



KAYSERİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**LİTYUM İYON HÜCRELERİN KATOT AKTİF
MADDESİNDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN
BİLEŞENLERİN GRAFEN TÜREVLERİ İLE
ZENGİNLEŞTİRİLEREK ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS
TEZİ**

BIRAYDA ALPARSLAN

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. EKİN ASLAN**



2024

**T.C.
KAYSERİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**LİTYUM İYON HÜCRELERİN KATOT AKTİF MADDESİNDE
YAYGIN OLARAK KULLANILAN BİLEŞENLERİN GRAFEN
TÜREVLERİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK ÜRETİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Bırayda ALPARSLAN**

**Danışman
Doç. Dr. Ekin ASLAN**

**Jüri Üyeleri
Doç. Dr. Ekin ASLAN
Doç. Dr. Erdem ASLAN
Doç. Dr. Nimet KORKMAZ**

**Kasım 2024
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu tezin kendi çalışmam olduğunu, planlanmasından yazımına kadar hiçbir aşamasında etik dışı davranışımın olmadığını, tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları kaynaklar listesine aldığımı, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

Bırayda ALPARSLAN

	TEZ İNTİHAL RAPORU TESLİM FORMU	Doküman No	FR-287
		İlk Yayın Tarihi	8/02/2022
		Revizyon Tarihi	-
		Revizyon No	0
		Sayfa No	ii/1

T.C.
Kayseri Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğü

Anabilim Dalı : Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Program Adı : Yüksek Lisans
Tez Başlığı : Lityum İyon Hücrelerin Katot Aktif Maddesinde Yaygın Olarak Kullanılan Bileşenlerin Grafen Türevleri ile Zenginleştirilerek Üretilmesi

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmasının a) Giriş, b) Ana bölümler ve c) Sonuç kısımlarından oluşan (Kapak, Önsöz, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) toplam 78 sayfalık kısmına ilişkin 29/11/2024 tarihinde **Turnitin** intihal programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan özgünlük raporuna göre tezin benzerlik oranı: % **14**'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Giriş dahil
- 2- Ana Bölümler dahil
- 3- Sonuç dahil
- 4- Alıntılar dahil
- 5- Kapak hariç
- 6- Önsöz ve Teşekkür hariç
- 7- İçindekiler hariç
- 8- Kaynakça hariç
- 9- Özet hariç
- 10- Yedi (7) kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Kayseri Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Önerisi Hazırlama, Tez Yazma ve Teslim Yönergesini inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim. 09/12/2024

Danışman
Doç. Dr. Ekin ASLAN

Öğrenci
Bırayda ALPARSLAN

Hazırlayan BKK	Onaylayan KASGEM
---------------------------------	-----------------------------------

KILAVUZA UYGUNLUK

“Lityum İyon Hücrelerin Katot Aktif Maddesinde Yaygın Olarak Kullanılan Bileşenlerin Grafen Türevleri ile Zenginleştirilerek Üretilmesi” başlıklı Yüksek Lisans Tezi, Kayseri Üniversitesi Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Bırayda ALPARSLAN

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ekin ASLAN

Elektrik-Elektronik Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Ali DURMUŞ

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Doç. Dr. Ekin ASLAN danışmanlığında Bırayda ALPARSLAN tarafından hazırlanan “Lityum İyon Hücrelerin Katot Aktif Maddesinde Yaygın Olarak Kullanılan Bileşenlerin Grafen Türevleri ile Zenginleştirilerek Üretilmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından Kayseri Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

04 /11/2024

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. Ekin ASLAN

Üye : Doç. Dr. Erdem ASLAN

Üye : Doç. Dr. Nimet KORKMAZ

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / /

Doç. Dr. Ahmet TERZİ

Enstitü Müdürü

ÖN SÖZ / TEŞEKKÜR

Ders dönemi ve tez dönemi boyunca destekleyen, emeğini esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Doç. Dr. Ekin ASLAN'a katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deney sürecinde bana destek sağlayan, Gazi Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği son sınıf öğrencisi kuzenim Bora YAĞAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye'nin önde gelen pil firmalarından biri olan ASPİLSAN Enerji'ye, projeye olan katkılarından dolayı ve sunduğu sınırsız imkânlardan dolayı teşekkür ederim.

