

Lityum İyon Piller için $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımına KNT ve rGO İlavesi ile Kompozit
Anotların Geliştirilmesi ve Performanslarının Belirlenmesi

Züliyet ÇELİKBİLEK

DOKTORA TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Aralık 2022

Development and Performance Determination of Composite Anodes by Adding
CNT and rGO to $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alloy for Lithium-Ion Batteries

Züliyet ÇELİKBİLEK

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Nanoscience and Nanotechnology

December 2022

Lityum İyon Piller için $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımına KNT ve rGO İlavesi ile Kompozit Anotların
Geliştirilmesi ve Performanslarının Belirlenmesi

Züliyet ÇELİKBİLEK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ANIK

“ESOGÜ-BAP tarafından 201815A208 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

Aralık 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa ANIK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Lityum İyon Piller için $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımına KNT ve rGO İlavesi ile Kompozit Anotların Geliştirilmesi ve Performanslarının Belirlenmesi” başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

27/12/2022

Züliyet ÇELİKBİLEK

İmza

ÖZET

Lityum iyon pil üretimi; Uluslararası Enerji Ajansı'ndan alınan verilere göre, 2016 ile 2022 yılları arasında altı kat artmıştır. Bu doğrultuda, yalnızca 2022 yılında 5,9 Mt lityum iyon pilin üretilmesi beklenmektedir. Bu büyüme emsalsizdir ve büyük ölçüde elektrikli araçların hızla yayılmasına bağlı olarak gelecekte de büyümeye devam edecektir. Günümüzde kullandığımız lityum iyon piller, ticari olarak çok başarılı olsalar da mevcut elektrot ve elektrolit malzemelerini kullanarak performans sınırlarına ulaşılmıştır.

Tez çalışmasında, lityum iyon pilde kullanılmak üzere hem ekonomik hem de yüksek performanslı anot malzemesi sentezlenmesi ve performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda lityum iyon pillerde; mekanik alaşımlama ile sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, elektrolitik karbon nanotüp ve tour yöntemiyle sentezlenen rGO malzemeleri ile oluşturulan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5 - \text{rGO}$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5 - \text{KNT}$ kompozit anot malzemelerinin lityum iyon pillerdeki performansı literatürde ilk defa bu tez çalışması ile belirlenmiştir.

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5 - \text{rGO}$ kompozit anot kullanımı ile hazırlanan elektrotlardan LSRGO15 elektrotu, yüksek olan başlangıç deşarj kapasitesinin, ilk üç çevrim sonunda %90'ını korumuştur. Devamında, uzun çevrimlerdeki davranışı incelendiğinde; 100 çevrim sonrası 822 mAhg⁻¹ şeklinde yüksek kapasite değeri gösteren gelişmiş elektrot performansı sergilediği gözlemlenmiştir. rGO katkı miktarı optimize edilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ esaslı kompozit anodun performansı son derece umut vericidir. Bu çalışmanın çıktıları, yeni nesil ticari lityum iyon pillerde Li-Si bazlı anot kompozitlerin kullanımının mümkün olabileceğini göstermiştir.

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5 - \text{KNT}$ kompozit anot kullanımı ile hazırlanan elektrotlardan LSKNT10, üçüncü çevrim sonunda ilk kapasite değerinin %73'ünü korumuştur. Uzun çevrimlerdeki davranışı incelendiğinde ise 35. döngüye kadar kapasitesinin %50'sini koruyabildiği gözlemlenmiştir. LSKNT kompozit elektrotların performansı elektrolitik eriyik – tuz sentez tekniğinin lityum iyon piller için ekonomik karbon esaslı nano-aktif malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir metot olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon pil, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, Karbon nanotüp, İndirgenmiş Grafen Oksit

SUMMARY

Lithium-ion battery production, according to data from the International Energy Agency, has increased sixfold between 2016 and 2022. 5.9 Mt lithium-ion batteries are expected to be produced in 2022. This growth is unprecedented and will continue to grow in the future, largely due to the rapid spread of electric vehicles. Although the commercial lithium-ion batteries are used extensively, they have reached almost to their theoretical performance limits with the existing electrode and electrolyte materials.

In this thesis, it is aimed to synthesize both economical and high-performance anode materials for the lithium-ion batteries. For this purpose, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alloy, carbon nanotube (CNT) and reduced graphene oxide (rGO) were synthesized by mechanical alloying, electrolytic-molten salt and Tour methods, respectively, and $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - rGO and $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - CNT composite anodes were produced for the lithium-ion batteries for the first time in the literature.

The LSRGO15, which is one of the electrodes prepared with the use of $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - rGO composite anode, preserved 90% of its initial discharge capacity at the end of the first three cycles. Upon further cycling, it has been observed that it exhibited improved electrode performance with a capacity value of 822 mA h g⁻¹ after 100 cycles. The performance of the $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ based composite anode with optimized rGO additive content was extremely promising. The results of this study showed that it is possible to use Li-Si-based anode composites in new generation commercial lithium-ion batteries.

LSKNT10, which is one of the composite anodes prepared with the use of $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - CNT composite, preserved 73% of its initial capacity value at the end of the third cycle. When its behavior in long cycles is examined, it has been observed that it can maintain 55% of its initial capacity at the end of 35th cycle. The performance of the LSKNT composite electrodes showed that the molten-salt electrolytic synthesis was promising technique to prepare the cost-effective carbon based nano-active materials for the lithium ion batteries.

Keywords: Lithium-ion battery, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, Carbon nanotube, Reduced Graphene Oxide

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTYUM İYON PİLLER.....	7
2.1.Giriş.....	7
2.2. Pillerde Kullanılan Temel Kavramlar.....	8
2.2.1. Pil Bileşenleri.....	8
2.2.2. Pil Çeşitleri.....	9
2.2.3. Hücre Operasyonları, Teorik Hücre Gerilimi, Kapasite, Enerji.....	10
2.2.4. Özgül Enerji ve Enerji Yoğunluğu.....	11
2.3.Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensipleri.....	12
2.4. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri.....	16
2.4.1. Anot Aktif Maddeler.....	17
2.4.2. Katot Aktif Maddeler.....	19
2.4.3. Elektrolit.....	20
2.4.3.1.Çözücüler.....	21
2.4.3.2. Tuzlar.....	22
2.4.4. Seperatör.....	23
2.4.5. Bağlayıcı.....	23
3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER.....	24
4. GRAFEN.....	28
4.1. Grafenin Tarihçesi.....	28
4.2. Grafenin Keşfi.....	28
4.3. Grafenin Yapısı.....	30
4.4. Grafen Sentezleme Yöntemleri.....	33
4.4.1. Kimyasal Ayırıştırma Yöntemleri.....	34

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.4.1.1. <u>Brodie Metodu ve Staudenmaier Metodu</u>	34
4.4.1.2. <u>Hummers Metodu ve Değişiklikleri</u>	35
4.4.1.3. <u>Tour Yöntemi</u>	37
5. KARBON NANOTÜP	40
5.1. Karbon Nanotüpler.....	41
5.2. Karbon Nanotüplerin Temel Üretim Yöntemleri.....	43
5.2.1. Ark Deşarjı.....	43
5.2.2. Lazer Ablasyon.....	43
5.2.3. Kimyasal Buhar Birikimi (CVD).....	45
5.2.4. Erimiş Tuz Elektrolizi.....	46
5.2.4.1. <u>Erimiş Tuz Elektrolizi ile Karbon Nanotüp Oluşum Mekanizmaları</u> ..	48
6. MEKANİK ALAŞIMLAMA	54
6.1. Mekanik Alaşımlama Mekanizması.....	55
6.2. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar.....	57
6.2.1. Gezegenel Bilyalı Öğütücü.....	58
6.3. Mekanik Alaşımlama İşlem Parametreleri.....	59
6.4. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Oluşumu.....	59
6.5. Lityum-Silisyum Faz Diyagramı.....	60
7. LİTYUM-SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELER	61
8. MATERYAL VE YÖNTEM	67
8.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi.....	67
8.2. Elektrolitik Karbon Nanotüp Sentezi.....	71
8.3. $Li_{22}Si_5$ Alaşımı Üretimi.....	76
8.4. $Li_{22}Si_5$ – rGO Nanokompozit Anotların Üretimi.....	78
8.5. $Li_{22}Si_5$ – KNT Kompozit Anotların Üretimi.....	79
8.6. Düşme Pil Hücresinin Montajı.....	80
8.7. Karakterizasyon Çalışmaları.....	82
8.7.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	82
8.7.2. Faurier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	83
8.7.3. Raman Spektroskopisi.....	83
8.7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	83

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.7.5. Elektrokimyasal Analizler.....	83
9. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	85
9.1. Karbon Nanotüp Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları.....	85
9.2. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları.....	91
9.3. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımı Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları.....	95
9.4. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – rGO Nanokompozit Anot Esaslı Lityum İyon Pilin Karakterizasyon Çalışmaları.....	96
9.5. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ –rGO Nanokompozit Anot ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ –KNT Nanokompozit Anot Esaslı Lityum İyon Pilin Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları.....	100
10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	112
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kapasiteye göre küresel lityum iyon pil üretimi.....	1
1.2. Genel bir lityum iyon pil şeması.....	3
2.1. Lityum-iyon pillerin çalışma mekanizması.....	12
2.2. Grafit anot kullanan lityum pil sistemleri.....	14
2.3. Lityum metali negatif elektrot olarak kullanıldığında, yüzeyde gerçekleşen lityum birikimi.....	15
2.4. Lityum metali boyunca dentrit oluşumu.....	16
3.1. Lityum depolama mekanizmasına dayanan üç farklı anot tipinin şematik gösterimi...	27
4.1. Grafenin mekanik sentezi şematik prosedürü. Çeşitli kalınlıkları olan grafen tabakalarının optik mikroskopta, renkli parçalar şeklinde aktarıldığı görülmektedir....	31
4.2. Grafen yüzeyindeki dalgalanma	30
4.3. Grafen, nanotüp oluşumu, grafen tabakalarının grafit içinde paketlenmesi.....	31
4.4. Bir karbon atomunun atomik yörünge diyagramı.....	32
4.5. Grafen enerji bandı.....	32
4.6. Grafen sentezleme yöntemleri.....	33
4.7. Farklı GO hazırlık tarifleri arasındaki prosedür ve verimlerin karşılaştırılması.....	38
5.1. Ark buharlaştırma aparatının şematik gösterimi.....	44
5.2. Bir lazer fırın aparatının şematik gösterimi.....	45
5.3. Kimyasal buhar birikimi yönteminin şematik gösterimi.....	46
5.4. Tez çalışmasında kullanılan erimiş tuz elektroliz yönteminin şematik gösterimi.....	47
5.5. Nano tüpler için oksidasyon mekanizması.....	49
5.6. Erimiş NaCl'de grafitin karbon nanotüplere elektrolitik dönüşüm mekanizmasını temsil eder. Basit olması için, yalnızca tek bir grafit levha ne tek Na-atomu kullanılır. Ancak ilke, aynı zamanda çoklu grafit tabakaları ve Na atomları içeren daha karmaşık Na_iC_x oluşumu için de geçerlidir.....	51
5.7. Nano-nozul teorisi.....	52
6.1. Mekanik alaşımlamada kullanılan sistem.....	55
6.2. Bilyaların tozlar ile çarpışmasının şematik gösterimi.....	56
6.3. Mekanik alaşımlama esnasında tozlarda meydana gelen deformasyon.....	56
6.4. Mekanik alaşımlama prosesinin son aşamasında oluşan yapı.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.5. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı.....	58
6.6. Li-Si sistemine ait faz diyagramı.....	60
7.1. (a)Silisyum, (b)lityum ve (c)Li ₂₂ Si ₅ 'in kristal yapıları.....	61
7.2. Li-Si/Cu ve Si/Cu elektrotlar için delityasyon ve lityasyon ile yapı değişikliği.....	66
8.1. İndirgenmiş grafen oksit sentez şeması.....	67
8.2. Grafen oksidin termal olarak indirgenmesi şeması.....	68
8.3. Laboratuvarda sentezlenen indirgenmiş grafen oksit akış şeması.....	69
8.4. Grafit oksit üretimi (A) H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ ilavesi sonrası karışım (B) 12 saatlik karıştırma işlemi sonrası karışım (C) H ₂ O ₂ ilavesi sonrası karışım.....	70
8.5. Grafit oksit çözeltisi (a) çökeldikten sonra (b) santrifüj işleminden sonraki görünüm...	70
8.6. Elektrolitik yol ile karbon nanotüp üretimi akış şeması.....	71
8.7. Tez çalışmasında kullanılan erimiş tuz elektroliz yönteminin şematik gösterimi.....	72
8.8. Susuz lityum klorürdeki safsızlıkları gidermek amacıyla uygulanan kurutma işlemi sıcaklık ve süreleri.....	73
8.9. Karbon nanotüp üretim deney düzeneği ve şematik görünümü.....	74
8.10. Elektroliz sonrası elde edilen ürün ve tuzun a) Grafit potada çözülmesi b) Grafit potadan alınması c) Ürünün vakum altında yıkanması aşamaları.....	75
8.11. Elektrolitik ürünün saflaştırma aşamaları a)İlk saflaştırma öncesi b) İlk saflaştırma sonrası c) İkinci saflaştırma sonrası.....	76
8.12. Li-Si/Cu ve Si/Cu elektrotlar için delityasyon ve lityasyon ile yapı değişikliği.....	77
8.13. İnert atmosfer kabini.....	77
8.14. Mekanik alaşımlamada kullanılan, a) gezegen öğütücü ve b) çelik kap ve bilyeler.....	78
8.15. Düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş bakır folyo üzerine kaplanmış Grafen-Li ₂₂ Si ₅ anot malzeme.....	79
8.16. Düğme pilde kullanılmak üzere hazırlanmış karbon nanotüp-Li ₂₂ Si ₅ anot malzeme.....	80
8.17. Düğme tipi pil hücresinin parçaları ve birleştirme sonrası görüntüsü.....	81
8.18. CR2016 düğme pil hücresinde kullanılan pil hücresinin montajı.....	82
9.1. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 10000X mikrografı.....	86
9.2. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 10000X mikrografı...	87
9.3. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 50000X mikrografı.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.4. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 50000X mikrografı...	88
9.5. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 100000X mikrografı.....	88
9.6. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 100000X mikrografı..	89
9.7. Elektrolitik yöntem ile elde edilen çok duvarlı karbon nanotüp ürünü ile yöntemde kullanılan grafit malzemesinin XRD spektrumları.....	90
9.8. Grafit, Grafen Oksit(GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit(rGO) numunelerinin X-ışınları kırınım desenleri.....	92
9.9. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin raman spektrumları.....	93
9.10. Grafit morfolojisini inceleme mikrografı.....	94
9.11. İndirgenmiş grafen oksit morfolojisini inceleme mikrografı.....	94
9.12. 2 saat süresince mekanik alaşımlanan $Li_{22}Si_5$ tozlarının XRD grafiği.....	95
9.13. Mekanik alaşımlama ile elde edilen $Li_{22}Si_5$ morfolojisini inceleme mikrografı.....	96
9.14. (A) XRD desenleri ve (B) hazırlanan elektrotların Raman spektrumları	97
9.15. Kompozit elektrotların mikrografları, a) LSRGO10, b) LSRGO15, c) LSRGO20.....	98
9.16. LSRGO15 elektrodu için EDS haritalama analizi.....	99
9.17. Elektrokimyasal testlerden önce kompozit elektrotların Nyquist diyagramları.....	101
9.18. Elektrokimyasal testlerden önce rGO elektrotunun Nyquist diyagramı.....	101
9.19. Elektrokimyasal testlerden önce rGO elektrodunun Nyquist diyagramı.....	102
9.20. (A) LSRGO10, (B) LSRGO15, (C) LSRGO20 elektrotlarının CV eğrileri.....	104
9.21. (A) LSKNT5, (B) LSKNT10 elektrotlarının CV eğrileri.....	106
9.22. (a) LSRGO10, (b) LSRGO15, (c) LSRGO 20 elektrotlarının şarj/deşarj eğrileri.....	108
9.23. (a) LSKNT5, (b) LSKNT10 elektrotlarının şarj/deşarj eğrileri.....	109
9.24. $Li_{22}Si_5$ -rGO kompozit elektrotların çevrim performansı ve kulombik verimleri.....	110
9.25. $Li_{22}Si_5$ – KNT kompozit elektrotların çevrim performansı ve kulombik verimleri.....	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Piyasada bulunan ticari pil tipleri.....	10
3.1. Lityum iyon piller için kullanılan en yaygın anot malzemeleri.....	26
4.1. GO'nun hazırlanmasında kullanılan kimyasal ayrıştırma yöntemlerinin özeti.....	36
8.1. rGO-Li ₂₂ Si ₅ kompozit elektrotların elektrot tanımları ve bileşenleri.....	78
8.2. KNT-Li ₂₂ Si ₅ kompozit elektrotların elektrot tanımları ve bileşenleri.....	80



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
Al	Alüminyum
C	Karbon
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
HCl	Hidroklorik asit
KMnO ₄	Potasyum permanganat
Li	Lityum
LiPF ₆	Lityum heksaflorofosfat
M ₂ O ₇	Manganez (VII) oksit
NaNO ₃	Sodyum nitrat
Ni	Nikel
O	Oksijen
Pb	Kurşun
Si	Silisyum
°C	Santigrat derece
σ	Sigma
π	İletkenlik bandı
π^*	Değerlik bandı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
μ	Mikrometre
BMO	Üst enerji seviyesi
BZ	Brillouin alanı

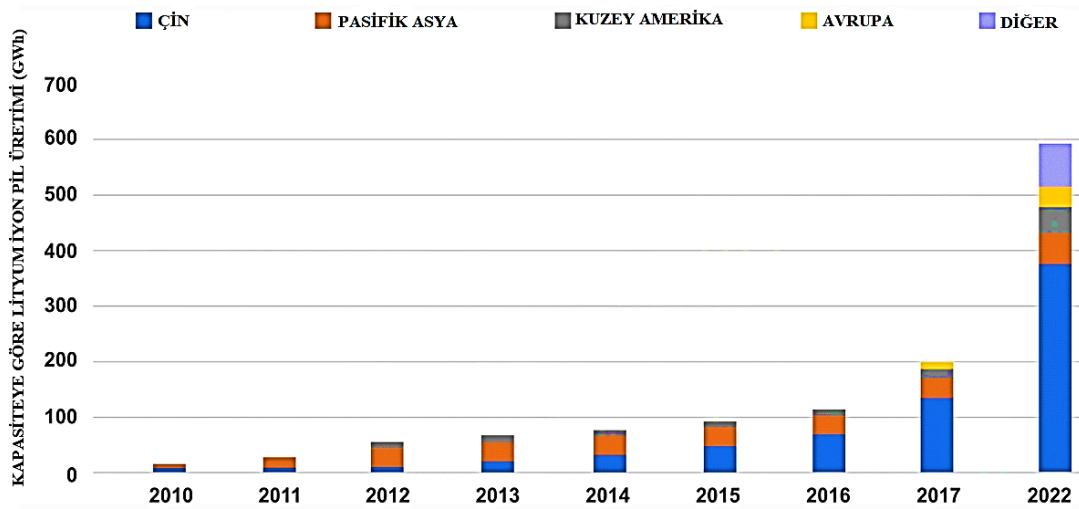
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
cm	Santimetre
CV	Çevrimsel voltagram
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DMC	Dimetil karbonat
DMF	Dimetil formamid
EC	Etilen karbonat
EIS	Empedans spektroskopisi
eV	Elektron volt
FTIR	Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	Gram
GO	Grafen oksit
İEMO	Alt enerji seviyesi
KNT	Karbon nanotüp
m	Metre
mA	Mili amper
MPa	Mega paskal
MH	Metal hidrür
nm	Nano metre
NMP	N-metil-2-pirrolidon
PVDF	Polivinilidin florür
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
rmp	Dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
sa	Saat
SEI	Katı elektrolit arayüzü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
V	Volt
W	Watt
XRD	X-ışını difraksiyonu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Lityum iyon piller; elektrikli araçlar, elektronik cihazlar ve elektrikli mikro mobilitte dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektrikli araçlar, lityum iyon pillerin en büyük pazar payını oluşturur ve tüketicilere; sıfır egzoz emisyonu, içten yanmalı motorlara sahip araçlardan daha iyi verimlilik ve yenilenebilir elektrik altyapısıyla birleştiğinde, azaltılmış somut enerji potansiyeli ile sürdürülebilir bir ulaşım seçeneği sunar. Üretilen elektriğin %82'sinin yenilenebilir kaynaklardan elde edildiği Zelanda'da (MBIE, 2020) elektrikli araç kullanımı ile 2019'da günde 600.000 varilin üzerinde veya yaklaşık 35 GL petrol ürünü tüketiminden kaçınıldı (IEA, 2020). Benzer şekilde, 2019 yılında küresel elektrikli araç filosunu besleyecek elektrik üretiminin, eşdeğer bir içten yanmalı motorlu araç filodan kaynaklanan 53 Mt CO₂ emisyonunu önlediği tahmin edilmektedir (IEA, 2020).

Lityum iyon pil pazarı bu doğrultuda katlanarak artmaktadır ve 2011'de 12 milyar ABD dolarından 2020'de 50 milyar ABD dolarına ulaşmıştır ve tahminler artık 2024 yılına kadar 77 milyar ABD dolarına doğru bir artış öngörmektedir (Hu vd., 2020). Uluslararası Enerji Ajansı'ndan alınan veriler; 2016 ile 2022 arasında lityum iyon pil üretiminde altı kat artış olduğunu göstermektedir (IEA, 2020). (Bkz. Şekil 1.1). Bu veriler ışığında, yalnızca 2022 yılında 5,9 Mt lityum iyon pilin üretilmesi beklenmektedir (Winslow vd., 2018). Bu büyüme emsalsizdir ve büyük ölçüde, elektrikli araçların hızla yayılmasına bağlı olarak, gelecekte de büyümeye devam edecektir (Harper vd., 2019).

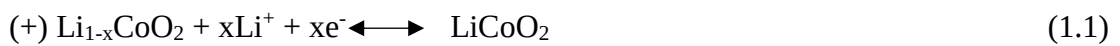


Şekil 1.1. Kapasiteye göre küresel lityum iyon pil üretimi (IEA, 2020)

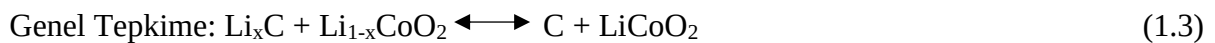
Bu büyüme ve hedeflere ulaşmak amacıyla; pillerin yüksek hacimsel (Wh/L) ve gravimetrik enerji yoğunluğuna (Wh/kg) sahip olması, aynı zamanda da yeterli güvenlik ile uzun çevrim ömrüne ve takvim ömrüne sahip olması gerektiğinden, pillerin yenilikçi teknoloji ve gelişmiş malzemeler ile donatılması acilen gereklidir (Tarascon ve Armand, 2001)

Sony, 1991 yılında; küçük, taşınabilir elektronik cihazlar için ilk lityum iyon pili ticarileştirdiğinden beri, Ni-Cd (David, 1995) ve NiMH (Kanda vd., 1991) sistemleri dahil olmak üzere, nispeten düşük voltajlı, su bazlı piller, kademeli olarak lityum iyon teknolojisi ile değiştirilmiştir. Günümüzde lityum iyon pillerin kullanımı; robotlar, çeşitli elektrikli aletler, sabit güç depolama üniteleri, kesintisiz güç kaynağı üniteleri ve elektrikli araçlar da dahil olmak üzere, büyük ölçüde genişlemiştir (Amine vd., 2014). Bununla birlikte, uzun sürüş menzili için (şarj başına yaklaşık 500 km) güç sağlamak ve sabit güç uygulamalarında güneş ve rüzgâr enerjisini depolamak için daha yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip pillere olan talep önemli ölçüde artmaya devam etmektedir. Geleneksel lityum iyon pil teknolojileri, bu tür uygulamaların gereksinimlerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır (Whittingham, 2014).

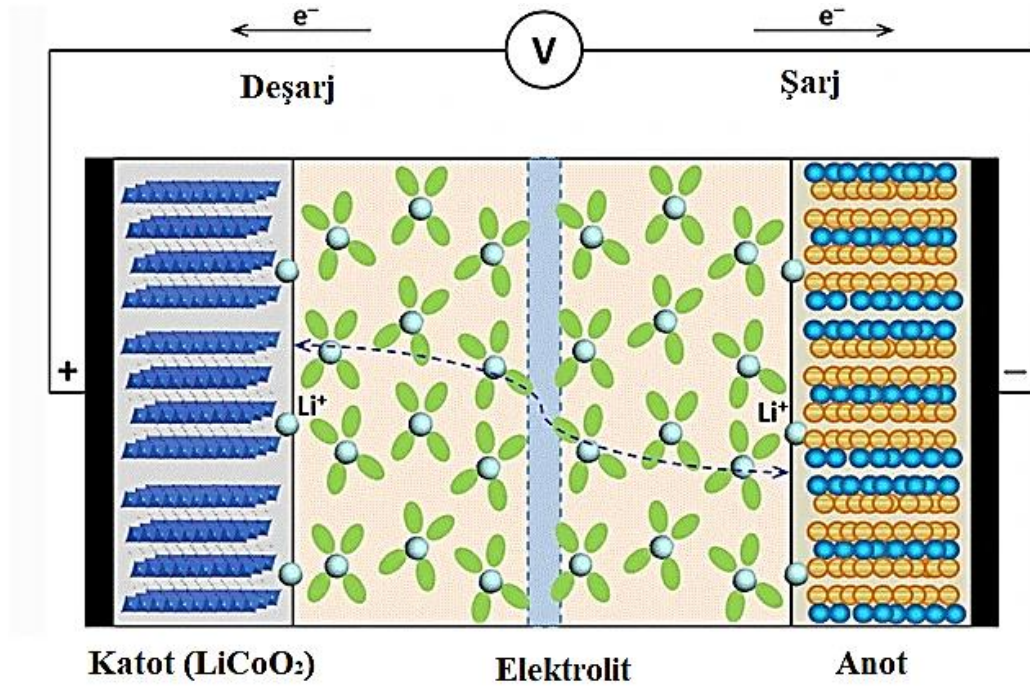
Lityum iyon pillerin mevcut konseptinde pozitif elektrod “katot” ve negatif elektrod “anot” kombinasyonuna dayanır. Elektrotlar, doygun membran ile birbirinden ayrılır ve lityum iyonlarını taşıyan elektrolit mevcuttur. Bu iletken elektrolit, alkil organik karbonatlar içindedir, örneğin LiPF_6 çözeltisidir (bkz. Şekil 1.2). Lityum geçiş metal oksitleri ve fosfatları genellikle ticari lityum iyon pillerin aktif katot malzemeleri olarak benimsenir (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiN}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) vb. (Kang vd., 2006; Okubo vd., 2007). Anot tarafında, grafit ortak seçimdir (Guerard ve Herold, 1975). Hücrenin şarjı sırasında, lityum iyonları katottan ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) dışarı çıkar ve elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü harici elektrik akım uygulandığında anot (Li_xC_6) içinde hapsolür. Hücre deşarjı sırasında bu lityum iyonları katoda geri döner ve harici elektrik akımı üreterek, depolanan kimyasal enerjiyi serbest bırakır. LiCoO_2 katot ve grafit anoda dayalı tipik bir lityum iyon pilde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekilde tanımlanabilir:



+



İki elektrot arasında, iyonik olarak iletken elektrolit boyunca ileri geri hareket eden lityum iyonlarının tersine çevrilebilir akışı, kimyasal enerjinin ve elektrik enerjisinin tekrar tekrar dönüştürülmesini sağlar. İlk pil döngüsü (şarj-deşarj) sırasında, her elektrotta; katı elektrolit ara fazı (SEI) olarak bilinen çok bileşenli (organik/inorganik) ve çok katmanlı pasivasyon filmleri oluşur ve bu, elektrotları elektrolitle başka reaksiyonlardan korumak için kritiktir.



Şekil 1.2. Genel bir lityum iyon pil şeması (Scrosati ve Garche, 2010)

Bu tür lityum iyon piller, ticari olarak çok başarılı olsalar da mevcut elektrot ve elektrolit malzemelerini kullanarak performans sınırlarına ulaşılmıştır (Scrosati ve Garche, 2010). Piyasada bulunan lityum iyon pillerin maliyet endişesi ve performans sınırlaması, elektrikli araç pazarının hızlı genişlemesini ve yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanımını sınırlamaktadır. Ek olarak diğer bazı teknik darboğazlar; yavaş şarj ömürleri, kısa depolama ömürleri ve güvenlik konularındaki sıkıntılar şeklinde sayılabilir.

Lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunu arttırmak için bir başka etkili yaklaşım, yüksek kapasiteli anot malzemeleri aramaktır. Grafit; düşük çalışma potansiyeli, düşük maliyeti ve iyi çevrim ömrü ile ticari lityum iyon hücrelerinde en yaygın kullanılan anot aktif malzemesidir (Long vd., 2004). Grafit; sitokiyometrik olarak LiC_6 oluşturur ve altı karbon atomuna yalnızca bir lityumun eklenmesine izin verir, bu doğrultuda da sadece 372 mAh/g şeklinde, nispeten

düşük bir kapasite sağlar. Ek olarak grafit anotlu pil, lityum iyonunun karbon malzemelere yavaş difüzyon hızı nedeniyle, genellikle orta güç yoğunluğuna sahiptir (10^{-12} ile 10^{-6} cm²/sn arasındadır) (Goriparti vd., 2014) Bu nedenle, hücrenin enerji ve güç yoğunluğunu iyileştirmeye yardımcı olabilecek yüksek kapasiteli ve yüksek lityum iyonu difüzyonu oranına sahip alternatif anot malzemeleri bulmak, aciliyet arz etmektedir. Geçtiğimiz yıllarda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir; yine de yüksek performanslı anot malzemelerinin tasarımı ve geliştirilmesinde yer alanların karşılaştığı, oldukça önemli zorluklar mevcuttur.

Lityum iyon piller için ideal bir anot; yüksek tersinir gravimetrik ve hacimsel kapasite gereksinimini karşılamalıdır. Katot malzemelerine karşı düşük potansiyelde çalışmalı, yüksek verimli olmalı, uzun çevrim ömrü olmalı, düşük maliyetli olmalı, mükemmel kullanım toleransına sahip ve çevresel olarak uyumlu olmalıdır. Saf lityum metali, en iyi anot malzemesidir. Tek başına kapasitesi dikkate alındığında, herhangi bir gereksiz ağırlık taşımaz. Bununla birlikte, şarj sırasında dentritik lityumun elektrokaplanması, ciddi güvenlik endişelerine yol açan kısa devreye neden olur. Karbon nanotüpler (Landi vd., 2009; Lee vd., 2010) , karbon nano fiberler (Qie vd., 2012), grafen (Ambrosi vd. 2014) , gözenekli karbon (Stein vd., 2009) dahil, ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere silikon (Wu vd., 2012), silikon monoksit (Park vd., 2010), germanyum (Xue vd., 2012), kalay (Lee vd., 2003), geçiş metal oksitleri (Lee vd., 2014), sülfidler (Ji vd., 2011), fosfitler (Park vd., 2010) ve nitrürler (Ji vd., 2011) yüksek performanslı anot için hem karbon hem de karbon olmayan malzemeler, yoğun şekilde araştırılmıştır.

Bu doğrultuda nanoteknoloji; hayatımızın çeşitli yönlerindeki uygulamalara yönelik büyük potansiyeli doğrultusunda dünyayı güçlü bir araştırma akımına maruz bıraktı, şimdilerde ise gerçek faydaları ortaya çıkmaya başlamıştır. Nano ölçekte malzemelerin davranışını anlamak amacıyla yapılmış ve yapılacak birçok araştırma ve geliştirme mevcuttur. Elde edilebilecek yüksek güçlü piller, tipik olarak yüksek enerji yoğunluğu sağlarken, aynı zamanda uzun bir kullanım ömrüne sahip olmalı ve uygun maliyetli olmalıdır. Bu doğrultuda da, geliştirilecek alternatif anot malzemeleri araştırılmaya devam etmektedir (Abu Lebdeh, 2012).

Anot malzemeleri arasında silikon (Si) anot; yüksek teorik kapasitesi (4200 mAh/g), doğal bolluğu ve uygun maliyetli olması nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Shen vd., 2018; Casimir vd., 2016). Bununla birlikte Si anotların lityum iyon pillerde uygulanması, lityasyon/delityasyon işlemi sırasında yoğun hacim değişiklikleri ve düşük içsel elektriksel iletkenlik gibi bazı sorunları beraberinde getirir (Jin vd., 2017; Liu vd., 2018). Özellikle yoğun hacim değişikliği; Si anodun pulverizasyonuna, elektriksel temas kaybına ve katı elektrolit ara

yüzey (SEI) katmanında stabilitesinin bozulmasına neden olur (Jin vd., 2017; Liu vd., 2018). Bu nedenle Si anotlu lityum iyon pillerde zayıf döngüsel kararlılıklar ve düşük verim oranları gözlenir (Jin vd., 2017; Zamfir vd., 2013)

Yukarıda bahsedilen problemleri çözmek için nanoteller (Zamfir vd., 2013), nano tüpler (Song vd., 2010), nano rodlar (Zhou vd., 2014) ve nano kristaller (Hu vd., 2020) dahil olmak üzere birçok çalışma, nanoyapılı Si anotların sentezine odaklanmıştır. Bu nano yapılı malzemeler, elektrot pulverizasyonunu önlemek amacıyla kolay gerilim gevşemesini sağlar ve büyük bir reaksiyon yüzeyine sahip olmalarından dolayı yapıdaki Li iyonları için kısa difüzyon mesafeleri oluştururlar (Szczech vd., 2011). Diğer etkili strateji ise, hacim değişimini tamponlayarak kontrol altında tutmak ve elektrik iletkenliğini arttırmak amacıyla, karbon yapı ile Si bazlı kompozit elektrotları tasarlamaktır (Andersen vd., 2019). Bu kompozit elektrotlarda karbon malzeme bileşenleri olarak amorf karbon (Tong vd., 2020), grafen (Luo vd., 2012), karbon nanotüpler (Cui vd., 2010), grafit (Chen vd., 2020), ve mezogözenekli karbon (Xu vd., 2014) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak elementel Si yerine lityum silisit (Li_xSi_y) fazları da araştırılmıştır (Iwamura vd., 2015; Li vd., 2017; Park vd., 2014). Zaten genişlemiş hacme sahip bu fazların doğrudan kullanımı, elektrokimyasal ön lityasyon gerektirmez ve bu nedenle lityum iyon pillerdeki lityasyon / delityasyon işlemi sırasında yoğun hacim değişikliğinin üstesinden gelmek, pratik çözüm olarak sunulabilir. Erimiş Li/Si karışımının katılaşmasıyla hazırlanan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (0,2-2 μm) alaşımlı anot, 1591 mAh/g gibi yüksek bir başlangıç kapasitesi göstermiştir (Iwamura vd., 2015). Iwamura vd. kristal yapıdaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaışımının delityasyon sırasında, gözenekli ve amorf Si'a dönüştüğünü ve sonrasında amorf Si'un delityasyonun devamındaki lityasyon sırasında amorf Li_xSi_y alaışımına dönüştüğünü ileri sürdü. Ayrıca döngü sayısı arttıkça, ilk alaışımın partikül boyutunda önemli bir değişiklik olmadığını bildirdiler (Iwamura vd., 2015). Lityum bileşiklerinden yüksek enerjili bilyalı öğütme tekniği ile 3 lityum silisit fazı ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, Li_7Si_3) hazırlanmış ve alaşım anotlarının başlangıç kapasitelerinin en iyiden en kötüye $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 olarak sıralandığını bildirmişlerdir (Park vd., 2014). Alaşım sitokiyometrisine çok duyarlı olmayan döngü kararlılıkları tatmin edici değildi. Öte yandan, yüzey nitrüleme ile sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5@ \text{Li}_x\text{N}_y\text{Si}_z$ anot, nitrür tabakası yüzey koruması sayesinde, iyileştirilmiş döngü stabilitesi gösterdi (Park vd., 2014). Sonrasında Zhao vd. $\text{Li}_x\text{Si}-\text{Li}_2\text{O}$ anotlarının Li_xSi 'un yüzey oksidasyonu nedeniyle, gelişmiş döngü stabilitesi gösterdiğini belirttiler (Zhao vd., 2014).

Lityum iyon pillerde, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – Grafen ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – KNT kompozit anot malzemesinin kullanımının literatürde yer almaması doğrultusunda, göreceli ekonomik şekilde olan bu üretim yöntemlerini diğer üretim yöntemleriyle kıyaslayabilme ve elektrokimyasal performanslarını belirleyebilme motivasyonu ile bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda tez çalışmasında, lityum iyon pilde kullanılmak üzere hem ekonomik hem de yüksek performanslı anot malzemesi sentezlenmesi ve performansının incelenmesi amacıyla ilk aşamada, alternatif bir üretim tekniği ile grafit malzemedan laboratuvar koşullarında bulunabilecek malzemeler kullanarak, elektrolitik yoldan karbon nanotüp sentezlenmiştir. Tez çalışmasının sonraki aşamasında, Tour yöntemiyle, grafitten, indirgenmiş grafen oksit sentezlemiştir. Sonrasında, lityum metale alternatif olarak, mekanik alaşımlama ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı sentezlenmiştir. Elde edilen alaşımdaki hacim değişiminin, silisyuma göre, şarj-deşarj sırasında tolere edilebilir boyutlarda olup olmadığının incelenmesi amaçlanmıştır. Karbon nanotüp- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve indirgenmiş grafen oksit- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı şeklinde oluşturulan ekonomik kompozit anotların aynı zamanda yüksek performanslı olup olmadığı araştırılmıştır.

Tez çalışmasının birinci kısmında, lityum iyon pillerin kullanımının dünya genelinde çok hızlı artışı ile birlikte henüz tam anlamıyla istenilen şekilde elde edilememiş olan ekonomik ve yüksek verimli anot malzemesi gerekliliği ile seri üretimde kullanılan lityum iyon pilin genel işleyişi hakkında bilgi verilmiştir. İkinci kısmında; pillerde kullanılan temel kavramlar ile lityum iyon pil teknolojisi, temel bileşenleri ve çalışma prensibi hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü kısımda; tez çalışması ile bağlantılı olacak şekilde, lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinin literatür çalışması yapılmıştır. Dördüncü kısımda; grafen ile ilgili bilgi verilerek, sentezleme yöntemleri detaylandırılmıştır. Beşinci kısımda; karbon nanotüp hakkında bilgi verilerek üretim yöntemleri detaylandırılmış, erimiş tuz elektrolizi yöntemi ise mekanizmalarıyla birlikte açıklanmıştır. Altıncı kısımda, mekanik alaşımlama ve yedinci kısımda ise lityum-silisyum esaslı anot malzemeler detaylandırılmıştır. Materyal ve yöntem kısmında; rGO sentezi, KNT sentezi, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı üretimi ve aşamaları detaylı olarak açıklanmıştır. Aynı zamanda kompozit anotların sentezi detaylandırılarak, yapılan analizlerin amacı ile analizlerin genel çerçevesine kısaca değinilmiştir. Dokuzuncu kısımda; sentezlenen kompozit anot bileşenleri olan KNT, rGO ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in karakterizasyon çalışmaları ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - rGO nanokompozit anot ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ - KNT nanokompozit anotun elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sunulmuştur. Devamında ise tez çalışması kapsamında tespit edilen sonuçlar ve öneriler sunulmuştur. Son kısımda da yararlanılan kaynaklar belirtilmiştir.

2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Enerji, insanlığın endüstrileşme çağının başlangıcından itibaren ihtiyaç duyduğu en önemli girdilerin başında gelmektedir. Günümüzde toplam enerji tüketimi 14 TW'lık bir seviyeye ulaşmıştır ve bu rakamın 2050'lerde üç katı olacağı düşünülmektedir. Bu tüketimin %34'ü petrolden sağlanmaktadır ve dünya üzerindeki CO₂ emisyonunun %40'ı petrol kaynaklıdır (Mazman, 2019). Petrol kaynaklarının hızla tükenmesi ve global ısınma problemlerinden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. (Luo vd, 2015). Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, enerji depolama ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Günümüz teknolojileri itibariyle, en etkili enerji depolama araçları ise pillerdir. Piller; elektrik enerjisini kimyasal enerjiye, kimyasal enerjiyi de elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. Piyasada, ticari olarak çeşitli kimyasal yapılarda piller mevcuttur. Bunlar yaygın olarak; araçlarda kullanılan kurşun-asit, NiCd, NİMH ile taşınabilir cihazlarda kullanılan lityum iyon pillerdir.

Elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar tersinmez ise pil, primer pil olarak ve eğer reaksiyon tersinir ise sekonder pil olarak isimlendirilmektedir. Primer piller, şarj edilme özelliği bulunmayan, tek kullanımlık pillerdir. Sekonder piller ise şarj edilip tekrar kullanılabilen tipteki pillerdir.

Taşınabilir elektronik cihazların gelişmesiyle birlikte, bu cihazların enerji ihtiyacı da özel tip pillerin geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Yeni nesil pillerin, cihazların kolay kullanımı amacıyla esnek, düşük ağırlığa sahip ve az hacim kaplaması gibi birtakım özellikleri karşılaması gerekmektedir. Bu amaçlara hizmet etmek üzere piyasada, çok çeşitli kimyasal işleyişe sahip piller mevcuttur. Ancak bu çeşit çokluğu içinde, en fazla kullanım alanı bulan pil tipi lityum-temelli pillerdir. Lityum-temelli piller, yüksek enerji/düşük ağırlık oranlarından dolayı tercih edilmektedir.

Kullandığımız tüm elektronik aletler, çeşitli özelliklere sahip lityum iyon piller içermektedir. Bu bakımdan lityum iyon piller, gelecekteki uygulamalar için de umut vaat etmektedirler. Lityum iyon piller, kurşun-asit pillere göre yaklaşık dört kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu durum; küçük hacimde ve düşük ağırlıkta yüksek enerji depolama imkânı sağladığı için lityum iyon pilleri, özellikle mobil uygulamalarda tercih edilen piller

haline getirmiştir. Deşarj sürecinde 40 °C'ye varan (ve bazı tiplerde kısa süreler için bunu aşan) sıcaklıklarda yüksek akımların çekilebilmesi bu pilleri, yüksek güç gerektiren uygulamalarda da yaygın hâle getirmiştir. Bunun yanında hızlı şarj özelliği ile de diğer tip pillerin önüne geçmeyi başarmıştır. Depolama sürecinde, kendinden deşarj hızının düşük olması da avantaj olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, diğer bazı tip pillerin mobil uygulamalarda kullanımında problem oluşturan hafıza etkisi lityum iyon pillerde yok denecek kadar azdır. Böylelikle, bu pilleri istediğimiz zaman şarj edebilme esnekliği kazanmış oluruz. Ayrıca kulombik veriminin yüksek oluşu ile de lityum iyon piller öne çıkmaktadır. Bütün bu avantajları ile de lityum iyon piller piyasada çok kısa zamanda diğer pillere oranla ezici bir üstünlük sağlamıştır.

2.2. Pillerde kullanılan temel kavramlar

2.2.1. Pil Bileşenleri

İçinde yürüyen iyonik tepkimelerle, kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere "galvanik hücre" ya da "kimyasal pil" denir. İndirgenmenin olduğu elektrot "katot"; yükseltgenmenin olduğu elektrot ise "anot" olarak ifade edilir. Galvanik hücrelerde katot artı, anot ise eksi işaretli olmaktadır (Sarıkaya, 2000).

Pil temel olarak üç ana bileşenden meydana gelmektedir: Anot, katot ve elektrolit. Bu bileşenler pildeki elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yerler olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

- (1) **Anot:** Elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların, üzerinden geçerek elektriksel devreye aktığı ve aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrottur.
- (2) **Katot:** Elektriksel devreden geçen elektronları üzerine alan elektrottur. Bu elektrot üzerinde, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında, indirgenme gerçekleşir.
- (3) **Elektrolit:** Pil içerisinde, anot ve katot arasında, iyonlar vasıtasıyla yük aktarımını sağlar ve elektrik akımının devreyi tamamlamasına olanak tanır. Elektrolit; çeşitli tuzların su, baz veya asitler ya da organik çözücülerde çözünmesiyle meydana gelir. Bazı pillerde katı elektrolitler de kullanılmaktadır. Elektrolitler bazı pillerde (örneğin lityum iyon pil) iyonik taşınımı sağlayan bir ortam iken, bazı pillerde ise (örneğin kurşun asit) elektrokimyasal tepkimenin aktif bileşenidir ve kapasiteye doğrudan etkilidir.

Pildeki diğ er önemli bir bileşen ise seperat rdir. Bu bileşen temel olarak iyon ge i ilerine izin verirken, anot ve katot arasında teması ortadan kaldırarak kısa devrenin önüne geçmek amacıyla kullanılmaktadır.

2.2.2. Pil  e itleri

Piller kullanım şekillerine bağlı olarak:

- Primer (birincil),
- Sekonder (ikincil) ve
- Rezerve piller olarak    sınıfta değerlendirilebilir.

Primer piller; sadece bir defa kullanılan, satın alındığında  arjlı olarak gelen ve kullanıldıktan sonra atılan pillerdir. Bu tip pillere örnek olarak, alkali piller verilebilir. Sekonder piller ise tekrar şarj edilebilir pillerdir. Pilde gerçekleşen reaksiyonun tersinir olmasından dolayı bu tip piller, şarj edilip tekrar kullanılabilirler. Ancak bu şarj/deşarj işlemi belli sayılarda ger ekle tirilebilirler. Her pilin; kimyasal yapısı, ortam şartları, elektrolitin korozif olup olmaması ve kullanım şekline göre çevrim şartları değişiklik gösterebilmektedir. Rezerve piller ise aslında tek kullanımlık primer pillerdir ve birçok farklı kimyasal yapıda olabilmektedirler. Rezerve pillerde mantık; pil bileşenlerinin, kullanım zamanına kadar elektrolitle temas etmemesidir. Kullanım zamanında, pilin içinde elektrolit içeren hazne kırılır, pil elektrolit ile dolar ve reaksiyon ba lar. Elektrolit ile temas olmadığı için, uzun depolama koşullarında kapasite, kimyasal yapı gibi özelliklerini yitirme olmaz ve istenildiğinde raftan alınıp ilk günkü özelliklere sahip olarak kullanılabilirler. Örneğin, Mg-CuI piller tipik birer rezerve pildir ve depolama sırasında içerisinde elektrolit bulunmamaktadır. Kullanımı gereği denize atıldıklarında, içerisine deniz suyu girerek pilin aktivasyonunu sağlamaktadır. Diğer bir örnek ise ısıl pillerdir (Buchmann, 2001).

Piyasada ticari olarak mevcut olan bazı piller  izelge 2.1'de gösterilmektedir. Pil teknolojilerindeki gelişmelere rağmen, piyasada en yaygın teknoloji kurşun-asit pillerdir. Kurşun asit piller; otomobillerde, endüstriyel ve sabit uygulamalarda tercih edilmektedir. Son yıllarda lityum iyon pillerin kullanımında belirgin bir artış söz konusudur. Bu artışın temel sebebi artan ihtiyaçları karşılamak konusunda lityum iyon pillerin sunduğu ek kabiliyetlerdeki belirgin  st nl klerdir. Kapasitedeki önemli farka rağmen kurşun-asit akülerin piyasada yoğun

olarak kullanımının devam etmesinin sebebi ise ekonomik, güvenli, bilinen ve yatırımı yapılmış bir teknoloji olmasıdır (Linden vd., 2002).

Çizelge 2.1. Piyasada bulunan ticari pil tipleri

Pil Tipi	Anot	Katot	Teorik Değerler		Ölçülen Değerler		
			Gerilim (V)	Spesifik Enerji (Wh/kg)	Nominal Gerilim (V)	Spesifik Enerji (Wh/kg)	Enerji Yoğunluğu (Wh/L)
Pb-Asit	Pb	PbO ₂	2,1	252	2,0	35	70
Ni-Cd	Cd	NiO	1,35	244	1,2	35	100
Ni-MH	Metal Hidrür	NiO	1,35	240	1,2	75	240
Li-iyon	Li _x C ₆	Li _{1-x} CoO ₂	4,1	410	4,1	150	400

2.2.3. Hücre Operasyonları, Teorik Hücre Gerilimi, Kapasite, Enerji

Çevrim sayısı, bir pilin kullanılabilir durumda şarj ve deşarj olma sayısı olarak tanımlanmaktadır. Çevrim sayısı, her bir çevrimdeki deşarj derinliğine doğrudan bağlıdır. Yüksek deşarj derinliklerinde çevrim ömrü, kimyasal yapıdaki tersinmez faz dönüşümlerinden dolayı çok ciddi biçimde azalmaktadır (Olivetti, 2007).

