. TÜBİTAK 2211-C - Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Bursu (2018-2021)