Teorik gerilim, hücre içerisindeki türlerin standart potansiyellerinin farkı olarak ifade edilir. Bir hücrenin teorik gerilimi, standart elektrot potansiyelleri kullanılarak Eşitlik 2.1. ile hesaplanır.

$$E_{\text{katot (indirgenme potansiyeli)}} - E_{\text{anot (yükseltgenme potansiyeli)}} = E_{\text{standart hücre potansiyeli}} \quad (2.1)$$

Teorik kapasite, bir hücrenin şarj edildikten sonra 1 saat içinde geri verebileceği enerji miktarıdır. Birimi Amper.saat cinsinden verilmektedir. Teorik olarak pilde kullanılan aktif malzemelerin 1 gramı 26,8 Ah veya 96487 Coulomb'dur. Li-iyon pillerde teorik kapasite, elektrokimyasal reaksiyona katkı yapan aktif malzemelerin miktarı ile ölçülür (Qu vd., 2007; Qu vd., 2009; Katsumata vd., 2008)

Amper.saat cinsinden teorik kapasite aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$Teorik\ Kapasite = \frac{N.F}{3600(\frac{M_w}{1000})} \quad (2.2)$$

Formüldeki N, alınıp verilen elektron sayısını; F, Faraday sabitini (96487 C/mol); M_w ise aktif malzemenin gram veya kg cinsinden her bir tekrarlanan biriminin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

2.2.4. Özgül enerji ve enerji yoğunluğu

Her bir deşarjdaki mevcut elektrik enerji miktarı, enerji yoğunluğunu işaret eder ve pildeki malzemelerin (her bir elektrottaki veya tüm pildeki) enerji/kütle (Wh/kg) veya enerji/hacim (Wh/L) cinsleri ile ifade edilir. Teorik enerji yoğunluğu (Wh/kg) pilin gerilimi kadar sistemin kapasitesi (Ah/kg) ile tanımlanır.

$$Watt.Saat\ (Wh) = Gerilim\ (V) \times Akım\ (A).Saat\ (h) \quad (2.3)$$

Bir pilin gerçek kapasitesi; pildeki aktif olmayan elektrolit, akım taşıyıcılar vs. gibi bileşenlerden dolayı, teorik kapasitesinden daha azdır. Ayrıca, yüksek deşarj hızlarında (yüksek güç) daha da önemli hâle gelen kaçınılmaz enerji kayıpları gerçekleşmektedir. Bunlardan en dikkat çekici olanı ohmik (oluşan dirençlerden kaynaklı) kayıplardır.

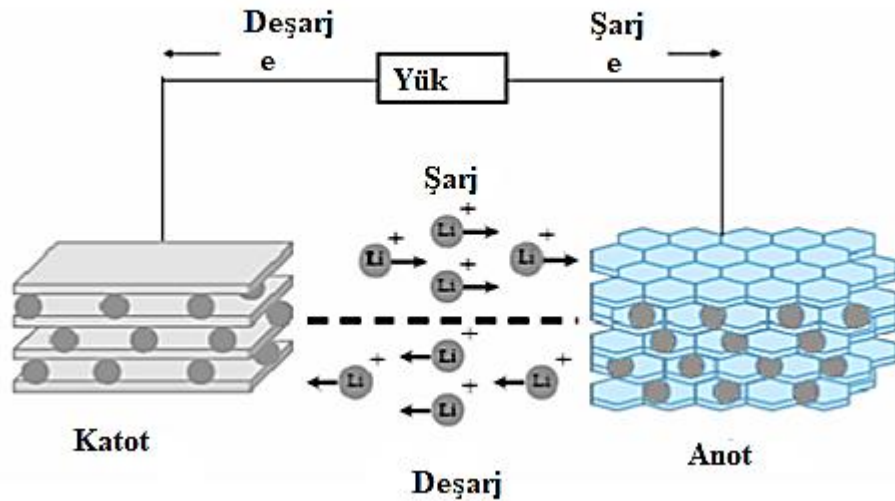
Pile verilen veya pilden alınan enerjinin hızı, güç yoğunluğu olarak bilinir ve Watt veya kW ile ifade edilir. Pilin kabul edebileceği veya verebileceği maksimum güç, pilin şarj ve deşarj edilebileceği en yüksek hız olarak tanımlanır ve pilin kinetiği ile kontrol edilir.

Özgül güç (W/kg), pilin gerilimi ile deşarj akım (A/kg) hızının çarpımı ile bulunur.

Deşarj hızı aynı zamanda C-oranı (Capacity Rate-Kapasite oranı) ile açıklanır. 1C ifadesi bir pilin kapasitesinin 1 saatte tamamen deşarj edilmesini gerçekleştiren akım değeridir. 2C ise 30 dakikada kapasitesini tamamen deşarj eden akımı ifade etmektedir (Olivetti, 2007).

2.3. Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensibi

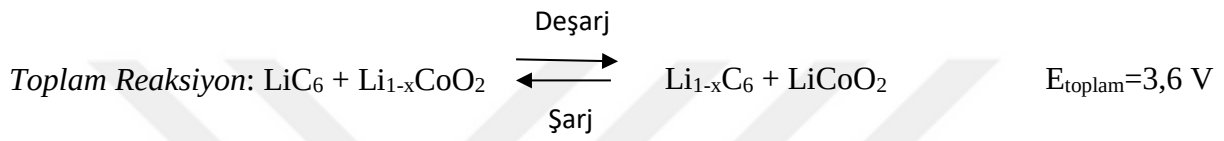
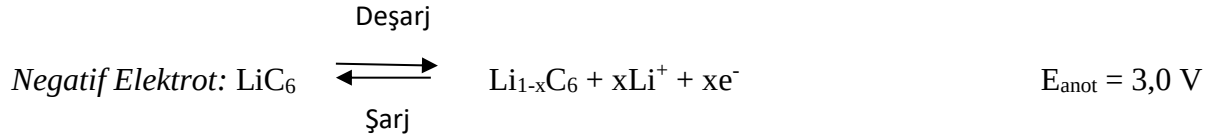
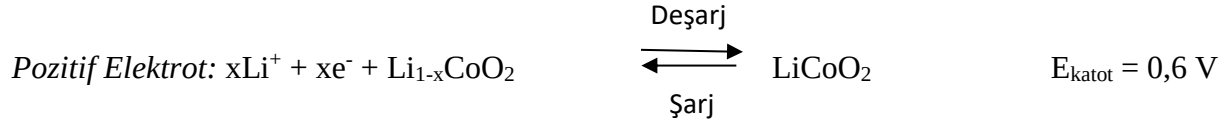
Lityum elementinin elektrokimyasal potansiyeli yüksek ve yoğunluğu ($0,534 \text{ g/cm}^3$) düşük olduğu için ideal bir pil malzemesidir. Lityum sistemlerinde karşıt elektrotla potansiyel farkından dolayı elde edilen gerilimler 3,0 V ve üzerindedir. Bu değer, NiMH piller için 1,2 V, NiCd'da 1,25 V, ve Pb-asitte 2,0 V civarındadır.



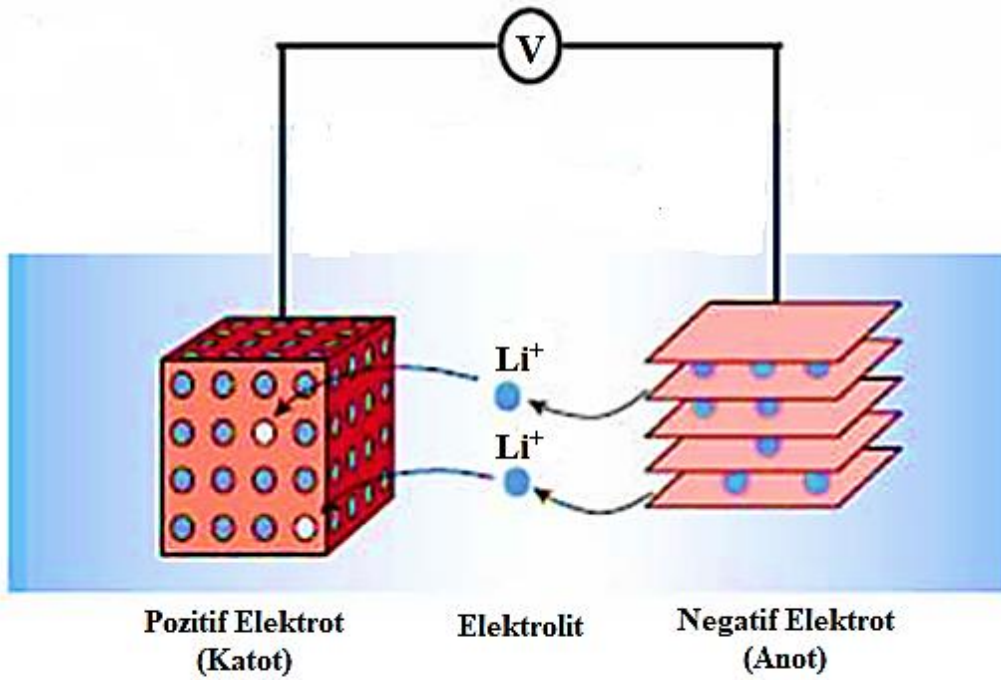
Şekil 2.1. Lityum-iyon pillerin çalışma mekanizması (Dell ve Rand, 2001)

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, lityum iyon pilde lityum iyonları ve elektronlar; şarj sırasında katottan anoda doğru, deşarj sırasında ise anottan katoda doğru hareket eder. Şarj sırasında lityum iyonları, katot aktif maddenin boşluklarından ayrılır, elektrolit içinden geçer ve sonrasında genelde grafit olan anot aktif maddenin boşluklarına yerleşir. Şarj-deşarj sürecinde dış devreden, elektrotlar arasında lityum iyonunu taşıyacak kadar akım geçer.

Şarj durumunda anot, elektron alarak indirgenir ve katot, elektron vererek yükseltgenir. Elektrolitteki lityum iyonları, yük dengesini sağlamak için negatif yüklü anoda doğru hareket eder; anot, lityum iyonları ile dolar ve metal lityuma yakın bir potansiyel gösterir. Deşarj durumunda tam tersi bir reaksiyon olur. Lityum iyonları içeren bileşiklerden oluşan katot, elektron alarak indirgenir ve anot da elektron vererek yükseltgenir. Lityum iyonları katoda doğru hareket eder ve elektrik enerjisi üretilir.

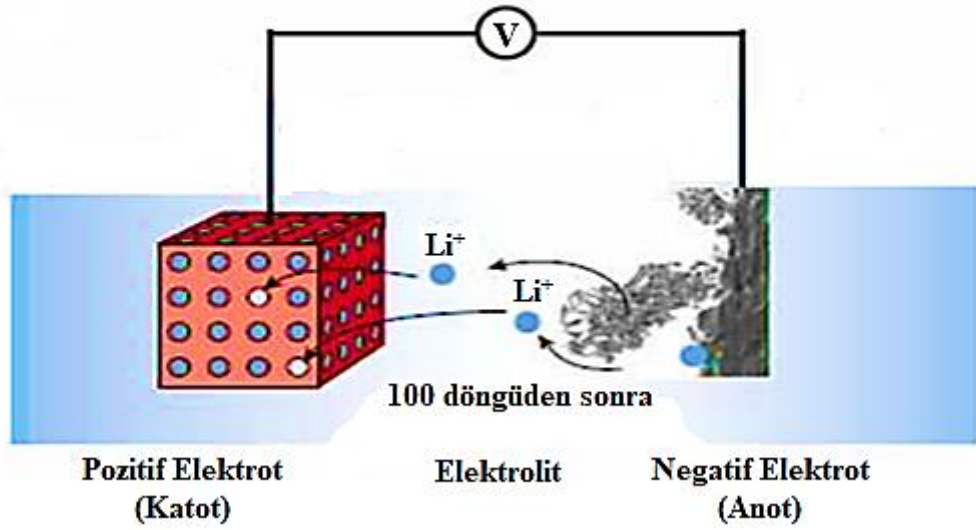


Grafit anot kullanıldığı zaman meydana gelen tersinir lityum iyonu transferi; lityum iyonlarının grafit kafes içine Wan Der Walls kuvvetleriyle tutunup sonrasında geri ayrılması şeklinde olur (Bkz. Şekil 2.2) Wan Der Walls bağ türü şeklindeki zayıf etkileşimler, şarj-deşarj sürecinde; lityum iyonlarının yapıların içine kolayca yerleşmesini ve yapılardan kolayca ayrılmasını mümkün kılar. Pil reaksiyonunda; harcanma ve açığa çıkma yerine, lityum iyonlarının anot ve katot arasında kütle olarak taşınımı söz konusu olduğu için bu pillere, salıncak tipi piller de denilmektedir. Buradaki salıncak ifadesi ile anot ve katot arasında gidip gelen lityum iyonlarının hareketi belirtilir (Tarascon ve Armand, 2001).



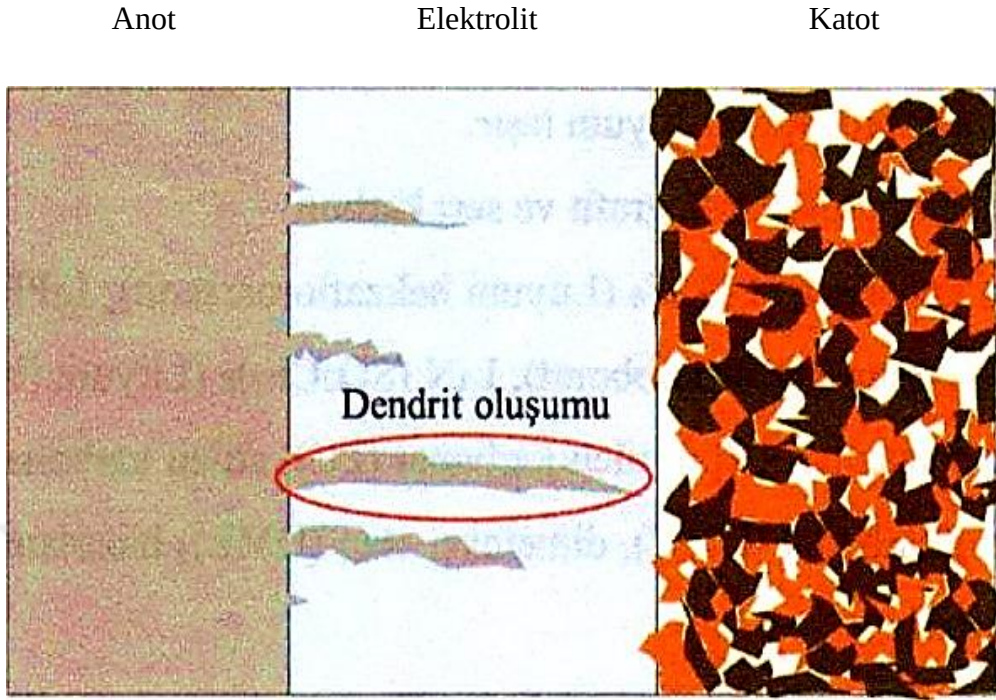
Şekil 2.2. Grafit anot kullanan lityum pil sistemleri (Tarascon ve Armand, 2001)

1970 yılında lityum metalinin titanyum disülfür bileşiği içine, lityum iyonları şeklinde taşınarak yapı içine girdiği keşfedildi ve bu etki, Li/Li^+ sistemine göre çalışan ilk lityum pilin geliştirilmesini sağladı. İlk geliştirilen pillerde lityum metali, sahip olduğu özellikler olan yüksek potansiyel ve düşük yoğunluk doğrultusunda, negatif elektrot olarak kullanılmıştır. Ancak, lityum metali çok reaktiftir ve özellikle neme karşı çok hassastır. Bu yüzden, kapalı bir sistemde kullanılması gerekir. Bu da şarj edilemeyen pillerde lityumun kullanılmasını sağlarken; şarj edilebilir pillerde lityum metalinin negatif elektrot olarak doğrudan kullanılmasını sınırlamıştır. Lityum metal olarak kullanıldığında, lityum iyonları düzenli bir şekilde elektrotlar arasında gidip gelememekte ve çevrim sürecinde lityum metal anodun üzerinde, dik sarkıtlar şeklinde dentritlerin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan dentritler zamanla büyüyerek, yaklaşık 100 çevrim sonrasında da seperatörün delinmesine ve kısa devreye neden olmaktadır. Şekil 2.3’de lityum birikiminin nasıl gerçekleştiği görülmektedir (Tarascon ve Armand, 2001).



Şekil 2.3. Lityum metali negatif elektrot olarak kullanıldığında, yüzeyde gerçekleşen lityum birikimi (Tarascon ve Armand, 2001)

Anot yüzeyindeki dik sarkıt şeklindeki oluşumlara dentrit denir. Dentrit oluşumunun daha detaylı görünümü şekil 2.4’de görülmektedir. Dentritlerin seperatöre kadar uzamasıyla, seperatör delinir ve anot ile katot arasında kısa devre olur. Bu durum ise pilde, patlama ve alevli yanma şeklinde sonuçlanan reaksiyona sebep olur. İlk ticari lityum iyon pil, anotta lityum metalinin kullanımı ile Kanada firması olan “Moli Enerji” tarafından geliştirildi ve yaygın kullanımı da Sony firması tarafından piyasaya sürüldü. Pilin piyasaya sürülmesinden bir süre sonra patlama ve yanma şeklinde görülen kazalar nedeniyle, piyasadan toplatılmıştır. Sonrasında, negatif elektrotta lityum metali yerine grafit kullanımı ile güvenlik sorunları büyük oranda çözülmüştür.



Şekil 2.4. Lityum metali boyunca dentrit oluşumu (Tarascon ve Armand, 2001)

2.4. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri

Li-iyon piller günümüzde, mobil uygulamalardaki pazarı tamamen ele geçirmiş durumdadır. Kullandığımız tüm elektronik aletler çeşitli özelliklere sahip Li-iyon piller içermektedir. Bu bakımdan Li-iyon piller gelecekteki uygulamalar için de umut vaat etmektedirler.

Li-iyon piller genelde 3,0-4,0V gerilim, 100 Wh/kg - 280 Wh/kg arası spesifik enerji değerlerinde çalışan enerji depolama sistemleridir. Katot olarak lityumlanmış farklı metal tuzlarının alüminyum akım toplayıcı şerit üstüne kaplanmış plakaları, anot olarak ise lityumlanmış grafitin bakır şerit akım toplayıcı üzerine kaplı hâlleri kullanılır. Pilde kullanılan elektrolit organik çözücüler (etilen karbonat-dimetil karbonat, EC-DMC) içinde çözülmüş lityum tuzlarıdır (özellikle LiPF₆). Separatör ise polipropilen veya seramik kaplı polipropilen yapıda olmaktadır. Li-iyon piller düğme, silindirik, prizmatik veya tabaka (pouch) şeklinde üretilmekte olup şekil avantajları konusunda nihai bir fikir bulunmamaktadır (Miller, 2015).

Pilin temel bileşenleri; pozitif elektrot, negatif elektrot, elektrolit, separatör ve akım toplayıcı şeklinde sıralanabilmektedir.

2.4.1. Anot aktif maddeler

1970'lerde 3700 mAh/g civarında kapasiteye sahip, düşük atomik ağırlıklı ve yüksek elektrot potansiyelli olan lityum metali anot malzemesi olarak tercih edilmiştir. Ancak lityum metali nemli ortamda reaktif olduğu için güvenlik nedeniyle kuru ortamda bulunmalıdır. Bu durum iyi bir izolasyon ile aşılabılır gibi görünse de şarj edilebilir pillerde izolasyonun sürekliliğini sağlamak çok zor ve maliyetli olmaktadır. Ayrıca şarj ve deşarj sürecinde (yaklaşık 100 çevrim sonra) lityum metalinin morfolojisi etkilenir ve önceki bölümde açıklanan dendrit denilen iğnecikler oluşur. Bu iğneciklerin zamanla kısa devrelere ve dolayısıyla güvenlik problemlerine sebep olduğu görülmüş ve yeni anot malzeme arayışı tetiklenmiştir. Bu arayış sonucu anot malzemesi olarak lityum iyonlarının yapısı içine girerek yerleşmesine olanak veren karbonlar öne çıkmıştır. Kapasite olarak lityum metalinden çok daha düşük kapasiteli olmasına rağmen güvenli ve tersinir çalışma imkânı sağlaması ve zaten katottan alınabilen enerjiden daha yüksek kapasiteli olması nedeniyle karbonlar anot malzemesi olarak hâkim hâle gelmiştir. Şimdiye kadar üzerinde çalışılan kimi anot aktif karbon malzemeler ve kapasiteleri karbon nanotüpler (1100 mAh/g), karbon nanofiber (450 mAh/g), grafen (960 mAh/g), gözenekli karbon (800-1100 mAWg) sert karbon (1050 mAWg) olarak bulunmaktadır (Landi vd., 2009; Kim vd., 2006; Hou vd., 2011; Zhou vd., 2003; DiLeo vd., 2010).

Sony firması ilk ticari hücrelerinde anot olarak petrol temelli kok kullanmıştır. Kok anotlar 180 mAhg^{-1} 'lık kapasiteye (grafitten az) sahiptir ve grafitlerin tersine, propilen karbonata dayanıklıdır. Grafit, 300 mAhg^{-1} 'lık kapasite ve düşük yüzey alanına sahip olduğu için kapasite kaybı da azdır. Pratikte tanecik büyüklüğü 30 mikrondan az olmalıdır. Ucuz olan doğal grafitler de sıkça kullanılır. Karbon bileşiğinin lityumca en zengin hâli LiC_6 'dır. Karbonun teorik kapasitesi 372 mAh/g 'dır (LiC_6). Sert karbonların kapasiteleri 1000 mAh/g 'a ulaşır ancak yeterli kararlılık ve tersinirliğe sahip değildir ve lityuma karşı potansiyelleri daha yüksektir (Goriparti vd., 2014).

Anot aktif madde olarak ticari Li-iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda anot aktif malzemesi olarak öne çıkan malzemeler; titanatlar (160 mAhg^{-1}), kalay (994 mAhg^{-1}), silisyum

(4200 mAhg⁻¹), silisyum oksit (1600 mAhg⁻¹) ve kimi geçiş metal oksitleri (500-1000 mAhg⁻¹) bileşikleridir. Bu malzemelerin bir kısmı anot olarak kullanılabilirken bir kısmının kullanılabilmesi için yoğun araştırmaları devam etmektedir (Yang vd, 2002; Ge vd., 2012; Zhuo vd., 2013; Jiang vd., 2012; Wang vd., 2012; Prosini vd. 2000).

Anot ve katotta karşılaşılan temel problemlerden biri de lityum iyonlarının yapı içine girip çıkışı sırasında oluşan hacim genişlemesidir. Bu genişlemeler elektrot yüzeylerinde kırılmalara ve yapı bozulmalarına sebep olmaktadır. Bunu engellemek için yüzey alanını arttıracak şekilde nano-parçacık kullanımı üzerinde durulmaktadır. Ancak nano-parçacıkların yüzey alanları yüksek olduğundan aktiviteleri de fazladır. Bu nedenle birbirlerine tutunarak topaklanma (aglomerasyon) meydana getirmektedirler. Topaklanma sonucunda nano-yapının boyutu çevrim sayısı ilerledikçe artmakta ve bir yığın yapı oluşturarak çevrim kararlılığı ve kapasite üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmektedir (Li vd., 2009).

Nanoteknoloji kullanılarak anot ve/veya katot aktif malzemelerin etkinlikleri artırılabilir. Sentezlenen nano büyüklüğe sahip bileşiklerle elde edilen aktif malzemeler, geniş bir yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu geniş yüzey alanının, toplam molekül hacmine oranı büyük olduğundan lityum iyonunun yerleşebileceği boşluklarının sayısı dolayısıyla lityum difüzyonu artmakta ve aktif malzemeye daha yüksek elektron iletimi gibi avantajlar sağlamaktadır (Goriparti vd., 2014). Ancak topaklanmanın önüne geçmek için gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

2.4.2. Katot aktif maddeler

Katot malzemeleri, lityum göçüyle daha yüksek bir değeriğe yükseltgenen geçiş metallerinin oksitleridir. Geçiş metalleri oksitler hâline dönüştüğünde, geniş bir aralıkta kararlı bir morfoloji kazanır. Bu morfoloji sayesinde lityum iyonları, yapı içine yerleşip ayrılma imkânı bulur. Şarj sırasında lityum iyonları yapıdan ayrılırken, deşarjda lityum iyonları yapı içine yerleşir. Yapıya lityum iyonları katılımı sürecinde anottaki elektronlar geçiş metali iyonlarını katotta daha düşük değeriğe indirger ve süreç tamamlanır. Bu iki süreç lityum iyonlarının elektrolit içine kabulü ve elektrotlara ulaşması için gereken süre tarafından kısıtlanır. Bu süre (etkinlik hızı) pilden çekilebilecek maksimum akımı belirler. Elektrolit içinde lityum iyonları aktarımı elektrolit-elektrot ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle katot performansı; elektrotun mikro yapısı, morfolojisi ve doğasından gelen elektrokimyasal karakterlerine doğrudan

bağlıdır. Lityum pillerde performansı belirleyen, katot malzemelerinin etkinliğidir. Bu nedenle lityum iyon pillerde çalışmaların çoğu katot üzerine yoğunlaşmaktadır.

Katot üzerine çalışmaları yoğunlaştıran bir başka neden de pil içinde miktar ve maliyet olarak en yüksek değerde olmasıdır. Katot, yüksek güç ve enerji sağlayan hücrelerde ana bileşenlerin başındadır (Nitta vd., 2015).

Bu doğrultuda, katottan beklenenleri sıraladığımızda;

- **Enerji yoğunluğu:** Katot malzemesinin spesifik kapasitesi yüksek olmalıdır.
- **Hız:** Oluşacak reaksiyonlar iyon hareketine müsaade edecek kadar hızlı olmalıdır.
- **Elektrokimyasal tersinirlik:** Katot reaksiyonu pilin ömrünün uzun olması için tersinir olmalıdır. (Bu özellik sıcaklık, elektrolit çeşidi ve katot malzemesindeki şişmeye bağlı olarak değişir.)
- **Elektronik iletkenlik:** Genelde kullanılan katot malzemelerinin iletkenliği düşüktür. İletkenliği ve buna bağlı olarak kapasiteyi yükseltmek için gafit yapıdaki karbon gibi katkı
- **Reaktivite:** Katot malzemesi diğer hücre bileşenlerine karşı tüm potansiyel aralıkta inert/tepkisiz olmalıdır.
- **Potansiyel:** Katodun lityuma karşı potansiyeli yüksek olmalıdır.
- **Güvenlik:** Çevreye duyarlı ve toksik olmamalıdır. Isıl olarak da kararlı olmalıdır.
- **Fiyat:** Malzeme ucuz ve kolay bulunabilir olmalıdır.
- **Uzun ömür.** Minimum kapasite kaybı ile en az 500-1000 şarj/deşaj yapabilmelidir.
- **Uzun raf ömrü:** Depolama sırasında bozulma olmamalıdır (Choi ve Aurbach, 2016).

2.4.3. Elektrolit

1950'li yıllarda, çok reaktif olmasına rağmen lityum metalinin, susuz sıvılarda kararlı olduğu tespit edildi. Lityumun bu kararlılığı yüzeyinde meydana gelen ve elektrolitle reaksiyona girmesini engelleyen pasif film tabakasının varlığına bağlandı (Jasinski, 1967). 1960 ve 1970'lerde çok yoğun süren araştırmalar neticesinde ilk organik (propilen karbonat) ve anorganik (tiyonil klorür ve sülfür dioksit) elektrolitler kullanan ticari lityum temelli piller piyasaya sürüldü (Fraaij vd., 1970; Schneider vd., 1972; Moser vd., 1972; Fukuda vd., 1975).

Devam eden yıllarda lityumun yeniden şarj edilebilir pillerini yapmak üzere gerçekleştirilen çalışmalarda çevrim ömrü ve güvenlik gibi birçok zorlukla karşılaşıldı (Selim ve Bro, 1974; Raugh ve Brummer, 1977). Daha sonraki yıllarda bu problemlerin kaynağının lityum kristallerinin elektrolitten tekrar şarj edilme aşamasında morfolojisindeki değişimden ileri geldiği anlaşıldı (Koch ve Young, 1978; Yoshimatsu vd., 1988). Şarj ve bir sonraki deşarj sırasında anot üzerinde oluşan iğnemsli lityum sarkıtları (dendritler) ile anot elektriksel olarak izole hâle gelmektedir. Bu şekilde gerçekleşen lityum kaybı hücrenin enerji yoğunluğunu değiştirmektedir, bunun önüne geçmek üzere de çok fazla miktarda lityum kullanılması gerekmektedir. Ancak daha da önemlisi bu şekilde hücre içinde elektrokimyasal olarak inaktif ancak kimyasal olarak yüksek yüzey alanından dolayı oldukça reaktif ölü lityum miktarının artmasıyla risk oluşmaktadır. Meydana gelen dendritler separatörü delip geçmekte ve kısa devreye neden olarak yüksek miktarda ısı açığa çıkmasına ve daha da kötüsü yanmaya neden olmaktadır (Broadhead ve Trumbore, 1975).

1970 ve 1980'lerde sekonder Li-iyon piller üzerine çalışmalar; daha çok dendrit oluşumunu engelleyecek veya azaltacak elektrolit formülasyonları üzerine gerçekleşmiştir. Çeşitli elektrolit sistemleri araştırmaları arasından İsrailli firmanın eter-bazlı çözümü şarj edilebilir piller için problemin çözümünü bir miktar başarmıştır (Dan vd., 1995). Eter bazlı bu elektrolit içerisinde; yüzeyinde pasif tabakanın oluşmasıyla lityum elektrotun, 120°C'ye kadar kararlılığını koruduğu ve 300 derin deşarj çevrimi yapabildiği rapor edilmiştir. Lityum tuzu LiAsF_6 ve çözücü 1,3-dioksalan arasındaki bir redoks mekanizmasıyla, hücrenin 125°C'nin üzerine kadar ısıl kararsızlık durumuna girmeden, çalışabildiği bildirilmiştir (Mengeritsky vd., 1996; Aurbach vd., 1997). Bunun yanında özellikle yüksek şarj oranlarında dendrit oluşumu, kapasite azalmasına neden olmaktadır (Aurbach vd., 2000).

Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitler, bir lityum tuzunun iki veya daha çok organik çözücü içinde çözülmesine dayanmaktadır. Tek çözücü kullanıldığı durumlar çok nadirdir. Çözücülerin karışım hâlinde kullanılmasının sebebi, sahip oldukları farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin avantajlarından eş zamanlı olarak faydalanmaktır. Öte yandan elektrolit içindeki lityum tuzlarının bir karışımı kullanılmamaktadır. Çünkü anyon seçimi sınırlıdır. Bundan dolayı performans avantajlarını ve gelişmiş özelliklerini gösterememektedir.

Katı polimer veya jel polimer elektrolitler de çözücü-tipli elektrolitlerin farklı bir türü olarak ele alınabilir. Jel polimer elektrolitler kullanılarak üretilen lityum iyon piller, 2000 yılından itibaren piyasaya sürülmüştür (Brod, 2002).

Elektrolitler için temel ihtiyaçlar göz önüne alındığında, ideal bir elektrolit aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır:

- Tuzları yeterli derecede çözmeli, bunu için de dielektrik sabiti yüksek olmalıdır.
- Temel iyon transferine izin verecek şekilde akışkan olmalıdır.
- Hücre bileşenlerine karşı inert olmalı, özellikle de anot ve katot yüzeyleri ile reaksiyona girmemelidir.
- Geniş bir sıcaklık aralığında, sıvı kalmalıdır. Yani erime noktası düşük ve kaynama noktası yüksek olmalıdır.
- Yüksek parlama noktasına sahip olmalı, toksik olmamalı ve ucuz olmalıdır.

2.4.3.1. Cözücüler

Lityum iyon temelli bataryalarda anodun kolayca indirgenmesi (lityum metali ve lityumlanmış karbon) ve katodun kolayca yükseltgenmesi, yüksek çözme gücünde aktif protonlara sahip çözücülerin kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Çünkü çözücülerdeki protonlar, lityuma karşı yaklaşık 2,0-4,0 V'a yükseltgenir ve/veya indirgenirler. Diğer taraftan elektrolit olarak kullanılan susuz çözücüler, yüksek miktarda lityum tuzunu çözme kabiliyetine sahip olmalıdırlar (Fry, 1989).

2.4.3.2. Tuzlar

Şarj edilebilir lityum iyon pillerde kullanılan elektrolit tuzları, aşağıdaki minimum özellikleri göstermelidir:

- Çözücü içerisinde tamamıyla çözünmeli ve çözünen iyonlar yüksek hareket kabiliyetine sahip olmalıdır.
- Tuzun anyonu, katotta yükseltgenmeye karşı kararlı olmalıdır.
- Anyon, elektrolite karşı inert olmalıdır.
- Anyon ve katyonlar; separatör, elektrot gibi diğer hücre bileşenlerine karşı inert olmalıdır.
- Anyon toksik olmamalı ve ısıl bozunmaya uğramamalıdır.

Lityum iyonunun, iyon yarıçapı çok küçüktür. Bundan dolayı, çoğu lityum tuzları düşük dielektrik ortamda (apolara yakın) minimum çözünme koşulunu sağlayamamaktadır (Dudley vd., 1991; Ue vd., 1994).

LiPF₆'un çeşitli çözücülerdeki sınırlayıcı özellikler üzerine yapılan iyonik çalışmalara göre mükemmel iletkenlik; iyonik mobilite ve ayrışma sabitinin kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. LiPF₆ her İki kategoride en iyi performansı gösteren tuz olmamakla birlikte iki özelliği de optimum olarak sağlayabildiği için tercih edilmektedir (Ue, 1995; Walker vd., 1996; Yang vd., 2000; Ue, 1994). Buna göre çeşitli tuzların özellikleri incelendiğinde aşağıdaki sıralama ortaya çıkmaktadır:

Ortalama iyon Hareketi : LiBF₄ > LiClO₄ > LiPF₆ > LiAsF₆

Bozunma Sabiti : LiBF₄ > LiClO₄ > LiPF₆ > LiAsF₆

Yukarıdaki her iki sıralama da gereksinimlerin çelişen doğasını ve LiPF₆'nın iyi dengelenmiş özelliklerinin avantajını açıkça göstermektedir. Camsı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar, çeşitli metal oksit katot yüzeylerde LiPF₆'ın karışık karbonat çözücüler içerisinde 5,1 V'a kadar yükseltgenmeye karşı dirençli olduğunu göstermiştir. Bu da 4,0 V'a kadar olan katot çalışma gerilimleri için LiPF₆'yı yeterli birkaç tuzdan biri hâline getirmektedir (Tarascon ve Guyomard, 1994). Bunun yanında LiPF₆; alüminyum akım taşıyıcıyı, yüksek gerilimlerde verimli bir şekilde pasifize etmektedir (Behl ve Plichta, 1998). Bu özellikleri nedeniyle LiPF₆, lityum iyon pillerde tercih edilen bir tuz olmuştur. Bu doğrultuda, 1990 yılında Sony tarafından piyasaya sürülen lityum iyon pillerde LiPF₆ elektrolit tuzu olarak kullanılmış ve geçtiğimiz 30 sene boyunca bu durum değişmemiştir (Ozawa, 1994). EC gibi LiPF₆'ta lityum iyon endüstrisi için değişmeyen bir tercih olmuştur.

2.4.4. Seperatör

Li-iyon pillerde pozitif kutup (katot) ve negatif kutbun (anot) birbirine değerek kısa devre oluşturmalarını engelleyen malzemelerdir. Günümüzde ticari lityum iyon pillerde, çeşitli separatör malzemeleri kullanılmaktadır (Arora ve Zang, 2004). Separatör seçiminde birtakım faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekir. Mevcut her separatörün özellikleri, gereksinimlere göre değerlendirilmeli ve bu ihtiyaçları en iyi şekilde karşılayan separatör seçilmelidir.

Separatör seçimini etkileyen hususlar şu şekildedir:

- Elektronik olarak yalıtkan olmalıdır.
- Minimum elektrolit direnci göstermelidir.
- Mekaniksel ve boyutsal kararlılık göstermelidir.
- Kolay taşınma için yeterli fiziksel güce dayanmalıdır.
- Elektrolit, safsızlıklar, elektrot reaktanları ve ürünleri ile bozunmaya karşı kimyasal direnç göstermelidir.
- İki elektrot arasında parçacıkların, kolloidal veya çözünebilen türlerin göçünü önlemede etkili olmalıdır.
- Elektrolit ile kolayca ıslanabilmelidir.
- Kalınlığı homojen olmalıdır (Arora ve Zang, 2004).

2.4.5. Bağlayıcı

Lityum iyon pillerde aktif maddelerin bir arada tutulmasını ve akım toplayıcı üzerine yapışmasını sağlayan polimer malzemedir. Genellikle PVDF (Polivinilidenflorür) veya PTFE (Politetrafloretilen) kullanılmaktadır. Bu malzemelerin seçilmesinin sebebi elektrokimyasal olarak inert olmalarından kaynaklanmaktadır.

3. LİTUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER

Lityum iyon pillerin gelecekteki enerji depolama uygulamalarında; hem enerji hem de güç taleplerini karşılamak amacıyla, yenilikli elektrot türlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Karbon, metal, yarı iletken, metal oksitler, metal fosfitler, nitritler, sülfitle dayalı nanoyapılı malzemeler; yüksek yüzey alanı, düşük difüzyon mesafesi, yüksek elektriksel ve iyonik iletkenlik şeklinde takdire şayan özellikler gösterirler.

Yenilikçi anot malzemelerini, lityum ile elektrokimyasal reaksiyonlarına bağlı olarak üç ana grupta sınıflandırabiliriz:

1. **İnterkalasyon/de-interkalasyon malzemeleri;** karbon bazlı malzemeler, gözenekli karbon, karbon nanotüpler, grafen, TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, vb.
2. **Alaşım/de-alaşım malzemeleri;** Si, Ge, Sn, Al, Bi, SnO_2 , vb.
3. **Dönüşüm malzemeleri;** Geçiş metal oksitleri (Mn_xO_y , NiO, Fe_xO_y , CuO, Cu_2O , MoO_2 vb), metal sülfidler, metal fosfitler ve metal nitrürler (M_xX_y , burada X= S,P,N) (Goriparti vd., 2014)

Lityum iyon pillerde yüksek performanslı ve yüksek kapasiteli anot için hem karbon hem de karbon olmayan malzemelerin araştırılmasında önemli çaba gösterilmiştir. Bu malzemeler:

- Karbon nanotüpler (1100 mAh/g) (Landi vd., 2009)
- Karbon nanofiberler (450 mAh/g) (Kim vd., 2006),
- Grafen (960 mAh/g) (Hou vd., 2011),
- Gözenekli karbon (800-1100 mAh/g) (Zhou vd., 2003),
- SiO (1600 mAh/g) (Yang vd., 2002)
- Silikon (4200 mAh/g) (Ge vd., 2012)
- Germanyum (1600 mAh/g) (Hwang vd.),
- Kalay (994 mAh/g) (Zhuo vd., 2013)
- Geçiş metal oksitleri (500-1000 mAh/g) (Jiang vd., 2012; Wang vd.,2012; Prosini vd., 2000), şeklinde sıralanabilir.

Ayrıca metal sülfürler ve fosfatlar 500 mAh/g'dan daha yüksek özgül kapasiteye sahip oldukları için, anot olarak kullanılması düşünülebilir (Lai vd., 2012; Boyanov vd., 2008; Ji vd., 2011).

Yukarıda sıralanan malzemelerin ticari anot olarak kullanılmadan önce, üstesinden gelinmesi gereken ana sınırlamalar ise:

- Yüksek hacim genişlemesi,
- Zayıf elektron taşınması,
- Hızlı kapasite azalması ve
- Düşük kulombik verimdir.

Aynı zamanda bu malzemeler nanoyapılandırıldığında, umut verici sonuçlar sunmaktadırlar. Nanoboyut ve özel morfoloji; bu yenilikçi malzemeleri teorik olarak alakalı olmaktan çıkarıp, etkili bir teknolojik atılıma götürebilen özelliği temsil etmektedir (Sun vd., 2012; Chan vd., 2012; Chen vd., 2012; Ueda vd., 2013; Hwang vd., 2011). Lityum iyon pillerde nanoteknolojiden beklenen avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

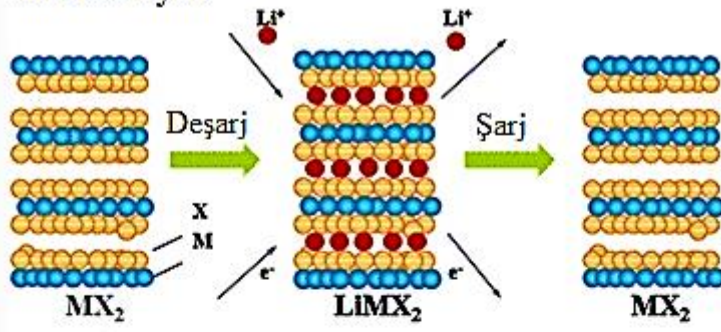
- i. Yüksek yüzey-hacim oranına sahip malzemelerin elde edilmesi, dolayısıyla lityum depolama için aktif bölgelerin varlığının yoğunlaştırılması. Böylece, spesifik kapasitede önemli bir artış gözlenmesi. Ayrıca yüksek yüzey alanı sayesinde, elektrolit ile yüksek bir temas alanının oluşumu, dolayısıyla elektrot/elektrolit arayüzü boyunca yüksek lityum iyonu akışının sağlanmasıdır.
- ii. Malzemelerde, elektrokimyasal reaksiyonların tetiklenmesinin zor olduğu göz önüne alındığında, anot araştırmasını nano ölçeğe kaydırarak, reaksiyonların kolaylıkla gözlemlenmesidir (Jiao ve Bruce, 2007).
- iii. Mesafenin azalması sonucunda iyileşmiş lityum difüzyonu, dolayısıyla iyileşmiş güç kapasitesine sahip pillerin elde edilmesidir.
- iv. Elektron transfer oranlarının daha yüksek olmasıdır.

Çizelge 3.1’de üç ana grupta sınıflandırılmış anot malzemeleri; teorik kapasite değerleri, avantajları ve ortak sorunları belirtilecek şekilde detaylandırılmıştır. Şekil 3.1’de ise elektrokimyasal lityasyon/de-lityasyon mekanizmaları görülmektedir. Geleneksel grafit anot ile karşılaştırıldığında yukarıda belirtilen malzemeler, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu açısından büyük umut vaat etmektedir.

Çizelge 3.1. Lityum iyon piller için kullanılan en yaygın anot malzemeleri (Goriparti vd., 2014)

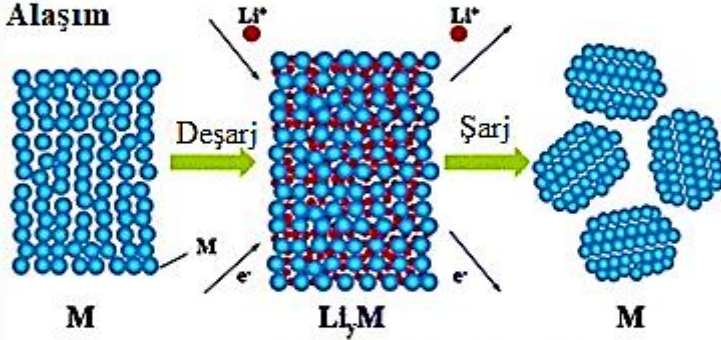
Lityum İyon Piller	Aktif Anot Malzemesi	Teorik Kapasite (mAh/g)	Avantajlar	Ortak sorunlar
İnterkalasyon/de-interkalasyon malzemeleri	A) Karbonlu Malzemeler a) Sert Karbon b) Karbon Nanotüp c) Grafen	a) 200-600 b) 1116 c) 780-1116	* İyi çalışma potansiyeli * Düşük maliyet * İyi güvenlik	* Düşük kulombik verim * Yüksek geri dönüşümsüz kapasite
	B) Titanyum Oksitler a) LiTi_4O_5 b) TiO_2	a) 175 b) 330	* Yüksek güvenlikli * İyi çevrim ömrü * Yüksek güç kapasitesi	* Çok düşük kapasite * Düşük enerji yoğunluğu
Alaşım/de-alaşım malzemeleri	a) Silikon b) Germanyum c) Kalay d) Antimon e) Kalay Oksit f) SiO_2	a) 4212 b) 1624 c) 993 d) 660 e) 790 f) 1600	* Daha yüksek spesifik kapasiteler * Yüksek Enerji Yoğunluğu * İyi güvenlik	* Büyük geri dönüşümsüz kapasite * Ani ve yüksek kapasite kaybı * Zayıf döngü
Dönüşüm Malzemeleri	A) Metal Oksitler Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , Mn_xO_y , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, NiO , Cr_2O_3 , RuO_2 , MoO_2 , MoO_3 vb.	A) 500 - 1200	* Yüksek kapasite * Yüksek enerji * Düşük maliyet * Çevresel uyumluluk * Karşıt oksitlerden daha düşük çalışma potansiyeli ve düşük polarizasyon * Yüksek özgül kapasite	* Düşük kulombik verim * Kararsız SEI oluşumu * Kötü çevrim ömrü
	B) Metal Fosfatlar/ Sülfürler/ Nitrürler MX_y ,; M: Fe, Ni, Mn, Cu, Co vb ve X: P, S, N.	B) 500-1800		

İnterkalasyon



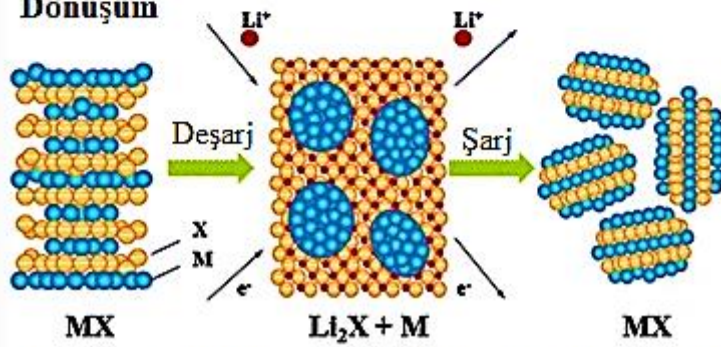
(Karbonlu malzemeler ve titanyum oksitler)

Alaşım



(M = Si, Ge, Sn, Sb vb. ve Si/Sn-bazlı oksitler)

Dönüşüm



(M = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, Mo vb. ve X = O, P, S, N)

Şekil 3.1. Lityum depolama mekanizmasına dayanan üç farklı anot tipinin şematik gösterimi (Goriparti vd., 2014)

4. GRAFEN

4.1. Grafenin Tarihçesi

Teorik olarak, grafen yeni bir malzeme değildir. Bununla birlikte, grafen keşfedilmeden önce karbonun iki boyutlu (2B) bir biçimde var olup olmadığı tartışılmıştır. Aslında, bu tür bir malzemenin katmanlarının veya makromoleküllerinin teorik tahminlere göre kristal yapı içerisinde var olamadığı, belirli sıcaklıklarda hiçbir bağımsız 2B kristalin stabil olmadığı, yaygın olarak kabul edildi. Bu nedenle, günlük yaşamımızda grafenin sık sık ortaya çıkması oldukça gariptir ancak hiç kimse onu 2004'e kadar bulamamıştır. Daha ilginç olanı, diğer birçok bilimsel keşiflerin aksine, grafenin ilk gözlemi oldukça çarpıcıdır.

4.2. Grafenin Keşfi

Grafenin keşfi, grafenin grafitten başarılı bir şekilde parçalanmasına kadar 60 yıl sürdü. 1947'de Philip Wallace, grafenin henüz tanımlanmadığı tek bir grafit katmanının elektronik yapısını araştırmaya başladı (Wallace, P., R., 1947). Daha sonra 1956'da böyle bir katmanın dalga fonksiyonunun denklemi, JW McClure tarafından türetildi (McClure, 1956). 1984'te GW Semenoff, "Dirac denklemi" adlı bu dalga fonksiyonuna benzer bir denklem önerdi. Ancak, birçok bilim insanı hala grafenin doğası hakkında şüpheler taşıyordu (Semenoff, 1984). 1960 yılında, grafenin elektrik iletkenliği Linus Pauling tarafından sorgulandı (Neto, 2009). "Grafen" terimi, S. Mouas tarafından 1987 yılına kadar tek bir grafit katmanını tanımlamak için kullanılmadı (Mouas vd., 1987). O zamandan beri grafen; karbonun gerçekçi bir formunun, hesaplama ve simülasyonu ile grafit birim yapısının, sanal ekspresyonu ve daha sonra karbon nanotüp olarak kabul edildi. 2B kristal malzemenin termodinamik kararsızlığının oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olacağı düşünülüyordu. Dahası, David Mermin ve Herbert Wagner, 1966'da "Mermin – Wagner" teorisi olarak adlandırılan ve yüzey dalgalanmasının 2B kristallerin uzun mesafelerde tahrip olacağını belirten bir teori sunmaktadır. (Mermin vd., 1966) Bu nedenle, teorik fizikçiler keşiflerinden çok önce grafene aşına olmalarına rağmen, tespit edemediler.

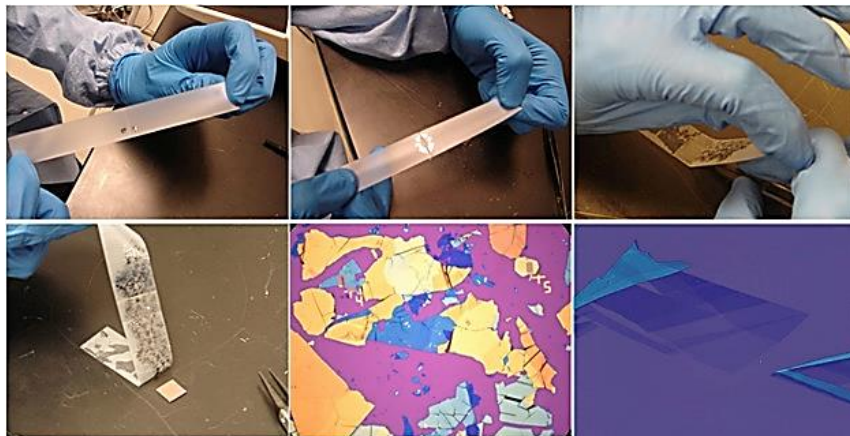
Yine de grafenden beklentiler, deneysel fizik ve malzeme bilimindeki bilim insanları için oldukça farklıdır. Austin'deki Texas Üniversitesi'nden Profesör Rodney Rouff,

Washington Üniversitesi'nde iken silikon üzerine grafit sürterek tek katmanlı grafen elde etmeyi denedi (Lu vd., 1999). Ne yazık ki, sonuç malzemelerin kalınlığının ayrıntılı olarak incelenmesi ihmal edildi. Başka bir bilim insanı, Columbia Üniversitesi'nden Philip Kim, yüzeye “nano-kalem” ile yazarak grafit katmanları elde etti (Zhang vd., 2005).

Andre Geim, eski öğrencisi Konstantin Novoselov'la birlikte tek katmanlı grafen keşfi ile Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. İlginç bir şekilde, bu yöntemin anahtarı, bir şekilde ince malzeme tabakası elde etmek için en basit yöntem olan yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafitin (HOPG) yüzey tabakasını çıkarmak için bant kullanmaktır. Aslında, karmaşık prosedürlerle birçok ileri teknik denediler, ancak hiçbir sonuç elde edilemedi. Bant, grafit atıklarının temizlenmesi ve toplanması amacıyla çok etkilidir. Deneysel ayrıntılara büyük özen göstermeleri, grafeni büyük miktarda grafit atıklarıyla birlikte bulmalarına izin verdi.

Mekanik pul pul dökülme yöntemi, büyüteçle gözlenebilen 1 mm büyüklüğünde grafen üretebilir. İki grafit birbirine sürtünerek küçük grafen parçaları da elde edilebilir. Böyle bir yöntem, tek katmanlı parçalar elde etmek için bir katman yapısına sahip tüm kristalli malzemelere uygulanabilir (Novoselov vd., 2005).

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, Novoselov, grafenin bantla mekanik olarak dökülmesinin şematik prosedürünü göstermiştir. Çeşitli kalınlıkları olan grafen pulları, optik mikroskopla bu renkli parçalar olarak gösterilen bir silikon yüzeyine aktarılmıştır.

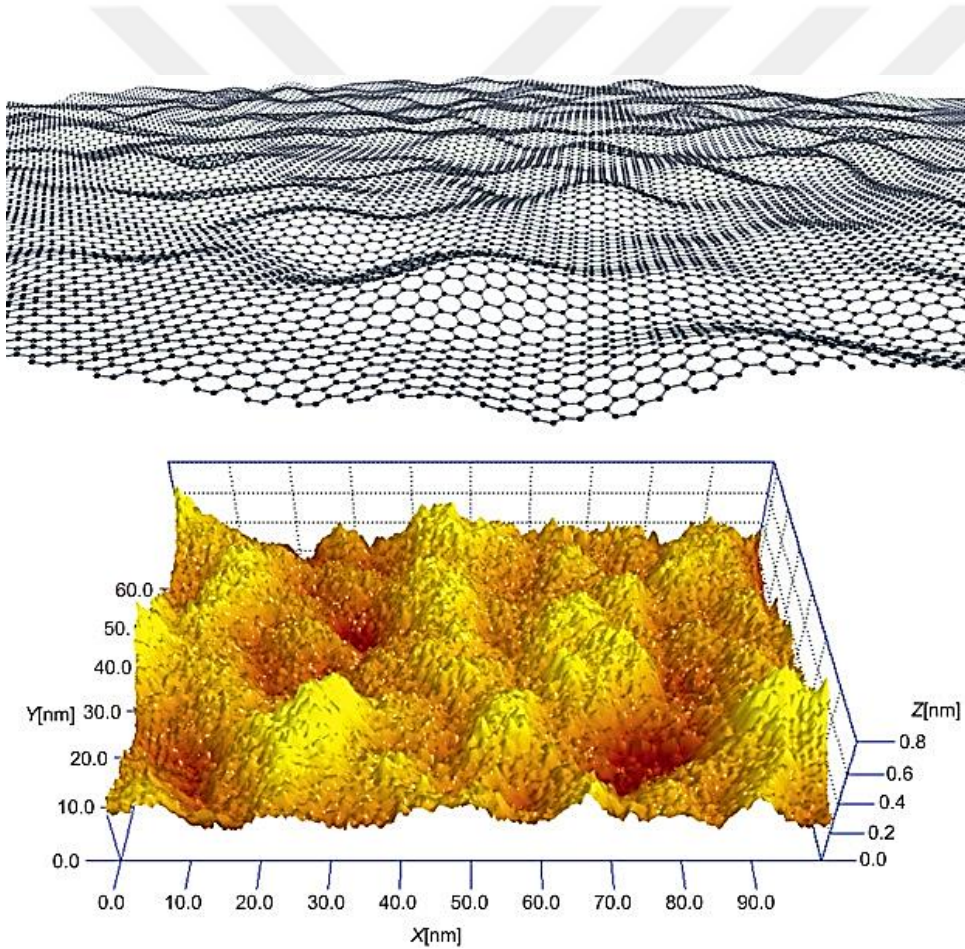


Şekil 4.1. Grafenin mekanik sentezi şematik prosedürü. Çeşitli kalınlıkları olan grafen tabakalarının optik mikroskopta, renkli parçalar şeklinde aktarıldığı görülmektedir (Novoselov vd., 2005).

Bununla birlikte, önceki teorilere ve deneysel sonuçlara bakıldığında, grafenin yapısı, grafit tozu, fulleren ve KNT gibi diğer kavisli yapılara kıyasla, stabil kalamazdı. Bu konunun açıklaması ise Mermin-Wagne teorisinin yanlış anlaşılması ile açıklanabilir:

(1) bir 2B kristal, yeni bir 3B yapı oluşturmak yerine, belirli boyut ve şartlarda kararlı bir yapıyı koruyabilir;

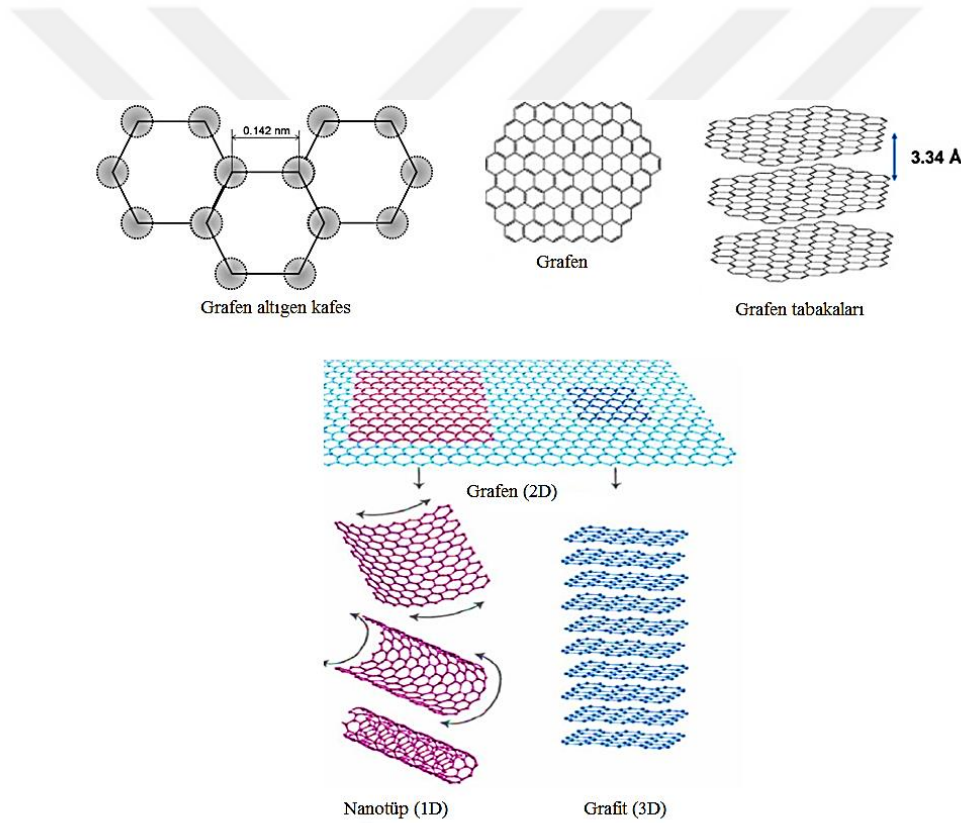
(2) Grafen %100 düz bir yüzey değildir, büyük miktarda dalgalanma gözlenir. Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi termodinamik dalgalanmayı uyarlamak için karbon bağları arasındaki uzunluk buruşukların ve adsorpsiyonun kazandığı yüzey pürüzlülüğü, dengesini korumasının temel nedeni olabilir (Meyer vd., 2007; Stolyarova vd., 2007).



Şekil 4.2. Grafen yüzeyindeki dalgalanma (Meyer vd., 2007; Stolyarova vd., 2007)

4.3. Grafen Yapısı

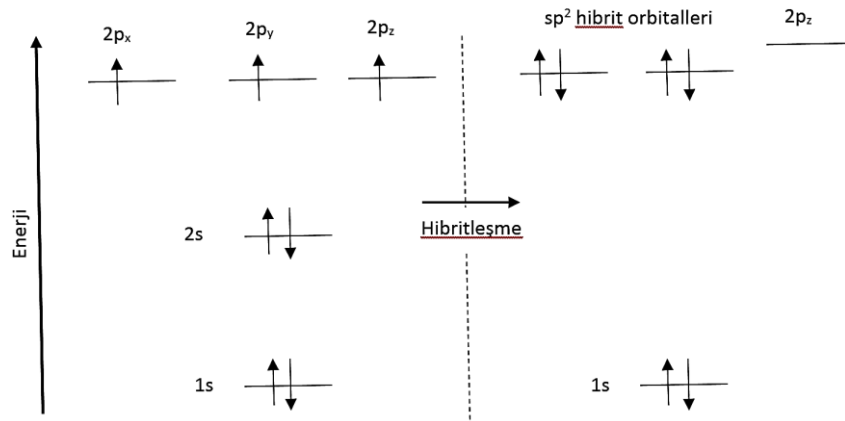
Grafen, karbon atomlarından oluşan ve karbon-karbon bağ uzunluğu Şekil 3.3’de görüldüğü 0,142 nm olan, altıgen kafes şeklinde, iki boyutlu nano malzemedir. Her kafeste, sağlam altıgen bir yapı oluşturan ve güçlü bağlantılar oluşturan üç tane σ bağı vardır. Grafenin elektrik iletkenliği çoğunlukla dikey olarak kafes düzlemine yerleştirilmiş π bağından kaynaklanmaktadır. Grafendeki bu güçlü bağlar, ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitteki; grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır. Grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe ise yaklaşık 3.35 Å’dur (Zhen ve Zhu, 2018).



Şekil 4.3. Grafen, nanotüp oluşumu, grafen tabakalarının grafit içinde paketlenmesi (Meyer vd., 2007; Stolyarova vd., 2007)

Grafende, karbon atomları arasında sp^2 hibridizasyonu vardır. Karbon bağları grafende sp^2 hibritleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri sıra dışı özellikler kazandırır. Her bir karbon atomu bir tane s üç tane p orbitaline sahiptir. Bir s ve düzlemde iki p orbitali, grafenin

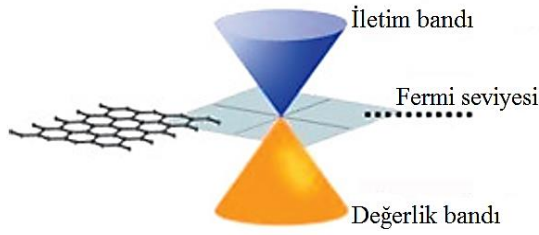
güçlü kovalent bağını oluşturur ve iletme katkı sağlamazlar. Geriye kalan p orbitali moleküler düzleme diktir ve π (değerlik) ve π^* (iletim) bantlarını oluşturmak için hibritleşir. Grafen, son derece düzlemsel polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi sonsuz büyüklükte aromatik moleküllerin yanı sıra, grafit, CNT ve fullerenin birim yapısı olarak düşünülebilir.



Şekil 4.4. Bir karbon atomunun atomik yörünge diyagramı (Zhen ve Zhu, 2018)

Grafen içinde yer alan sp^2 hibritleşmesinde, karbon atomları π bağına ekstra elektron vermeye hazırdır. Bu durumda, π bağındaki bu elektronlar, oda sıcaklığında çok az dirençle karşılaşarak, çok yüksek orandaki serbestlikle hareket edebilirler ve bu da çok yüksek bir iletkenlik verimi sağlar. Bu doğrultuda grafen, sıfır boşluklu bir yarı iletken, yani iletim bandıyla değerlik bandı arasında çok küçük bir örtüşme vardır. Bu yüzden değerlik bandının tepesindeki elektronlar, daha düşük bir enerji gereksinimi ile ve ısı açığa çıkmadan, iletim bandının tabanına geçerler. Şekil 3.5’de görüldüğü gibi değerlik bandı ve iletim bandı, kesişen koni şeklinde yapı sergiler. Bu özellikleri sonucunda grafen, oda sıcaklığında şimdiye kadar tespit edilen en iletken malzemedir. 10^6 S/m iletkenlik değerine ve $31 \Omega/\text{sq}$ tabaka direncine sahiptir (Zhen ve Zhu, 2018).

Grafenin termal iletkenliği ve mekanik dayanıklılığı da çok yüksektir. Bilinen en dayanıklı ve en sert kristal yapıda olan malzemedir. Grafenin gerilme mukavemeti $1,25 \text{ GPa}$., ve esneme modülü ise $1,1 \text{ TPa}$.’dır (Lee vd., 2008) Grafenin oda sıcaklığında ısı iletkenliği, yaklaşık $5000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ’dir. Grafende spesifik yüzey alanı da $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a kadar ulaşır (Balandin vd., 2008).

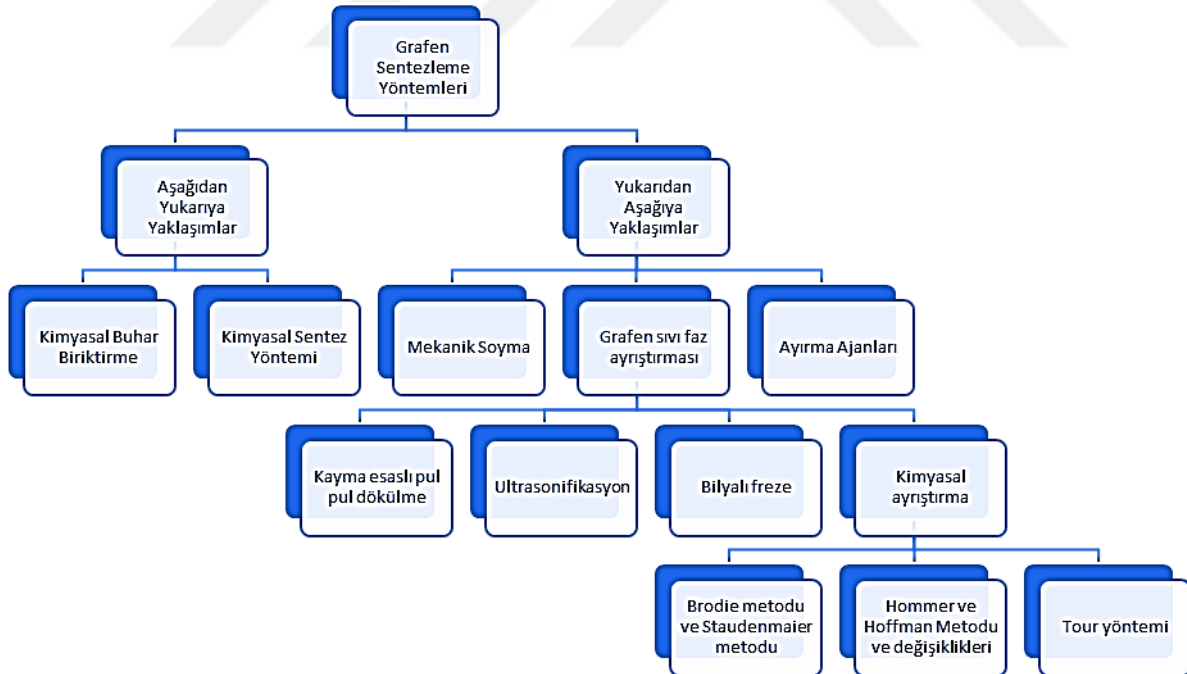


Şekil 4.5. Grafen enerji bandı (Lee vd., 2008)

4.4. Grafen Sentezleme Yöntemleri

Enerji alanında grafen uygulamaları için, yeterli miktarda ve yüksek kalitede grafen, sınırlıdır. Bu doğrultuda, yüksek kaliteli grafenin büyük ölçeklerde ve ucuz yollarla hazırlanması önemli bir gereksinimdir.

Grafen üretimi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Grafen üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemler ana başlıklar halinde Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6. Grafen sentezleme yöntemleri (Gao, 2015).

Aşağıdan yukarıya stratejisinde, grafen, moleküler öncüllerin ayrıştırılmasıyla hazırlanır veya standart sentetik organik kimya metodolojisi ile benzen benzeri sentezlerden üretilir. Çok aşamalı organik sentezden yapılan grafen “moleküler grafen” olarak adlandırılır. Aşağıdan yukarıya doğru yaklaşımlar, elektronik uygulamalar için oldukça istenen, atomik olarak kesin tek katmanlı grafen tabakalarına yol açar. Sentetik moleküler grafenin boyutu oldukça küçüktür (birkaç nm çapında). Bununla birlikte, bu yöntemler büyük ölçekli grafen üretimi için potansiyel olarak ümit vericidir, ancak şu anda sadece küçük miktarlar hazırlamakla sınırlıdır.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımlarda, grafen çok katmanlı grafit kristallerinden çeşitli kimyasal ve mekanik yollarla izole edilebilir. Grafit ucuz ve bol bir kaynak olduğundan, bu yöntemler büyük ölçekli uygulamalar için grafen kullanımında büyük öneme sahiptir (Gao, 2015).

Tez çalışması doğrultusunda, kimyasal ayrıştırma yöntemleri incelenecektir.

4.4.1. Kimyasal Ayrıştırma Yöntemleri

4.4.1.1. Brodie Metodu ve Staudenmaier Metodu

On dokuzuncu yüzyılda bir İngiliz kimyager olan Brodie, 1859'da grafit kimyasını araştırırken ilk GO serisini hazırladı (Fogel vd., 2009). Grafit harcına $KClO_3$ ve sonrasında HNO_3 eklendiğinde karbon, oksijen ve hidrojen içerdiği belirlenen yeni bir bileşik grubu elde etti. Numune, reaksiyonda üretilen tuzlardan arınmış olarak yıkandı, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu ve tekrar oksidasyon ortamı altına koyuldu. Ürünün görünümü üç tekrarlanan yıkama ve kurutma işlemi ile değişti ve son olarak, herhangi bir ilave oksidasyon işlemiyle değişmeyecek olan “açık sarı renkte” bir maddeyle sonuçlandı. Ürünün uzun süreli bir işlemle üretilemediğini ve sentezi yapan kişinin her seferinde orijinal koşulların sağlanması ile oksidasyon sürecini takip etmesi gerektiğini vurguladı.

Onun elementel analizine göre, son ürün için moleküler formülü $C_{11}H_4O_5$ olmuştur. Bazik çözelti içindeki zayıf asitlik ve hafif dağılım; yansıtıcı karakterizasyonuna göre de küçük boyutu, sınırlı kalınlığı ve kusurlu yapısı nedeniyle başarısız oldu. Ayrıca GO tuzlarını elde etmek için nihai ürünü “bakır protoklorür ve kalay protoklorürü” ile reaksiyona soktu ve ardından kompozisyonun ve termal ayrışmanın detaylı analizini takip

etti. Bununla birlikte, gözlemleri ve sonuçları, o dönemde mevcut olan teoriler ve karakterizasyon teknikleriyle sınırlı kaldı.

Brodie'nin çalışmasına 1898'de L. Staudenmaier tarafından iki büyük değişiklik getirildi (Parviz vd., 2012; Zhao vd., 2010):

1. Karışım asitliğini artırmak için konsantre sülfürik asit ilavesi
2. Tepkime boyunca tepkime karışımına çok sayıda potasyum klorat çözeltisi eklenmesi

Bu değişiklikler, tek bir reaksiyon kabında yüksek oranda oksitlenmiş bir GO ürününe (Brodie'nin elde ettiği nihai ürün ile aynı bileşim) yol açtı, bu nedenle işlemi büyük ölçüde basitleştirdi.

Bununla birlikte, Staudenmaier metodu hem zaman alıcı hem de tehlikeliydi: potasyum klorat ilavesi tipik olarak 1 hafta sürdü ve klor dioksidin inert bir gaz tarafından uzaklaştırılması gerekti, patlama riski de süreklilik arz eden bir tehlike idi. Bu nedenle, bu oksidasyon işleminde daha fazla değişiklik yapılması veya geliştirilmesi gerekiyordu.

4.4.1.2. Hummers Metodu ve Değişiklikleri

Staudenmaier'in stratejisinin uygulanmasından neredeyse 60 yıl sonra, Mellon Endüstriyel Araştırma Enstitüsü'ndeki kimyagerler Hummers ve Offeman GO yapmak için farklı bir tarif geliştirdiler (Yi vd., 2015). Konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganatın susuz bir karışımı hazırlandı ve grafit oksidasyonu için 45 ° C'nin altında tutuldu. Tanımlarına göre, tüm oksidasyon işlemi 2 saat içinde bitmiştir ve Staudenmaier ürününden daha yüksek oksidasyon derecesine sahip bir son ürüne yol açmıştır (Tablo 4.1).

Çizelge 4.1. GO'nun hazırlanmasında kullanılan kimyasal ayrıştırma yöntemlerinin özeti (Liu vd., 2013)

Yöntem	Oksida n	Reaksiyon ortamı	Karbon - oksijen oranı	Raman tayf I_D / I_G oranı	Şarj transfer direnci (R_{CT}) ($k\Omega$)	Notlar
Brodie	KClO ₃	HNO ₃	1.17	0.89	1.74	-
Staudenmaier	KClO ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	-	-	-	KClO ₃ aşamalı olarak eklenir
Hofmann	KClO ₃	HNO ₃	1.15	0.87	1.68	-
Hummers	KMnO ₄ + NaNO ₃	Kons. H ₂ SO ₄	0.84	0.87	1.98	Değişiklikler NaNO ₃ ihtiyacını ortadan kaldırabilir
Tour	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0.74	0.85	2.15	

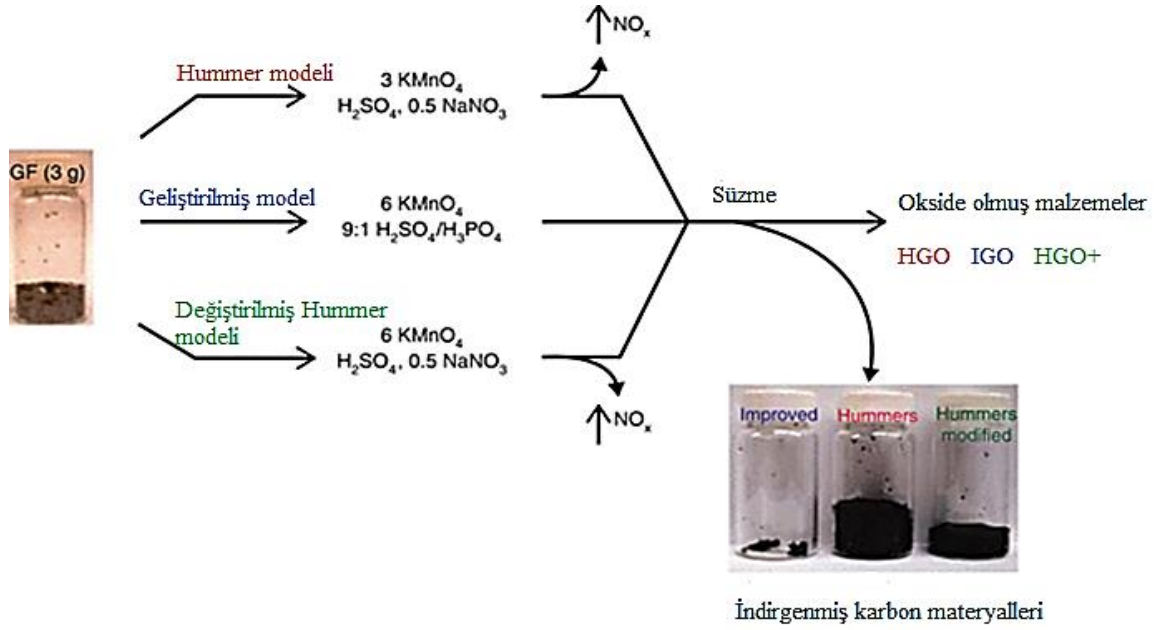
Hummers'ın ürününün genellikle, GO kabukları ile tamamen okside olmayan bir grafit çekirdeğe sahip olduğu ve önceden yükseltilmiş bir işlemin, daha yüksek oksidasyon derecesi elde etmek için yardımcı olduğu bulunmuştur. İlk olarak 1999'da Kovtyukhova tarafından getirilen; grafitin ön işleminin konsantre H₂SO₄, K₂S₂O₈ ve P₂O₅ karışımı ile 80°C'de birkaç saat süresince karıştırılması önerisi geniş çapta kabul edildi (Aparna vd., 2013). Ön muamele edilmiş karışım seyreltildi, süzüldü, yıkandı ve Hummers yönteminde önerilen oksidasyon aşaması gerçekleşmeden önce kurutuldu. Sonrasında, eğer grafit numuneleri daha küçük pul boyutuna sahip ise veya termal olarak genişletilmişlerse “Kovtyukhova ön işleminin” atlanabileceği bulundu. Bildirilen diğer modifikasyonlar ayrıca potasyum permanganat, vb.

artışını da içerir (Chen vd., 2016). Günümüzde, bu değiştirilmiş Hummers yöntemi, GO hazırlığı için kullanılan en yaygın reçetedir. Bu yöntemle yapılan tipik bir GO ürünü, ortalama olarak 1 nm kalınlığında (tek bir katmana karşılık gelir) ve yanal boyutlarda yaklaşık 1 µm olan ince GO pullarından oluşur; kimyasal bileşiminin de C:O:H=4:2,95:2,5 olduğu belirlenmiştir (Aparna vd., 2013). GO'nun oksidasyon derecesi ve verimi, Brodie'nin ilk ürünüyle karşılaştırıldığında geniş ölçüde geliştirilmiştir. Bununla birlikte, modifiye Hummers yönteminde ayırma ve saflaştırma işlemleri hala oldukça karmaşık ve zaman alıcıdır.

4.4.1.3. Tour yöntemi

Grafen araştırmalarının altın akışı 2004'te başladığında, GO karbon nanomalzeme araştırmasının merkezine atladı ve yapısı, azaltılması ve uygulamaları hakkında birçok yayın yapıldı. 2010 yılında, Tour ve Rice Üniversitesi'ndeki grubu tarafından; sodyum nitrür kullanılmasını önleyen, potasyum permanganat miktarını artıran ve ayrıca reaksiyon kabına yeni bir asit ekleyen bir tarif getirildi: fosforik asit (Marcano vd., 2010). Grafit, altı eşdeğer KMnO_4 ve 9:1 oranında $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ karışımı ile reaksiyona girmektedir. Bu protokolün en büyük avantajlarından biri NaNO_3 'ın olmamasıdır. Böylece, reaksiyon esnasında oluşan NO_2 , N_2O_4 veya ClO_2 şeklindeki zehirli gazların oluşumunu engelleyerek daha çevre dostu adrese ulaşmaktır.

Ayrıca, fosforik asidin daha sağlam grafitik bazal düzlemler sunduğuna inanılmaktadır ve nihai verimin Hummers yönteminde olduğundan çok daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu protokoller arasındaki bir karşılaştırma, Şekil 4.7'de görülmektedir.

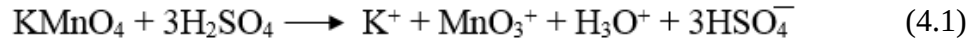


Şekil 4.7. Farklı GO hazırlık tarifleri arasındaki prosedür ve verimlerin karşılaştırılması (Marcano vd., 2010)

Grafit kaynağı da GO fabrikasyonunda önemli bir faktördür (Leon vd., 2011). Leon ve diğ. modifiye edilmiş bir Staudenmaier protokolünü izleyen beş farklı ticari grafit kaynağından elde edilen GO ürünlerinde eşitsizlikler bildirmişlerdir. Bu grafit numuneleri, aynı idealize edilmiş kimyasal yapıyı paylaşmalarına rağmen, tane büyüklüklerinde, dağılma özelliklerinde, reaktivitelerinde ve özellikle oksidasyon eğiliminde ciddi farklılıklar gösterir. Ek olarak, yapının içsel kusurları ve karmaşıklığı nedeniyle, bu reaksiyonlardaki hassas oksidasyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması zordur. Leon ve diğ. en yüksek kristallik grafiğinden elde edilen ürünün elektronlar ve iyonlar için en iyi şekilde taşıma sağladığı görmüştür (Leon vd., 2011). Parvez ve diğ. aynı zamanda, GO'yu modifiye Hummer yöntemiyle üç farklı grafit kaynağından hazırladı ve tabaka büyüklüğü dağılımlarında eşitsizlikler gözlemledi (Parvez vd., 2014).

Şimdiye kadar, nitrik asit içeren potasyum klorat ve sülfürik asit içeren potasyum permanganat (her iki asit en konsantre halde) dahil olmak üzere grafiti GO'ya oksitlemek için iki farklı oksidasyon reaktif kombinasyonu kullanılmıştır. Literatürde, nitrik asidin karbon nanotüpler ve fullerenler gibi aromatik karbon yüzeyleri ile reaksiyona girdiği, bunun sonucunda karboksiller, laktonlar ve ketonlar gibi çeşitli oksijenli fonksiyonel gruplar ve NO_2 ve N_2O_4 gibi toksik gazların salındığı bildirilmiştir. Benzer şekilde, potasyum klorat çok

reaktif olan dioksijeni üreterek oksidasyon kabiliyetini sağlar. GO sentezi için Brodie yöntemi ve Staudenmaier yöntemi kullanıldığında, bu kimyasalların mevcut en güçlü oksitleyici maddeler olduğuna inanılıyordu (Paton vd. 2014). İkinci kombinasyona gelince (KMnO_4 ve H_2SO_4) permanganat iyonu ayrıca tipik bir oksidasyon reaktifidir. MnO_4^- 'ün reaktivitesi sadece asitli ortamlarda aktif hale getirilebilir. Temel şekilde, kuvvetli asit varlığında KMnO_4 'den dimangan heptoksit oluşumu (1.2) denklemi ile tarif edilir (Varrla vd., 2014):



MnO_4^- 'ün Mn_2O_7 şeklinde daha reaktif bir forma dönüşümü kesinlikle grafitin oksitlenmesine yardımcı olur, fakat mangan oksidin bimetalik formunun 55°C 'ye kadar ısıtılması sonucu veya organik bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu patladığı bildirilmiştir (Varrla vd., 2014).

GO sentezine katılan son asit olan fosforik asidin (H_3PO_4), nihai ürünlerin bazal düzlemlerinde daha sağlam sp^2 karbon bölgeleri sunma avantajına sahip olduğuna inanılır (Blomquist vd, 2016). Saflaştırma aşaması GO imalatında önemli fakat uzun bir adımdır, çünkü tüm bu protokoller uzun yıkama, filtreleme ve santrifüjleme adımlarını gerektirir. Potasyum tuzlarıyla kontamine olmuş GO'nun yanıcı olduğu ve yangın tehlikesi oluşturduğu bildirilmiştir. GO'nun su ile yıkanması sırasında gözlenen hacim genişlemesi ve jelasyonu, saflaştırma işlemini önemli ölçüde yavaşlatır, bu yüzden Haar ve diğ., HCl asit ve aseton da kullanarak bu durumu iyileştirmiştir (Haar vd., 2015).

GO sentezi tarihinde, GO hazırlama için en az dört farklı tarif getirilmiş ve oksidasyon, basitlik, verim ve ürün kalitelerinde gelişmeler gösterilmiştir (Blomquist vd, 2016).

5. KARBON NANOTÜP

Nanomalzemeler ve nanoteknolojiler, modern bilimin birçok alanında önemli rol oynamaktadır. Alışılmış malzemelere göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Elektronik yapıdaki değişikliğin sonucu olarak; elektroiletkenlik, optik absorpsiyon, kimyasal reaktivite, katalitik aktivite ve mekanik özelliklerde iyileşmeler olmuştur.

1985 yılına kadar bilim insanları tarafından karbon kristal yapılarının yalnızca iki türü biliniyordu. Bunlar doğal olarak oluşan karbon allotropları, yani elmas ve grafit. 1985’de Sussex üniversitesinden Harry Kroto ve ekibi yüksek enerjili bir lazer aracılığı ile grafit buharlaşmasını içeren bir dizi deney gerçekleştirildi. Kütle spektrometresini kullanarak, fullerenlerin baskın bir türü olan C_{60} ile yeni bir karbon allotropu keşfettiler. Kratschmer tarafından yapılan çalışmadan etkilenen Iijima ve grubu, KNT’lerin temel yapısı olarak kabul edilen tek duvarlı KNT’leri (TDKNT’ler), zira bunlar silindir oluşturmak için yuvarlanmış tek bir grafit tabakasından oluşuyordu ve daha sonra C_{60} (fulleren) yarım küresi ile kapatılıyordu.

KNT’lerin küçük çapı (nano ölçekli) ve uzun boyu (mikro ölçekli), ideal tek boyutlu sistemler olarak kabul edilebilecekleri kadar büyük en-boy oranı oluşturmaktadır. KNT’lerin nano ölçekli boyutları sayesinde, simetrileriyle birleştiklerinde; benzersiz elektronik, optik, manyetik ve mekanik özelliklerin oluşumuna yol açan bir dizi kuantum etkisi gözlenir.

KNT’ler temel olarak, güçlü enerji kaynakları (elektrik arkı, lazer veya güneş enerjisi ile ısıtma) kullanılarak, saf karbonun buharlaştırılması ve hidrokarbonların katalitik ayrışması ile üretilir. Üretimleri için kullanılan işlemler oldukça pahalıdır ve çok verimli değildir.

KNT’lerin büyük ölçekli kullanımları; yüksek üretim maliyetleri ve düşük verimlilik nedeni ile hala sınırlıdır. Eriyik tuzların elektrolizine dayalı yöntem; düşük enerji maliyeti, kurulum basitliği ve büyük ölçekte KNT üretilebilmesi nedeniyle; ark deşarjı, CVD ve lazer ablasyon yöntemlerine kıyasla daha avantajlı ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Chen vd., 1998).

5.1. Karbon Nanotüpler

Iijima tarafından keşfedilen nanotüplerin; olağanüstü yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinden dolayı birçok teknolojinin kilit bileşeni olduğu varsayılmaktadır (Iijima, 1991). Neredeyse her hafta, yeni bir potansiyel KNT uygulaması belirlenmektedir. Moleküler elektronik, kimyasal sensörler, tarama problemleri ve özel kapilerde uygulamalar bulunmaktadır. Ayrıca KNT'ler, karbon fiberlerin ve siyah karbonların yerini alan, polimer kompozitlerdeki dolgu maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Enerji üretimi ve enerji depolama cihazlarında da KNT'ler için çeşitli uygulamalar önerilmiştir (Harris, 1999; Sandler vd., 1999; Trans vd., 1998; Hughes vd., 2002). Ayrıca lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak veya yakıt hücrelerinde kullanılan elektro katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılabilir ve bu doğrultuda, akademi ve endüstri için büyük bir ilgi alanıdır. Şimdiye kadar, karbon nanotüplerin büyük miktarlarda, yüksek verimle ve düşük maliyet ile üretilmesi mümkün olmamıştır ve bu, mevcut büyük taleplere rağmen, malzemenin geniş kullanımını engellemektedir.

Bir hazırlama yöntemi grubunda karbon nanotüpler, tek tek karbon atomlarından ve küçük agregalardan sentezlenir. Buharlaştırma yöntemleri; kaynak malzemedan, elektrik arkı, lazer ışını veya elektron ışını şeklinde yüksek enerji girdisi yoluyla karbon buharlaşmasına dayanırken, pirolitik yöntemler; hidrokarbonların hidrojenin varlığında termal ayrışmasını içerir. Kimyasal buhar biriktirme; nanoboyutlu geçiş metali bazlı katalizörlerin desteği varlığında, gaz halindeki hidrokarbonların termal ayrışmasına dayanır. Burada gaz fazı katalizi; ferrosen gibi uçucu geçiş metali bazlı katalizörlerin varlığında, gaz halindeki hidrokarbonların ayrışmasını içerir. Her durumda ürün, soğuk substrat üzerinde oluşturulur. Bu yöntemler bir veya birkaç dezavantajdan muzdariptir. Gelişmiş ekipman ve vasıflı operatörler gerektirirler; çok az ürün, düşük verim ve/veya seçiciliğe sahiptirler, tehlikelidirler. Bu dezavantajlar da bu yöntemleri pahalı hale getirir.

Diğer hazırlama yöntemleri grubunda karbon nanotüpler; grafitik besleme malzemesindeki önceden var olan grafen katmanlarından oluşturulur. Bu teknik, grafitin potasyum metali ile interkalasyonuna ve sonuçta ortaya çıkan interkalasyon bileşiğinin, sulu bir çözücü içinde sonifikasyonuna dayanır. Bu da grafen katmanlarının pul pul dökülmesine ve kaydırma mekanizması aracılığıyla çok duvarlı karbon nanotüplerin oluşumuna yol açar (Viculis vd., 2003). Bu yöntem, yukarıda belirtilenlerden daha ucuz olmalıdır. Ancak yüksek

derecede reaktif bir metalin, ultrason ile kombinasyon halinde olması, kritik bir sorun olabilir. Diğer teknik, grafit katotta meydana gelen, metal katyonun indirgenmesi ile erimiş alkali metal klorürünün elektrolizine dayanır. Erimiş tuz elektrolizi şeklinde adlandırılan bu yöntem, ucuz ve tehlikesiz olarak kabul edilir.

Erimiş tuz elektrolitik yöntemi ile nanoyapılı karbon materyalleri hazırlama, ilk olarak Kroto vd. tarafından keşfedildi (Hsu vd., 1995). Bu yaklaşımda; lityum klorür veya sodyum klorürden oluşan tipik erimiş tuz elektroliti ile iki grafit elektrot içeren elektrolitik hücre kullanılır. Hücre; elektrolitteki alkali metal iyonları, grafit katotta indirgenecek şekilde ve klorür iyonları, anotta oksitlenecek şekilde polarize edilir. Katodik reaksiyon; katottan ayrılan ve erimiş tuz içinde birleşen, soğutulduktan sonra su ve organik çözücülerle geri kazanılabilen karbon bazlı çeşitli türlerin oluşumuna yol açar. Kroto vd. saf karbon nanotüplerin sentezi (Hsu vd., 1995; Hsu vd., 1996) için ve bunun yanı sıra kısmen metal dolgulu karbon nanotüplerin sentezi (Hsu vd., 1998) için yöntemin uygulanabilirliğini gösterdi. Karbonlu ürünün her zaman heterojen bir bileşime sahip olduğu bulundu. Bu bileşim; nanoparçacıklar, lifler, çeşitli boyutlarda olan eğimli ve çok duvarlı tüpler şeklinde çok sayıda nanoyapıda bileşenler ile yoğun şekilde karışmıştı. Fray vd., elektrolitik hazırlama yöntemini daha da araştırdılar. Bu araştırmalarında katodik reaksiyonun; alkali metalin grafit elektroda interkalasyonunu ve sonrasında da karbon bazlı nano yapıların oluşumunu tetikleyen, katmanlı grafit mikroyapısının kararsızlaşmasını içerdiği anlaşılmıştır (Chen vd., 1998). Reaksiyon adımlarıyla ilgili bir dizi çalışma temel çalışma gerçekleştirildi. İlk olarak, büyütülmüş bir hücre tasarımına yönelik çalışma bildirildi (Dimitrov vd., 2002). Sonrasında tüplerin, ürünün %25'ini oluşturabileceğini gösteren, erimiş tuz elektroliti olarak sodyum klorür kullanılmasına yönelik, sistematik bir çalışma gerçekleştirildi (Kinloch, vd., 2003). Ayrıca Chen ve Fray, 2003 yılına kadarki araştırma faaliyetlerini kapsayan çok detaylı bir inceleme yaptılar (Chen ve Fray, 2003). Kaptay vd. de elektrolitik hazırlama yöntemini araştırdı. Karbonlu ürünler, çeşitli erimiş tuz elektrolitleri kullanılarak hazırlandı (Kaptay vd., 2000) ve çalışmalar sonucu, alkali metalin grafit içine interkalasyonunun işlemin önemli bir adımı olduğu, benzer şekilde tespit edildi (Borisenko vd., 2003). Yukarıda belirtilen araştırma grupları, bu alandaki çalışmaların çoğunu üstlenmiştir ve çok az ek çalışma vardır. Bir Fransız grubu bu yaklaşımla, tek duvarlı karbon nanotüplerin hazırlanmasını bildirdi (Bai vd., 2002); Çinli bir grup, kalay dolgulu karbon nanotüplerin hazırlanmasına yönelik çalışmaları tekrarladı, ancak ürünün bileşimini ölçmedi (Huang vd., 2004); Rus grubu, endüstriyel lityum hücresinin karbon bazlı atık ürünlerinde, karbon nanotüplerin varlığını tespit etti (Alekshev vd., 2005). Tüm bu çalışmalar

doğrultusunda, nano yapıları karbon malzemelerin hazırlanmasına yönelik, erimiş tuz elektrolitik yönteminin nispeten basit ve ucuz olduğu ve aynı zamanda ölçek büyütmek için en basit yöntem olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu yaklaşım, henüz fazla ilgi görmemiştir ve bu, muhtemelen bugüne kadar ulaşılan düşük ürün kalitesinin bir sonucu olabilir. Erimiş tuzlarda grafitin karbon nanotüplere elektrolitik dönüşümü üzerine az miktarda araştırma çalışması olduğu göz önüne alınarak, bu yöntemin henüz tam potansiyeline ulaşmamış olabileceği de ele alınarak tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde KNT'lerin üretiminde kullanılan temel yollar ele alındığında:

- (1) Elektrik arkları ve lazerler
- (2) Hidrokarbonların geçiş metali üzerinde katalitik ayrışması (örneğin Fe üzerinden asetilen)
- (3) Erimiş tuz içinde elektroliz (Novoloseva vd.,2008; Bernhole vd., 1998), şeklindedir.

5.2. Karbon Nanotüplerin Temel Üretim Yöntemleri

Günümüzde nanotüpler, genellikle pahalı olan ve düşük malzeme verimi sağlayan çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Karbon nanotüpler için tüm üretim yöntemleri, bir karbon kaynağını parçalamayı ve daha sonra karbon nanotüplere dönüştürmeyi içerir.

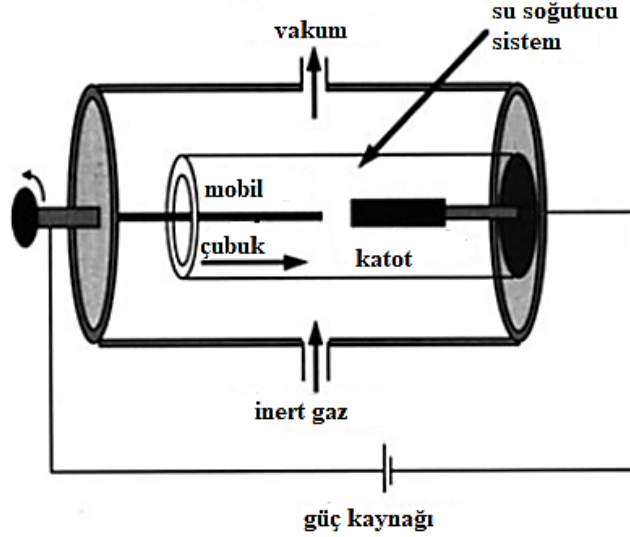
5.2.1. Ark Deşarjı

Nanotüp üretmek için en yaygın kullanılan teknik, elektrik ark boşalmasıdır, fulleren moleküllerini hazırlamak için kullanılan yöntemler ile aynıdır. Karbon nanotüpler ilk olarak, ark tekniği ile üretilen fulleren malzemelerin incelenmesinde keşfedildi (Iijima, 1991). Nanotüplerin sentezi için farklı yapıda olan çeşitli ark buharlaştırma reaktörleri kullanılmıştır. Tipik bir reaktör örneği Şekil 5.1'de görülmektedir.

Bu yöntemin prensibi, inert helyum veya argon atmosferi altında iki grafit elektrot arasında üretilen elektrik ark deşarjına dayanmaktadır. İşlem sırasında, iki çubuk arasında oluşan yüksek sıcaklık, karbonun süblimleşmesine izin verir.

Ark Deşarjı'nda bölme hem difüzyon pompalı vakum hattına hem de inert gaz kaynağına gaz kaynağına bağlanmalıdır. Belirli bir basınçta sürekli inert gaz akışı genellikle statik bir gaz atmosferine göre tercih edilir. Gaz basıncı 0,6-0,8 atm'dir. Elektrotlar grafitten yapılmıştır. Anot çapı 6- 10 mm'dir ve katot, anot çapının iki katıdır. Elektrotlar arasındaki mesafe 1-3 mm'dir. Katodun verimli su soğutması, kaliteli nanotüplerin üretilmesinde önemlidir ve anot da ayrıca sıklıkla soğutulur. Anodun konumu, ark buharlaşması sırasında

sabit bir boşluk sağlanabilmesi için, bölmenin dışından ayarlanabilir olmalıdır. Akım; çubukların çapına, ayrılmalara, gaz basıncına vb. bağlıdır, ancak genellikle 50-100 A aralığındadır. Uygulanan voltaj 25 ile 50 V arasındadır. Elektrotlar arasında oluşan plazma 3700°C sıcaklığa sahiptir ve anot yüzeyindeki akım yoğunluğu 150 A/cm²'dir.



Şekil 5.1. Ark buharlaştırma aparatının şematik gösterimi (Journet ve Bernier, 1998)

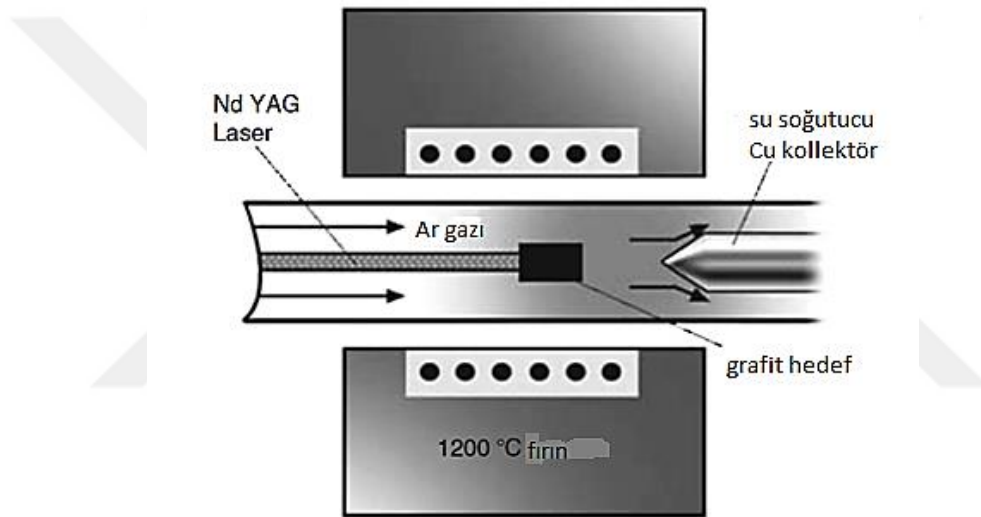
Elektrik ark prosesi aynı anda TDKNT'lerin ve ÇDKNT'lerin üretimine izin verir. Bu tüpler, metal ve karbon birlikte buharlaştığı durumda, metal partiküller içeren amorf karbonla kaplanır. Bu yöntemde nano tüplerin verimi çok yüksek değildir, ancak lazer ablasyon yönteminde verim çok yüksektir, ürün miktarı ise hala çok azdır. Ark buharlaşmasını takiben katot üzerinde olan ürün birikiminin şekil ve bileşimi büyük ölçüde kullanılan koşullara bağlıdır (Journet ve Bernier, 1998).

5.2.2. Lazer Ablasyon

Karbon nanotüpleri üretmek için çok kullanışlı ve güçlü ikinci bir yöntem, lazer ablasyon yöntemidir. Yöntem, ark buharı yöntemine çok benzer. Bir parça grafit, inert atmosfer altında lazer ışımasıyla buharlaştırılır. Tarihsel olarak lazer ablasyon, gaz fazında fulleren kümeleri oluşturmak için kullanılan ilk tekniktir. Şekil 5.2, KNT yapmak için kullanılan bir lazer fırın aparatını göstermektedir.

Karbon katı bir diskin yüzeyinden, odaklanmış darbeli lazer kullanılarak yüksek yoğunluklu helyum (veya argon) akışında buharlaştırılır. Sıcaklık kontrollü fırına monte edilmiş uzun kuvars tüpün ortasına, grafit hedef yerleştirilir. Kapalı tüp boşaltıldıktan sonra, fırın sıcaklığı 1200°C'ye yükseltilir.

Tüp daha sonra akan inert bir gazla doldurulur ve tarama lazer ışını dairesel bir mercekle yoluyla grafit hedefe odaklanır. Lazer buharlaştırma, yüksek sıcaklık bölgesinden akan gaz tarafından süpürülen ve konik, su soğutmalı bakır toplayıcı üzerinde biriken karbon türleri üretir. Ark buharı yönteminde olduğu gibi; saf grafit hedef, ÇDKNT'ler üretecek; fakat karışık grafit-metal hedef, TDKNT üretecektir (Hsu vd., 1996).



Şekil 5.2. Bir lazer fırın aparatının şematik gösterimi (Hsu vd., 1996)

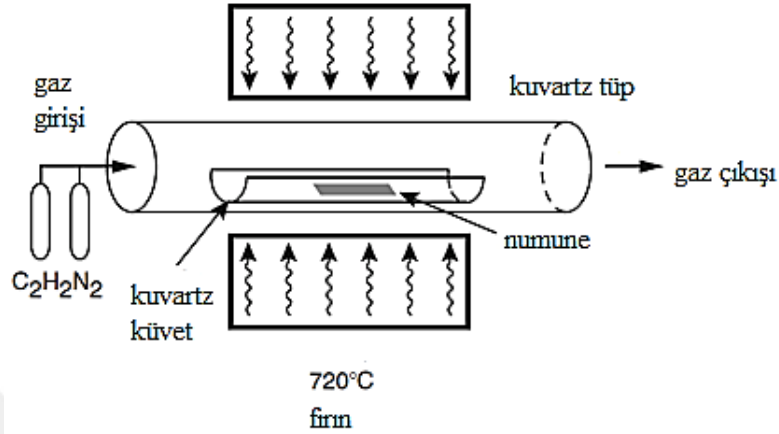
5.2.3. Kimyasal Buhar Birikimi (CVD)

Kimyasal buhar birikimi yöntemi, Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Genellikle üretim, atmosferik basınçta çalışan bir akış fırınında gerçekleştirilir. Bu yöntemle, KNT'lerin üretimi çok etkilidir ve hem ÇDKNT'lerin hem de TDKNT'lerin üretimini sağlar. Katalizör, kuvars tüpe yerleştirilen seramik bir tüpe yerleştirilir. Bir hidrokarbon, orta sıcaklıklarda metal katalizör ile reaksiyona girer. Üretim tek hücreli fırında veya iki bölmeli fırında gerçekleştirilir.

İki bölmeli bir fırın kullanılarak, katalizör öncülleri veya hidrokarbon ilk aşamada buharlaştırılır ve ardından taşıyıcı gazla ÇDKNT'lerin oluşturulduğu ikinci aşamaya süpürülür.

Reaksiyon sıcaklığı tipik olarak 600-900°C'dir; kullanılan hidrokarbon, Ar, N₂ veya H₂ ile seyreltilmiş asetilen benzen, etilen, metan veya ksilendir (Li vd., 1996; Rao vd., 2000)

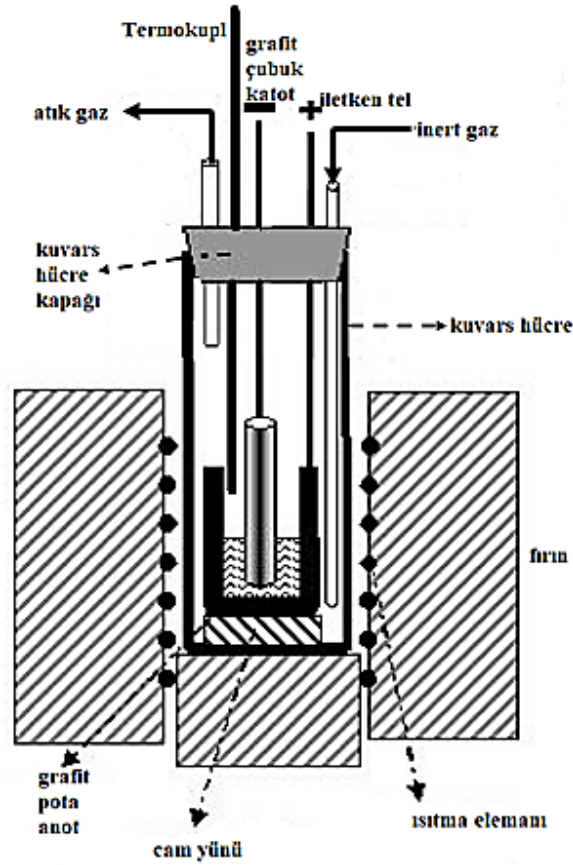
ÇDKNT'lerin saflığı, katalizör olarak kullanılan elementlere, katalizörün hazırlanmasına ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır.



Şekil 5.3. Kimyasal buhar birikimi yönteminin şematik gösterimi (Journet ve Bernier, 1998)

5.2.4. Erimiş Tuz Elektrolizi

Çok duvarlı nanotüplerin sentezi için elektrokimyasal bir yöntem, Sussex grubu tarafından tanımlanmıştır. Anodun grafit pota ve katodun eriyik içine daldırılmış grafit çubuk olduğu grafit hücredeki, erimiş lityum klorürün elektrolizini içeriyordu. Yoğunlaştırılmış bir fazda, KNT'ler üretmenin ilk örneğiydi (Hsu vd., 1995). Yöntem şekil 5.4'de sunulmuştur.



Şekil 5.4. Tez çalışmasında kullanılan erimiş tuz elektroliz yönteminin şematik gösterimi (Bernhole vd., 1998)

Nanotüpler, grafit elektrotlar kullanılarak erimiş alkali metal tuzundan sabit bir akım geçirilerek oluşturulur. Elektroliz sırasında katot aşınır ve elektrolit içinde KNT'ler oluşur. Üretilen karbonlu malzemenin, görünüşte katalitik olarak oluşturulmuş tüplere benzeyen, oldukça kusurlu, çok duvarlı nanotüpler içerdiği bulundu. Bu yöntem, çapları 10-50 nm ve uzunlukları 100 nm – 20 μ m olan ÇDKNT'ler üretebilir. Henüz bu yöntem kullanılarak hiçbir TDKNT üretilmedi. Bu yöntemle elde edilen en yüksek saflık hacimce %50'dir (Chen vd., 1996).

Bu yöntemle; karbon lifleri, kapsüllenmiş parçacıklar, amorf karbon, tefler ve nanopartiküller de üretilmektedir (Hsu vd., 1996; Chen vd., 1998).

Hsu vd., daha sonra elektrolitik yöntemin elektrolite, düşük konsantrasyonlarda, düşük erime sıcaklıklı metal veya tuz ekleyerek karbon kaplı metal nanoteller yapmak için de kullanılabileceğini bildirdi (Hsu vd., 1996). Örneğin LiCl'e eklenen SnCl₂, Sn ile doldurulmuş

nanotüplerin üretimiyle sonuçlandı. Bu sonuç, tekniğin doldurulmuş karbon yapıların hazırlanmasında yararlı bir yöntem olduğunu kanıtlayabilir.

5.2.4.1. Erimiş tuz elektrolizi ile karbon nanotüp oluşum mekanizmaları

Grafitten karbon nano tüplerin üretimi için erimiş tuz elektrolit yöntemi; karmaşık reaksiyon adımları dizisi içeren bir dönüştürme işlemidir. Katodik işlemin, lityumun erimiş tuz elektrolitinden grafit elektroduna interkalasyonunu içerdiğine inanılmaktadır. Lityum; interkalasyon bileşikleri oluşturabileceği ve konakçı kafes üzerinde mekanik stres uygulayabileceği ayrı grafen katmanları arasındaki boşluklara yerleştirilir. Bu grafit yapının parçalanmasına yol açar, böylece tekli grafen katmanları veya bunların yığınları kopar. Bunlar daha sonra, erimiş tuzda birleşen nanotüpleri veya diğer nano yapıları malzemeleri oluşturmak için kimyasal olarak yeniden düzenlenir. Anodik süreç, klor gazı oluşumudur. Bu reaksiyonun başlangıç potansiyeli, lityum klorürün bozunma potansiyelinden önemli ölçüde düşüktür. Bu, interkalasyon sırasında lityum ve karbon arasındaki kimyasal etkileşimin bir sonucudur ve lityumun bütünlüğünün korunduğu bozunma potansiyelinin altındaki aktivite değerlerinde, azaltılmasına izin verir (Xu vd., 2002; Snook vd., 2004).

Kesin katodik reaksiyon mekanizması bilinmemektedir. Bir olasılık, pul pul dökülmedir, yani tanecik sınırına yeterli miktarda lityum dahil edildiğinde, grafen katmanlarının uygun şekilde yönlendirilmiş grafit yüzeylerinden sıyrıldığı bir mekanizmadır. Diğer olasılık ekstrüzyondur, yani lityum dahil edilirken grafen katmanlarının grafit tanelerinden kesildiği bir mekanizmadır. Tepkime mekanizmasının detaylı bir şekilde belirlenmesi ve tüm parametrelerin net bir şekilde kontrol edilmesi zordur. Laboratuvarında sentezlenen karbonlu ürünün bu iki olası mekanizma dahilinde gerçekleştiği ve lityum taneciklerinin grafen katmanları arasına girerek çok duvarlı karbon nanotüplerin oluşumunu sağladığı SEM analizi ve sonrasında lityumun elementel halde XRD spektrumunda tespiti ile doğrulanmıştır. XRD spektrumu analizi sonraki bölümde detaylı olarak ele alınacaktır. Laboratuvarımızda sentezlenen karbonlu üründe, lityumun, nanofiber yapıda mı olduğu yoksa karbon nanotüplerin yüzeyinde mi olduğu SEM mikrografları ile net bir şekilde doğrulanamamıştır. Ancak literatüre göre nanofiber yapının sentezlenebildiği çalışmalar mevcuttur (Chen vd., 1998; Hsu vd., 1999)

Erimiş tuz elektrolizi ile karbon nanotüp sentezlenmesinde; nanotüp oluşumu için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Bu mekanizmaların ortak noktası, karbon dimerler ve trimerler

oluşmasıdır. Bu yapılar, nanotüplerin uçlarında kapakların oluşumuna izin veren ve buradan nanotüplerin oluştuğu beşgen halkaları içerir. Hipotezler, sonrasında farklılaşmaktadır:

Bir hipotez, nanotüplerin mevcut grafit yapıya karbon türlerin eklenmesi ile kapalı fullerenden büyüdüğünü öne sürmektedir.

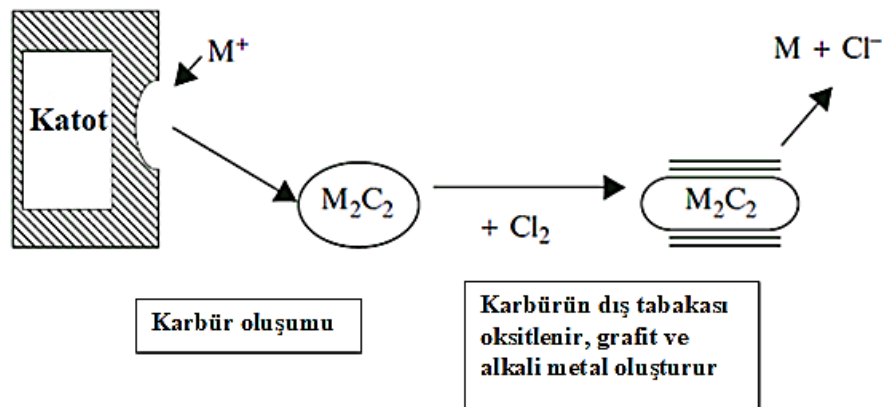
Diğer hipotez ise nanotüplerin, bir ucu açık olarak büyüdüğünü öne sürmektedir.

Üçüncü hipotez ise, ÇDKNT'lerin açık uçlarında grafitik tabakalar arasında bağ olduğunu gösteren simülasyonlar olduğu için, tercih edilen hipotezdir. Bu hipotezin açıklamasına göre, büyüme sırasında açık uç stabilize edilebilirken, yüksek kimyasal aktivasyon doğrultusunda, oluşan tüpe karbon türlerin eklenmesi kolaylaşmaktadır.

Erimiş tuz elektrolizi ile nanotüp oluşum koşulları; yüksek sıcaklık yöntemlerinden tamamen farklıdır. Katodun aşınması, nanotüplerin oluşumu için kullanılan bir karbon kaynağıdır. Literatürde bu erozyonun iki olası nedeni vardır: Kimyasal saldırı ve interkalasyon.

❖ Oksidasyon mekanizması

Hsu vd.'nin önerdiği oksidasyon mekanizması teorisi; Şekil 3.5'de görülmektedir (Hsu vd., 1996).



Şekil 5.5. Nano tüpler için oksidasyon mekanizması (Hsu vd., 1996)

- **İlk adım**: Alkali iyonların indirgenmesi, grafitin tuza çözülmesi ve karbür oluşumu



- **İkinci adım**: Karbürlerin elektrolite girişi, anotta oluşan klor gazı ile oksidasyonu ve grafitik karbon oluşumu ve alkali metal salınımı.

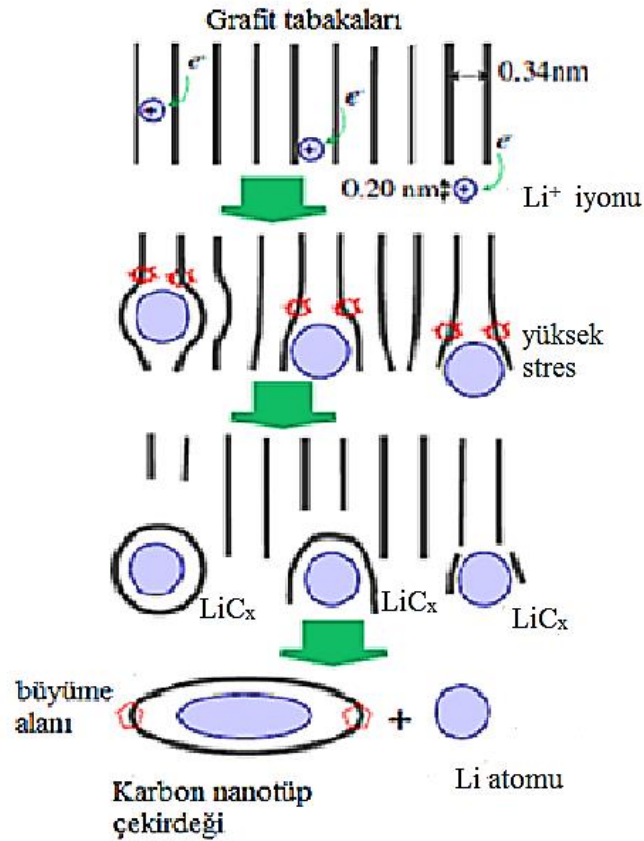


- **Üçüncü adım**: Elektronlar, iletken grafit tabakasından, kapsüllenmiş karbüre aktarılabilir ve klor, parçacık içindeki karbürü, grafit yoluyla oksitleyebilir. Bu nedenle oksidasyon, nanotüplerin iç duvarını oluşturarak daha fazla grafit katman oluşturur.
- **Dördüncü adım**: Grafitin M_1C_x yüzeyine bırakılmasından sonra ekstrüde edilerek, grafitleşme için yeni bir yüzey oluşturulur. Nanotüplerin büyümesi; nanotüplere katılan ve daha sonra oksitlenen daha fazla karbür partikülü ile devam eder.

❖ İnterkalasyon mekanizması

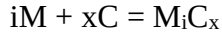
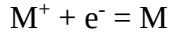
Chen vd., M_xC_y türlerinin ayrışmasına dayanan bir teori önerdi. Bu durumda alkali metallerin, katodun grafit tabakası yapısına girmesi (interkalasyonu), gözlenen erozyona neden olur (Chen vd., 1998).

Mekanizma, şekil 13.11’de gösterilmiş ve aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 5.6. Erimiş LiCl’de grafitin karbon nanotüplere elektrolitik dönüşüm mekanizmasını temsil eder. Basit olması için, yalnızca tek bir grafit levha ne tek Li-atomu kullanılır. Ancak ilke, aynı zamanda çoklu grafit tabakaları ve Li atomları içeren daha karmaşık Li_iC_x oluşumu için de geçerlidir (Chen vd., 1998)

- **İlk adım:** İnterkalasyonlu alkali metal atomları, karbür ve grafit interkalasyon bileşikleri oluşturmak için grafit katot ile reaksiyona girer



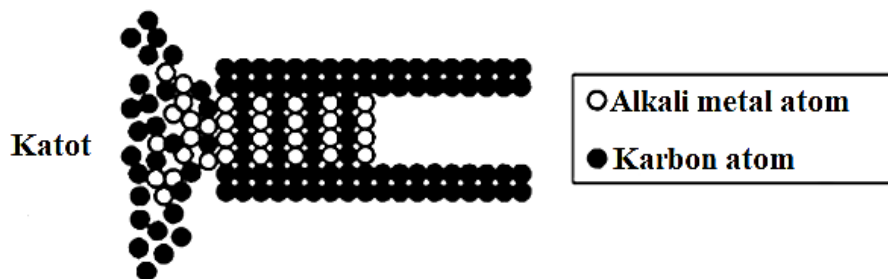
$$x \geq i \geq 2$$

- **İkinci adım:** Alkali metalin, tabakalı grafit yapısına hızlı ve sürekli olarak girmesi, katodun genişlemesine, parçalanmasına veya aşınmasına yol açar. Bu, yarı kararlı M_iC_x bileşikler oluşmasına neden olur.
- **Üçüncü adım:** Bu bileşikler daha sonra nano tüpün çekirdeğini oluşturmak için erimiş tuzda birleşecek ve alkali metalin, bileşikten aynı anda salınmasına neden olacaktır. Bu durum, M_iC_x bileşiklerinin, daha kararlı grafit yapısını yeniden kazanma eğiliminde olması nedeniyle aynı anda ortaya çıkması şeklinde önerilmektedir.

Yalnızca M_iC_x bileşiklerinin daha kararlı grafit yapısını seçme eğiliminde olduğu öne sürülmüştür. Ayrıca, yalnızca belirli i ve x değerlerine sahip M_iC_x bileşiklerinin bu şekilde davranacağına inanılmaktadır.

❖ Nano-nozul mekanizması

Hsu vd., tarafından karbür, “ızgara” yoluyla, katotta nano tüp oluşumunu içeren alternatif bir mekanizma önerilmiştir.



Şekil 5.7. Nano-nozul teorisi (Hsu vd., 1996)

- **İlk adım:** Alkali atomların katot yüzeyinde indirgenmesi ve birikmesi.
- **İkinci adım:** Elektrolitik olarak biriken metal, katot yüzeyinde karbon ile birleşerek karbürler oluşturur.
- **Üçüncü adım:** Alkali karbürler, ızgara görevi gören dizi oluşturur. Izgara, elektroliz sıcaklığında “yarı akışkan” durumda olan küçük kristallerden oluşur.
- **Dördüncü adım:** Sıra; gelen karbon atomlarına, diziden geçirilerek empoze edilir. Sonrasında, sıralı karbon atomları, nano tüpler oluşturmak için kristalitlerin dışında toplanır ve nano tüpler yüzeyden ekstrüde olarak oluşur (Hsu vd., 1996).

❖ Kaptay mekanizması

Kaptay vd., KNT üretmek için erimiş tuz elektrolizi üzerinde araştırma yaptı. Gözlemlenen türlerin oluşumunu açıklamak için sodyumun katoda interkalasyonu, metodunu kullandılar ve aşağıda özetlenen nanotüp oluşum mekanizmasını önerdiler.

- **İlk adım:** Grafit/erimiş tuz arayüzünde alkali veya toprak alkali metallerin birikimi.
- **İkinci adım:** Bu metallerin, grafit tabakaları arasındaki boşluğa difüzyonu.
- **Üçüncü adım:** Grafit tabakaları arasında interkalasyon durumundaki atomlar, mekanik strese ve bulk yapıdaki grafitten bir veya birkaç grafit tabakasının çıkmasına (ablasyonuna) neden olur. Bu çıkmış grafit tabakaları, erimiş tuz içinde asılı kalır ve er ya da geç tüpler oluşturmak üzere yeniden düzenlenir (Kaptay vd., 2000).

6. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanik Alaşımlama; 1960'larda oksit dağılımıyla mukavemetlendirilmiş, yüksek sıcaklıkta sürtünme dayanımını arttırarak süper alaşımların elde edilmesi şeklinde, Benjamin tarafından gerçekleştirilmiştir. 1980'lerin başlarından itibaren de aşırı doymuş katı çözeltiler, kristal ya da kristal yapıdaki fazlar veya çeşitli kararlı ve yarı kararlı malzemelerin üretiminde dünya genelinde kullanılmaya başlamıştır (Benjamin, 1992).

Mekanik Alaşımlama tekniği, yüksek enerjili bilyeler ile öğütme süreçleri doğrultusunda; mikroskopik boyutta tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynama ve kırılma işlemleri ile istenilen kompozit tozunun üretilmesidir (El-Eskandarany vd., 1999). Mekanik alaşımlamada belirli öğütme süresi ile homojen toz üretimi, hemen hemen bütün kompozisyonlarda uygulanır.

Mekanik alaşımlama yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Tozların öğütülmesi sırasında, birbirini tekrar eden veya aynı anda oluşan, parçalanma ve birleşme olayları gerçekleşmektedir.
- b) Proses hızı, yüksek enerjili öğütücü bilyeler ile çok yüksek ölçüde artmaktadır.
- c) Yüksek proses hızı doğrultusunda, partiküllerin toparlanması ve yeniden kristalleşmesi engellendiğinden veya yavaşlatıldığından, elde edilen malzemeler yüksek sıcaklık kararlılığına sahiptir.
- d) Elementel olarak hazırlanan herhangi bir karışım, mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilebilir.
- e) Düşük maliyetlidir.
- f) Termodinamik açıdan kompozisyon sınırlılığı yoktur ve aktif olan elementler, daha az reaktif olan metallerle intermetalik bileşikler oluştururlar.
- g) Termal kararlılığı gelişmiş, aynı zamanda da korozyon direnci yüksek alaşımlar elde edilebilir.
- h) Alaşım tozları, homojen yapıdadır.

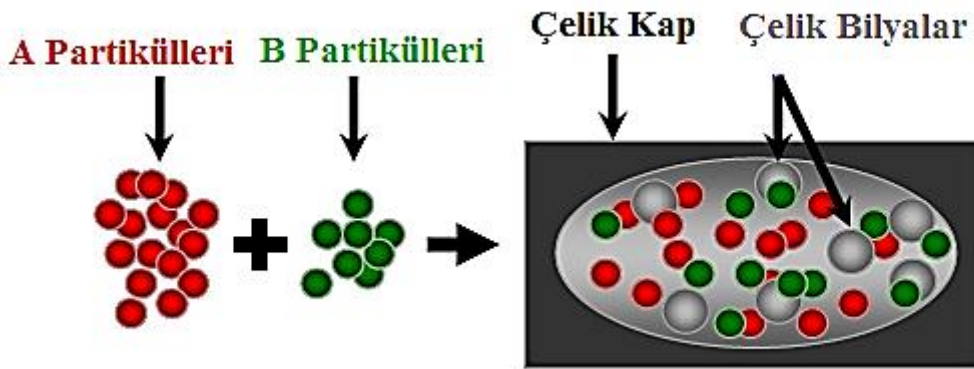
Mekanik alaşımlamanın dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilir:

- a) Karıştırma süresi uzun olabilir.
- b) Oksijen içeren safsızlıklar oluşabilir.

Safsızlıkların oluşumunu engellemek amacıyla asal atmosfer kullanılabilir. Kullanılacak karıştırma kabı ve bilya seçimi ile de safsızlıkların oluşumu engellenebilir (Benjamin, 1992).

6.1. Mekanik Alaşımlama Mekanizması

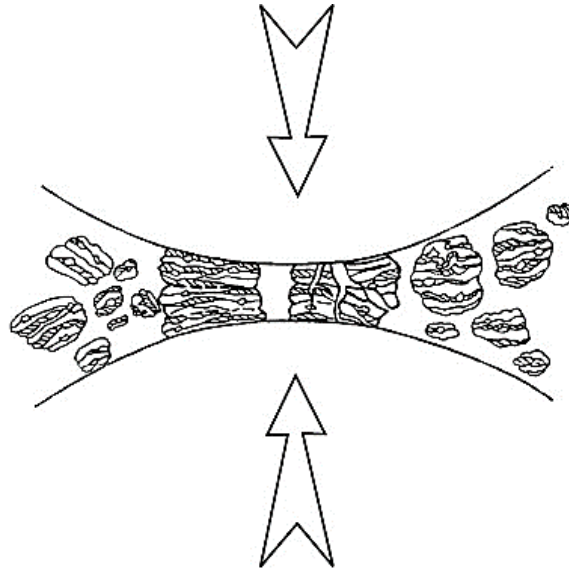
Mekanik Alaşımlama tekniği genellikle, yüksek enerjili kuru öğütme şeklinde katı hal alaşımlaması olarak adlandırılır. Elde edilen alaşım tozlarında tane boyutu ince ve kontrollü yapıya sahiptir. Şekil 6.1 'de şematik olarak mekanik alaşımlanacak başlangıç tozları görülmektedir.



Şekil 6.1: Mekanik alaşımlamada kullanılan sistem (Suryanarayana, 2013)

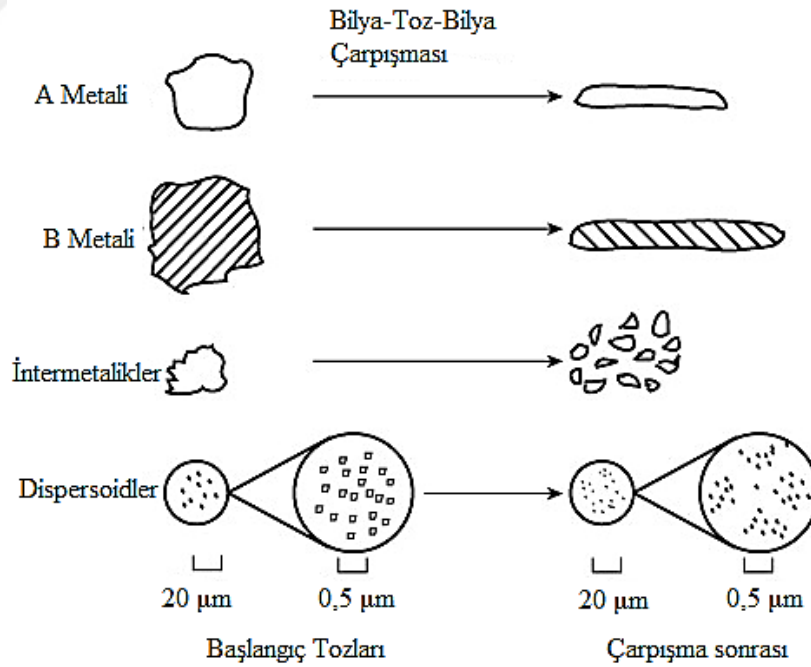
Mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen değişimi anlamak amacıyla; alaşımlama prosesi üç aşamada incelenecektir:

Öğütmenin ilk aşamalarında, tozlar daha yumuşaktır ve birbiri ile kaynayarak daha büyük boyutlu parçalar oluşturma eğilimi gösterirler. İki çelik bilya çarpıştığında; toz, bilyalar arasında sıkışır (Şekil 6.1). Darbe kuvveti ile toz tanecikleri plastik deformasyona uğrar, sertleşir ve kırılır. Yeni yüzeyler, taneciklerin birbirine kaynamasını sağlar ve bu durumda tane boyutu artar. Başlangıç tozlarına oranla, üç kat daha büyük boyutlu parçalar meydana gelebilir. Kompozit partiküllerinin bu aşamada, karakteristik olan katmanlı görüntüsü oluşur (Suryanarayana, 2013).



Şekil 6.2: Bilyaların tozlar ile çarpışmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2013)

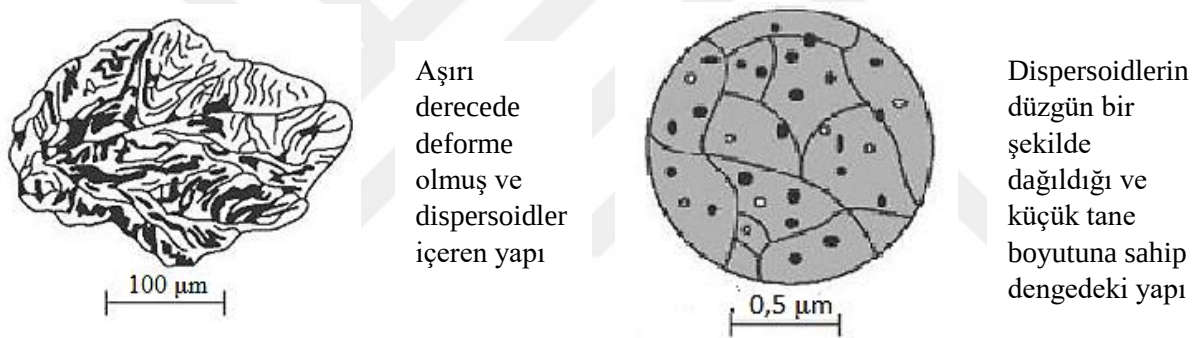
Metalik faz bu çarpışmalar esnasında düzleşip üst üste bindikçe atomik düzeyde, yüzeyler birbiri ile temas eder ve birbirine soğuk şekilde kaynar. Aynı aşamada kırılgen fazlar bu kaynayan yüzeyler arasında sıkışarak kaplanır ve yapıya karışır (Şekil 6.2) (Şekil 6.3) (Suryanarayana, 2001).



Şekil 6.3: Mekanik alaşımlama esnasında tozlarda meydana gelen deformasyon (Suryanarayana, 2013)

Öğütmenin orta aşamalarında, devamlı olan kırılma ve kaynama sonucu tozlar deformasyona maruz kalır ve sertleşir. Partikül boyutunda meydana gelen bu azalma mikroyapıdaki karışmayı hızlandırır. Deformasyonla birlikte dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal hataları ve tane sınırlarında artış görülür. Bilyalar tarafından absorblanan kinetik enerjinin etkisi ve sıcaklık artışı ile matriste çözünme meydana gelir. Bu çözünme ve deformasyon ile çözünen elementin matris içine difüzyonu gerçekleşir ve alaşım oluşur (Suryanarayana, 2013).

Öğütmenin son aşamalarında, düzenli yapı elde edilmiş ve tane boyutunun artışına neden olan sıcaklık seviyesi ile tane boyutunu düşürücü etkiye sahip kırılma mekanizmaları arasında dengeye ulaşılmıştır. Küçük ve büyük boyutlu taneler birbiri ile karışarak boyutsal olarak homojenleşmiş bir yapı oluştururlar (Şekil 6.4) (Suryanarayana, 2013).



Şekil 6.4. Mekanik alaşımlama prosesinin son aşamasında oluşan yapı (Suryanarayana, 2013)

Bu aşamadan sonra alaşımlamaya devam etmenin, dispersoidlerin daha homojen dağılmasına etkisi olmayacaktır. Tanelerin boyut dağılımı aralığı daralmıştır. Büyük taneler ortalama boyuta indirgenmiş, küçük boyutlu taneler de aglomere olarak bu seviyeye yükselmiştir (Suryanarayana, 2013).

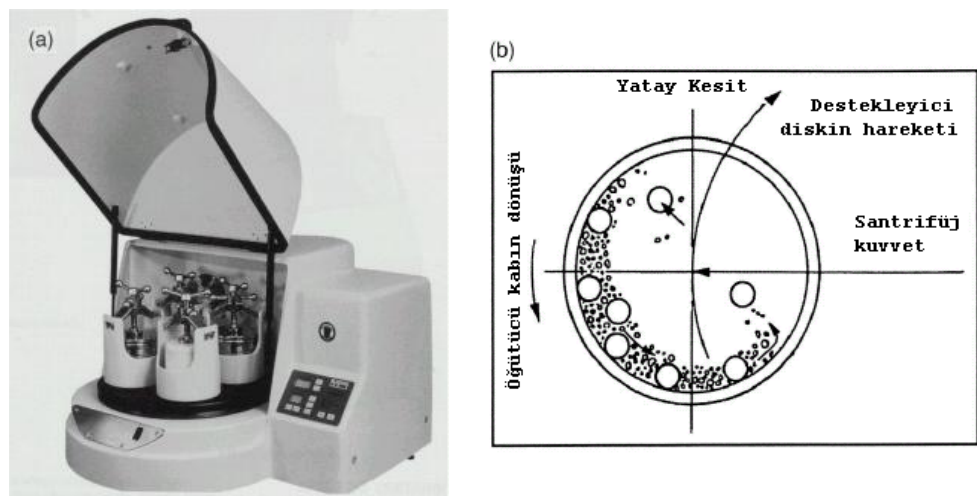
6.2. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar

Mekanik alaşımlama işlemlerinde, çeşitli yüksek enerjili bilyalı öğütücüler kullanılmaktadır. Bunlar spex öğütücüler, gezegen tipi öğütücüler ve çeşitli atritörlerdir. Hepsinin farklı kapasiteleri, öğütme verimleri ya da ısıtma soğutma amaçlı düzenlemeleri vardır (Suryanarayana, 2001). Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan öğütücü değirmen tipi, gezegensel bilyalı değirmendir.

Mekanik alaşımlamada, başlangıç ürünü olarak, 1 ile 200 μm boyutları arasında saf tozlar kullanılabilir. Başlangıç ürünü, inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyalarla birlikte öğütme kabı olarak adlandırılan (vial) kap içerisine yerleştirilir. Öğütme kabı çeşitleri genellikle; paslanmaz çelik, rulman çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik şeklinde malzemeler kullanılmaktadır. Öğütücü bilya olarak ise genellikle, sertleştirilmiş çelik bilyalar, paslanmaz çelik bilyalar veya seramik bilyalar kullanılmaktadır. Toz karışımı ve öğütücü bilyaları içeren kap, mekanik alaşımlandırma işlemini başlatmak amacıyla, gezegensel bilyalı öğütme cihazına yerleştirilir (Suryanarayana, 2001).

6.2.1. Gezegensel bilyalı öğütücü

Gezegensel bilyalı öğütücü, mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük miktardaki tozlarla yapılan laboratuvar çalışmaları için uygundur. Gezegensel bilyalı öğütücü örneği, Şekil 6.5’de görülmektedir (Suryanarayana, 2001). Adlarına “planeter” denmesinin sebebi, bu değirmenlerin haznelerinin gezegen gibi seyretmesindendir. Gezegensel bilyalı öğütücünün hareketi, yerkürenin kendi eksenini etrafında ve güneş etrafında dönmesine benzer. Hazne içerisindeki malzemeye ve bilyalara, dönen diskin oluşturduğu ve kendi eksenleri etrafında dönen haznelerin oluşturduğu merkezkaç kuvvetleri etki eder. Merkezkaç kuvvetlerinin sırasıyla benzer ve zıt yönde olmasının sebebi, hazne ve destek diskinin zıt yönlerde dönmesidir. Bu merkezkaç kuvvetler doğrultusunda; bilyalar birbirleri ile çarpıştığında, çarpışma etkisi yoğunlaşır ve bilyaların çarpışma sıklığı da yoğunlaşır. Böylelikle de mekanik alaşımlandırma süresi kısalmır (Suryanarayana, 2001).



Şekil 6.5. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı (Suryanarayana, 2001).

6.3. Mekanik Alaşımlama İşlem Parametreleri

Mekanik alaşımlama yöntemini etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler ne kadar optimum aralıklarda olursa, o kadar iyi bir nihai ürün elde edilir. Mekanik alaşımlama ile malzeme üretilirken, prosesi etkileyen parametrelerin bir kısmı şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Öğütücü türü,
- ✓ Öğütme kabı
- ✓ Safsızlıklar,
- ✓ Öğütücü araçları,
- ✓ Öğütme hızı,
- ✓ Öğütme süresi,
- ✓ Öğütme atmosferi,
- ✓ Bilye-toz oranı,
- ✓ Öğütme sıcaklığı (Suryanarayana, 2001)

6.4. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Oluşumu

Uygun öğütme koşulları altında her alaşım amorflaştırılabilir. Ancak burada, toz kirlenmesi sınırlayıcı bir etken olarak karşımıza çıkar (Suryanarayana vd., 2001)

Başlangıç malzemesi olarak, elementel tozların karışımı olduğunda, alaşımlandırma için ek zamana ihtiyaç vardır ve sonrasında yalnızca amorf faz oluşur. Düzenli alaşımlarda şu oluşum sırası gözlemlenir.

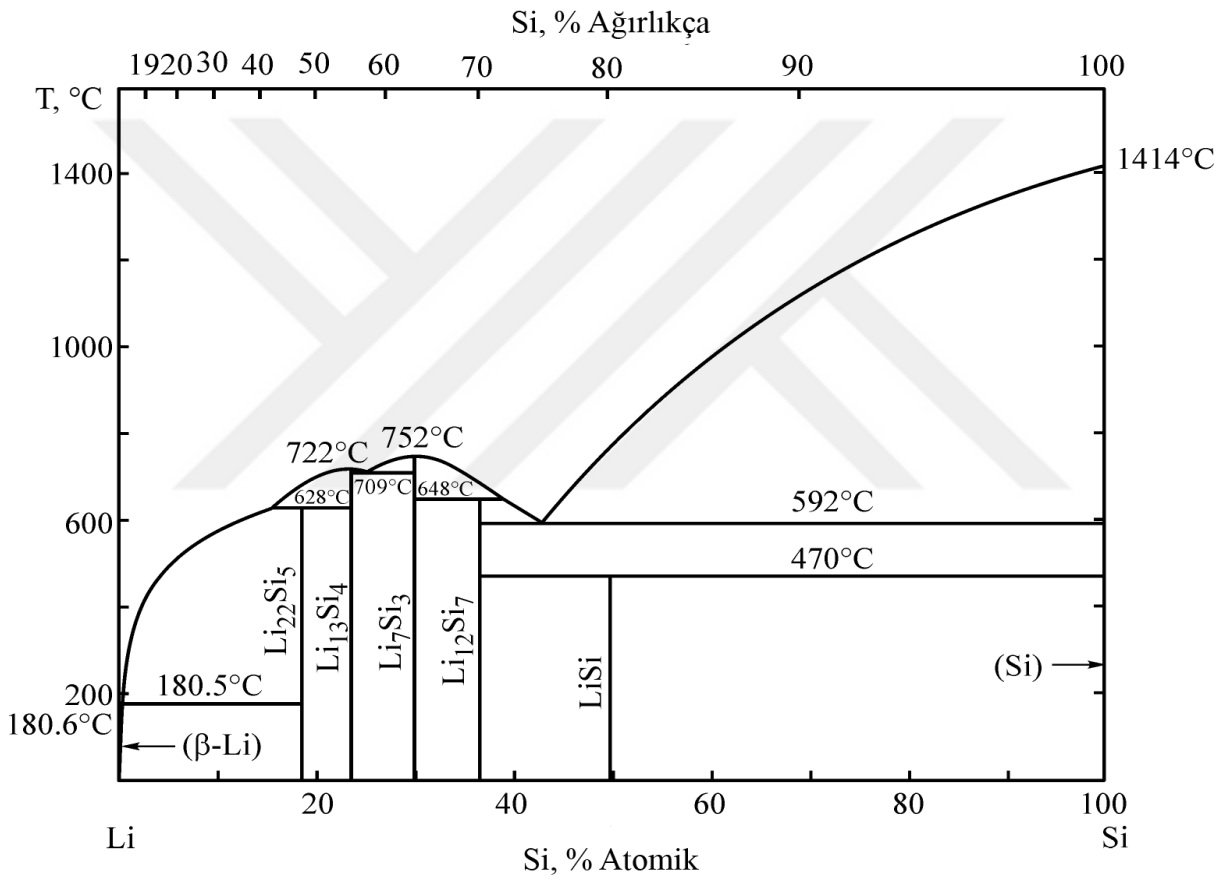
Düzenli Faz → Düzensiz Faz → Nanokristalin Faz → Amorf Faz

Her alaşım uygun koşullar altında amorflaştırılabilir gibi görünse de bu koşulları sağlamak oldukça zordur. Elde edilecek alaşımın yapısını belirleyen, birçok parametre mevcuttur. Bunlardan en önemlileri; öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve safsızlıkların varlığıdır. Dönme hızındaki ve bilye/toz oranında artış, öğütme enerjisini artırır ve tozdaki hata oranı fazlaşır, dolayısıyla amorflaşma kolaylaşır. Bununla birlikte, daha yüksek öğütme

enerjilerinde ısınma dolayısıyla amorf yapı, istenmeyen yapılar varlığında kristalleşebilir (Suryanarayana, 2001).

6.5. Lityum-Silisyum Faz Diyagramı

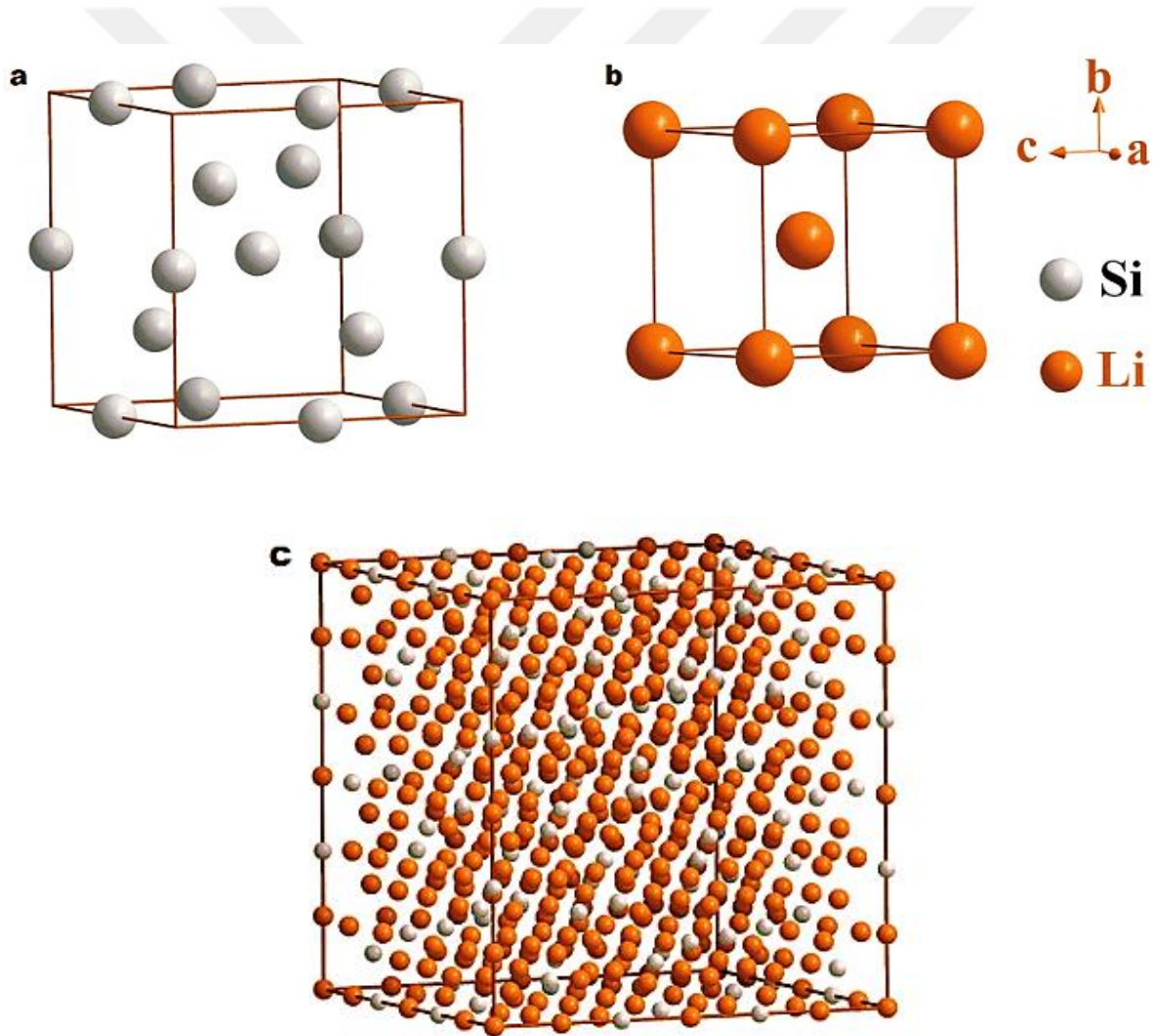
Şekil 3.6'da görülen Li-Si faz diyagramı doğrultusunda, tez çalışması kapsamında mekanik alaşımlama yöntemi ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı sentezlenmiştir.



Şekil 6.6. Li-Si sistemine ait faz diyagramı (Vandermarel vd., 1985)

7. LİTYUM-SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELER

Silisyum atomunun, atom numarası 14'tür ve periyodik tablonun IV. ana grubunda yer alır. En dıştaki dört değerlik elektronu sayesinde, iletkenlik ve diğer özelliklerde baskın bir rol oynayan, yarı kararlı bir yapıdadır. Kovalent bağa sahip silisyum kristali; birim hücresinde her bir köşede ve yüzey merkezinde atom numarası ile yüzey merkezli kübik yapısı şeklinde görünmekte ve aynı zamanda birim hücre içinde dört atom daha barındırdığından, Şekil 7.1(a)'de görüldüğü gibi, elmas kübik yapıdadır. Lityum atomu da atom numarası 3 alon en hafif elementtir ve en aktif metaldir. Lityum metali, Şekil 7.1(b)'de görüldüğü gibi hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. Her bir silikon atomu; maksimum teorik kapasiteye ulaşabilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ oluşturmak için 4,4 lityum atomu barındırmaktadır (Şekil 7.1(c)) (Chen vd., 2019).



Şekil 7.1. (a)Silisyum, (b)lityum ve (c) $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in kristal yapıları (Chen vd., 2019).

Lityum iyon piller genellikle LiCoO_2 gibi lityum içeren pozitif elektrot malzemeleri ve grafit gibi lityum içermeyen negatif elektrot malzemeleri ile hazırlanmaktadır. Ancak bu kullanım, elektrikli araçlar gibi otomobil uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Bu doğrultuda lityum iyon piller sadece mobil elektronikler için yaygın olarak kullanılmaktadır (Tarascon vd., 2001; Arico vd., 2005; Lee vd., 2013).

Son zamanlarda lityum içermeyen pozitif elektrot malzemeleri, çok yüksek kapasiteleri sayesinde büyük ilgi görmektedir. Lityum içermeyen pozitif malzemelerinin, lityum içeren negatif elektrot malzemeleriyle birleştirilmesi gerekmesine rağmen, henüz yeterince geliştirilememiştir. Bununla birlikte, büyük kapasitelere sahip yeni elektrot malzemelerine gösterilen bu büyük ilgi, hız kesmeden devam etmektedir. Örneğin silikon (Si), geleneksel grafitte (teorik kapasite 372 mAhg^{-1}) kıyasla negatif elektrot malzemesi olarak 3572 mAhg^{-1} ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ olarak) son derece büyük bir teorik kapasiteye sahiptir (Obrovac ve Christensen, 2004). Bu şekilde mükemmel performansa sahip, silisyum içeren negatif elektrot malzemeleri geliştirilmeye devam etmektedir (Kim vd., 2010)

Bununla birlikte, lityum iyon pil hücresinin enerji yoğunluğu hem negatif hem de pozitif elektrot kapasitelerine bağlıdır. Yani, çok büyük bir negatif elektrot kapasitesi, aynı anda pozitif elektrot kapasitesinde önemli bir artış olmadan, hücrenin enerji yoğunluğunda önemli bir artışla sonuçlanmaz (Kasavajjula vd., 2007).

Mevcut lityum iyon piller genellikle grafit (372 mAhg^{-1}) ve LiCoO_2 (140 mAhg^{-1}) ile yapılır ve bu kombinasyon, 3,7 V'luk bir hücre voltajı üretir. Genel LIB hücresi, kütlece %50 aktif materyal içerdiğinden hücrenin enerji yoğunluğu yaklaşık 188 Whkg^{-1} olarak hesaplanabilir. LiCoO_2 , pozitif elektrot olarak kullanıldığı sürece, negatif elektrodun kapasitesi grafitin kapasitesinden çok daha fazla arttırılsa bile hücrenin enerji yoğunluğu 250 Whkg^{-1} civarında dengelenir. Pozitif elektrot malzemeleri olarak, lityum nikel mangan kobalt oksit, lityum demir fosfat, lityum mangan oksit ve lityum titanat gibi birkaç aday vardır, ancak bunların da etkin kapasiteleri yaklaşık 220 mAhg^{-1} 'dir (Whittingham, 2004). Bu nedenle, lityum içeren pozitif elektrot kullanıldığı sürece, lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu önemli ölçüde iyileştirilemez.

Lityum içermeyen pozitif elektrot malzemeleri son zamanlarda, çok yüksek kapasiteleri doğrultusunda büyük ilgi görmüştür. Örneğin metal florürler ve kükürt sırasıyla 600 ve 1672

mAhg^{-1} teorik kapasiteye sahiptir (Badway, 2003; Ji vd., 2010). Ancak, bu tür lityum içermeyen pozitif elektrotlu malzemeleri kullanmak için, negatif elektrottaki malzemenin önceden lityum içermesi gerekir. Laboratuvar düzeyinde, lityum içermeyen pozitif elektrot malzemelerinin bir sayacı olarak, lityum folyonun kullanılması yaygındır. Bununla birlikte lityum folyonun dentritik büyüme sorunu vardır ve bunu ticari lityum iyon pillere, özellikle büyük pillere uygulaması zordur. Lityumlu grafit (LiC_6 ; teorik kapasitesi 339 mAhg^{-1}) olası bir aday olarak kabul edilebilir, çünkü zaten lityum iyon kapasitörlerde ticarileştirilmiştir. LiC_6 ve kükürt (S) kombinasyonu ile çalışma potansiyeli 2,1 V olabilir ve lityum iyon pilin enerji yoğunluğu 296 Whkg^{-1} 'e ulaşır. Çok yüksek kapasiteli malzeme kullanılabileseydi, lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu daha da artabilecektir. Bu doğrultuda, çok güçlü adaylardan biri, Li-Si alaşımıdır (Vandermarel vd., 1985).

Li-Si alaşımı hazırlamak için bir yöntem, silisyumun elektrokimyasal olarak ön-lityasyonudur. Ancak ön lityasyon, karmaşık hücre tasarımını gerektirir ve lityasyon esnasında gözlemlenen ciddi hacim artışı nedeniyle silisyuma uygulanması oldukça zordur. Bu sebeple, termokimyasal olarak sentezlenmiş Li-Si alaşımının kullanılması daha uygundur. Li-Si ikili sisteminde, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in teorik kapasitesi 1967 mAhg^{-1} şeklinde çok yüksektir ve lityum bakımından zengin fazı mevcuttur (Nesper ve Vonschnering, 1987). Örneğin, silisyumun $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ile birleştirilmesi ile 814 Whkg^{-1} şeklinde çok yüksek değerde hücre enerji yoğunluğu elde edilebilir. Bu nedenle lityum bakımından zengin Li-Si alaşımı, lityum içeren bir negatif elektrot olarak büyük potansiyele sahiptir.

Elektrokimyasal olarak Si'un lityumlanmasıyla amorf Li-Si alaşımları (Kasavajjula vd., 2007; Szczech vd., 2011) ve kristal yapıda $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (Obrovac ve Christensen, 2004) üzerine birçok araştırma mevcut olsa da termodinamik olarak sentezlenen Li-Si alaşımlarının elektrokimyasal davranışları üzerine sınırlı sayıda araştırma mevcuttur.

Weydanz vd., Li-Si alaşımının oda sıcaklığındaki şarj-deşarj davranışını ilk kez bildirmişlerdir. Lityum ve silisyumun mekanik olarak karıştırılması ve ardından tavlama ile $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ veya $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ içeren Li-Si alaşımları hazırlamışlardır. Lityumca en zengin olan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, 470 mAhg^{-1} şeklinde delityasyon kapasitesi göstermiştir. İkinci döngüde kapasitesi daha da azalmış ve 10. döngüde kapasitesi 300 mAhg^{-1} 'e gerilemiştir. Bu şekilde de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in teorik kapasitesi olan 1967 mAhg^{-1} değerinden oldukça uzaklaşmıştır (Weydanz vd., 1999).

Shigematsu vd. ise $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımasının ilk delityasyon ve lityasyon kapasitelerini sırasıyla 650 ve 300 mAhg^{-1} olarak bildirmişlerdir ve 4. döngünün sonunda kapasitesi hızla 37 mAhg^{-1} 'e düşmüştür. Bu doğrultuda; Li-Si alaşımasının geleneksel elektrolitlere uygulanamayacak kadar reaktif olduğu sonucuna varmışlar ve Li-Si alaşımasının sadece katı hal lityum pillere uygulanmasını önermişlerdir (Tamori vd., 2001; Hashimoto vd., 2004)

Ma vd., silisyumun LiH ile reaksiyonu ve sonrasında mekanik alaşımlama ile amorf $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sentezlemişler ve şarj-deşarj performanslarını incelemişlerdir. Amorf $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ kullandıklarından, geleneksel yapıdaki gibi, lityumun yapıdan çıkarılmasından ziyade lityumun $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 'ye yerleştirilmesiyle başlanmıştır. 48 saatlik mekanik alaşımlama sonucu amorf yapıdaki $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ elde edilmiştir. 10 döngü sonrasında ise hızlı kapasite düşüşü ve elektrot yüzeyinde çok sayıda çatlak oluşumu gözlemlenmiştir (Ma vd., 2012).

Tang vd. ise mekanik alaşımlama ile LiSi (Li:Si = 1:1) bileşiğini hazırlamışlardır. Li_xSi bileşiğinin $x < 1$ kapasite kısıtlaması altında, şarj-deşarj davranışı incelendiğinde; LiSi alaşımında 698 mAhg^{-1} 'a karşılık gelen Si'un 890 mAhg^{-1} başlangıçdeşarj kapasitesi tespit edilmiştir.

Grafit veya silikon gibi lityumsuz anot malzemeleri için, aktif malzemeleri toz formunda bağlayıcı polimerler ve iletken katkı maddeleri ile karıştırarak çalışma elektrotları hazırlamak da yaygındır. Ancak Li-Si alaşımı o kadar reaktiftir ki, bağlayıcı polimerlerle reaksiyona girer, kıvılcımlar çıkar ve bunun sonucunda karışım bozulur. Literatürdeki önceki çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak Li-Si/Cu pelet kullanılmış ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımasının davranışı bildirilmiştir. Bu yayınlarda $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, Cu tozu ile 1:1 ağırlık oranında karıştırılmış ve karışım preslenerek pelet haline getirilmiştir. Bu kadar az miktarda olan Cu, sürekli devam eden bir akım oluşturmamış ve kusurlu Cu ağı, lityasyon/delityasyon döngüleri sırasında yoğun şekilde tahrip olmuştur (Weydanz vd., 1999; Tamori vd., 2001). Bu doğrultuda Iwamura ve diğerleri, lityum bakımından zengin Li-Si alaşımasının oranı %50'den %5'e düşürülerek Li-Si/Cu pelet anot malzemesi hazırlanmış ve önceki raporlar ile karşılaştırılmıştır (Iwamura vd., 2015).

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in ön delityasyon kapasitesi 1007 mAhg^{-1} şeklinde tespit edilmiştir. Bu da lityumun %51'inin $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'den çıkarıldığını belirtmektedir. %49'luk oksidasyonunun, performansı ciddi şekilde düşürmemesi beklenmiştir. Devamındaki lityasyon (1. lityasyon) prosesinde 1591 mAhg^{-1} ilk yüksek bir kapasite elde edilmiştir. Bu da, ön-delityasyon prosesinde bir miktar Li'un kullanılmadığını gösterir. 1591 mAhg^{-1} şeklinde tespit edilen

lityasyon kapasitesi, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in teorik kapasitesinin %81'ine karşılık gelir ve literatürdeki Li-Si alaşımlarının değerlerinden (300 ila 800 mAhg^{-1}) çok daha yüksektir (Weydanz vd., 1999; Tamori vd., 2001; Hashimoto vd., 2004; Tang vd., 2013).

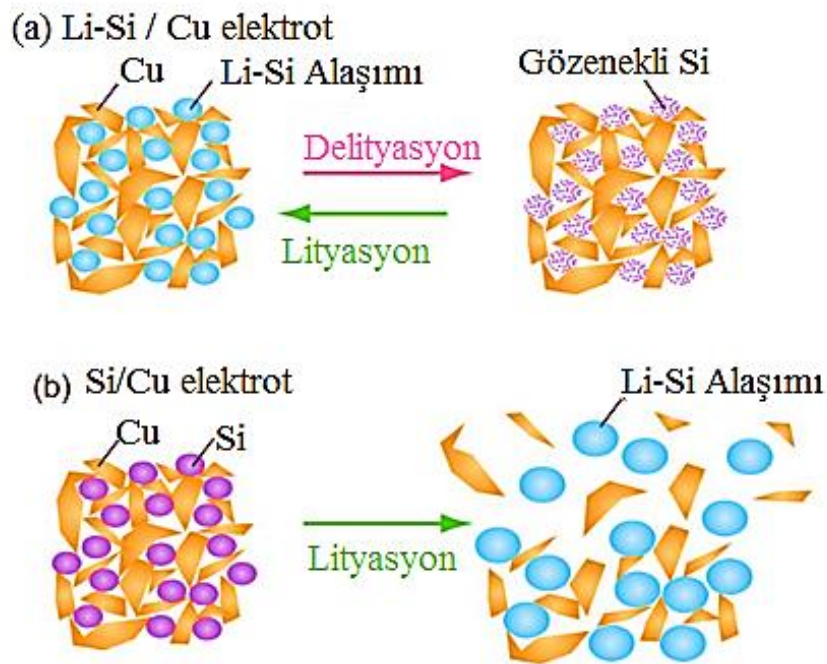
Iwamura vd., yaptığı çalışmada 10 şarj/deşarj döngüsü için araştırma yapılmıştır. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ için 1. lityasyon ve delityasyon kapasiteleri sırasıyla 1591 ve 1480 mAhg^{-1} 'dir. Böylece, 1. Kulombik verim %93'tür ve 10. Döngüde 1067 mAhg^{-1} şeklinde yüksek lityasyon kapasitesini korumuştur.

Aynı çalışmada, ön delityasyondan sonraki lityasyon/delityasyon eğrileri, amorf Si'un eğrileri ile yüksek ölçüde benzerdir. Bu bulgu, Cu paleti içine gömülü, elektrokimyasal olarak aktif Li-Si alaşımının delityasyona uğradığını ve sonrasında amorf Si'a dönüştüğünü ve ön-delityasyonun ardından oluşan amorf Si'un şarj-deşarj kapasitesinin yüksek değerlerde tespit edilebildiğini göstermektedir.

Li-Si alaşımını bilyalı öğütme ile mekanik alaşımlama yapılmaksızın basitçe havanda ve kısa süreli ezmek suretiyle yapıldığında ise 10. çevrimin sonunda lityasyon kapasitesinin 316 mAhg^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Bu da belirli sürede ve dönme hızında, mekanik alaşımlama ile elde edilen partikül boyutunun, kapasite ve çevrirlenebilirlik üzerine önemli etkisi olduğunu göstermektedir.

Şarj-deşarj sırasında Li-Si alaşımının yapı değişikliği, Si'unkinden çok farklı olarak tespit edilmiştir. Bu farkı anlamak için; Li-Si alaşımının ve Si'un tanecik boyutu 2 μm 'den küçük olacak şekilde Si/Cu ve Li-Si/Cu peletler hazırlanmış ve şarjdeşarj davranışları incelenmiştir. Si/Cu pelet 3916 mAhg^{-1} şeklinde çok yüksek başlangıç lityasyon kapasitesi gösterse de kapasitesi çok hızlı bir şekilde azalmış ve 3. döngüde kaybolmuştur. Bunun nedeni, lityasyon sırasında, orijinal Si hacminden yaklaşık 3-4 kat daha büyük olacak şekilde, Si'un hacminin yoğun şekilde genişlemesidir. Bu şekilde hacim genişlemesi Cu desteğini agresif bir şekilde yok etmiş ve lityumlanmış Si'un elektriksel izolasyonuna, sonuç olarak da kapasitesinin hızla kaybına yol açmıştır. Si/Cu pelet elektrodunun yığın yapısındaki değişikliği doğrulamak için hücre, 10 şarj/deşarj döngüsünden sonra sökülüştür ve peletin tamamen çökerek toz haline geldiği bulunmuştur. Buna karşılık, 10 şarj/deşarj döngüsünden sonra $\text{Li}_{22}\text{Si}_5/\text{Cu}$ pelet söküldüğünde hacminde bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Li-Si/Cu peletin, lityasyon/delityasyon sırasındaki yapı değişikliği, şekil 7.1.a'da gösterilmektedir. İlk delityasyon adımı, gözenekli Si partikülleri, yoğun Li-Si alaşımına dönüşmektedir, ancak

partikül boyutları Li-Si alaşımasının orijinal boyutlarını aşmaz. Böylece Cu-destekli elektrot diski yok edilmeden, lityasyon/delityasyon döngüleri devam edebilir. Li-Si alaşımasının süngerimsi ve gözenekli Si'a dönüşümü, çevrimlenebilirlik özelliğinin temel nedenlerinden birisi olmuştur, çünkü Si'un etrafındaki gözeneklerin varlığı, lityasyon sırasında Si'un genleşmesi ile gerçekleşen stresi tamponlayabilir. Öte yandan, Si/Cu peletteki Si parçacıkları orijinal boyutuna göre 3-4 kat daha büyük olacak ölçüde genişler ve stresi tamponlayabilecek boşluk olmadığından Cu-destekli elektrot diski tamamen tahrip olur (Şekil 7.1.b) (Iwamura vd., 2015).



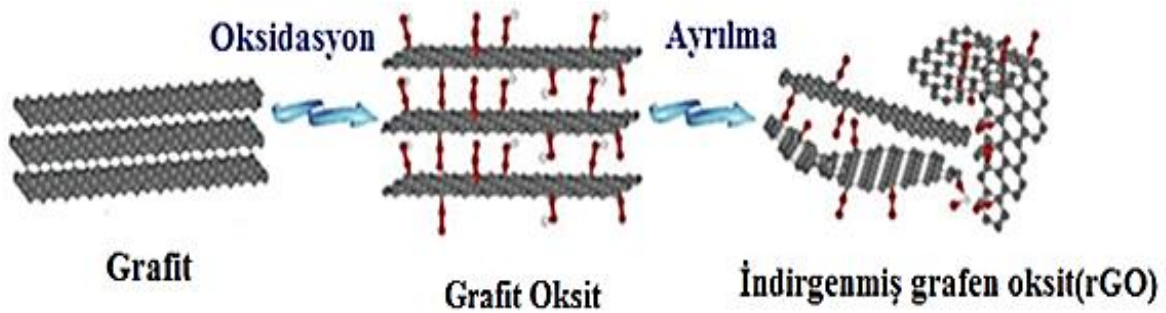
Şekil 7.2. (a)Li-Si/Cu ve (b)Si/Cu elektrotlar için delityasyon ve lityasyon ile yapı değişikliği (Iwamura vd., 2015)

8. MATERYAL VE YÖNTEM

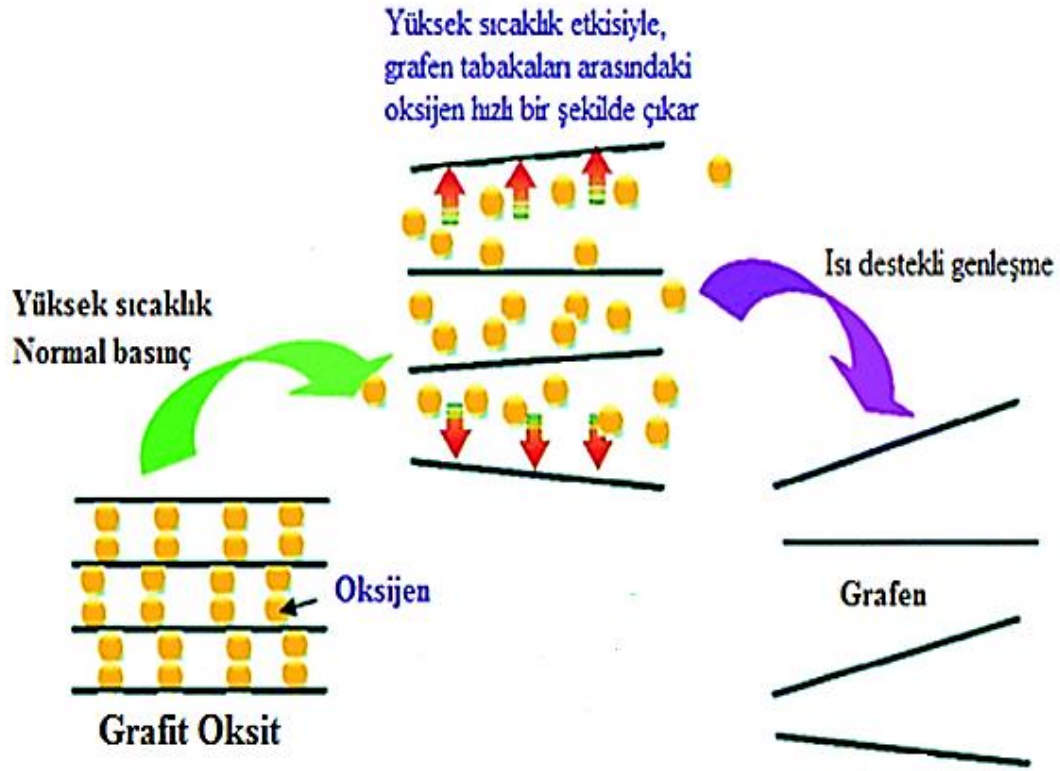
8.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Tez çalışmasında; Tour yöntemiyle, grafit tozundan KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2O_2 gibi kuvvetli yükseltgeyiciler varlığında grafit oksit hazırlanmıştır. Grafit oksit; karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşiğidir ve grafitin güçlü oksitleyicilerle reaksiyonu sonucu oluşur. Grafit oksit, temel fonksiyonel gruplar olarak; epoksi, hidroksit (-OH) ve karboksilik asit (-COOH) grupları gibi oksijenli fonksiyonel gruplarını içermektedir. Yükseltgenmeyle oksijence zengin hale gelen grafit tabakalarının arası açılır. Grafit oksit, içerdiği bu fonksiyonel gruplar sebebiyle yalıtkandır. Diğer taraftan içerdiği polar gruplar, grafit oksit tabakalarının yüzeyini hidrofilik yapar, bu da grafit oksit tabakalarının özellikle su gibi polar solventler içinde ayrılmasını kolaylaştırır (Wu vd., 2013). Bu doğrultuda da çalışmamızda grafit oksit, sulu çözeltisinde tekrarlanan filtrasyon, yıkama ve santrifüj işlemleri ile tabakalarına ayrıştırılarak grafen oksit elde edilmiştir. Sonrasında, termal olarak indirgenmesi ile grafen oksidin üzerinden, oksijen içeren fonksiyonel gruplar uzaklaşmış, sp^2 karbon ağı yeniden yapılanmış (Xu vd., 2016), böylece indirgenmiş grafen oksit(rGO) ve dolayısıyla grafen tabakaları ayrı ayrı elde edilmiştir. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin karakterizasyonu amacıyla Raman ve XRD spektroskopisi kullanılmıştır.

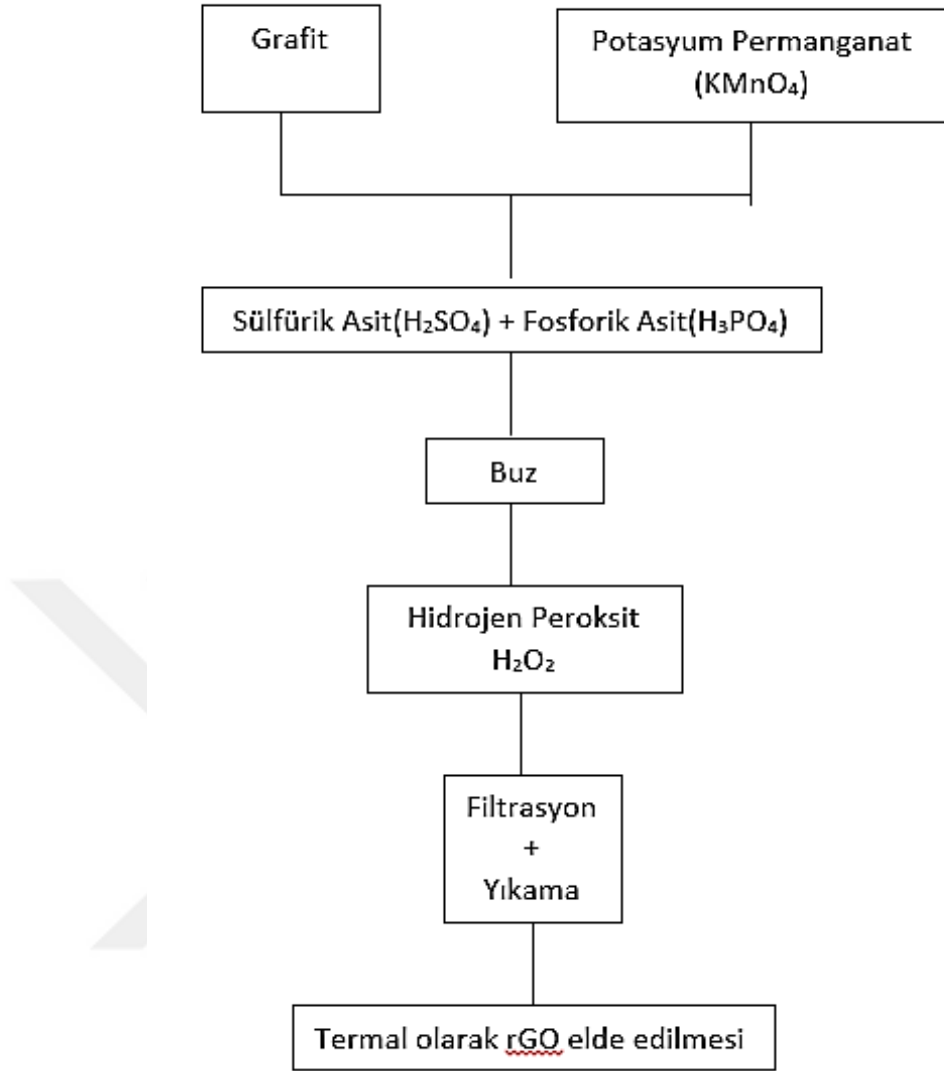
Tez çalışması doğrultusunda indirgenmiş grafen oksit ile grafen oksidin termal olarak indirgenerek grafen eldesi şemaları genel hatlarıyla, şekil 8.1 ve şekil 8.2’de görülmektedir. Şekil 8.3’de de laboratuvarında sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 8.1. İndirgenmiş grafen oksit sentez şeması (Wu, 2013)

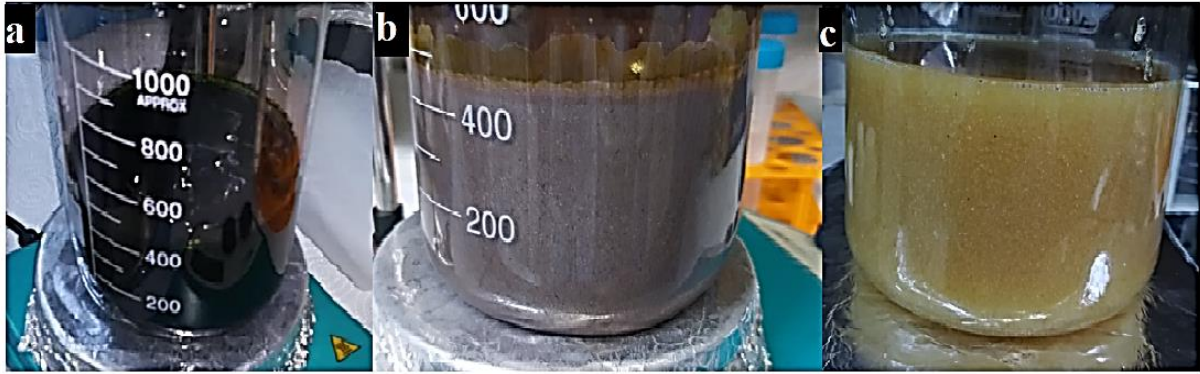


Şekil 8.2. Grafen oksidin termal olarak indirgenmesi şeması (Wu, 2013)



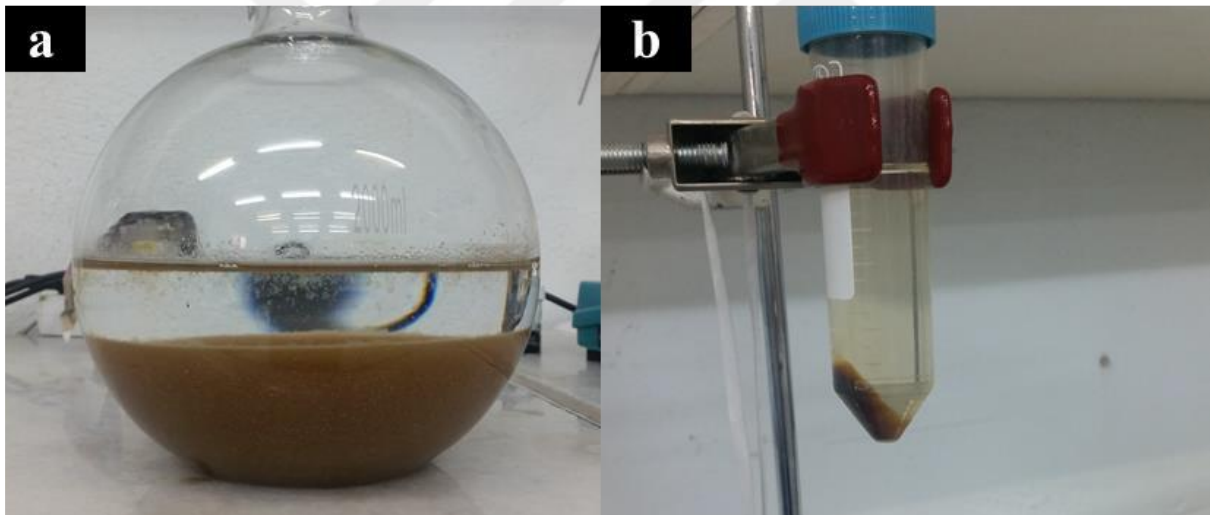
Şekil 8.3. Laboratuvarda sentezlenen indirgenmiş grafen oksit akış şeması

Literatürde, geliştirilmiş grafen oksit sentezi şeklinde belirtilen metot doğrultusunda, sentez gerçekleştirilmiştir (Marcano vd., 2010). Üç gram grafit (tanecik boyutu ~ 150 μm) ve on sekiz gram oksitleyici ajan görevi yapan potasyum permanganat (KMnO_4) karışımına konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) karışımı (360:40 ml) yavaşça ilave edilmiştir (Şekil 8.4.(a)). Bu esnada sıcaklığı 35-40°C' yi bulan ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 50°C' de (500 rpm) 12 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu süre sonunda jel kıvamına gelen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır (Şekil 8.4(b)). Ardından karışım oda sıcaklığında 400 ml buz içeren behere döküldükten sonra 7 ml hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesi ile reaksiyon sonlandırılmıştır. Bu aşamayı takiben belirli bir süre karıştırılan çözelti Şekil 8.4.(c)' de görülen sarı rengi almıştır. Bu rengin oluşumu ile maksimum okside yığın ürün olan grafit oksit, literatür ile uyumlu bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 8.4. Grafit oksit üretimi (a) $H_2SO_4:H_3PO_4$ ilavesi sonrası karışım (b) 12 saatlik karıştırma işlemi sonrası karışım (c) H_2O_2 ilavesi sonrası karışım

Karışım bir gece boyunca çökelmiş ve çökelen karışımın üstünde kalan su pipet yardımıyla alınmıştır (Şekil 8.5.(a)).



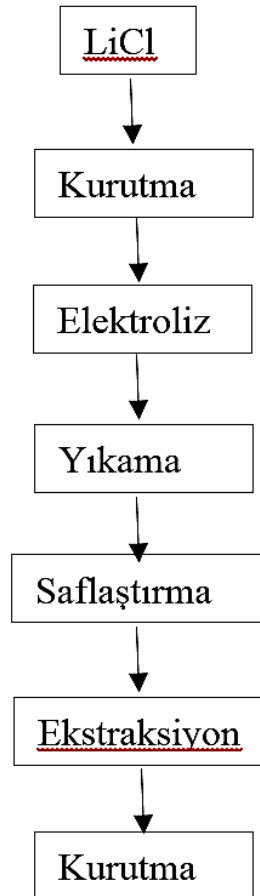
Şekil 8.5. Grafit oksit çözeltisi (a) çökdikten sonra (b) santrifüj işleminden sonraki görünüm

Elde edilen karışım $300\ \mu m$ ’ lik elek ile süzöldükten sonra 50 ml’ lik santrifüj tüplerine (6x50ml) konularak 4000 rpm’ de 30 dakika süreyle santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 8.5.(b)). Santrifüj işlemi sonunda üstte kalan sıvı çekilerek yerine 20 ml saf su ilave edilerek santrifüj işlemi aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucunda da üstteki sıvı çekilerek, istenmeyen iyonların giderilmesi adına 20 ml, 5 M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve yıkama işlemi üstte kalan sıvı şeffaf oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Ardından karışım nötr pH değerine gelene kadar saf su ile benzer koşullarda yıkanmıştır. Son olarak etanol ile 4000 rpm’ de 30 dakika süreyle santrifüjleme işlemine tabi tutulan karışımın nihai katı içeriği, $50^\circ C$ ’ de vakum kontrollü atmosferde kurutulmaya bırakılmıştır. Bu aşamada grafit oksit yapısının

grafen oksit yapısına dönüşümü beklenmektedir. Sonrasında grafen oksit 900°C’ de 5 saat boyunca argon atmosfer kontrollü ortamda indirgenmiştir.

8.2. Elektrolitik Karbon Nanotüp Sentezi

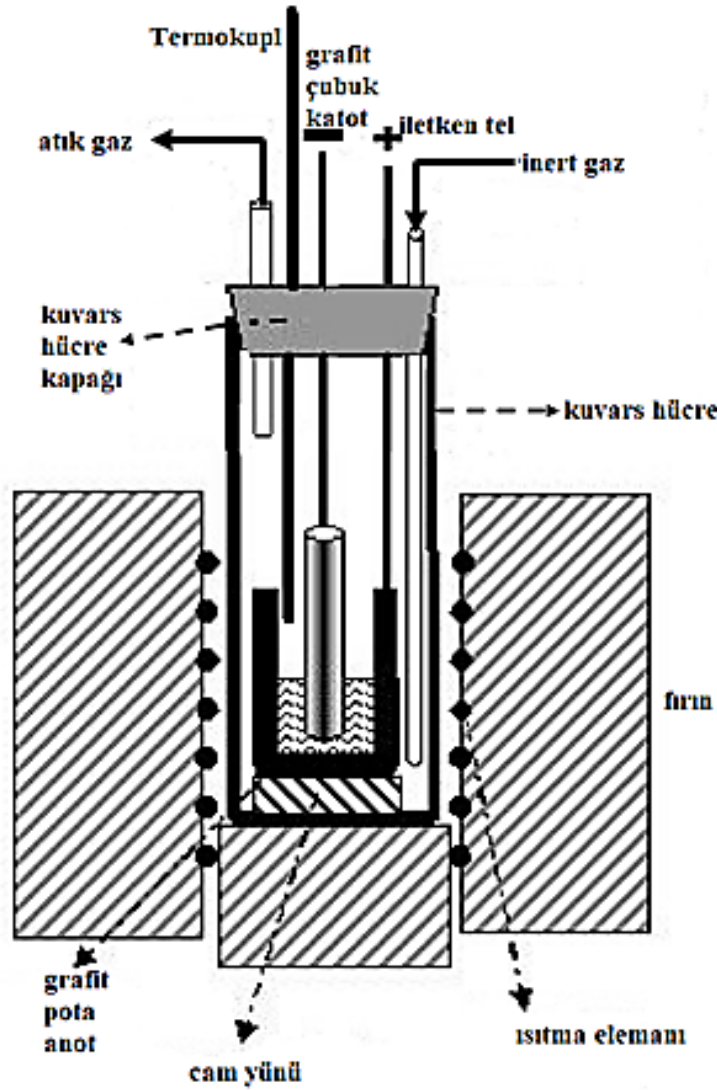
Tez çalışmasında, grafit katodun varlığında, erimiş lityum klorürün elektrolizi ile elde edilen ürünün; nanoparçacıklar, nanotüpler ve bazı düzensiz nanoyapıların karışımından oluştuğu doğrulanmıştır. Lityum iyon pilde, anot bileşeni olarak kullanılacak karbon nanotüpün sentez aşamaları, akış şeması olarak şekil 8.6’da görülmektedir. Şekil 8.7’de de tez çalışmasında kullanılan erimiş tuz elektroliz yönteminin şematik gösterimi görülmektedir (Dimitrov vd., 2002).



Şekil 8.6. Elektrolitik yol ile karbon nanotüp üretimi akış şeması

Elektroliz işlemi; yerli yapım, programlanabilir bir elektrikli fırının içine yerleştirilmiş bir kuvars hücrede gerçekleştirilmiştir. Kuvars hücrenin üst ucu; elektrotlar, termokupl, gaz giriş

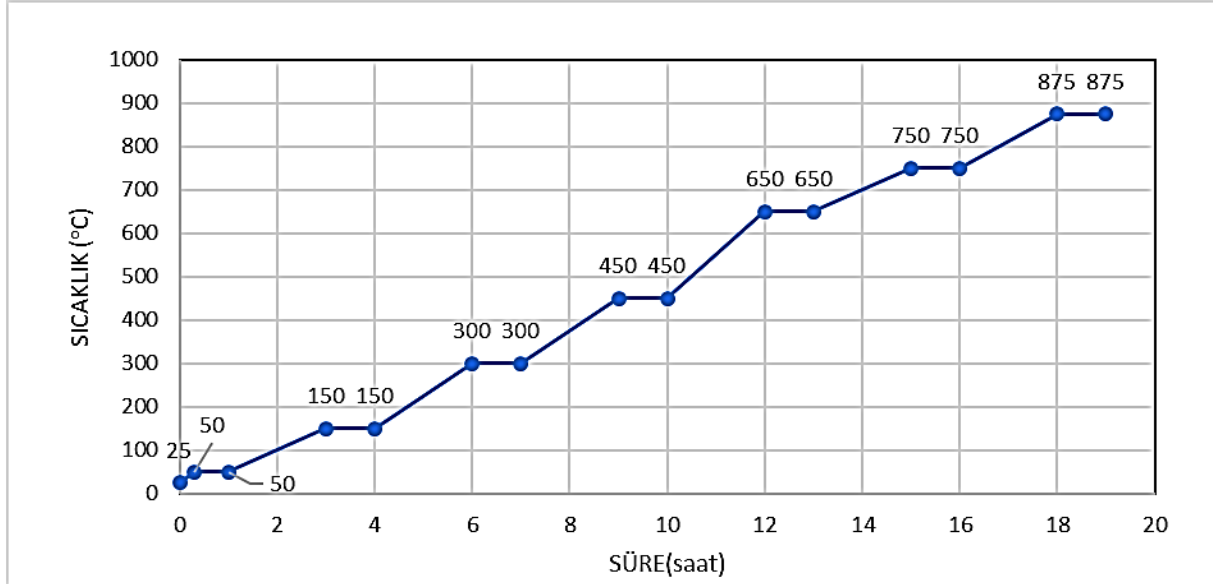
ve çıkışı için delikleri olan bir kuvars kapakla sıkıca kapatılmıştır. Şekil 8.7, kullanılan hücrenin şematik bir temsili göstermektedir.



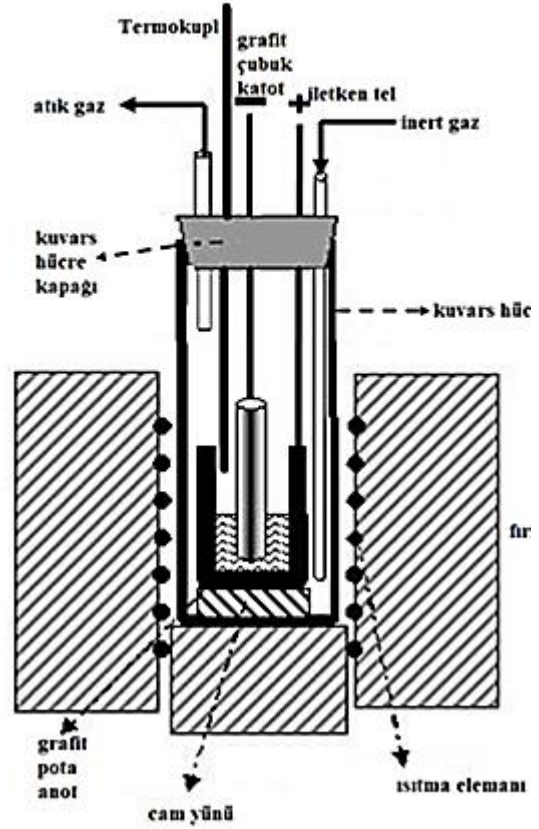
Şekil 8.7. Tez çalışmasında kullanılan erimiş tuz elektroliz yönteminin şematik gösterimi (Dimitrov vd., 2002)

Her elektrolitik karbon nanotüp sentezi deneyi için susuz LiCl (%98 anhydrous LiCl) tartılır ve grafit potaya yerleştirilir. Sonrasında LiCl'deki safsızlıkları gidermek amacıyla, argon gazı ortamında, kurutma uygulanır. Lityum klorür, 20 dakikada 50°C'ye çıkarılır. 50°C'de bir saat bekletilir. 150°C'ye 1 saat 40 dakikada çıkarılır, 1 saat bu sıcaklıkta bekletilir. 300°C'ye 2 saatte çıkarılır, 1 saat bu sıcaklıkta bekletilir. 450°C'ye 2 saatte çıkarılır, 1 saat bu sıcaklıkta bekletilir. 650°C'ye 2 saatte çıkarılır, 1 saat bu sıcaklıkta bekletilir. 750°C'ye 2 saatte çıkarılır, 1 saat bu

sıcaklıkta bekletilir. 875°C'ye 2 saatte çıkarılır ve bu sıcaklıkta bekletilir. Şekil 8.8'de şematik olarak gösterilen kurutma işlemi tamamlanarak elektroliz aşamasına geçilir.



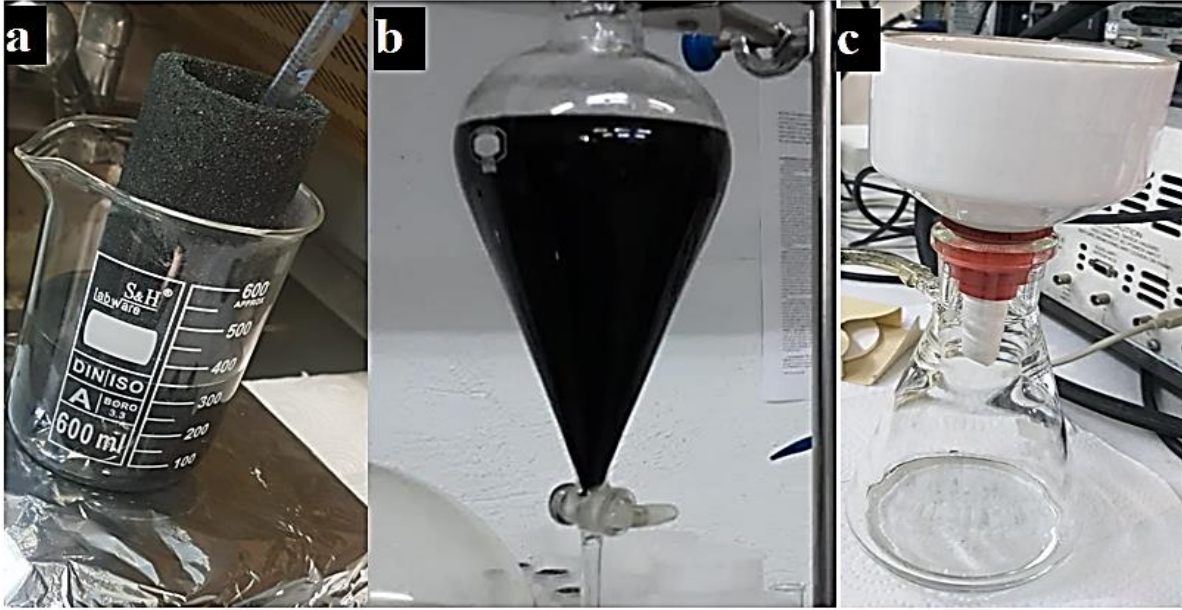
Şekil 8.8. Susuz lityum klorürdeki safsızlıkları gidermek amacıyla uygulanan kurutma işlemi sıcaklık ve süreleri



Şekil 8.9. Karbon nanotüp üretim deney düzeneği ve şematik görünümü

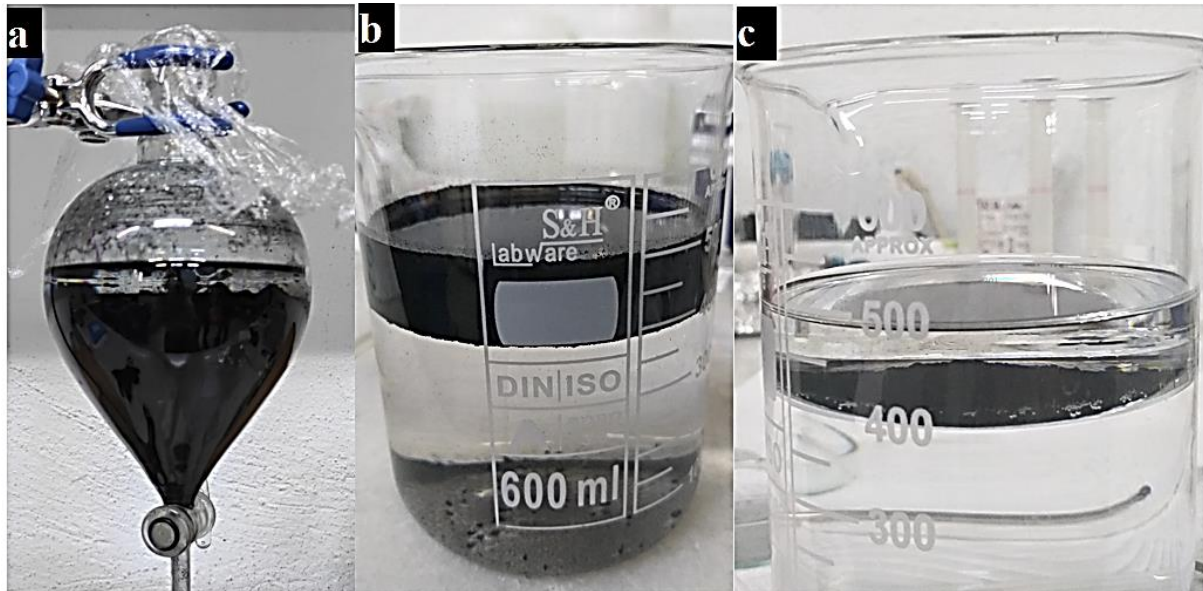
Elektroliz işlemi için; 6,2 mm çapında grafit çubuk, grafit potanın merkezine yerleştirilmiştir. $2,5 \text{ Acm}^{-2}$ 'lik ortalama katodik akım yoğunluğuna tekabül eden 5.0 A'lık sabit akımla uygulanmıştır. Elektroliz süresi 6 dk.'dır ve yeni grafit çubuk yüzeyi ile elektroliz işlemi 10 kez tekrarlanmıştır. Elektroliz işleminde doğru akım kaynağı yerine, potansiyel takibinin hassas bir şekilde yapılabilmesi amacıyla, yüksek akım bağlı olan Gamry referans 3000 model potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır.

Elektroliz sona erdikten sonra, fırın kapatılmış ve elektrolitik hücre, fırının içerisinde kalacak şekilde soğumaya bırakılmıştır. Grafit potada katılan elektrolitik ürün ve tuz, saf su ile ultrasonik karıştırıcıda 60°C sıcaklıkta çözülmüştür (Şekil 8.10.a). Çözülen elektrolitik ürün ve tuz karışımı potadan alınarak (bkz. Şekil 8.10.b) hafif vakum altında bol su ile yıkanmış ve tuzdan arındırılmıştır (bkz. Şekil 8.10.c).



Şekil 8.10. Elektroliz sonrası elde edilen ürün ve tuzun a) Grafit potada çözülmesi b) Grafit potadan alınması c) Ürünün vakum altında yıkanması aşamaları

Elde edilen karbonlu ürünün (bkz. Şekil 8.11.a) saflaştırılması amacıyla, hacimce 1:10, toluen:saf su karışımına ilave edilmiştir. İlk saflaştırma sonrası toluen/saf su ara yüzeyinde biriken ürün ekstraksiyon ile ayrıştırılmış (bkz. Şekil 8.11.b) ve devamında ikinci saflaştırma işlemi uygulanmış ürün ekstraksiyon ile ayrılmıştır (bkz. Şekil 8.11.c). Elde edilen ürün, vakum altında, 100°C 'de kurutulmuştur (Chen ve Fray, 2003; Aybar ve Anık, 2017; Çetinkaya, 2015; Özdemir, 2018).

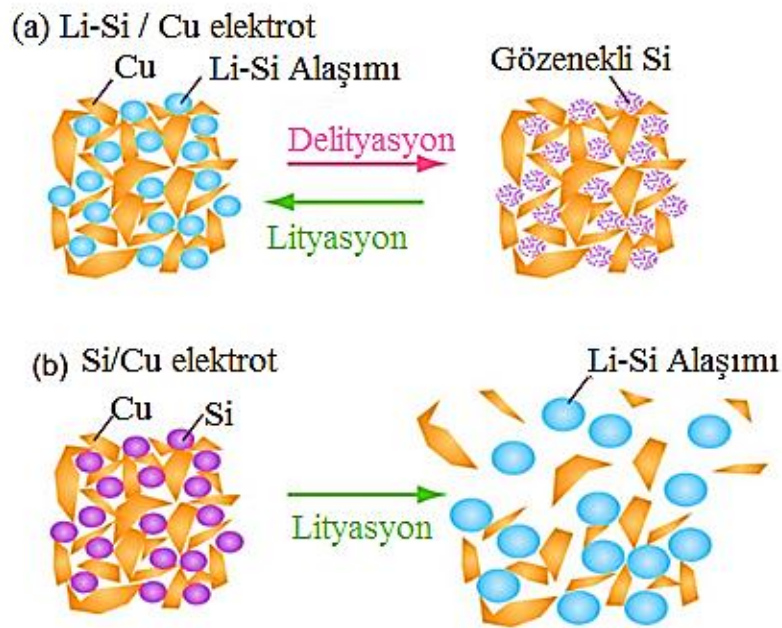


Şekil 8.11. Elektrolitik ürünün saflaştırma aşamaları a) İlk saflaştırma öncesi b) İlk saflaştırma sonrası c) İkinci saflaştırma sonrası

8.3. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımı Üretimi

Tez çalışmasında lityum-silisyum alaşımı, mekanik alaşımlama metodu ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı şeklinde sentezlenmiştir.

Literatür çalışmaları doğrultusunda; mekanik alaşımlama ile elde edilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımında, Si atomu Li atomuna bağlı şekilde bileşik oluşturur. Bu bileşik, pil yapısında anot olarak kullanıldığında, delityasyon esnasında alaşım yapısından ayrılan Li iyonları sayesinde Li-Si parçacıkları, gözenekli Si parçacıklarına dönüşecek ve yapı boşluklu olacaktır. Sonrasındaki lityasyon basamağında gözenekli Si parçacıkları yoğun Li-Si alaşımına dönüşecek, ancak parçacık büyüklükleri Li-Si alaşımının orijinal boyutlarını aşmayacaktır. Bu şekilde devam eden lityasyon-delityasyon döngülerinde, pil tahribatı tolere edilebilir durumda olacaktır. Şekil 8.12’de Li-Si/Cu ve Si/Cu elektrotlar için delityasyon ve lityasyon ile yapı değişikliği görülmektedir (Iwamura vd., 2015).



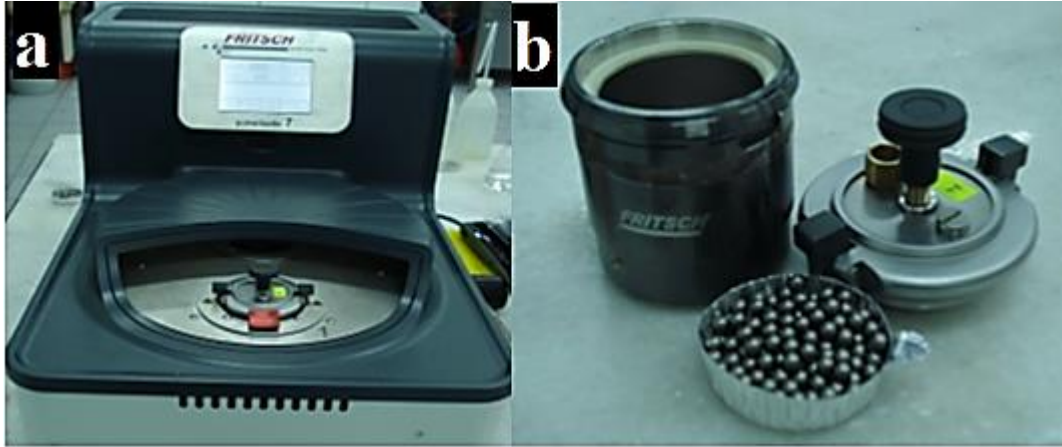
Şekil 8.12. Li-Si/Cu ve Si/Cu elektrotlar için delityasyon ve lityasyon ile yapı değişikliği (Iwamura vd., 2015)

Li-Si faz diyagramı doğrultusunda elde edilebilecek $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, şekil 8.13 de görülen inert atmosfer kabini (OptoSense) içerisinde, yüksek saflıkta argon atmosferi altında, toz/top oranı 110:1 olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan elementel toz karışımı paslanmaz çelik kaplara(vial) konulmuştur. Tozun üzerine paslanmaz çelik bilyeler yerleştirilerek, argon atmosferinde çelik kap kapatılmıştır.



Şekil 8.13. İnert atmosfer kabini

Mekanik alaşımlama, gezegen (planetary) öğütücü ile gerçekleştirilmiştir (Fritsch Pulverisette 7 premium line). Şekil 8.14’ de kullanılan öğütme cihazı, çelik kaplar ve bilyeler görülmektedir. Öğütme hızı 500 devir/dakika olacak şekilde, her iki yöne de dönme sağlanmıştır. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, 2 saat sonunda elde edilmişti ve saatte bir, alaşım kabının çeperlerine yapışmış olan toz alaşım, inert ortamda kabın içerisine homojen olacak şekilde dağıtılmıştır. Mekanik alaşımlama 30 dakika ileri yönde öğütme, sonra 5 dakika soğutma ve sonra 30 dakika ters yönde öğütme şeklinde yapılmıştır. Bu şekilde öğütme kabının sıcaklığının artması önlenmiştir.



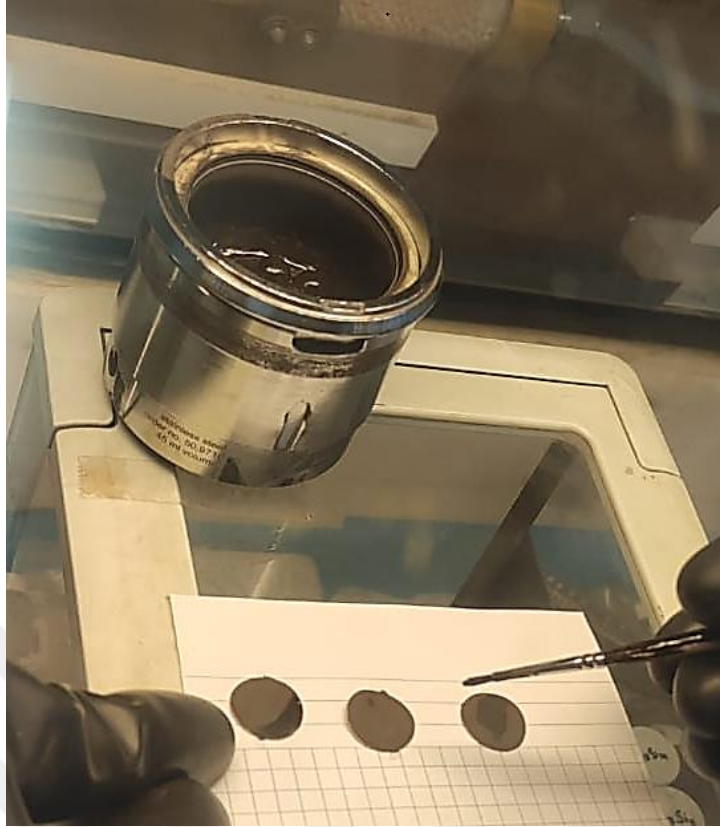
Şekil 8.14. Mekanik alaşımlamada kullanılan, a) gezegen öğütücü ve b) çelik kap ve bilyeler

8.4. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – Grafen Nanokompozit Anotların Üretimi

Grafen- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ kompozit elektrotlar; bilyalı değirmende farklı ağırlık oranlarında alaşım tozu, rGO ve PVDF karıştırılarak hazırlanmıştır. Elektrot gösterimleri ve karşılık gelen bileşen oranları Çizelge 8.1’ de verilmektedir. Karışımlar NMP içinde çözülerek 3 saat boyunca 600 rpm’ de öğütülmüştür. Elde edilen anot çamuru, inert ortamda, 16 mm çapında kesilen disk elektrotlar üzerine kaplanmış (bkz. Şekil 8.15) ve sonrasında 24 saat boyunca 60°C ’ de vakumlu bir fırında kurutulmuştur.

Çizelge 8.1. rGO- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ kompozit elektrotların elektrot tanımları ve bileşenleri

LSRGO10 elektrot	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ toz (%80wt) / rGO(%10wt) / PVDF (%10 wt)
LSRGO15 elektrot	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ toz (%70wt) / rGO(%15wt) / PVDF (%15 wt)
LSRGO20 elektrot	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ toz (%60wt) / rGO(%20wt) / PVDF (%20 wt)



Şekil. 8.15. Düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş bakır folyo üzerine kaplanmış Grafen- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anot malzeme

8.5. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – Karbon Nanotüp Kompozit Anotların Üretimi

Karbon nanotüp- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ kompozit elektrotlar; tez çalışmasında, grafit katodun varlığında, erimiş lityum klorürün elektrolizi ile elde edilen ürünün, yani, nanoparçacıklar, nanotüpler ve bazı düzensiz nanoyapılardan oluşan karışım ile mekanik alaşımlama sonucu elde edilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, çizelge 8.2’de görüldüğü gibi, farklı ağırlık oranlarında karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışım Cu tozu ile (ağırlıkça 50:50) homojen karıştırılarak, çapları 15 mm olacak şekilde 200 MPa basınç altında preslenmiştir (bkz. şekil 8.16).



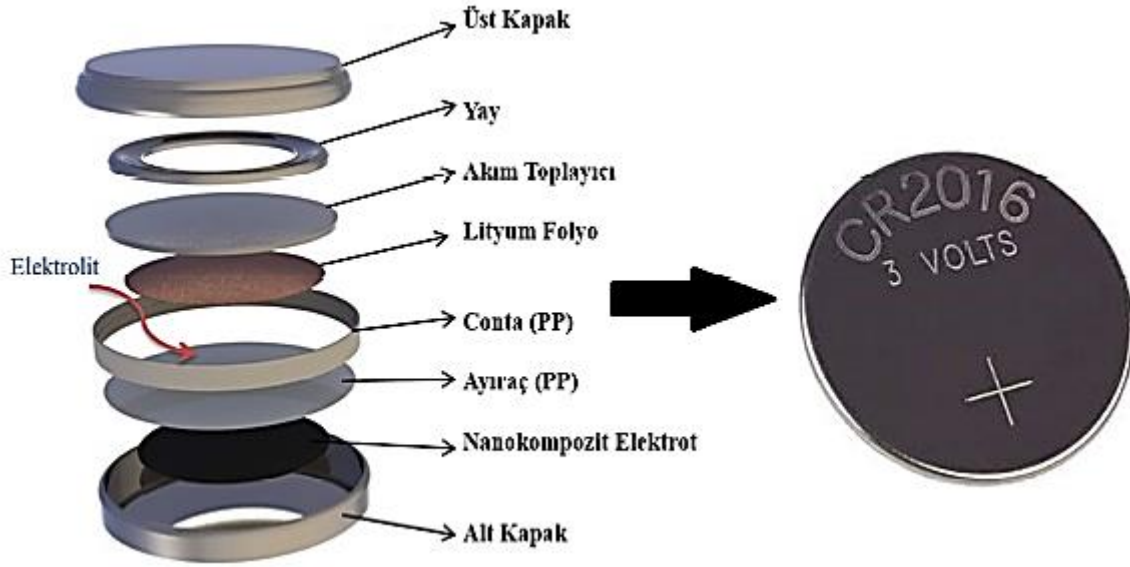
Şekil. 8.16. Düğme pilde kullanılmak üzere hazırlanmış karbon nanotüp- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anot malzeme

Çizelge 8.2. KNT- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ kompozit elektrotların elektrot tanımları ve bileşenleri

LSKNT5 elektrot	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ toz (%45wt) / KNT(%5wt) / Cu toz (%50 wt)
LSKNT10 elektrot	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ toz (%40wt) / KNT(%10wt) / Cu toz (%50 wt)

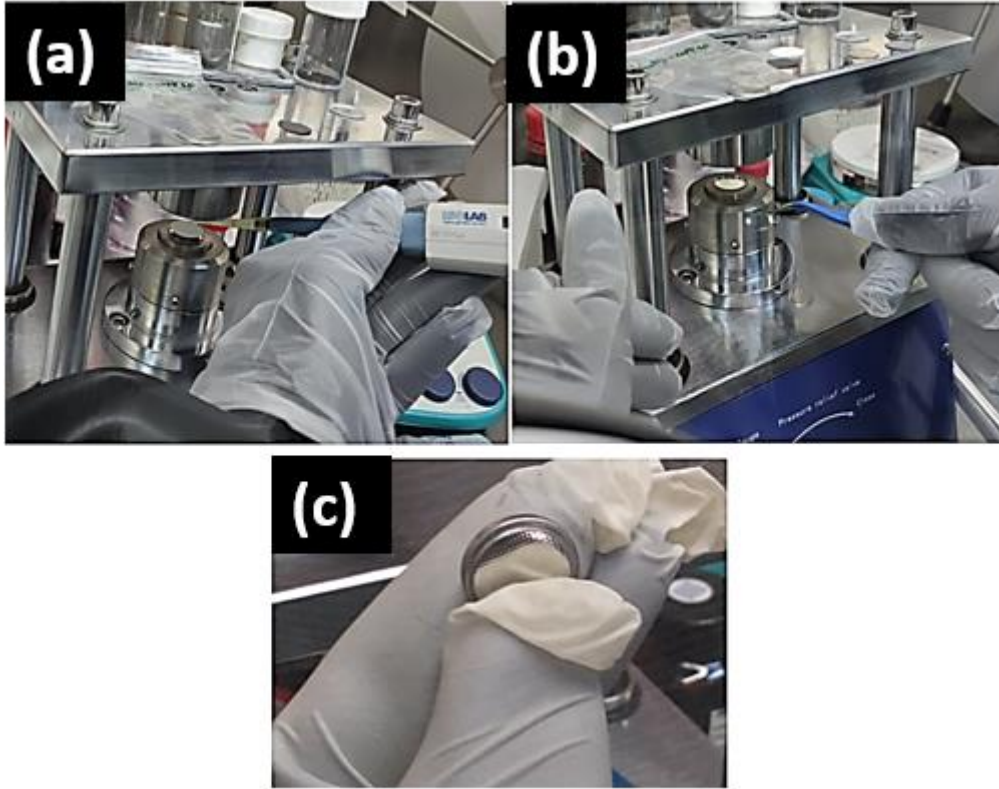
8.6. Düğme Pil Hücresinin Montajı

Elektrokimyasal performansları incelenecek anot malzemelerin testleri, CR2016 düğme pil tipi hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Li-iyon pil hücresin montajı, eldivenli kutu içerisinde atmosfer kontrollü ortam ($\text{O}_2 < 1$ ppm ve $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) sağlanarak yapılmıştır. Bu aşamada Şekil 8.17’ de görüldüğü şekilde, pozitif ve negatif başlıklar arasına sırasıyla katot olarak kullanılan lityum metali ve üretilen anot malzeme yerleştirilmiştir. Anot ile katot temasını önleyerek kısa devreyi engelleyen ve iyon akışının gerçekleşmesini sağlayan iyon geçirgen cam mikro fiber separatör (Whatman, GF/A) kullanılmıştır.



Şekil 8.17. Düğme tipi pil hücresinin parçaları ve birleştirme sonrası görüntüsü

Anot ve katot malzemesi arasındaki iletkenliğin sağlanması için 1 M LiPF₆:EC:DMC çözeltisi (EC:DMC, hacimce 1:1), separatör üzerine damlatılmak suretiyle elektrolit olarak kullanılmıştır. Pil hücresi, şekil 8.18’de görüldüğü üzere, argon ortamında hidrolik pres yardımıyla kapatılmıştır ve 24 saatlik bir yaşlandırma işleminin ardından elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.18. CR2016 düğme pil hücresinde kullanılan pil hücresinin montajı: (a) Elektrolit damlatılması, (b) Prese yerleştirilmesi, (c) Preslenen pil

8.7. Karakterizasyon Çalışmaları

8.7.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Tez çalışmasında sentezlenen malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Kristal katı malzemeyi meydana getiren atom ve moleküllerin belirli bir düzen içerisinde tekrar eder şekilde bulunmasından yola çıkarak kristallerin teşhisi yapılmıştır. Bragg yasası yerine getirildiğinde yapılabilen bu analizde, kristallerin teşhisi için bilinen tüm numunelerin toz kırınım verilerinin kayıt altında bulunduğu Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi'ndeki (International Centre for Diffraction Data) deneysel birikimlerden yararlanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, grafen bazlı yapılar ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının kristal yapılarını doğrulamak amacıyla Bruker AXS D8 Advance marka X-ışını kırınım cihazı ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kaynağı olarak $1,54 \text{ \AA}$ dalga boyunda CuK_α radyasyonu kullanılmış ve analizler $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

8.7.2. Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Tez çalışması kapsamında Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, sentezlenmiş grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapılarında bulunan farklı fonksiyonel grupları; sentezlenmiş numune üzerine kızılötesi radyasyonun gönderilmesi ve radyasyonun bir kısmı numune tarafından absorplanırken, bir kısmının doğrudan iletimi sonucu elde edilen spektrumun her malzeme için farklı yapıda olmasından yola çıkarak yapıda olmasından yola çıkarak yapıda bulunan farklı fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Analizler Perkin Elmer Spektrum Two FTIR cihazı ile absorpsiyon frekansı $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında gerçekleştirilmiştir.

8.7.3. Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi, molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Tez çalışmasında, sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemelerini oluşturan moleküllerdeki polarlığın artması ile, bağın iki tarafında bulunan atomların yük dağılımının değişmesi sonucu, molekülün dipol momentinde bir değişme olmamasına karşılık polarizlenmesinde, titreşimle aynı fazda olmak üzere, bir değişme olmuştur ve böylece raman spektrumları tespit edilerek yapısal inceleme yapılmıştır. Analizler PerkinElmer Spectrum Two FTIR cihazı ile absorpsiyon frekansı $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında gerçekleştirilmiştir.

8.7.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Tez çalışması kapsamında, sentezlenen numunelerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları doğrultusunda, görüntülerinin alınması ve numunelerin belirli kesitinde bulunan atom sayısı ve dolayısıyla kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla taramalı elektron mikroskobu olarak ZEISS Ultraplus SEM cihazı kullanılmıştır.

8.7.5. Elektrokimyasal analizler

Sentezlenen indirgenmiş grafen oksit- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve karbon nanotüp- $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ anot malzemeleri kullanılarak oluşturulan lityum iyon düğme pil hücresi üzerinde Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak; şarj-deşarj deneyleri, çevrimsel voltametri ölçümleri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri (EIS) yapılmıştır. Çevrimsel voltametri ölçümleri sonucu elde edilen eğriler ile hem anodik hem katodik olaylar incelenmiştir. Tepkimeler tersinir olduğundan, taramanın bir yönünde

indirgenme, diğ er y on nde y ukseltgenme olacağı için her iki olaya karşılık gelen anodik ve katodik pikler elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile de oluşturulan elektrotun tepkisinin ölçülmesi sağlanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektrumlarının ölçülmesi, hassas numunelerin nem ve oksijen ile kirlemesini önlemede çok avantajlıdır, çünkü ölçümler için pil h ccresinin sökülmesi gerekmemektedir. Lityum iyon pillerde, h ccrenin g    yoğunluğu esas olarak y  k transfer direnci (R_{ct}) ile belirlenir. Çünkü R_{ct} , oda sıcaklığında, toplam h ccre direncindeki en b  y  k değerdir ve bu doğrultuda, R_{ct} değerinin analizi, yalnızca lityum iyon pilin reaksiyon mekanizmasını anlamada değil, aynı zamanda ticari h ccre sistemlerinin d  ng  performansının optimizasyonu için araştırmalarda da yardımcı olmaktadır.



9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. Karbon Nanotüp Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında, grafit katodun varlığında, erimiş lityum klorürün elektrolizi ile elde edilen ürünün; nanoparçacıklar, nanotüpler ve bazı düzensiz nanoyapıların karışımından oluştuğu; SEM mikrografları, XRD analizi ve benzer şekilde karbon nanotüp sentezlenmiş çalışmalar ışığında doğruluğu tespit edilmiştir.

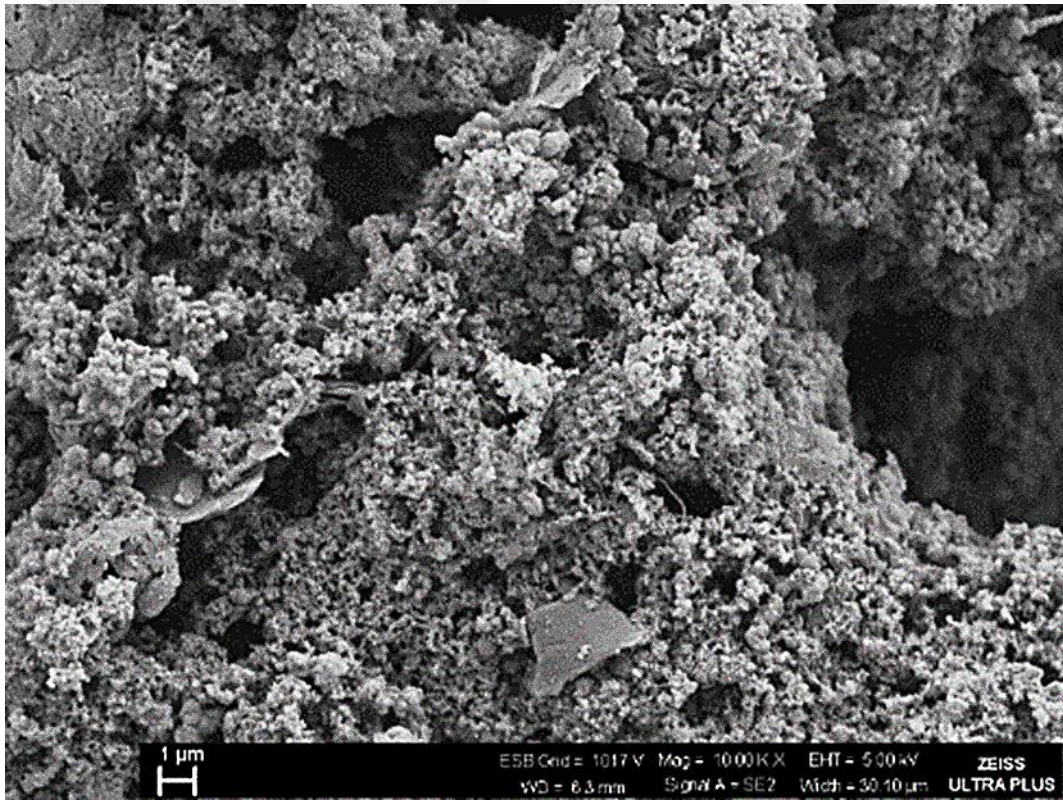
Elde edilen ürünün her zaman, nano tüpler ve nano partiküller içeren agregalar şeklinde kümелendiği bulunmuştur. Nanotüplerin büyük bir kısmının aynı toplamda başlayıp bittiği, bazı nanotüplerin ise kümelerden dışarı doğru kıvrıldığı gözlenmiştir.

Grafit katot ve anot ile LiCl tuzunun kullanımı sonucu, elektrolitik yoldan elde edilen nano yapıli karbonlu ürünün, ilk saflaştırma sonrasındaki SEM mikrografları, daha belirli bir alandaki, tüm tipik bileşenleri yani; nanopartikülleri, nanotüpleri ve makroskobik parçaları içeren karbonlu ürünün görüntüsünü, küçük ölçekli alınması şeklinde içermektedir. Şekil 9.1’de görülen mikrografta görüldüğü üzere üç bileşenden ikisi nano yapılidir ve parçacıklar ile tüpler olarak sınıflandırılabilir; üçüncü bileşen reaksiyona girmeyen küçük grafit parçaları şeklinde makroskobik yapılardır.

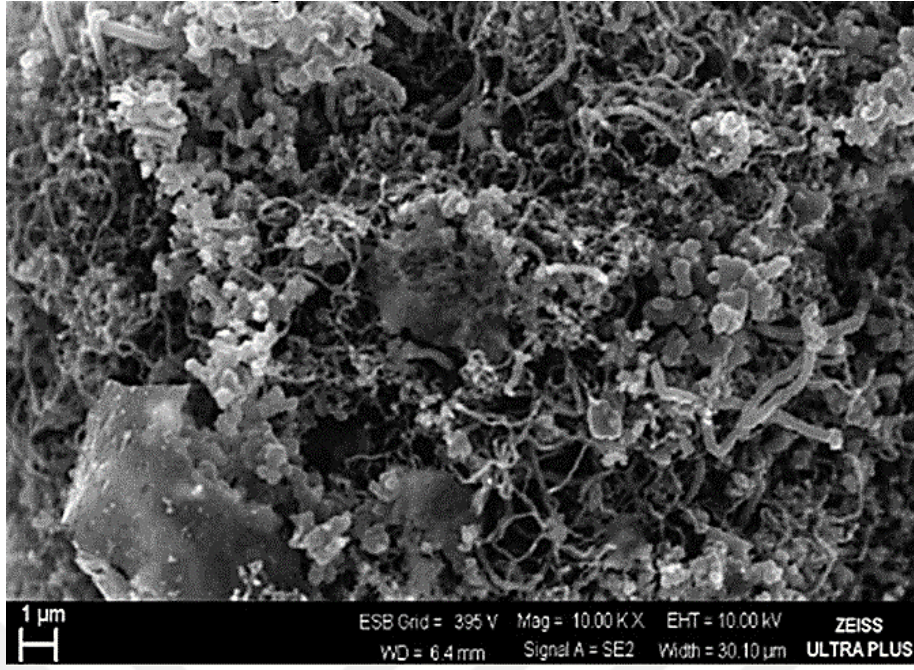
Elektrolitik ürünün ikinci saflaştırma uygulaması sonrasında tüm tipik bileşenleri içerecek şekilde alınan mikrografi şekil 9.2’de görülmektedir. Düşük ölçekte alınan bu mikrografta oluşmuş çok duvarlı karbon nanotüplerin belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte üründeki nanopartikül ve reaksiyona girmemiş grafit taneleri üründen tamamen uzaklaştırılamamıştır.

Elektrolitik ürünün bileşenlerinin daha detaylı incelenebilmesi amacıyla birinci saflaştırma sonrası ve devamında ikinci saflaştırma sonrası x50.000 ve x100.000 ile mikrograflar alınmıştır (bkz. Şekil 9.3, Şekil 9.4, Şekil 9.5, Şekil 9.6). Mikrograflarda görüldüğü üzere; ikinci saflaştırma sonrasında, karbon nanotüplerin yüzeyini adeta bir tabaka gibi kaplayan nanopartiküllerin belirgin şekilde azaldıkları ancak tamamıyla kaybolmadıkları gözlemlenmiştir. Nanoparçacıklar deneysel koşulların büyük çoğunluğunda yoğun şekilde gözlemlenen reaksiyon ürünüdür ve homojen boyut dağılımı sergilemektedir. Bununla birlikte Şekil 9.4 ve Şekil 9.6’da görüleceği gibi ikinci saflaştırma uygulaması sonucunda mikrograf,

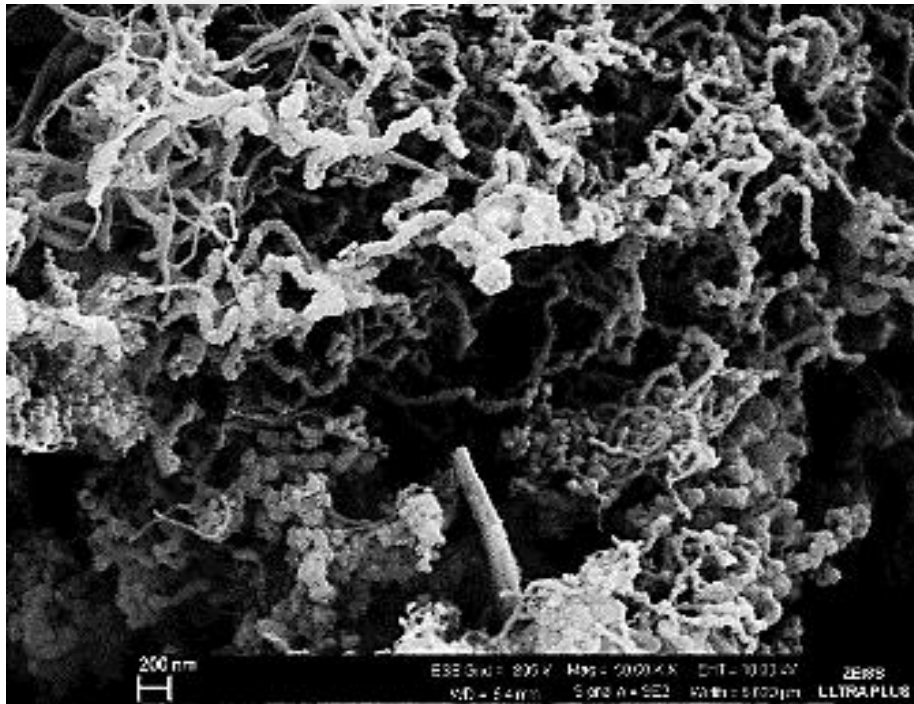
neredeyse sadece tüplerden oluşmaktadır ve birkaç mikrometre genişliğinde olan aglomeraları içermektedir. Nanotüpler, iç içe geçmiş yapıda olduklarından, iki ucunun konumları tespit edilememiştir ve uzunlukları ölçülememiştir. Bu iç içe geçmiş yapı, tüplerin oldukça uzun, muhtemelen birkaç mikrometreden fazla olduğunu göstermektedir. Çap ölçümleri ise ortalama 30 nm ile 60 nm arasında değişmektedir. Mikrograflarda görülen ve reaksiyona girmemiş grafit parçaları, ikinci saflaştırma sonrasında azalsa da karbonlu üründen tamamen uzaklaştırılamamıştır. Bileşimi heterojen hale getirdiği ve nano yapılı malzemenin verimini düşürdüğü için, grafit parçaları istenmemektedir. Tez çalışmasında elde edilen ürünlerin morfolojileri, daha önce bildirilen ilgili çalışmalar ile çok benzer yapılar sergilemiştir (Hsu vd., 1995; Hsu vd., 1996; Chen vd., 1998; Chen vd., 1998; Dimitrov vd., 2002).



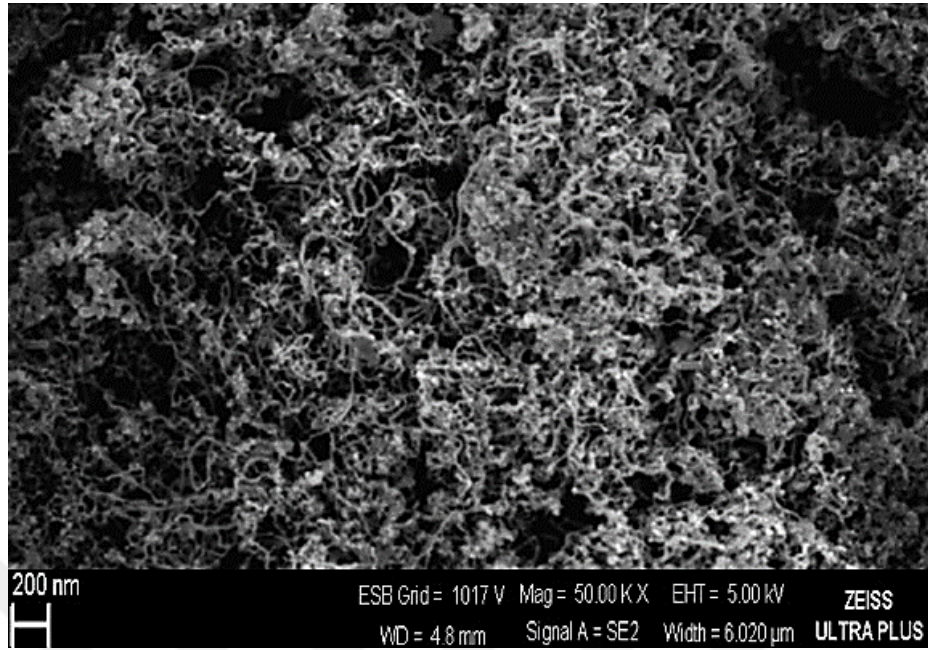
Şekil 9.1. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 10000X mikrografı



Şekil 9.2. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 10000X mikrografi



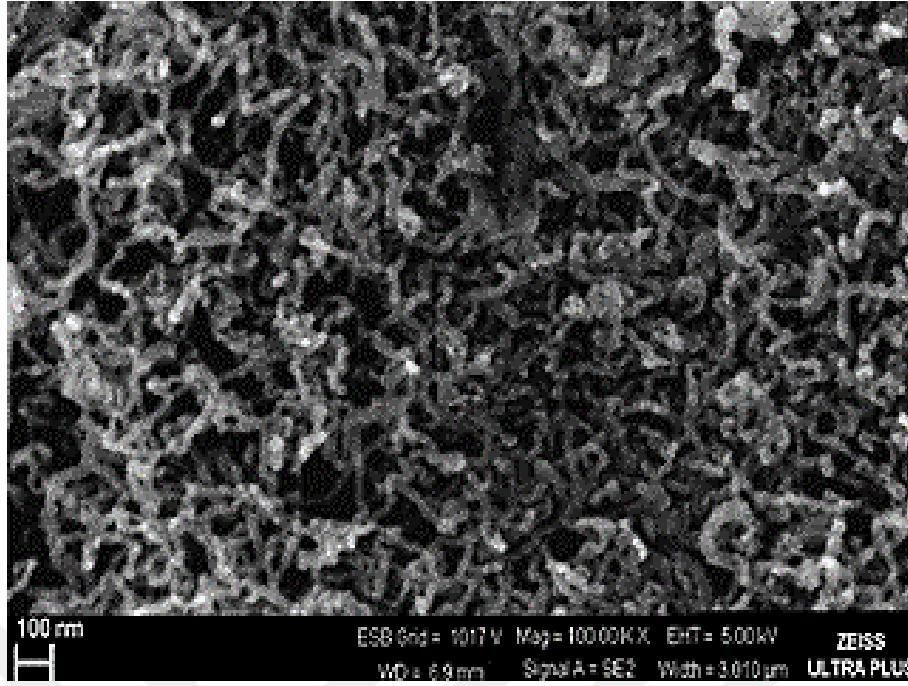
Şekil 9.3. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 50000X mikrografi



Şekil 9.4. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 50000X mikrografı



Şekil 9.5. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma sonrası 100000X mikrografı

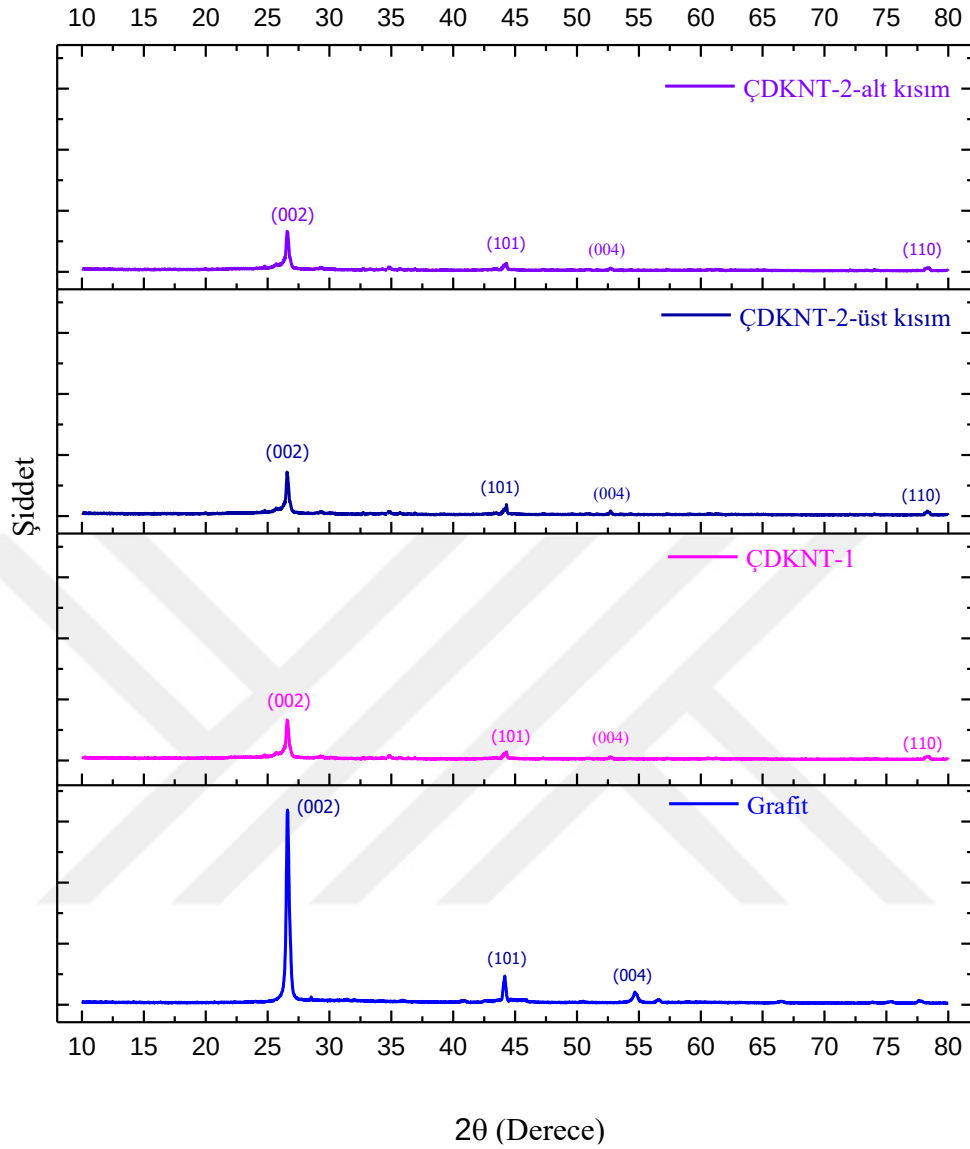


Şekil 9.6. Elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ikinci saflaştırma sonrası 100000X mikrografi

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, grafit karbondan elektrolitik yol ile elde edilen karbonlu ürünün kristal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 9.7’de grafitin ve elektrolitik yol ile elde edilen karbonlu ürünün XRD grafiği görülmektedir.

Grafit, $2\theta = 26,62^\circ$ ’de keskin bir pik sergilemektedir. Bu tepe noktası, (002) oryantasyonu boyunca 0,3346 nm d-aralığı ile iyi düzenlenmiş katman yapısının varlığını doğrulamıştır. Grafit difraktogramı, referans kartı ile uyumlu şekilde zirve (101)’de önemli tepe noktası ve zirve (004)’de zayıf bir tepe noktası içermektedir.

Elektrolitik yol ile elde edilen karbonlu ürünün difraktogramı, ÇDKNT başlığı altında görülmektedir. Grafit difraktogramında yer alan tepe noktaları ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla ÇDKNT’lerin spektrumlarındaki şiddet ölçeği aynı şekilde düzenlendiğinde; ÇDKNT’de, grafitin yapısında gözlemlenen keskin tepe noktaları ((002), (101), (004)) gözlenememektedir. Tepe noktalarının grafit malzemesine göre ciddi şekilde azalması ve aynı zamanda grafitin yansımalarına endeksli olması, grafit malzemesinden elektrolitik yol ile çok duvarlı karbon nanotüp oluşumunu doğrulamaktadır (Saravanan vd., 2010).



Şekil 9.7. Elektrolitik yöntem ile elde edilen çok duvarlı karbon nanotüp ürünü ile yöntemde kullanılan grafit malzemesinin XRD spektrumları

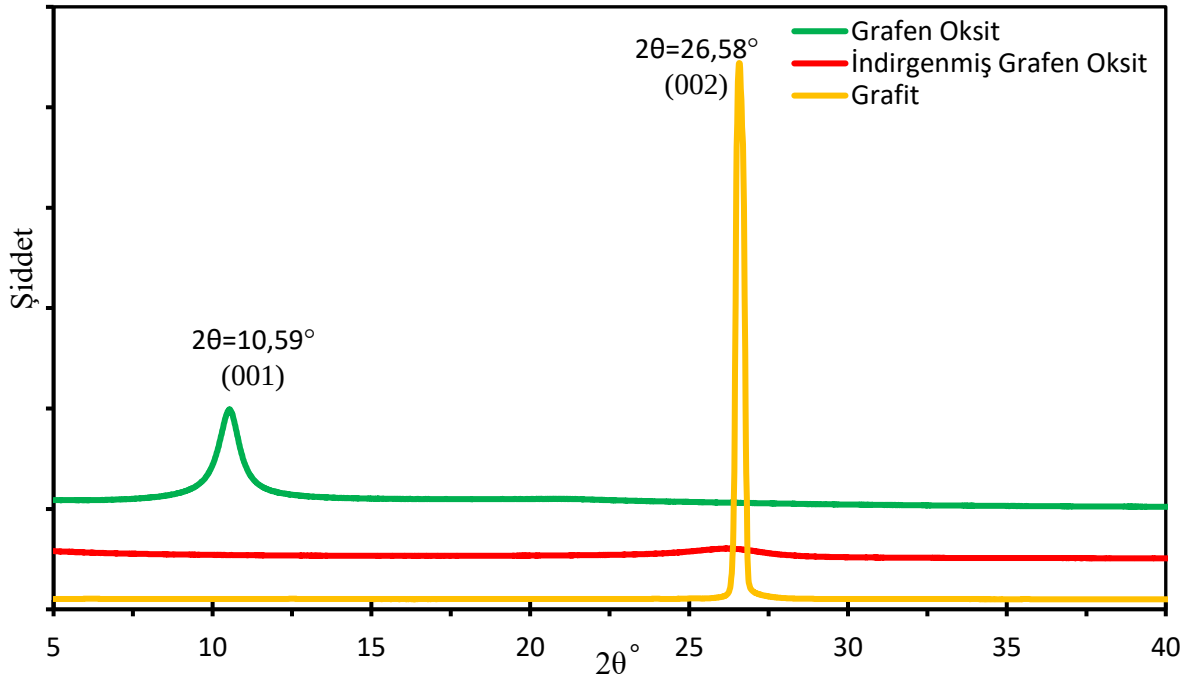
ÇDKNT-1 ismi ile görülen spektrum, elektrolitik yol ile elde edilen ürünün ilk saflaştırma uygulaması sonrasındaki kristal yapısı hakkında bilgi verir. ÇDKNT-2-üst kısım, ismi ile görülen spektrum ise 2. saflaştırma uygulaması sonrası elde edilen kristal yapı hakkında bilgi verir. 2. saflaştırma sonrası, ayırma hunisi ile ayrılmış, üst kısmı daha fazla miktarda karbon nanotüp içermesi beklenen ve alt kısımda ise grafit parçaları, kullanılan tuz gibi istenmeyen ürünleri ihtiva ettiği tahmin edilen “ÇDKNT-2-üst kısım” isimli spektrum incelendiğinde; yapıda grafit parçaları ilk yıkama sonunda temizlenebildiğini, tuzdan yapının arındırılabilirdiğini, spektrumun ÇDKNT-1 ile tamamen aynı olması doğrultusunda

gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, karbon nanopartiküllerin tepe noktaları ile şiddetlerinin aynı olduğu ve xrd spektrumu ile ayırt edilemeyeceği literatür taraması doğrultusunda tespit edilmiştir (Todica vd., 2014; Zia vd., 2021)

9.2. Grafen Oksit(GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit(rGO) Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları

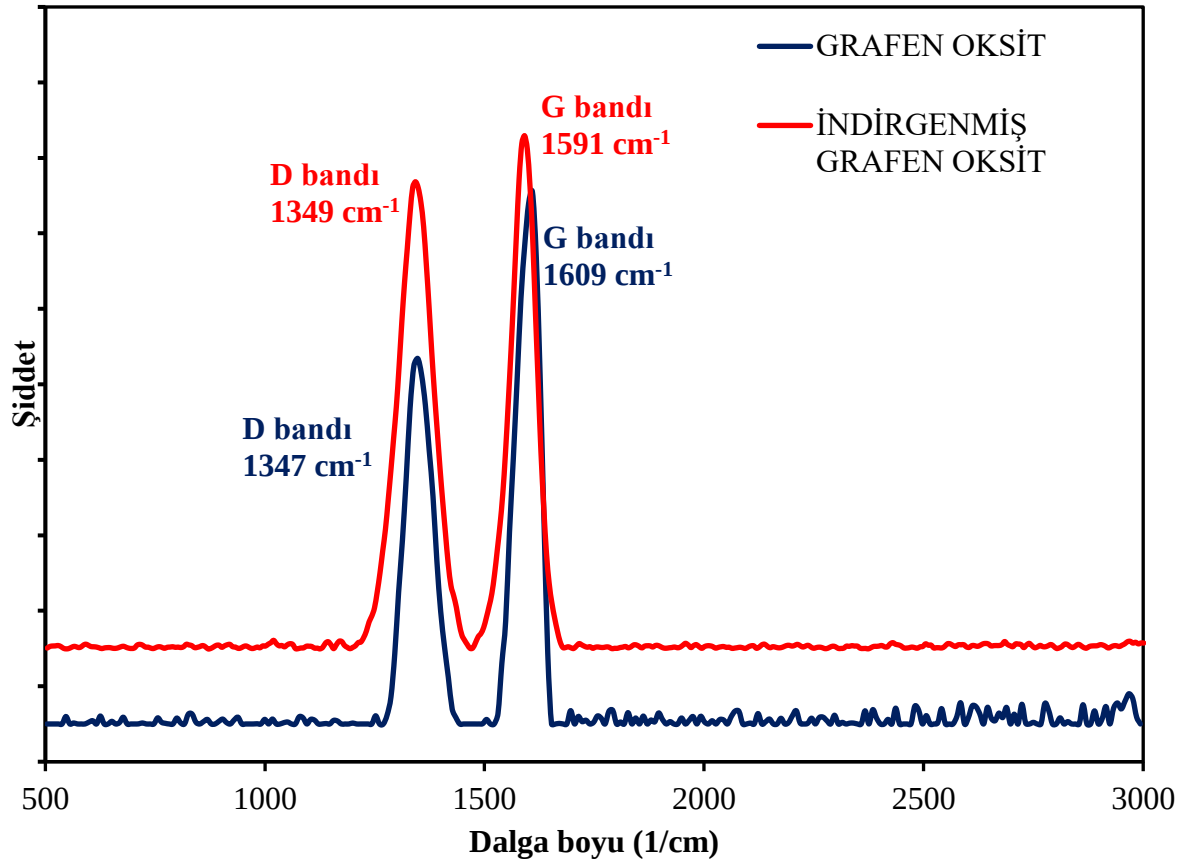
Tez çalışması kapsamında, Tour yöntemiyle grafit tozundan grafen oksit (GO) ve devamında, grafen oksidin termal olarak indirgenmesi sonucu indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir. Sentezlenen bu ürünlerin karakterizasyon çalışmaları X-ışını difraksiyonu (XRD), Raman Spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 9.8’da Grafit, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) XRD analiz sonuçları görülmektedir. Literatüre göre, grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin X-ışınları kırınım desenleri arasında önemli farklılıklar mevcuttur. Aynı zamanda, bu desenler aracılığı ile tabakalar arası mesafe belirlenebilir ve gittikçe artan tabakalar arası mesafe ile grafenin tek tek tabakalar halinde ayrıldığı kanıtlanabilmektedir. Tez çalışmasında kullanılan, işlem yapılmamış grafitte ait XRD spektrumunda $26,58^\circ$ ’de keskin bir pik görülmektedir (Şekil 9.8). Bu pik değerinden yola çıkılarak hesaplanan tabakalar arası mesafe $3,34\text{\AA}$, literatür ile uyumludur. Grafit, okside olduktan sonra grafit tabakaları arasına oksijen içeren fonksiyonel grupların dâhil olmasından dolayı, tabakalar arası mesafenin artması ve 2θ açısının azalması beklenmektedir. Tour metoduyla grafit oksitlendikten sonra işlem yapılmamış grafitin tabakalar arası boşluğunun $3,34\text{\AA}$ ’dan $8,30\text{\AA}$ değerine ulaştığı ve grafitte ait karakteristik pikin kaybolmasına bağlı olarak $10,59^\circ$ ’de yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar grafitin oksitlenmesi sonucu grafit tabakalarının birbirlerinden uzaklaşarak grafen oksit tabakalarına dönüştüğünü göstermektedir. İndirgenmiş grafen oksit spektrumunda ise pik oluşumunun gözlenmemesi doğrultusunda amorf yapı olan birbirinden ayrı grafen tabakalarının oluştuğu literatür ile uyumlu olarak gözlenmektedir (Yang vd., 2009; Gupta vd., 2006).



Şekil 9.8. Grafit, Grafen Oksit(GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit(rGO) numunelerinin X-ışınları kırınım desenleri

Genellikle bir GO filmin Raman spektrumu, $\sim 1.350 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir D bandı gösterir, G bandı ise $\sim 1.580 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülür ve D- ile G-bantlarının entegre yoğunluk oranı (I_D/I_G) oksidasyon derecesini ve karbon atomlarının sp^3/sp^2 melez yapı içindeki sp^2 şeklinde hibritleşmiş karbon ağlarının boyutunu gösterir (Yang vd., 2009). Şekil 9.9'da, tez çalışması kapsamında sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin raman spektrumları görülmektedir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin D bandı sırasıyla; 1347 cm^{-1} , 1349 cm^{-1} ve G bandı sırasıyla; 1609 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde tespit edilmiştir. G bandı, tüm sp^2 şeklinde hibritleşmiş karbon ağlarının ortak gösterimidir ve C-C bağ geriliminden doğar. D bandı aromatik halkalardan, yani karbonlu bazal düzlem üzerine oksijenlendirilmiş grupların eklenmesiyle oluşur. D bandı sp^3 şeklinde hibritleşmiş karbon atomlarını temsil eder. Bu nedenle, D bandı yoğunluğu genellikle bozukluğun derecesi için bir ölçü olarak kullanılır (Ferrari vd., 2006) Tez çalışmasında sentezlenen grafen oksidin indirgenmesinden sonra, D bandının yoğunluğunun G bandının yoğunluğuna oranı (I_D/I_G) 0,69'dan 0,90'a ulaşmıştır. Bu artış; sp^2 şeklinde hibritleşmiş karbon ağlarının boyutunun arttığını, grafen oksidin fonksiyonel gruplarında bulunan oksijenin büyük bir kısmının ayrılarak yapının grafene dönüştüğünü literatür ile uyumlu olarak doğrulamaktadır (Perumbilavil vd., 2015; Stankovich vd., 2007).



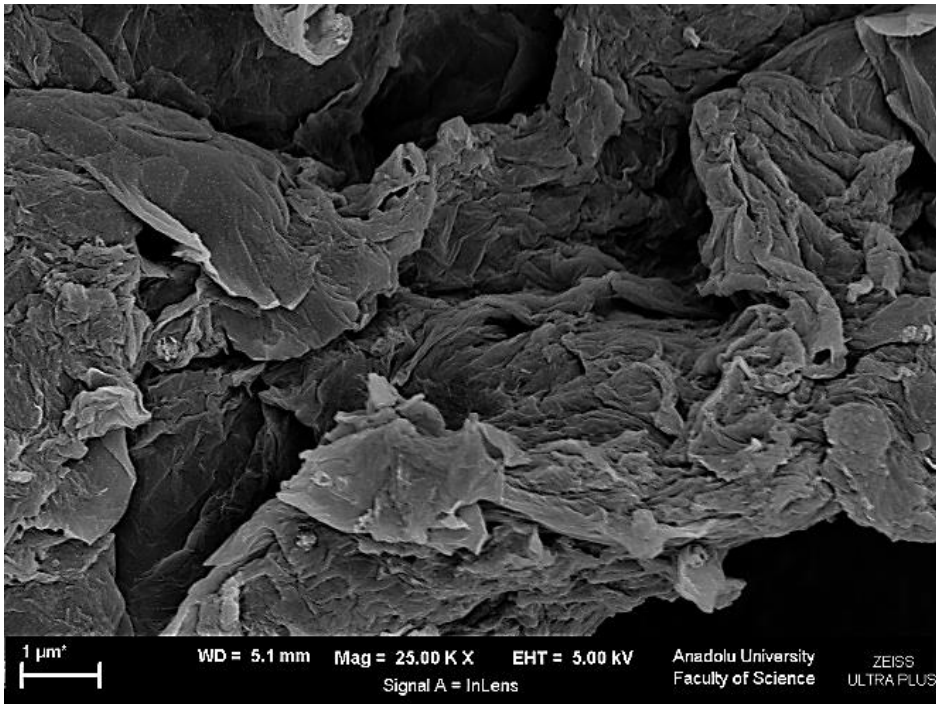
Şekil 9.9. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin raman spektrumları

Grafite göre indirgenmiş grafen oksidin morfolojisindeki değişiklikler, taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Oksidasyon-indirgeme işlemi ile indirgenmiş grafen oksit sentezi sırasında, grafit katmanları açılarak indirgenmiş grafen oksidi oluşturur. Grafitin morfolojisini incelediğimizde, birçok grafen katmanından oluşan kabatañeli aglomera tozu olduğu gör÷lmektedir (bkz. şekil 9.10).



Şekil 9.10. Grafit morfolojisini inceleme mikrografi

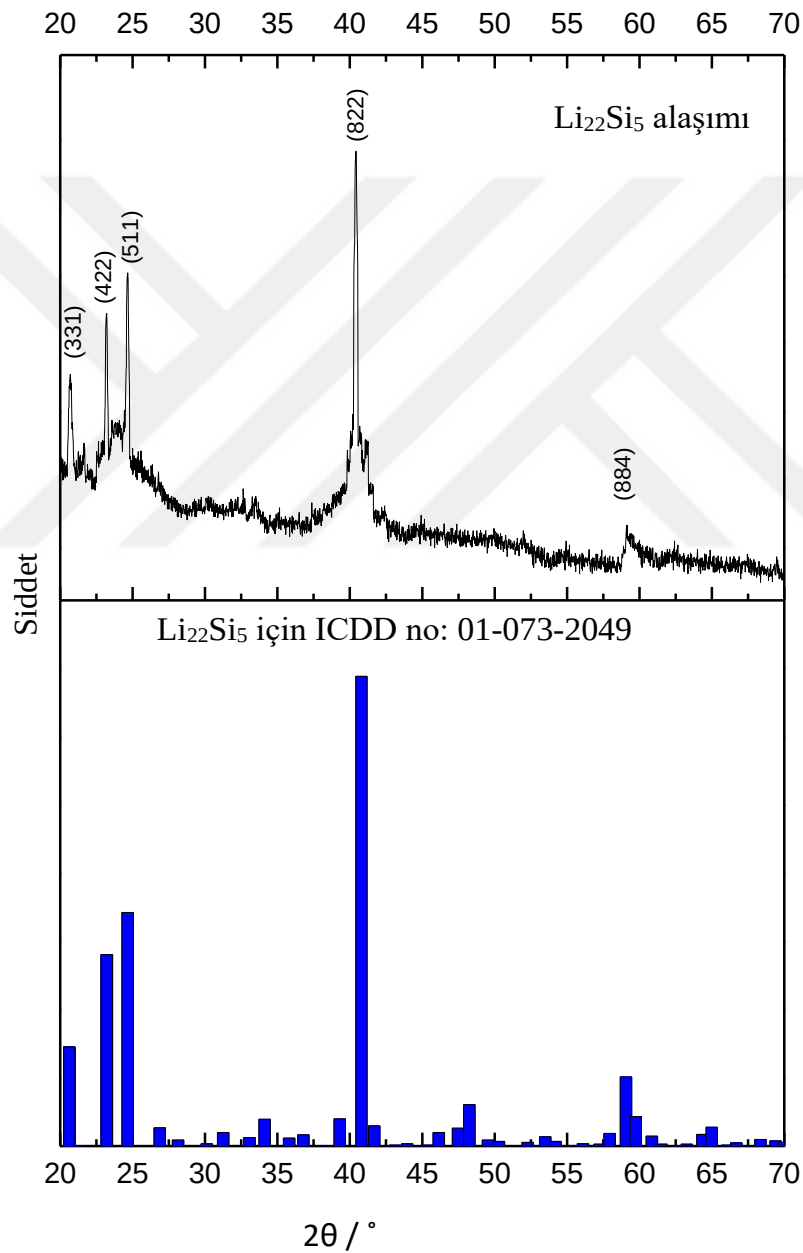
Tour metoduyla sentezlenen indirgenmiş grafen oksit morfolojisi ise tamamen farklı yapıdadır. İndirgenmiş grafen oksit yapısının, birbirinden uzaklaşmış grafen takalarından oluştuğu görülmektedir (Bkz. Şekil 9.11). Gözlemlenen bu oluşum, literatür çalışması ile de uyumludur (Sieradzka vd., 2021).



Şekil 9.11. İndirgenmiş grafen oksit morfolojisini inceleme mikrografi

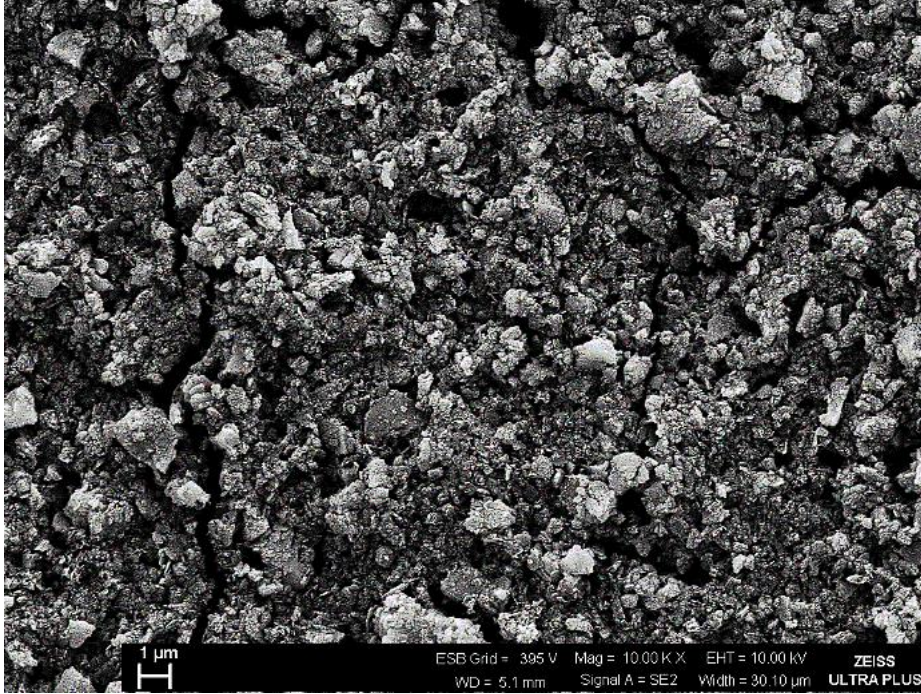
9.3. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımı Anot Bileşeninin Karakterizasyon Çalışmaları

Şekil 9.12.'da 2 saat süresince mekanik alaşımlanan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ tozlarının XRD grafiği verilmiştir. Paslanmaz çelik kap içerisinde öğütülen tozlar, 2 saatin sonunda atmosfer kontrollü kabin içerisinde alınarak XRD ile incelenmiştir. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (PDF#-01-073-2049) alaşımına ait referans kart doğrultusunda, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ katı çözeltisine ait en belirgin yansıyan pikler olan $2\theta=20,63$, $2\theta=23,22$, $2\theta=24,65$ ve $2\theta=40,80$ 'deki pikler belirgin bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 9.12. 2 saat süresince mekanik alaşımlanan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ tozlarının XRD grafiği

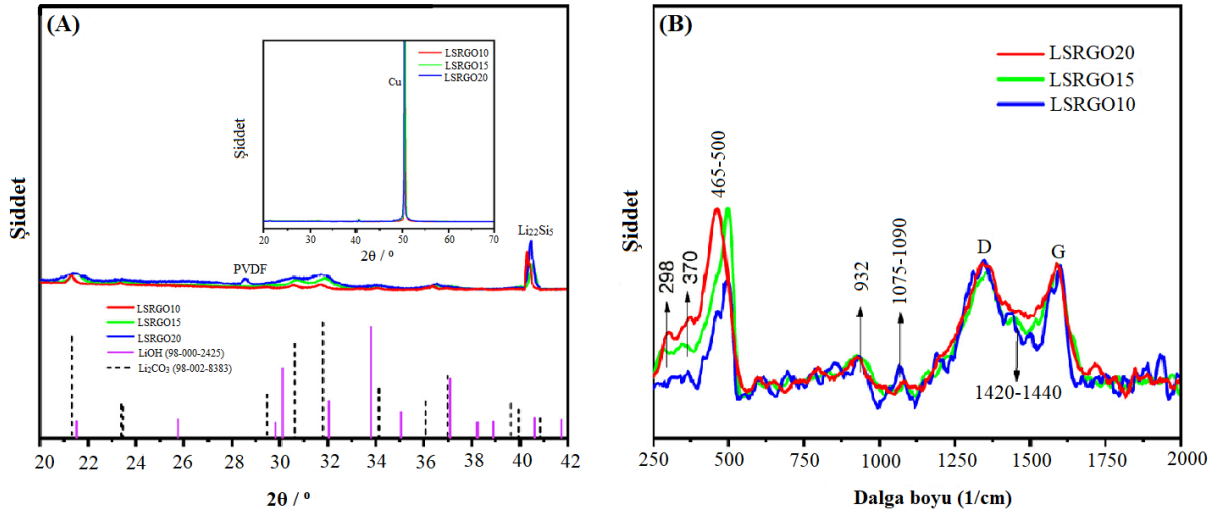
Şekil 9.13’de 2 saat süresince mekanik alaşımlanan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ tozlarının SEM mikrografı sunulmuştur. Yapıdaki tanecik boyutları arasında, çok büyük farklılıklar olmadığı görülmektedir.



Şekil 9.13. Mekanik alaşımlama ile elde edilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ morfolojisini inceleme mikrografı

9.4. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -rGO Nanokompozit Anot Esaslı Lityum İyon Pilin Karakterizasyon Çalışmaları

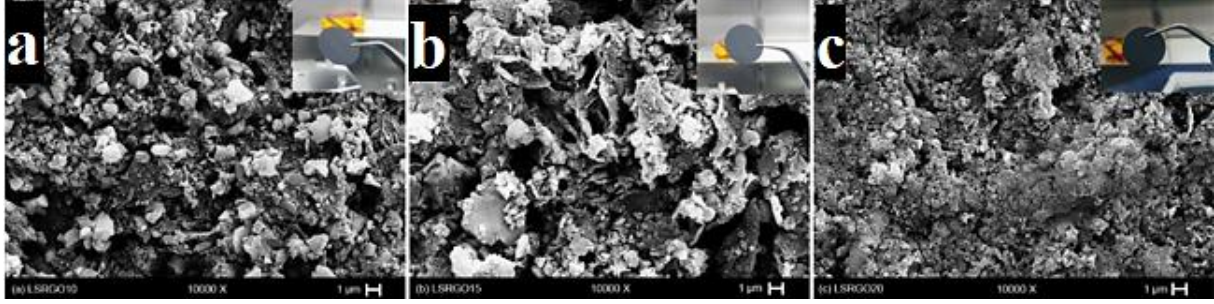
Elektrotların yapısal özelliklerini incelemek için XRD ve Raman spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. Elektrotların XRD desenleri, yoğun akım toplayıcı bakır tepe noktası nedeniyle 20° 'den 42° 'ye değişen 2θ aralığında çizilir (Şekil 9.14(A) eki). Şekil 9.14(A)'da görüldüğü gibi, yaklaşık $40,5^\circ$ 'deki 2θ değerinde olan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ piki tüm elektrotlarda açıkça görülmektedir. Yaklaşık 26° 'de olması gereken geniş rGO tepe noktaları açıkça görülmesine de LSRGO20 örneğinde yalnızca PVDF tepe noktası açıkça görülebilir. Öte yandan, Li_2CO_3 ve LiOH ikincil fazlar da muhtemelen ortam havasındaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımlarının oldukça reaktif doğasından dolayı gözlenir (Pekarek vd., 2020; Xu vd., 2014). Bu ikincil fazlar Raman analizlerinde de görülmüştür.



Şekil 9.14. (A) XRD desenleri ve (B) hazırlanan elektrotların Raman spektrumları

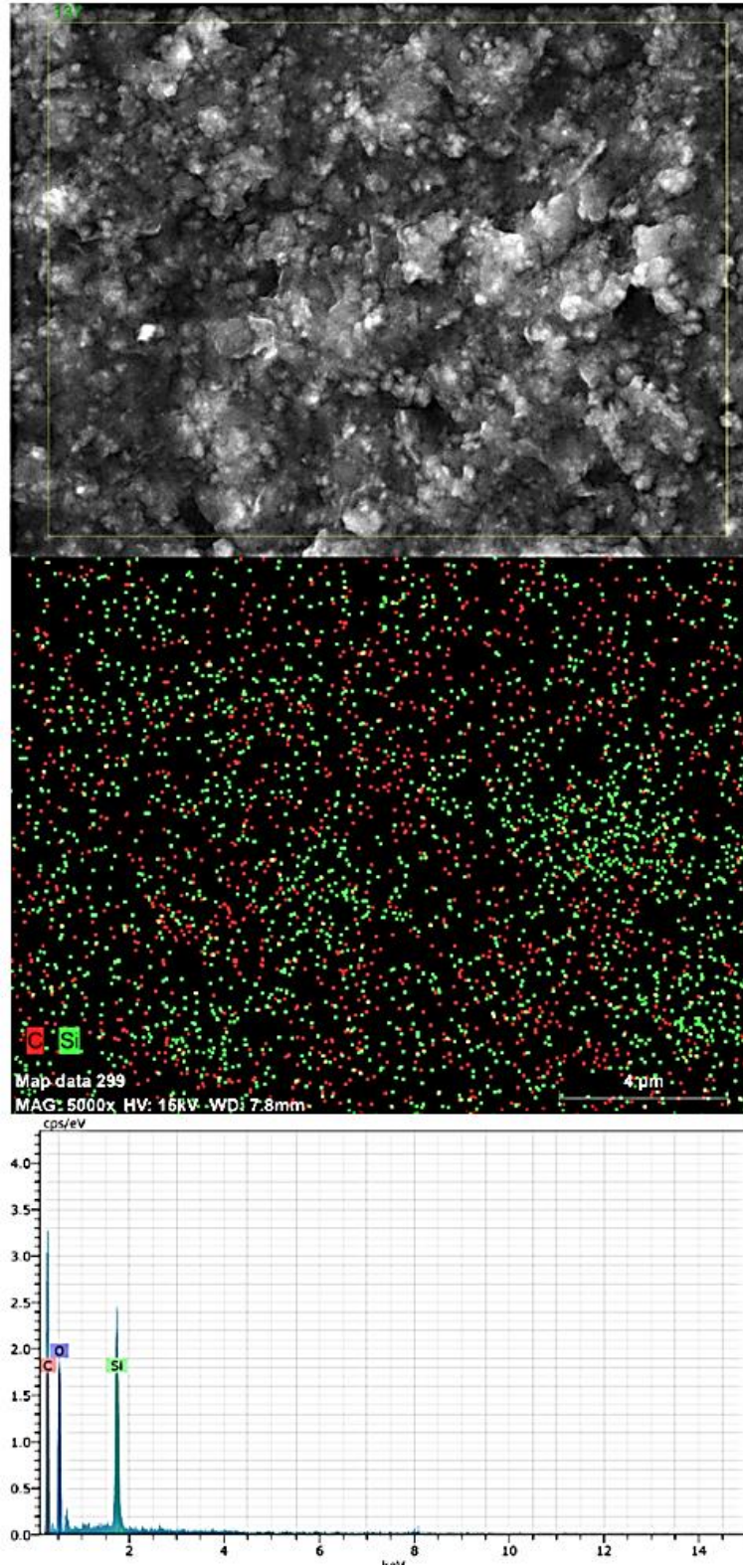
Elektrotların Raman spektrumları Şekil 9.14(B)'de verilmektedir. Kompozit elektrotların analizinde; yaklaşık 298, 370 ve 460 cm^{-1} 'de görülen bantlar, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in karakteristik Raman titreşimlerine karşılık gelir (Gruber vd., 2013). LSRGO10 ve LSRGO15 elektrotları, LSRGO20'den daha yüksek miktarda $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ içerdiğinden, bu pikler daha belirgindir. Buna ek olarak, yaklaşık 500 ve 932 cm^{-1} de gözlenen küçük tepe noktaları, Si ile ilgilidir (Su vd., 2014; Han vd., 2019). $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının reaktivitesinden dolayı, az miktarda Li_2CO_3 kontaminasyonu da 1075 ila 1090 cm^{-1} aralığında, literatür ile uyumlu şekilde gözlemlenebilir (Yang vd., 2013; Hy vd., 2014). 790 ila 850 cm^{-1} ve 1440 cm^{-1} arasındaki Raman bantları genellikle PVDF'in fazlarını tanımlamak için kullanılmaktadır (Abdelhamid vd., 2016). Ancak, PVDF'in raman bantları, rGO'nun D ve G bantları tarafından kapsamaktadır. LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 için I_D/I_G oranları sırasıyla, 1,05, 1,01 ve 0,92 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranlarındaki azalma, anot yapısına eklenen bağlayıcı miktarındaki artış nedeniyle rGO'nun yapısal kusurlarının PVDF tarafından bastırılmasına atfedilebilir.

Şekil 9.15'da, farklı $\text{Li}_{22}\text{Si}_5/\text{rGO}/\text{PVDF}$ içeriklerine sahip kompozit elektrotların SEM mikrografları görülmektedir. Ayrıca, hazırlanan elektrotların optik görüntüleri, şekil 9.15'in ekinde görülmektedir. SEM görüntülerinde $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının partikül boyutunun 0,5 μm ile 0,2 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir ve alaşım partiküllerinin rGO nanotabakalar üzerinde rastgele dağıldığı görülmektedir. PVDF'in bol miktarda olması durumunda, alaşım partiküllerinin ve rGO nanotabakalarının yüzeyini PVDF kapladığından bu özellikler zar zor gözlemlenebilir.



Şekil 9.15. Kompozit elektrotların mikrografları, a) LSRGO10, b) LSRGO15, c) LSRGO20

Bu gözlem, EDS haritalama analizleri ile daha da desteklenir ve sonuçlar, LSRGO15 elektrodu için şekil 9.16 verilir. Şekil 9.16'de yeşil bölge Si'ye karşılık gelirken kırmızı bölge elektrottaki rGO'ya karşılık gelir. Li, EDS analizi ile tespit edilemediğinden, Si'ye ait bölgelerin $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım bölgeleri olduğu varsayılmaktadır (XRD ve Raman spektroskopisi çalışmalarıyla tespit edildiği gibi). Şekil 9.16'deki LSRGO15 elektrodunun EDS haritası, rGO ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım parçacıklarının yapı boyunca homojen bir şekilde dağıldığını açıkça göstermektedir.

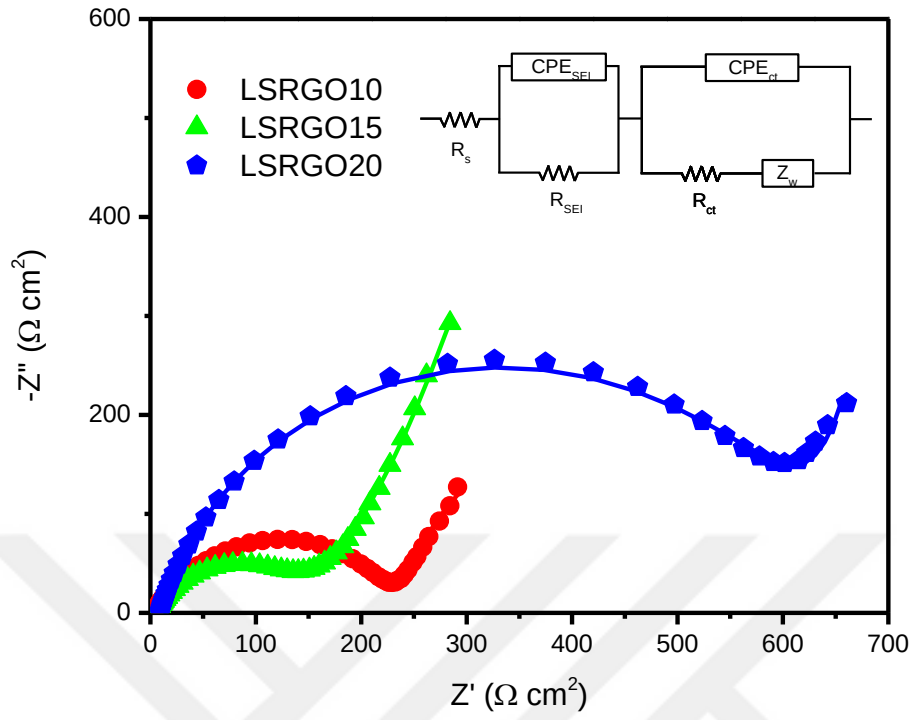


Şekil 9.16. LSRGO15 elektrodu için EDS haritalama analizi

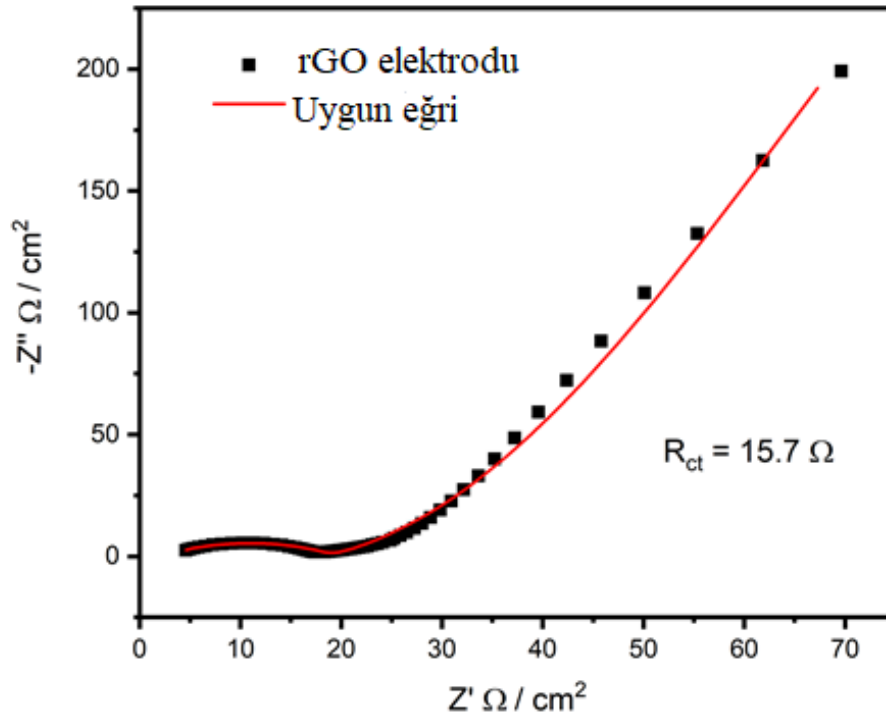
9.5. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -rGO Nanokompozit Anot ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -KNT Nanokompozit Anot Esaslı Lityum İyon Pilin Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Yük transfer direnci R_{ct} , elektrolitten elektrotlara hareket eden elektronların direnci ile ilişkilidir ve SEI katmanının kalınlığındaki artış, R_{ct} 'de de artışa neden olur. Bu doğrultuda, elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği ile bağlantılıdır. R_{ct} 'nin izlenmesi, şarj-deşarj işlemi sırasında meydana gelen elektrot reaksiyon süreçlerine ve sıcaklık değişikliklerine bağlı olarak, lityum iyon pillerin özelliklerini anlamak için yararlıdır. Aynı zamanda oda sıcaklığında, toplam hücre direncindeki en büyük değer, yük transfer direnci (R_{ct})dir ve bu doğrultuda lityum iyon pillerin güç yoğunluğu esas olarak R_{ct} tarafından belirlenir. Bu nedenle R_{ct} değerinin analizi, yalnızca lityum iyon pilin mekanizmasını anlamada değil, aynı zamanda ticari hücre sistemlerinin döngü performanslarının optimizasyonu için araştırmalarda da yardımcı olmaktadır (Choi vd., 2020).

Açık devre potansiyellerinde, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve rGO bulunduran kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 9.17'de verilmektedir. Elektrokimyasal empedans spektrumları, Şekil 9.17'de ek olarak gösterilen eşdeğer devre modeline göre takılır. Elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 elektrotları için sırasıyla 236.5, 133 ve 638.6 Ω olarak hesaplanmıştır. Karşılaştırma için, 1.0 M LiPF_6 : EC/DEC elektrolit içindeki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının R_{ct} değeri 218 Ω olarak rapor edilmiştir (Li vd., 2017). rGO içeriği ağırlıkça %10'dan %15'e yükseldiğinde, R_{ct} değeri azalır. rGO'nun yük transfer direnci, Şekil 9.18'de görüldüğü gibi 15.7 Ω 'dur ve bu düşük direnç değeri, LSRGO15 elektrotunun yük transfer direnci değerindeki azalmayı açıklamaktadır. Bununla birlikte, rGO içeriğindeki daha fazla artış; $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının daha az kullanımı ve PVDF miktarının daha fazla kullanımı ile olduğundan, R_{ct} değerinde önemli bir artış şeklinde gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda, üç kompozit anodun bileşenleri arasındaki etkileşimin R_{ct} değerini belirlediği ve en düşük R_{ct} değerinin LSRGO15 kompozit anodu ile elde edildiği tespit edilmiştir.

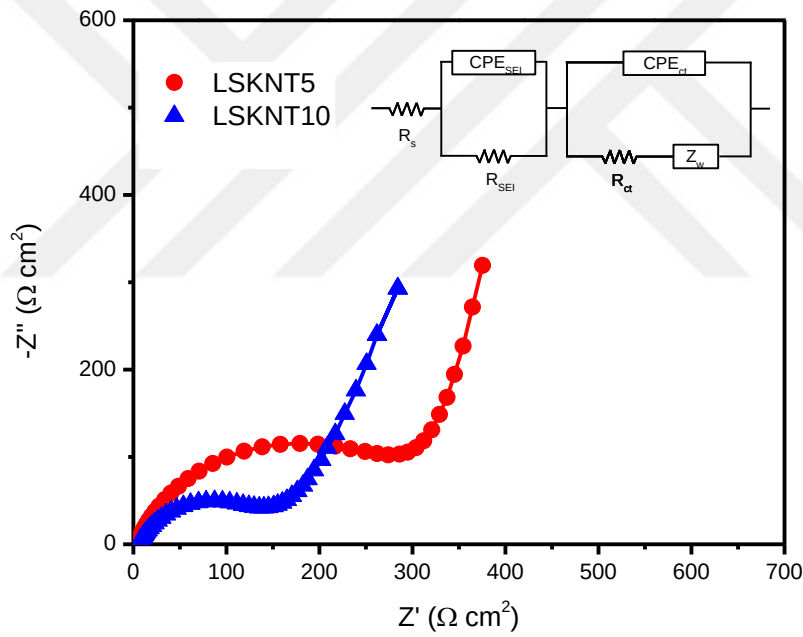


Şekil 9.17. Elektrokimyasal testlerden önce kompozit elektrotların Nyquist diyagramları



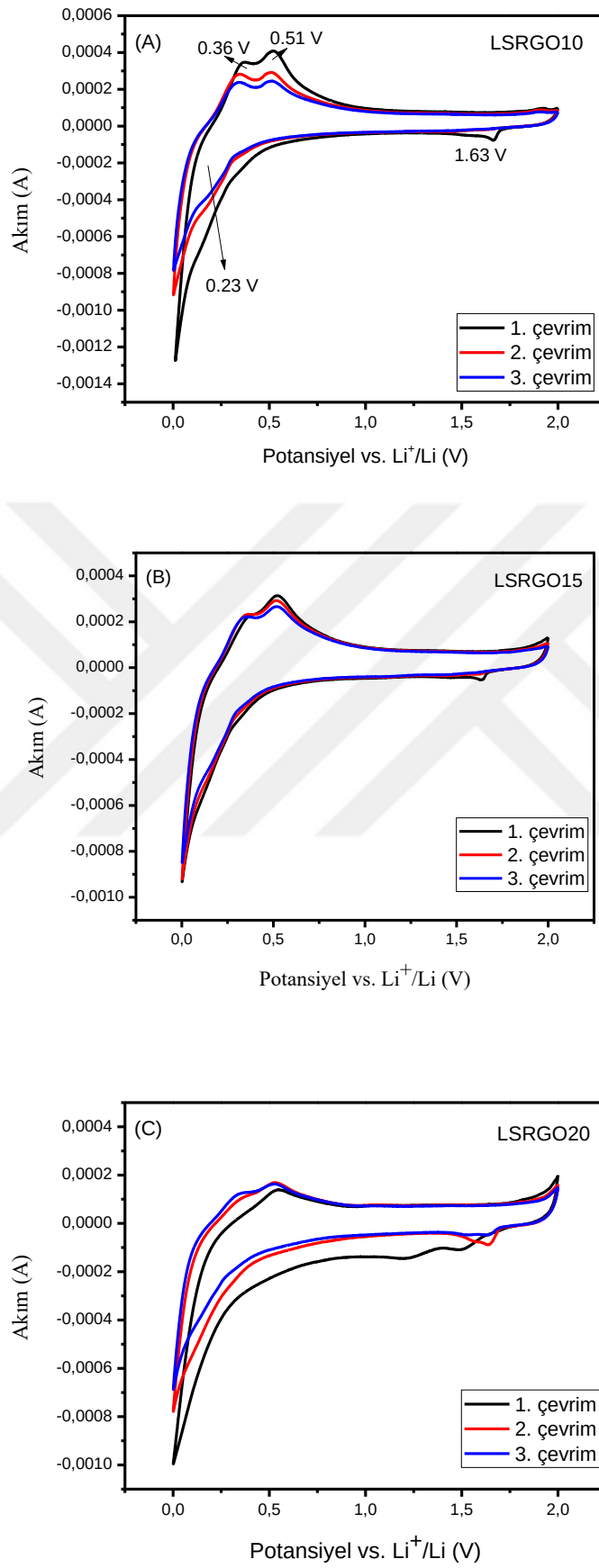
Şekil 9.18. Elektrokimyasal testlerden önce rGO elektrotunun Nyquist diyagramı

Açık devre potansiyellerinde, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve KNT bulunduran kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 9.19'de verilmektedir. Elektrokimyasal empedans spektrumları, Şekil 9.18'de ek olarak gösterilen eşdeğer devre modeline göre takılır. Elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri LSKNT5 ve LSKNT10 elektrotları için sırasıyla 294,2 ve 237,8 Ω olarak tespit edilmiştir. Karşılaştırma için, 1.0 M LiPF_6 : EC/DEC elektrolit içindeki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının R_{ct} değeri 218 Ω olarak rapor edilmiştir (Li vd., 2017). Aynı şekilde karşılaştırma amacıyla tipik grafitin benzer elektrolit ortamındaki R_{ct} değeri 19,8 Ω 'dir. (Jang vd., 2021). Lityum iyon pil anot malzemelerinde %95 saflıkta satın alınan ÇDKNT'lerin R_{ct} değeri ise 0,02 Ω olarak belirtilmiştir (Lee vd., 2022; Koraag vd., 2022; Lakshman vd., 2019). Kompozit anot malzemesinde KNT oranı arttıkça R_{ct} değerinde azalma gözlemlenmiştir.



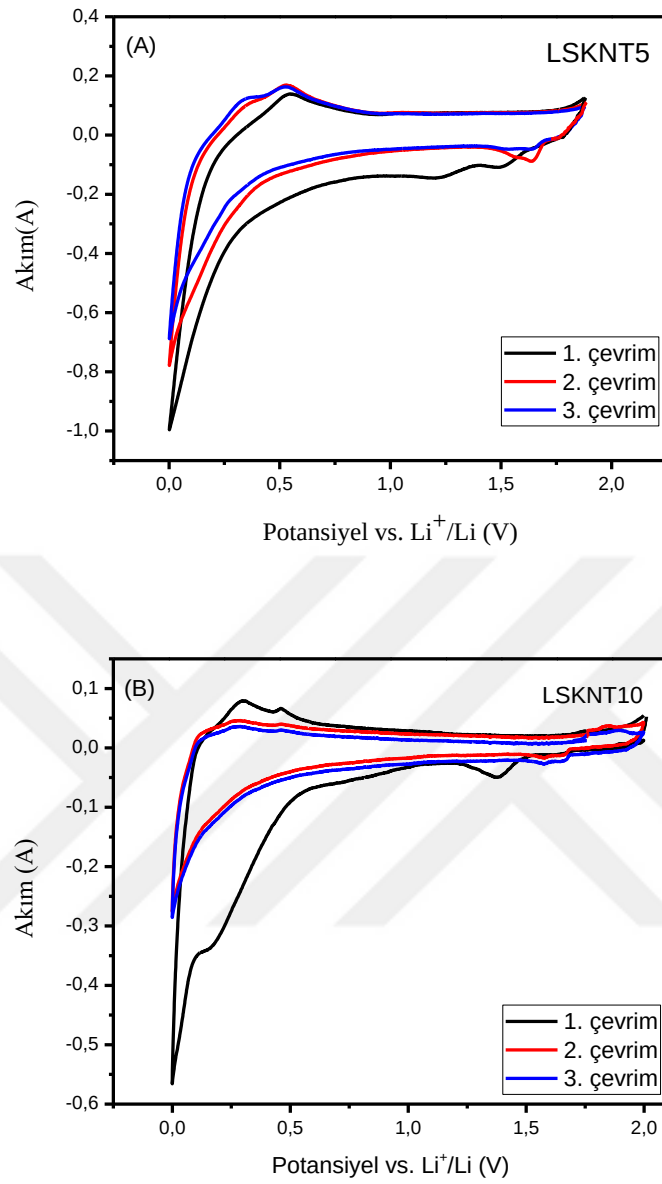
Şekil 9.19. Elektrokimyasal testlerden önce rGO elektrodunun Nyquist diyagramı

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve rGO bulunduran kompozit elektrotların CV performansları, Şekil 9.20’de görüldüğü gibi ilk üç döngü için araştırılmıştır. Tüm elektrotların ilk döngüsünde, katodik tepe noktası $\sim 1,6$ V’da görülür ve bu; rGO’de kalan oksijenin indirgenme reaksiyonuna atfedilir ve sonraki döngülerde kaybolur (Xu vd., 2014). Literatüre göre $+1,5$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ile $0,5$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ arasında bulunan geniş indirgenme tepe noktası; kararsız SEI tabakasının oluşumunu temsil eder (Gruber vd., 2013). Bu tepe LSRGO20 elektrodu için Şekil 9.20.(C)’de net olarak görülmektedir. Bu şekilde kararsız SEI tabakası oluşumu da ilk döngüde, geri dönüşü olmayan kapasiteye yol açar (Gruber vd., 2013; Su vd., 2013). $0,23$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ’da bulunan büyük katodik tepe noktaları; lityumun, alaşıma interkalasyonuna ve rGO yapısına interkalasyonuna karşılık gelir (Wen vd., 2013). $\sim 0,36$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ve $\sim 0,51$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ’da merkezlenmiş anodik tepe noktaları, lityumun ekstraksiyonuna ve sonrasında farklı Li_xSi_y fazlarının oluşumuna karşılık gelir (Han vd., 2019; Yang vd., 2013; Hy vd., 2014). Şekil 9.20.(A) ve 9.20.(B)’de anodik tepe noktaları oldukça dar aralıkta ve belirgin iken, Şekil 9.20.(C)’deki anodik tepe noktaları daha genişlemiş şekilde görülmektedir. Anodik akım eğrilerindeki bu değişiklik LSRGO20 elektrotundaki reaksiyonların geri döndürülemez durumu göstermektedir (Gruber vd., 2013; Su vd., 2013). Şekil 9.20.(B)’deki LSRGO15 elektrotunun tüm indirgeme/ oksidasyon tepe noktalarındaki davranış; oldukça kararlı elektrot performansı olması durumuyla açıkça örtüşmektedir (Gruber vd., 2013; Su vd., 2013).



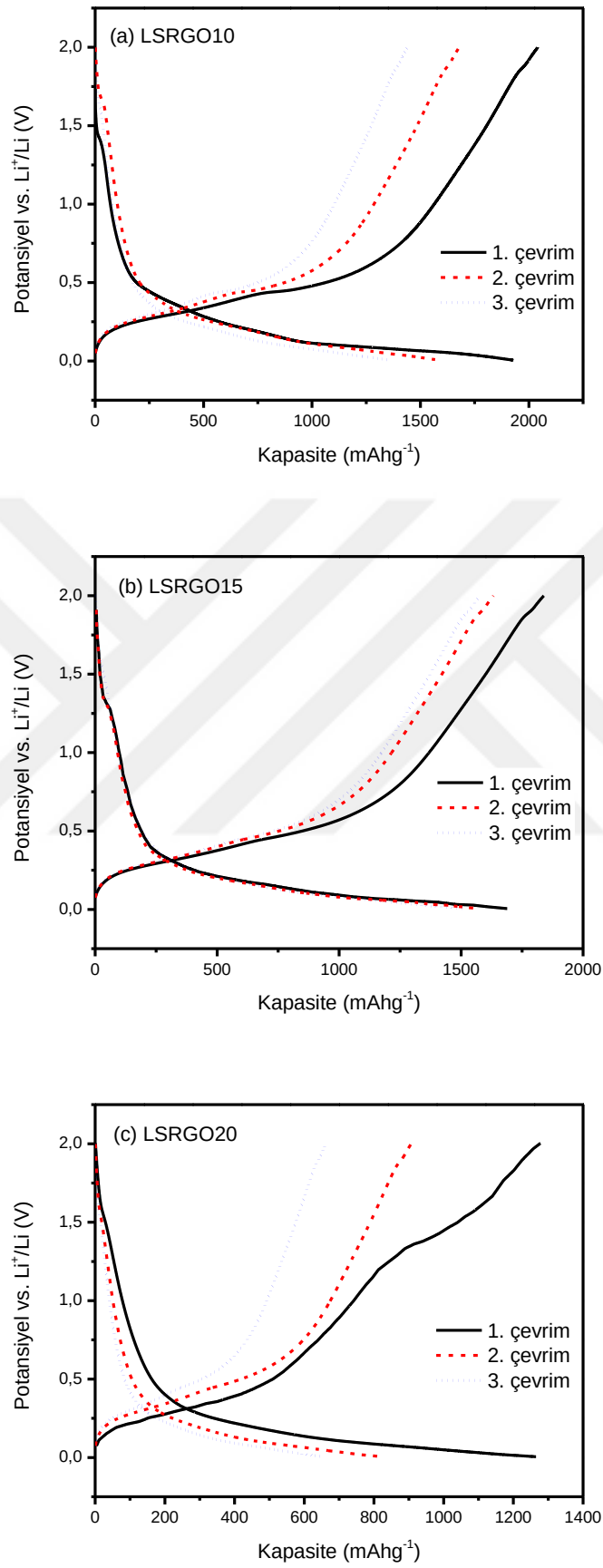
Şekil 9.20. (A) LSRGO10, (B) LSRGO15, (C) LSRGO20 elektrotlarının CV eğrileri

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve KNT bulunduran kompozit elektrotların CV performansları, Şekil 9.21’de görüldüğü gibi ilk üç döngü için araştırılmıştır. LSKNT5 elektrotunun ikinci döngüsünde ve LSKNT10 elektrotunun birinci döngüsünde katodik tepe noktası $\sim 1,6$ V’da görülür ve bu; nanokarbon yapıda kalan oksijenin indirgenme reaksiyonuna atfedilir ve üçüncü döngüde kaybolmuştur (Xu vd., 2014; Wang vd., 2022). Literatüre göre $+1,5$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ile $0,5$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ arasında bulunan geniş indirgenme tepe noktası, kararsız SEI tabakasının oluşumunu temsil eder (Gruber vd., 2013). Bu tepe noktası, LSKNT5 elektrotu için Şekil 9.21.(A)’da görülmektedir. Benzer şekilde LSKNT10 elektrotu için $0,6$ V ve $1,36$ V’da gözlemlenen 2 katodik geniş tepe, sonraki taramalarda muhtemelen SEI tabakasının dağılması nedeniyle kaybolmuştur (Gruber vd., 2013; Su vd., 2013). LSKNT10 elektrotu için yalnızca ilk döngüde gözlemlenen $\sim 0,27$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ve $\sim 0,49$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ’da merkezlenmiş anodik tepe noktaları, lityumun ekstraksiyonuna ve sonrasında farklı Li_xSi_y fazlarının oluşumuna karşılık gelir (Han vd., 2019; Yang vd., 2013; Hy vd., 2014). LSKNT5 anodu için ise ilk döngüde $\sim 0,27$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ve $\sim 0,51$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ’da gözlemlenen geniş anodik tepe noktaları ikinci ve üçüncü döngüde de devam etmiştir. $0,23$ $V_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ’da bulunan geniş katodik tepe noktaları; lityumun, alaşıma interkalasyonuna ve KNT yapısına interkalasyonuna karşılık gelir (Wen vd., 2013). LSKNT10 anodu için bu durum sadece ilk döngüde gözlemlenirken, LSKNT5 elektrotu için kararsız da olsa ikinci ve üçüncü döngüde de devam etmiştir.



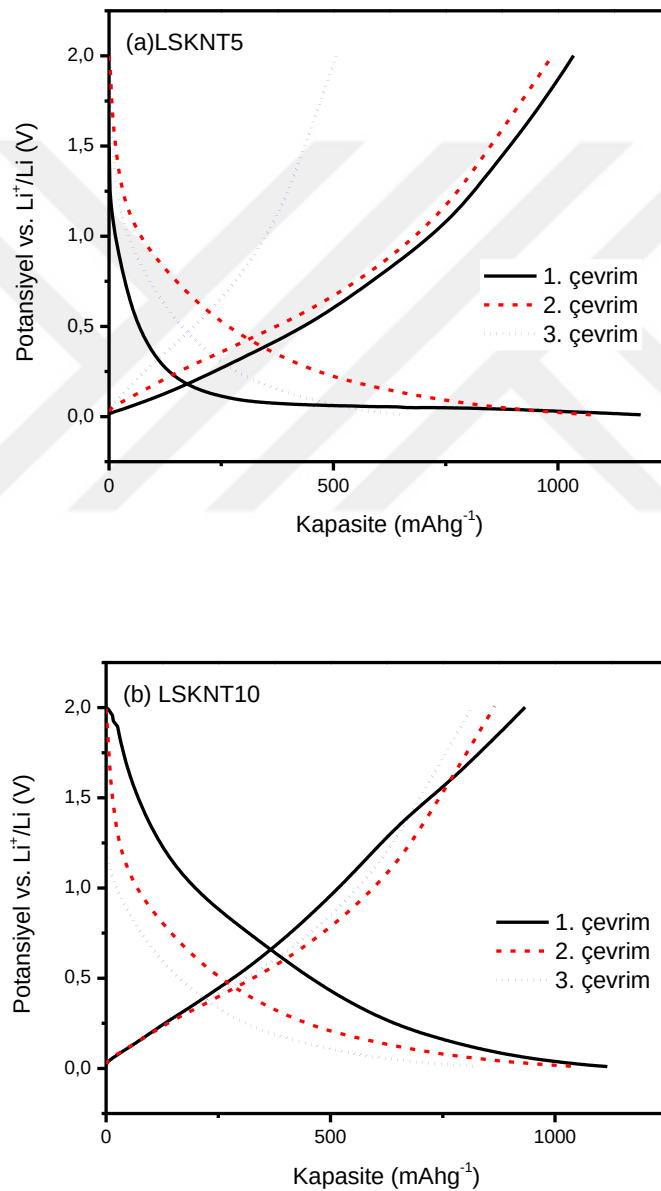
Şekil 9.21. (A) LSKNT5, (B) LSKNT10 elektrotlarının CV eğrileri

Ön-delityasyon prosesinden sonra $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve rGO bulunduran kompozit elektrotların ilk üç döngü için şarj/deşarj eğrileri Şekil 9.22’de verilmektedir. Platolar,deşarj işlemi için $0,25 \text{ V}_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ ve $0,1 \text{ V}_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ arasında ve şarj işlemi için yaklaşık $0,4 \text{ V}_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ etrafında görülür. LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 elektrotlarının başlangıçdeşarj kapasiteleri sırasıyla 1928 mAh/g , 1688 mAh/g ve 1265 mAh/g ’dır. LSRGO10 elektrot, bu çalışmada en yüksek başlangıçdeşarj kapasitesini sunsa da 3. çevrimin sonunda bu kapasite değerinin yalnızca %70’ini muhafaza etmiştir. Şekil 9.21.(c)’de görülebileceği gibi LSRGO20 elektrodunda kullanılan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının azalması ve kullanılan bağlayıcı miktarının artması ile en zayıfdeşarj kapasitesini ve döngüsel performansını sergilediği gözlemlenmiştir. EIS ve CV verilerinde de bu durum görülmüştür (şekil 9.17, şekil 9.20(C)). Bununla birlikte LSRGO15 elektrodunun performansı ilk üç döngü için LSRGO10 ve LSRGO20 elektrotlarına kıyasla oldukça tatmin edicidir. LSRGO15, 3. döngünün sonunda başlangıçdeşarj kapasitesinin %90’ını korur. Bu doğrultuda, kompozit elektrottaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının, rGO’nun ve bağlayıcının optimum içerikleri, elektrot performansının iyileştirilmesinde önem taşıdığı görülmüştür.



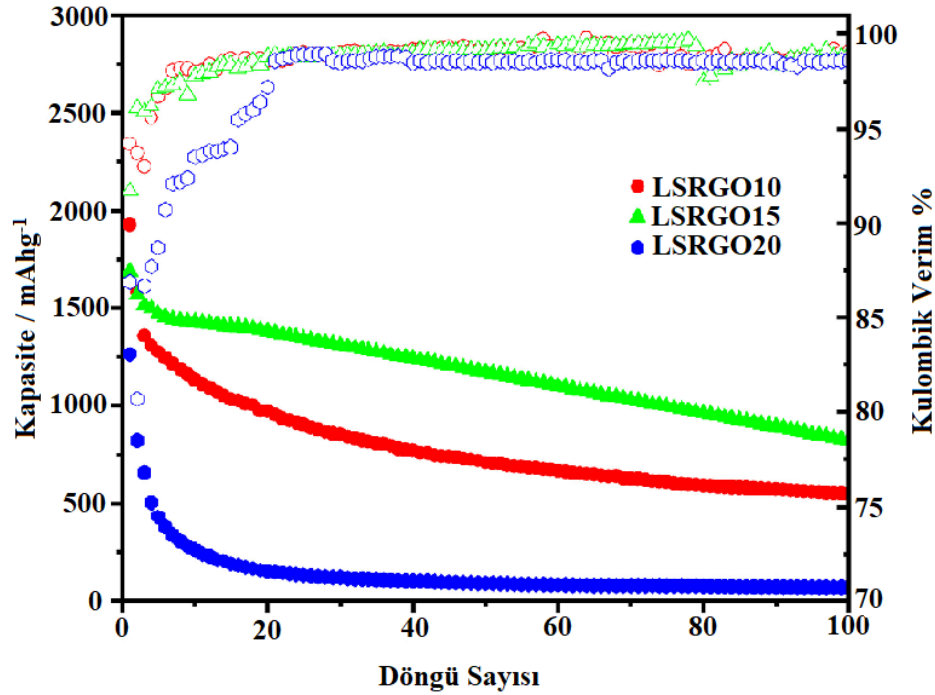
Şekil 9.22. (a) LSRGO10, (b) LSRGO15, (c) LSRGO 20 elektrotlarının şarj/deşarj eğrileri

Ön-delityasyon prosesinden sonra $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve KNT bulunduran kompozit elektrotların ilk üç döngü için şarj/deşarj eğrileri Şekil 9.23’de verilmektedir. LSKNT5 elektrotunun başlangıçdeşarj kapasitesi LSKNT10 elektrotuna göre daha yüksek bir değer sergilerken, üçüncü çevrim sonunda; LSKNT10 elektrotu ilk kapasite değerinin %73’ünü korumuş ve LSKNT5 elektrotu ise %55’ini koruyabilmiştir. Her iki elektrot da zayıfdeşarj kapasitesini ve döngüsel performansı sergilemiştir. EIS ve CV verilerinde de bu durum gözlemlenir (şekil 9.19, şekil 9.21).



Şekil 9.23. (a) LSKNT5, (b) LSKNT10 elektrotlarının şarj/deşarj eğrileri

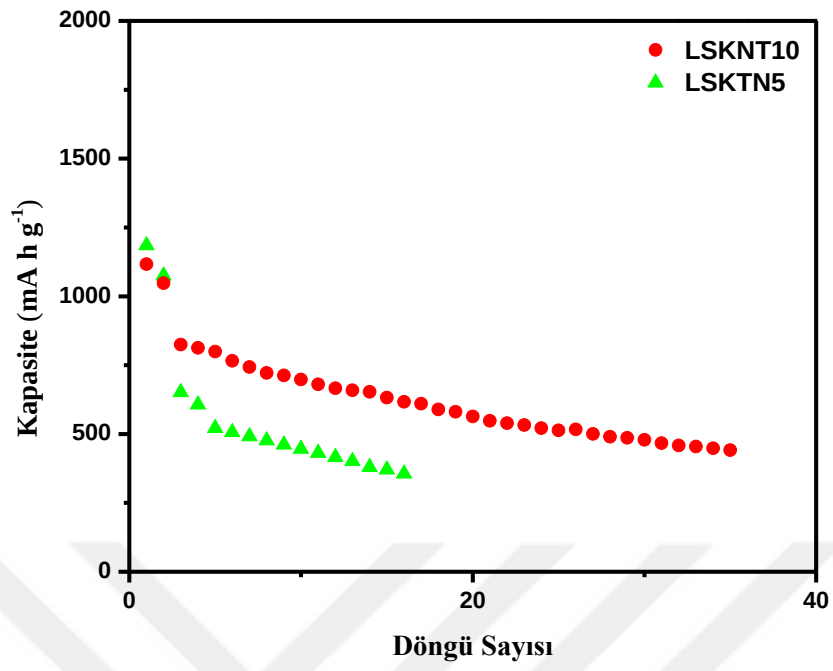
Şekil 9.24, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve rGO bulunduran kompozit elektrotların çevrim performanslarını göstermektedir. LSRGO20 elektrodu; 1. döngüden 15. döngüye kadar 1265 mAhg^{-1} 'den 251 mAhg^{-1} olacak şekilde, keskin bir kapasite azalması sergiler ve daha sonra büyük bir kapasite kaybına uğrar. Öte yandan LSRGO20 elektrodundan farklı olarak, LSRGO10 ve LSRGO15 elektrotları 100. çevrim sonunda sırasıyla 551 mAhg^{-1} ve 822 mAhg^{-1} şeklinde yüksek kapasite kapasite değerlerini sergilemektedirler.



Şekil 9.24. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -rGO kompozit elektrotların çevrim performansı ve kulombik verimleri

Aynı zamanda, LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 elektrotlarının ilk kulombik verimleri sırasıyla %94,2, %91,7 ve %86,9 'dur. Bu kulombik verimler, 20. Döngüden sonra yaklaşık %99'a yükselir.

Şekil 9.25, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve KNT bulunduran kompozit elektrotların çevrim performanslarını göstermektedir. LSKNT5 elektrotu 16. döngüye geldiğinde kapasitesinin %30'unu korumuştur. LSKNT10 elektrotu ise 35. döngüye geldiğinde kapasitesinin %50'sini korumuştur.



Şekil 9.25. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ – KNT kompozit elektrotların çevrim performansı ve kulombik verimleri

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında; lityum iyon pillerde kullanılan, lityum ve silisyum bulunan anotlarda gözlemlenen hacimsel genişlemeler ve dentrit oluşumların iyileştirilmesi amacıyla, alternatif olarak kullanılabilecek $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı sentezlenmiş ve anot yapısının daha da iyileştirilmesi amacıyla KNT ve rGO ilave edilerek, göreceli ekonomik bir şekilde sentezlenen kompozit anotların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Kompozit anotların bileşenlerini oluşturan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, rGO ve KNT; laboratuvar koşullarında elde edilebilecek ana bileşen malzemelerinden yola çıkılarak, yapısal karakterizasyon çalışmalarının gösterdiği gibi başarıyla oluşturulmuştur.

Kompozit anotları sentezlemek amacıyla ilk aşamada, sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve rGO malzemeleri kullanılmıştır. rGO'nun kütlece %10, %15 ve %20 ilavesi ile sentezlenen LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 kompozit anotları başarıyla oluşturulmuştur.

LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 kompozit anotlarının başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1928, 1688 ve 1265 mAhg^{-1} şeklinde tespit edilmiştir. Kompozit anotlardaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım içeriği azaldıkça, ilk deşarj kapasiteleri de azalmıştır. LSRGO10 elektrodu, en yüksek ilk deşarj kapasitesini sergilemesine rağmen, üçüncü çevrimin sonunda, ilk kapasite değerinin yaklaşık %70'ini korumuştur. LSRGO20 elektrotu, fazla miktarda PVDF ve düşük miktarda $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı bulundurması doğrultusunda en zayıf deşarj kapasitesini ve döngüsel performansı sergilemiştir. LSRGO15 elektrotunun performansı ise ilk üç döngü için, LSRGO10 ve LSRGO20 elektrotlarının performanslarına kıyasla oldukça yüksektir. LSRGO15 elektrotu, üçüncü çevrimin sonunda ilk deşarj kapasitesinin %90'ını korumuştur. Bu durum da kompozit elektrottaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının rGO'in ve PVDF'in kompozit elektrottaki homojenliği ve optimum içeriğinin, elektrot performansının iyileştirilmesinde çok önemli olduğunu göstermiştir.

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ile rGO bileşenlerini barındıran üç kompozit anodun döngüsel performansları incelendiğinde; LSRGO20 elektrotunun döngüsü 1'den 15'e geldiğinde, 1265 mAhg^{-1} 'den 251 mAhg^{-1} 'e olacak şekilde, keskin bir kapasite kaybı sergilediği görülmüştür. Bunun yanında LSRGO10 ve LSRGO15 elektrotları, 100 çevrim sonunda sırasıyla 551 ve 822 mAhg^{-1} kapasite değerlerini sergilemişlerdir. Bu durum da LSRGO10 ve LSRGO15

elektrotlarının, LSRGO20 elektrodundan farklı olarak, faydalı SEI tabakasının oluşumunu kolaylaştıran, optimize edilmiş elektrot bileşimleri nedeniyle gelişmiş elektrot performansı sergilediğini göstermektedir. Aynı zamanda LSRGO10, LSRGO15 ve LSRGO20 elektrotlarının verimleri 20. döngüden sonra, yaklaşık %90' yükselir.

LSRGO20 elektrotunun tasarımı; elektroda eklenen PVDF içeriği eklenen rGO içeriğine kadar arttırıldığında, elektrot kararlılığının korunup korunmayacağının gözlemlenmesi gerekliliğinden ortaya çıkmıştır. Bu doğrultuda da döngüsel performansın gözlemlenmesi aşamasında, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ bulunduran kompozit elektroda eklenecek maksimum rGO içeriğinin %15 olduğu sonucuna varılmıştır. Uzun çevrimlerde; LSRGO10 ve LSRGO15 elektrotları karşılaştırıldığında ise LSRGO10 elektrotunun LSRGO15 elektrotundan daha kararlı davranış sergilediği tespit edilmiştir. Özellikle LSRGO15 kompozit elektrotunun, literatürde yer alan birçok Li ve/veya Si bazlı anot ile karşılaştırıldığında, oldukça olumlu ve umut vadeden sonuçlar sergilemiştir.

Kompozit anotların sentezlenmesinde, ikinci aşamada sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve karbon nanotüp malzemeleri kullanılmıştır. KNT'nün kütlece %5 ve %10 ilavesi ile sentezlenen LSKNT5 ve LSKNT10 kompozit anotları başarıyla oluşturulmuştur.

LSKNT5 ve LSKNT10 kompozit anotların başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1185 ve 1117 mAhg^{-1} şeklinde tespit edilmiştir. LSKNT5 elektrotunun başlangıç deşarj kapasitesi LSKNT10 elektrotuna göre daha yüksek bir değer sergilerken, üçüncü çevrim sonunda LSKNT10 elektrotu ilk kapasite değerinin %73'ünü korumuş ve LSKNT5 elektrotu ise %55'ini koruyabilmiştir. Bu kapasite değerindeki düşüşü daha detaylı incelemek amacıyla $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ile KNT bileşenlerini barındıran 2 kompozit anodun döngüsel performansları incelendiğinde; LSKNT5 elektrotu 16. döngüye geldiğinde kapasitesinin %30'unu koruyabildiği ve LSKNT10 elektrotu ise 35. döngüye geldiğinde kapasitesinin %50'sini koruyabildiği gözlemlenmiştir.

LSKNT10 elektrotunda, LSKNT5 elektrotuna göre KNT oranı iki katı olacak şekilde kullanılsa bile nihai sonuçları yansıtan, çevrim performanslarındaki kapasite kayıplarının yüksek olması; laboratuvar ortamında bileşenlerinden elektrolitik yoldan sentezlenerek kullanılan KNT yapısının homojen bir yapıda olmamasından kaynaklı olabileceğini düşündürmüştür.

Elektrolitik KNT'ler hakkında yapılan toplam çalışma sayısı, dünya genelindeki KNT çalışmalarının halen küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Çalışmaların sonucunda; nano yapılar arasında en fazla elde edilen ÇDKNT oranının %80 civarında olduğu bildirilmiştir (Dimitrov vd., 2011). Benzer çalışmalarda elde edilen elektrolitik üründe mutlaka grafit parçalarının yer alması ve saflaştırma yoluyla büyük kısmının uzaklaştırılabildiği ancak elektrolitik üründe yüksek oranda azalma ile birlikte, grafit parçalarının tamamıyla uzaklaştırılarak, yapının sadece KNT ve nano partiküllerden oluştuğu kesinlik kazanamamıştır (Dimitrov vd., 2011).

Tez çalışmasında da elde edilen elektrolitik ürüne uygulanan ekstra saflaştırma ile KNT oranında belirgin artış var iken, grafitin yapıdan tamamıyla uzaklaştırılamadığı gözlemlenmiştir. Kompozit anotta kullanılan; karbon nanotüp, karbon nanopartikül, grafitten oluşan bu ürünün kullanımı kompozitin karbon esaslı kısmında homojen olmayan bir dağılıma sahip olmasına neden olmuştur. Bunun yanında, elektrolitik yoldan elde edilen KNT sentezinin sahip olduğu; önemli derecede üretim maliyetini düşürme potansiyeli ile alandaki iyileştirme çalışmaları sonucunda verimli ve ekonomik bir şekilde KNT kullanımının sağlanacağına inanılmaktadır. Bu kapsamda, erimiş tuz elektrolizi ile nano yapıları karbon ürünlerin üretilmesine ilişkin önerilerde bulunulabilir. Anot ve katot için farklı tür grafitler kullanılabilir. Farklı tür tuz kullanılabilir. Farklı sıcaklık ve farklı katodik akım yoğunluğu doğrultusunda 5 ila 10 dakika olan reaksiyon süreleri iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abu-Lebdeh, Y., 2012, Introduction. In: Abu-Lebdeh Y., Davidson I. (eds) *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries. Nanostructure Science and Technology*. Springer, Boston, MA
- Alekseev, N., I., Arapov, O., V., Belozarov, I., M., Osipov, Yu., G., Semenov, K., N., Polovtsev, S., V., Charykov, N., A., Izotova, S., G., 2005, *Russ. J. Phys. Chem.* 79 S178.
- Amine, K., Kanno, R., Tzeng, Y., H., 2014, Rechargeable lithium batteries and beyond: progress, challenges, and future directions. *MRS Bull.* 39, 395–401
- Ambrosi, A., Chua, C., K., Bonanni, A., vd., 2014, Electrochemistry of graphene and related materials. *Chem. Rev.* 114, 7150–7188
- Andersen, H.F., Foss, C.E.L., Voje, J., Tronstad, R., Vullum, P.E., Ulvestad, A., Kirkengen, M., 2019, Silicon-carbon composite anodes from industrial battery grade silicon. *Scientific Reports* 9:1-9
- Aparna, R., Sivakumar, N., Balakrishnan, A., Nair, A., S., Nair, S., V., Subramanian, K., R., V., 2013, An Effective Route to Produce Few-Layer Graphene Using Combinatorial Ball Milling and Strong Aqueous Exfoliants, *J. Renew. Sustain. Energy*, 5 (2013), p. 033123
- Arico, A., S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J., M., Van Schalkwijk, W, 2005, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater* 4, 366–377
- Armand, M., Tarascon, J., M., 2008, Building better batteries. *Nature* 451, 652–657
- Arora, P., Zhag, Z., 2004, Battery separators, *Chem. Rev.* 104 (10) 4419-4462

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aurbach, D., Zaban, A., Ein-Eli, Y., Weissman, Chusid, O., Markovsky, B., Levi, M., Levi, E., Schechter, A., Granot, E., 1997, Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems, *J. Power Sources* 68 (1), 91-98
- Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H., Dan, P., 2000, Factors which limit the cycle life of rechargeable lithium (metal) batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (4), 1274-1279
- Aybar, A.,B., Anik, M., 2017, Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures, *Journal of Energy Chemistry*, 26, 719-723
- Badway, F., Cosandey, F., Pereira, N., Amatucci, G., G., 2003, Carbon metal fluoride nanocomposites -High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. *J. Electrochem. Soc* 150, A1318–A1327
- Bai, J., B., Hamon, A., -L., Marraud, A., Jouffrey, B., Zymła, V., 2002, Synthesis of SWNTs and MWNTs by a molten salt (NaCl) method *Chem. Phys. Lett.* 365, 184.
- Balandin, A., A., Ghosh, S., Bao, W., Z., vd., 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.*, 8 (3), 902-907
- Behl, W., K., Plichta, E., J., 1998, Stability of aluminium substrates in lithium-ion battery electrolytes, *J. Power Sources* 72 (2), 132-135
- Benjamin, J., S., 1992, Fundamentals of Mechanical Alloying, *Materials Science Forum* Sayı 88-90, 1-18
- Berhnole, J., Brabec, C., Buongiorno Nardelli, M., Haiti, A., Roland, C., Yakobson, B., I., 1998, *Appl.Phys. Production and Characterization of MWCNTs Produced by Non-Stationary Current Regimes in Molten LiCl*, A 67, 39
- Blomquist, N., Engström, A.-C., Hummelgård, M., Andres, B., Forsberg, S., Olin, H., 2016, Large-Scale Production of Nanographite by Tube-Shear Exfoliation in Water *PLoS One*, 11, p. e0154686

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Borisenko, N., Sytchev, J., Kaptay, G., 2003, Electrochemical Study Of The Electrodeposition And Intercalation Of Sodium Into Graphite From Sodium Chloride As The First Step Of Carbon Nano-Tubes Formation, J. Min. Met. 39 B, 269.
- Boyanov, S., Annou, K., Villevieille, C., Pelosi, M., Zitoun, D., Monconduit, L., 2008, Nanostructured transition metal phosphide as negative electrode for lithium-ion batteries, Ionics, 14 (2008), 183-190
- Broadhead, J., Trumbore, F., A., 1975, Power sources research and development in non-mechanical electrical power sources 5, Academic press
- Brodd, J., 2002, Extended abstracts of the 201st Electrochemical Society Meeting, Philadelphia, PA, May 12-17
- Bucchmann, I., 2001, Batteries in a portable world, Cadex electronics, s.149.
- Casimir, A., Zhang, H., Ogoke, O., Amine, J.C., Lu, J., Wu, G., 2016, Nano energy silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. Nano Energy 27:359-376.
- Chen, G., Z., Fan, X., Luget, A., Shaffer, M., S., P., Fray, D., J., Windle, A., H., 1998, Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts, J. Electroanal. Chem. 446, 1
- Chen, G.Z., Fray, D.J., 2003, Recent Development in electrolytic formation of carbon anotubes in molten salts, Journal of Mining and Metallurgy, 39, 1-2, 309-304
- Chen, G., Z., Kinloch, I., Shaffer, M., S., P., Fray, D., J., Windle, A., H., 1998, Electrochemical investigation of the formation of carbon nanotubes in molten salts, High Temp. Mater. Proc. 2, 459
- Chen, G., Z., Kinloch, I., Shaffer, M., S., P., Fray, D., J., Windle, A., H., 1999, Electrochemical investigation of the formation of carbon nanotubes in molten salts, Advances in Molten Salts, 97-107

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, G., Z., Shaffer, M., S., P., Coleby, D., Dixon, G., Zhou, W., Fray D., J., and Windle, A., H., 2000, Carbon nanotube and Polypyrrole composites: coating and doping. *Advanced Materials* 12 522-6.
- Chen, J., Xia, X.,-H., Tu, J., -P, Xiong, Q, -Q, Yu, Y., -X, Wang, X, -L, Gu, C., D., 2012, Co₃O₄-C core-shell nanowire array as an advanced anode material for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 15056-15061
- Chen, X., Li, H., Yan, Z., Cheng, F., Chen, J., 2019, Structure design and mechanism analysis of silicon anode for lithium-ion batteries, *Sci China Mater*, 62(11): 1515–1536
- Chen, Y., Gong, X.-L., Gai, J.-G., 2016, Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films *Adv. Sci.*, 3,1500343-n/a
- Chen, Y., Yuan, Y., Xu, C., Bao, L., Yang, T., Bu, N., Lin, Y., Zhang, H., 2020, Multi-step low cost synthesis of ultrafine silicon porous structures for high-reversible lithium-ion battery anodes. *J Mater Sci* 55:13938-13950.
- Choi, J., W., Aurbach, D., 2016, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nature Reviews/Materials*, 16013 Vol.1:1
- Choi, W., Shin, H., Kim, J., M., Choi, J., Yoon, W., 2020, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11(1), 1-13
- Cui, L., Hu, L., Choi, J.W., Cui, Y., 2010 Light-weight free-standing carbon lithium ion batteries. *ACS Nano* 4:3671-3678.
- Çetinkaya T., 2015, Lityum İyon Piller İçin Aktif Ve İnaktif Bileşenli Silisyum Esaslı Nanokompozit Anotlar, doktora tezi
- Dan, P., Mengeritsky, E., Geronov, Y., Aurbach, D., Weissman, I., 1995, Performance and safety behaviour of rechargeable AA-size Li/Li_xMnO₂ cell, *J. Power Sources* 54(1), 143-145

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- David, J., 1995, Nickel–cadmium battery recycling evolution in Europe. *J. Power Sources* 57, 71–73
- Dell, R., M., Rand D., A., J., 2001, *Understanding Batteries*, 1st ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Dileo, R., A., Castiglia, A., Ganter, M., J., Rogers, R., E., Cress, C., D., Raffelle, R., P., Landi, B., J., 2010, Enchanged capacity and rate capability of carbon nanotubes based anodes with titanium contact for lithium ion batteries, *ACS Nano* 4 (10), 6121-6131
- Dimitrov, A, T, Chen, G, Z, Kinloch I, A, and Fray D, J, 2002, A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts, *Electrochimica Acta* 48, 91-102
- Dimitrov, A.,T., Tomova, A., Grozdanov, A., Paunović, P., 2011, Production, Purification, Characterization, and Application of CNTs. In: Reithmaier, J., Paunovic, P., Kulisch, W., Popov, C., Petkov, P. (eds) *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht.
- Dudley, J., T. vd., 1991, Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 35 (1), 59-82
- El-Eskandarany, M., S., Bahgat, A., A., Gomaa, N., S. and Eissa, N., A., 1999, *Journal of Alloys and Compounds* 290, 181-190.
- Ferrari, A., C., Meyer, J., C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D, Novoselov, K., S., Roth, S., and Geim, A., K., 2006, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers”, *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401
- Fraioly, A., V., Barber, W., A., Feldman, W., A. vd., Composite paper electrode for a voltaic cell, *US Patent* 3, 551, 205
- Fogel, Y., Zhi, L., Rouhanipour, A., Andrienko, D., Räder, H.J., Müllen, K., 2009, Graphitic Nanoribbons With Dibenzo pyrene Repeat Units: Synthesis and Self-Assembly *Macromolecules*, 42, 6878-6884

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fry, A., J., 1989, Synthetic organic electrochemistry, John Wiley
- Fukuda, M., Iijima, T., 1975, Power source 5 - Research and developement in non-mechanical electrical power sources, Academic Press
- Gao, W., 2015, Synthesis, Structure, and Characterizations. In: Gao W. (eds) Graphene Oxide. Springer, Cham, 1-28
- Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhou, C., 2012, Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery with long cycle life, Nano Lett. 12(5), 2318-2323
- Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fibrizio, E., Zaccaria, R., P., Capiglia, C., 2014, Review on recent progress of nanostructural anode materials for Li-ion batteries, J. Power Sources 257, 421-443
- Gruber T., Thomas D., Röder C., Mertensb F., Kortus J., 2013, Raman spectroscopic studies of Li_xSi_y compounds, J Raman Spectrosc.;44:934-938.
- Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., and Eklund, P., C., 2006, “Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films”, Nano Letters, Vol. 6, No. 12 2667-2673
- Haar, S., ElGemayel, M., Shin, Y. Melinte, G., Squillaci, M., A., Ersen, O., Casiraghi, C., Ciesielski, A., Samorì, P., 2015, Enhancing the Liquid-Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents upon Addition of n-Octylbenzene Scientific Reports, 5, s. 16684
- Han B., Piernas-Muñoz M., J., Dogan F., 2019, Probing the reaction between PVDF and LiPAA vs Li_7Si_3 : investigation of binder stability for Si anodes. J Electrochem Soc.;166:2396-2402.
- Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., Anderson, P., 2019, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. Nature 575, 75–86

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Harris, P., J., 1999, Carbon nanotubes and related structures: New Materials for the 21st century, Cambridge University Press
- Hashimoto, Y., Machida, N., Shigematsu, T., 2004, Preparation of $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys by mechanical milling process and their properties as anodematerials in all-solidstate lithium batteries. *Solid State Ionics* 175, 177–180
- Hou, J., Shao, Y., Ellis, M., W., Moore, R., B., Yi, B., 2011, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem Phys* 13, 15384-15402
- Hsu, W., K., Hare, J., P., Terrones, M., Kroto, H., W., Walton, D., R., M., Harris, P., J., F., 1995, Condensed-phase nanotubes, *Nature* 377, 687
- Hsu, W., K., Terrones, M., Hare, J., P., Terrones, H., Kroto H., W., and Walton, D., R., M., 1996, Electrolytic formation of carbon nanostructures *Chem. Phys.Lett.* 262, 161
- Hsu, W., K., Terrones, M., Terrones, H., Grobert, N., Kirkland, A., I., Hare, J., P., Prassides, K., Townsend, P., D., Kroto, H., W., Walton, D., R., M., 1998, Electrochemical formation of novel nanowires and their dynamic effects, *Chem. Phys. Lett.* 284, 177.
- Hu, Y., Yu, Y., Huang, K., Wang, L., 2020, Development tendency and future response about the recycling methods of spent lithium-ion batteries based on bibliometrics analysis. *J. Energy Storage* 27, 101111
- Hu, Y., Yu, B., Qi, X., Shi, B., Fang, S., Yu, Z., Yang, J., 2020, The preparation of graphite/silicon@carbon composites for lithium-ion batteries through molten salts electrolysis. *J Mater Sci* 55:10155–10167.
- Huang, H., Zhang, W., K., Li, M., C., Gan, Y., P., Ma, C., A., Zhang, X., B., 2004, *Trans. Nonferr. Metal. Soc.* 14, 441.
- Hughes, M., Shaffer, M., S., P., Renouf, A., C., Singh, C., Chen, G., Z., Fray, D., J., Windle, A., H., 2002, Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole, *Adv.Mater.* 14, 382

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hwang, H., Kim, H., Cho, J., 2011, MoS₂ nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials ,Nano Lett., 11 (2011), pp. 4826-4830
- Hwang, I., S., Kim, J., C., Seo, D., S., Lee, S., Lee, H., J., Kim, D, W., Chem. Commun, 48(2012), pp. 7061-7063
- Hy S., Felix F., Rick J., Su W., Hwang B., J., 2014, Direct in situ observation of Li₂O evolution on Li-rich high-capacity cathode material, Li[Ni_xLi_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}]O₂(0≤x≤0.5), J Am Chem Soc.; 136:999-1007
- IEA. Global EV Outlook (Technical Report, 2020) <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>. erişim,10 Aralık 2020
- Iijima, S., 1991, Smallest carbon nanotube, Nature 354, 56
- Iwamura, S., Nishihara., H., Ono, Y., Morito, H., Yamane, H., Nara, H., Osaka, T., Kyotani, T., 2015, Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries. Scientific Reports 5:8085:1-8.
- Jang, D., Suh, S., Yoon, H., Kim, J., Kim, H., Baek, J., Kim, H., 2021, Enhancing rate capability of graphite anodes for lithium-ion batteries by pore-structuring, Applied Surface Science Advances Volume 6, 100168
- Jasinski, R., 1967, High energy batteries, Springer press, s313
- Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X., 2011, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci., 4 (2011), pp. 2682-2699
- Ji, L., W., Lin, Z., Alcoutlabi, M., vd., 2011, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. Energy Environ. Sci. 4, 2682–2699
- Ji, X., L., Nazar, L., F., 2010, Advances in Li-S batteries. J. Mater. Chem 20, 9821–9826

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., Lou, X., W., 2012, Recent advanced in metal oxide based electrode architecture design for electrochemical energy storage, *Adv. Mater.* 24(38), 5166-5180
- Jiao, F., Bruce, P., G., 2007, Mesoporous crystalline β -MnO₂ - A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*, V.19/5, 657-669
- Journet, C., Bernier, P., 1998, Production of carbon nanotubes *Appl. Phys. A*, 67, 1
- Kanda, M., Yamamoto, K., Kanno, Y., vd., 1991, Cyclic behaviour of metal hydride electrodes and the cell characteristics of nickel-metal hydride batteries. *J. Less Common Met.* 172–174, 1227–1235
- Kang, K.S., Meng, Y.S., Breger, J., vd., 2006, Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science* 311, 977–980
- Kaptay, G., Sytchev, I., Miklosi, J., Nagy, P. Poczik, P., Papp, R., Kalman, E., 2000, Progress in MoltenSalt Chemistry 1, 257
- Kasavajjula, U., Wang, C., S., Appleby, A., J., 2007, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources* 163, 1003–1039
- Katsumata, T., Qu, J., Shiotsuki, M., Satoh, M., Wada, J., Igarashi, J., Mizoguchi, K., Masuda, T., 2008, Sythesis, characterisation and charge/discharge properties of polybornenes carrying 2,2,6,6,- tetramethylpiperine-1oxy radicals at high density, *Macromolecules* 41, 1175-1183
- Koch, V., R., Young, J., H., 1978, The stability of secondary lithium electrode in tetrahydrofuran-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 125 (9), 1371-1377
- Kim, C., Yang, K., S., Kojima, M., Yoshida, K., Kim, Y., J., Kim, Y., A., Endo, M., 2006, Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries, *Adv. Func. Mater.* 16 (18), 2393-2397
- Kim, H., Seo, M., Park, M., H., Cho, J., 2010, A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries. *Angew. Chem. Int. Ed* 49, 2146–2149

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kinloch, I., A., Chen, G., Z., Howes, J., Boothroyd, C., Singh, C., Fray, D., J., Windle, A., H., 2003, Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl, Carbon, 41,1127
- Koraag, P.Y.E.; Firdaus, A.M.; Hawari, N.H.; Refino, A.D.; Dempwolf, W.; Iskandar, F.; Peiner, E.; Wasisto, H.S.; Sumboja, 2022, A. Covalently Bonded Ball-Milled Silicon/CNT Nanocomposite as Lithium-Ion Battery Anode Material. Batteries, 8, 165
- Lai, C., H., Lu, M., Y., Chen, L., J., 2012, Metal sulfide nanostructures: Synthesis, properties and applications in energy conversion and storage, J. Mater. Chem., 22 (2012), pp. 19-30
- Landi, B., J., Ganter, M., J., Cress, C., D., DiLeo, R., A., Raffaele R., P., 2009, Carbon nanotubes for lithium ion batteries, Energy Environ. Sci. 2, 2009, 638-654
- Leon, V., Quintana, M., Herrero, M., A., Fierro, J., L., G., Hoz, A., D., L., Prato, M., Vazquez, E., 2011, Few-Layer Graphenes From Ball-Milling of Graphite With Melamine Chem. Communicat., 47, 10936-10938
- Lee, C., Wei, X.,Kysar, J., W., vd., 2008, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, 321 (5887), pp. 385-388
- Lee, J.-S.; Yun, S.-D.; Nyamaa, O.; Yang, J.-H.; Huh, S.-C.; Jeong, H.-M.; Nam, T.-H.; Ryu, Y.-J.; Noh, J.-P. ,2022, Free-Standing Li₄Ti₅O₁₂/Carbon Nanotube Electrodes for Flexible Lithium-Ion Batteries. Energies, 15, 8585
- Lee, K., Mazare, A., Schmuki, P., 2014, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. Chem. Rev. 114, 9385–9454
- Lee, K., T., Jung, Y., S., Oh, S., M., 2003, Synthesis of tin-encapsulated spherical hollow carbon for anode material in lithium secondary batteries. J. Am. Chem. Soc. 125, 5652–5653
- Lee, S., Y., vd., 2013, Progress in flexible energy storage and conversion systems, with a focus on cable-type lithium-ion batteries. Energy Environ. Sci 6, 2414–2423

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lee, S., W., Yabuuchi, N., Gallant, B., M., vd., 2010, High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nat. Nanotechnol.* 5, 531–537
- Li, H., Wang, Z., Chen, L., Huang, X., 2009, Research on advanced materials for li-ion batteries, *Adv. Mater.* 24(14), 1903-1911
- Li, X., Kersey-bronec, F.E., Ke, J., Cloud, J.E., Wang, Y., Ngo, C., Pylypenko, S., Yang, Y., 2017, Study of lithium silicide nanoparticles as anode materials for advanced lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9:16071-16080
- Linden, D., Reddy T.B., 2002, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, s.1454
- Liu, L., Xiong, Z., Hu, D., Wu, G., Chen, P., 2013, Production of High Quality Single- or Few-Layered Graphene by Solid Exfoliation of Graphite in the Presence of Ammonia Borane *Chem. Communicat.*, 49, 7890-7892
- Liu, X., Zhu, X., Pan, D., 2018, Solutions for the problems of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries. *R. Soc. open sci.* 5:1-22
- Lu, X., Yu, M., F., Huang, H. vd., 1999, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets *Nanotechnol.*, 10 (3) pp. 269-272
- Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H.D., Kung, H.H., Huang, J., 2012, Crumpled graphene-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes, *J Phys Chem Lett* 3:1824-1829.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J., 2015, Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Application Energy*, 137, 511-536
- Marcano, D., C., Kosynkin, D., V., Berlin, J., B., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, A., B., Lu, W., Tour, J., M., 2010, Improved Sythesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4(8), pp 4806 4814
- Mazman, M., 2019, Güneş enerjisi depolama çözümleri ve genel eğilimler, *Gündergi*, 5(13),66-

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- MBIE. Energy in New Zealand 2020. <https://www.mbie.govt.nz/building-and-energy/energy-and-natural-resources/energy-statistics-and-modelling/energy-publications-and-technical-papers/energy-in-new-zealand>. Ulaşım: 10 aralık 2020
- McClure, J., W., 1956, Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* 104 (3), 666–671
- Mermin, N., D., Wagner, H., 1966, Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models *Phys. Rev. Lett.*, 17 (22), pp. 1133-1136
- Mengeritsky, E., Dan, P., Weissman, I., Zaban, A., Aurbach, D., 1996, Safety performance of tadiran TLR-7103 rechargeable batteries, *J. Electrochem. Soc.* 143 (7), 2110-2116
- Meyer, J., C., Geim, A., K., Katsnelson, M., I., vd., 2007, The structure of suspended graphene sheets *Nature*, 446 (7131), pp. 60-63
- Miller, P., 2015, Automotive Li-ion batteries – State of the art and the future developments in lithium-ion batterie packs for passenger car applications, Johnston Matthey Technol
- Moser, J., 1972, Solid state lithium-iodine primary battery, US Patent 3, 660, 162
- Mouas, S., Hamm, A., Djurado, D., et al, 1987, Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides *Revue de Chimie Minerale*, 24 (5), pp. 572-582
- Nesper, R., Vonschnering, H., G., 1987, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, a zintl phase as well as a Hume-Rothery phase. *J. Solid State Chem* 70, 48–57
- Neto, A., H., C., 2009, Pauling’s dreams for graphene *Physics*, 2, p. 30
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J., T., Yushin, G., 2015, Li-ion battery materials: present and future, Elsevier, *Materials today*, Volume 18, number 5
- Novoselov, K., S., Jiang, D., Schedin, F. vd., 2005, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 (30), pp. 10451-10453

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Novoselova, I., A., Oliinyk, N., F., Volkov, S., V., Konchits, A., A., Yanchuk, I., B., Yefanov, V., S., Kolesnik, S., P., Karpets, M., V., 2008, Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization, *Physica E* 40, 2231
- Obrovac, M., N., Christensen, L., 2004, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochem. Solid State Lett* 7, A93–A96
- Okubo, M., Hosono, E., Kim, J., vd., 2007, Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7444–7452
- Olivetti, O., 2007, Composite cathodes for lithium rechargeable batteries, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of technology, s155
- Ozawa, K., 1994, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system, *Solid State Ionics* 69 (3-4), 212-221
- Özdemir, D., Eriyik Tuz İçerisinde Sentezlenen La-Ni-Co Alaşımları ile Karbon Nanotüplerin Kompozit Elektrot Olarak Üretilmesi ve Hidrojen Depolama Performanslarının Belirlenmesi, 2018, yüksek lisans tezi
- Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Müllen, K., 2014, Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), 6083-6091
- Parviz, D., Das, S., Ahmed, H., S., T., Irin, F., Bhattacharia, S., M.J., 2012, Green Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer *ACS Nano*, 6, pp. 8857-8867
- Park, C., M., Kim, J., H., Kim, H., vd., 2010, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* 39, 3115–3141
- Park, H.W., Song, J., Choi, H., Jin, J.S., Lim, H.T., 2014, Anode performance of lithium–silicon alloy prepared by mechanical alloying for use in all- solid-state lithium secondary batteries. *Japanese Journal of Applied Physics* 53:1-7. 13

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Paton, K., R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R., J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O., M., King, P., et al., 2014, Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids Nat. Mater., 13, 624-630
- Pekarek RT, Affolter A, Baranowski LL, et al. Intrinsic chemical reactivity of solid-electrolyte interphase components in silicon lithium alloy anode batteries probed by FTIR spectroscopy, 2020, J Mater Chem A;8: 7897-7906.
- Perumbilavil, S., Sankar, P., Rose, T., P., and Philip, R., 2015, “White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region”, Appl. Phys. Lett. 107, 051104
- Prosini, P., P., Carewska, M., Loreti, S., Minarini, C., Passerini, S., 2000, Lithium iron oxide as alternative anode for Li-ion batteries, Inter. J. Inorg. Mater. 2(4), 365-370
- Tamori, R., Machida, N., Shigematsu, T., 2001, Preparation of Li_{4.4}Si alloy by use of mechanical milling methods and its properties as negative electrodes in lithium cells. J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall 48, 267–273
- Qie, L., Chen, W., M., Wang, Z., H., vd., 2012, Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability. Adv. Mater. 24, 2047–2050
- Qu, J., Katsumata T., Satoh, M., Wada, J., Igarashi, J., Mizoguchi, K., Masuda, T., 2008, Synthesis and charge/discharge properties of polyacetylenes carrying 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl radicals, Chem. Eur.J. 13, 7965-7973
- Qu, J., Katsumata T., Satoh, M., Wada, J., Masuda, T., 2009, Poly (7-oxanorbornenes) carrying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radicals: Synthesis and charge/discharge properties, Polymer 50, 391-396.
- Rao, A., M., Jacques, D., Haddon, R., C., Zhu, W., Bower, C., Jin, S., 2000, Appl. Phys. Lett. 76, 3813

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Raugh, R., D., Brummer, S., B., 1977, The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate, *Electrochim Acta* 22(1), 75-83
- Sandler, J., Shaffer, M., S., P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Windle, A., H., 1999, Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties, *Polymer* 40, 5967
- Sarıkaya, Y., 2000, *Fizikokimya*, Gazi Yayinevi, s558
- Saravanan, M., S., S., Babu, S., P., K., Sivaprasad, K., Jagannatham M., 2010, Techno-economics of carbon nanotubes produced by open air arc discharge method, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, Vol. 2, No. 5, pp. 100-108
- Schneider, A., A., Moser, J., Primary cells and iodine containing cathodes therefor, US Patent 3, 660, 163
- Scrosati, B., Garche, J., 2010, Lithium batteries: status, prospects and future. *J. Power Sources* 195, 2419–2430
- Selim, R., Bro, P., 1974, Some observations on rechargeable lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 121(11), 1457-1459
- Semenoff, G., W., 1984, Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (26), pp. 2449-2453
- Shen, X., Tian, Z., Fan, R., Shao, L., Zhang, D., Cao, G., Kou, L., Bai, Y., 2018, Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery. *J Energy Chem* 27:1067-1090.
- Sieradzka, M.; Slusarczyk, C.; Binia's, W.; Fryczkowski, R, 2021, The Role of the Oxidation and Reduction Parameters on the Properties of the Reduced Graphene Oxide. *Coatings* 11, 166. <https://doi.org/10.3390/coatings11020166>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Snook, G., A., Chen, G., Z., Fray, D., J., Hughes M., Shaffer, M., S., P., 2004, "Studies of deposition of and charge storage in polypyrrole-chloride and polypyrrole-carbon nanotube composites with an electrochemical quartz crystal microbalance", J. Electroanalytical Chemistry, 568 (1-2), 135-142
- Song, T., Xia, J., Lee, J.H., Lee, D.H., Kwon, M.S., Choi, J.M., Wu, J., Doo, S.K., Chang, H., Park, W., Zang, D.S., Kim, H., Huang, Y., Hwang, K., Rogers, J.A., Paik, U., 2010, Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. Nano Lett 10:1710-1716
- Stankovich, S, Dikin, D., A., Piner, R., D., Kohlhaas, K., A., Kleinhammes, A., Jia, Wu, Y., Nguyen, S., T., Ruof, R., S., 2007, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Carbon 45, pp. 1558–1565
- Stein, A., Wang, Z., Y., Fierke, M., A., 2009, Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. Adv. Mater. 21, 265–293
- Stolyarova, E., Rim, K., T., Ryu, S., M., vd., 2007, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 104 (22), pp. 9209-9212
- Su M, Wang Z, Guo H vd., 2014, Enhancement of the cyclability of a Si/graphite@graphene composite as anode for lithium-ion batteries. Electrochim Acta.;116: 230-236
- Sun, Q, Zhang, X.Q., Han, F., Li, W., C., Lu, A., H., 2012, Controlled hydrothermal synthesis of 1D nanocarbons by surfactant-templated assembly for use as anodes for rechargeable lithium-ion batteries, J. Mater. Chem., 22 pp. 17049-17054
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N., 2013, Mechanically alloyed nanocomposites, Progress in Materials Science, 58, 382-502

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Szczeczek, J.R., Jin, S., 2011, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science* 4:56-72
- Tamori, R., Machida, N., Shigematsu, T., 2001, Preparation of $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ alloy by use of mechanical milling methods and its properties as negative electrodes in lithium cells. *J. Jpn. Soc. Powder Metall* 48, 267–273
- Tarascon, J., M., Armand, M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 359–367
- Tarascon, J., M., Guyomard, 1994, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / carbon Li-ion cells, *Solid State Ionics* 69 (3-4), 293-305
- Todica, M., Stefan, T., Simon, S., Balasz, I., Daraban L., 2014, UV-Vis and XRD investigation of graphite-doped poly(acrylic) acid membranes, *Turk J Phys*, 38: 261, 267
- Tong, L., Wang, P., Fang, W., Guo, X., Bao, W., Yang, Y., Shen, S., Qiu, F., 2020, Interface engineering of silicon/carbon thin film anodes for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12:29242-29252
- Trans, S., J., Verschueren, A., R., M., Dekker, C., 1998, Room-Temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube, *Nature* 393, 49
- Ue, M., 1994, Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.* 141(12), 3336-3342
- Ue, M., 1995, Mobility and ionic association of lithium salts in a propylene carbonate- ethyl methyl carbonate mixed solvent, *J. Electrochem. Soc.* 142 (8), 3336-3342
- Ue, M., Ida, K., Mori, S., 1994, Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 141(11), 2989-2996

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ueda, A., Nagao, M., Inoue, A., Hayashi, A., Seino, Y., Ota, T., Tatsumisago, M., 2013, Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with Sn₄P₃ negative electrode, *J. Power Sources*, 244, pp. 597-600
- Vandermarel, C., Vinke, G., J., B., Vanderlugt, W., 1985, The phase-diagram of the system lithium-silicon. *Solid State Communications* 54, 917–919
- Varrla, E., Paton, K., R., Backes, C., Harvey, A., Smith, R., J., McCauley, Coleman, J., N., 2014, Turbulence-Assisted Shear Exfoliation of Graphene Using Household Detergent and a Kitchen Blender *Nanoscale*, 6, pp. 11810-11819
- Ventrapragada, K., L., Creager, S., E., Rao, A., M., Podila, R., 2019, Carbon Nanotubes Coated Paper as Current Collectors for Secondary Li-ion Batteries, *Nanotechnol Rev*; 8:18–23
- Viculis, L., M., Mack, J., J., Kaner, R., B., A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls, 2003, *Science* 299, 1361
- Xu, Q., Schwandt, C., Chen, G., Z., Fray, D., J., 2002, " Electrochemical investigation of lithium intercalation into graphite from molten lithium chloride", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 530, 16-22
- Xu, Y., Zhu, Y., Wang, C., 2014, Mesoporous carbon/silicon composite anodes with enhanced performance for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A* 2:9751-9757
- Xu W., Wang J., Ding F. vd., 2014, Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energ Environ Sci.*; 7:513-537
- Xue, D., J., Xin, S., Yan, Y., vd., 2012, Improving the electrode performance of Ge through Ge@C core–shell nanoparticles and graphene networks. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2512–2515
- Walker, C., W., Cox, J., D., Salomon, M., 1996, Conductivity and electrochemical stability of electrolytes containing organic solvent mixtures with lithium tris methide, *J. Electrochem. Soc.* 143(4), 80-82

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wallace, P., R., 1947, The band theory of graphite, Phys. Rev., 71 (9), pp. 622-634
- Wang, Z., Zhou, L., Lou, X., W., 2012, Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries, Adv. Mater. 24 (14), 1903-1911
- Wang, C., Niu, X., Wang, D., Zhang, W., Shi, H., Yu, L., Wang, C., Xiong, Z., Ji, Z., Yan, X., Gu, Y., 2022, Simple preparation of Si/CNTs/C composite derived from photovoltaic waste silicon powder as high-performance anode material for Li-ion batteries, Powder Technology, Volume 408,
- Wen, Y., Zhu, Y., Langrock, A., Minivannan, A., Erhman, S., H., Wang, C., 2013, Graphene-bonded and encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes. Small;9(16):2810-2816.
- Weydanz, W., J., Wohlfahrt-Mehrens, M., Huggins, R., A., 1999, A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries. J. Power Sources 81, 237–242
- Whittingham, M., S., 2004, Lithium batteries and cathode materials. Chem. Rev 104, 4271–4301
- Whittingham, M., S., 2014, Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries. Chem. Rev. 114, 11414–11443
- Winslow, K., M., Laux, S., J., Townsend, T., G., 2018, A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. Resour. Conserv. Recycl. 129, 263–277
- Wu, H., Chan, G., Choi, J., W., vd., 2012, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. Nat. Nanotechnol. 7, 310–315
- Wu T.,-T., Ting J.,-M., 2013, “Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films”, Surface and Coatings Technology, 231 (Supplement C), 487-491

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, D., Velamakanni, A, Bozoklu G., et al., 2009, “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy”, Carbon 47, pp.145 – 152
- Yang, H., Kwon, K., Devine T., M., Evans, J., M., 2000, Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz microbalance, J. Electrochem. Soc. 147(12) 4399-4407
- Yang J., Zhai D., Wang H., H. vd., 2013, Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O₂ battery. Phys Chem Chem Phys.;15:3764-3771
- Yang, J., Takeda, Y., İmanishi, N., Capiglia, C., Xie, J., Y., Yamamoto, O., 2002, SiO_x– based anodes for secondary lithium batteries, Solid State Ionics 152-153, 125-129
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M., vd., 2011, Electrochemical energy storage for green grid. Chem. Rev. 111, 3577–3613
- Yi, M., Shen, Z., 2015, A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene J. Mater. Chem. A, 3, 11700-11715
- Yoshimatsu, I., Hirai, T., Yamaki, J., 1988, Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells, J. Electrochem. Soc. 135 (10), 2422-2427
- Zamfir, M.R., Nguyen, H.T., Moyen, E., Lee, Y.H., Pribat, D., 2013, Silicon nanowires for Li-based battery anodes: A review. J Mater Chem A 1:9566-9586. 12
- Zeinabad, H., A., Zarrabian, A., Saboury, A., A., Alizadeh, A., M., Falahati M., , 2016, Interaction of single and multi wall carbon nanotubes with the biological systems: tau protein and PC12 cells as targets, Scientific Reports | 6:26508 | DOI: 10.1038/srep26508
- Zhang, Y., B., Small, J., P., Pontius, W., V., et al., 2005, Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices, Appl. Phys. Lett., 86 (7), p. 073104

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhao, J., Lu, Z., Liu, N., Lee, H., W., McDowell, M., T., Cui, Y., 2014, Dry-air-stable lithium silicide lithium oxide core-shell nanoparticles as high-capacity prelithiation reagents. Nature Communicatons 5:5088:1-8
- Zhao, W., Fang, M, Wu, F., Wu, H., Wang, L.,Chen, G., 2010, Preparation of Graphene by Exfoliation of Graphite Using Wet Ball Milling, J. Mater. Chem., 20, 5817-5819
- Zhen, Z., Zhu, Z., 2018, Structure and Properties of Graphene, Graphene, Academic Press of Elsevier, pp.1-12
- Zhou, H., Zhu, S., Hibino, M., Honma, I., Ichihara, M., 2003, Lithium storage in ordered mesoporous carbon (CMK-3) with high reversible spesific energy capacity and good cycling performance, Adv. Mater. 15 (24), 2107-2111
- Zhou, Y., Jiang, X., Chen, L., Yue, J., Xu, H., Yang, J., Qian, Y., 2014, Novel mesoporous silicon nanorod as an anode material for lithium ion batteries. Electrochim Acta 127:252-258.
- Zhuo, K., Jeong, M., G., Chung, C., H., 2013, Highly porous dendritic Ni-Sn anodes for lithium ion batteries, J. Power Sources 244, 601-605
- Zia, A., W., Birkett, M., Badshah, M., A., Iqbal, M., 2021, Review: Progress *in-situ* synthesis of graphitic carbon nanoparticles with physical vapour deposition, Elsevier, Volume 67, Issue 3, 100534