Bırayda ALPARSLAN, Kayseri, 2024

LİTYUM İYON HÜCRELERİN KATOT AKTİF MADDESİNDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN BİLEŞENLERİN GRAFEN TÜREVLERİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK ÜRETİLMESİ

Bırayda ALPARSLAN

**Kayseri Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2024
Danışman: Doç. Dr. Ekin ASLAN**

ÖZET

Lityum-iyon pillerdeki katmanlar içinde bulunan bileşenler temel olarak şunlardan oluşur: katot, anot, elektrolit ve ayırıcı. Pozitif elektrot katot, negatif elektrot ise anottur. Bu elektrotlar birbirinden ayırıcı bir tabaka ile ayrılmıştır. Elektrotlar arasında iyon transferini kolaylaştırmak için elektrolit kullanılır. Katotlar ve anotlar, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar olarak, farklı kimyasal bileşimlere sahip olabilir. İyi bilinen katot malzemeleri arasında LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) ve $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) yer alır. Bugün, bu katot malzemeleri arasında yüksek enerji yoğunluklarıyla öne çıkan NCA ve NMC katot malzemeleridir.

NMC katodu, piyasada yaygın olarak kullanılan ve güvenilir bir katottur. NMC katot elektrodunun ileri aşamalarda şarj-deşarj döngüleri sırasında hızlı bir kapasite düşüşü sorunuyla karşılaştığı göz önüne alındığında, daha iyi bir katot performansı elde etmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışma, NMC katot elektrodunun kapasitesini artırmak ve pil içindeki potansiyel olumsuz reaksiyonları ortadan kaldırmak amacıyla yapılmıştır. Çalışmada karbon (C) atomunun verimli bir şekilde kullanıldığı ve karbon atomlarının petek benzeri yapısıyla tanınan grafen türevlerinden "Sahte grafen" olarak bilinen indirgenmiş grafen oksidin (rGO) sentezi için modifiye Hummers yöntemi seçilmiştir. Katot için kullanılacak yüksek saflıkta NMC tozları, sol-jel süreciyle sentezlenir. Ardından, elektrot hazırlama sürecinde sentezlenen NMC, rGO ve ek olarak karbon siyahı (C-Black) tozu, bir bağlayıcı (PvDF) ile karıştırılarak birbirleriyle homojen bir şekilde entegre edilmiştir ve elektrot hazır hale getirilmiştir. Grafenin inanılmaz hafifliği ve mükemmel iletkenliği, pil endüstrisinde şüphesiz yeni bir dönemin habercisi olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Lityum iyon, hücre, pil, NMC, grafen

PRODUCTION OF COMMONLY USED COMPONENTS IN THE CATHODE ACTIVE SUBSTANCE OF LITHIUM-ION CELLS BY ENRICHMENT WITH GRAPHENE DERIVATIVES

Bırayda ALPARSLAN

**Kayseri University Institute of Graduate Education
Master Thesis, November 2024
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ekin ASLAN**

ABSTRACT

The components found in layers within lithium-ion batteries fundamentally consist of the following: cathode, anode, electrolyte, and separator. The positive electrode is the cathode, while the negative electrode is the anode. These electrodes are separated from each other by a separator. Electrolyte is used to facilitate ion transfer between the electrodes. Cathodes and anodes, being positive and negative electrodes, respectively, can have different chemical compositions. Among the well-known cathode materials are LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA), and $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC).

The NMC cathode is a commonly used and reliable cathode in the market. Efforts are indeed underway to achieve even better cathode performance, as the NMC cathode electrode encounters a rapid capacity drop issue in the charge-discharge cycles during advanced stages. This study has been conducted to enhance the capacity in the NMC cathode electrode and eliminate potential adverse reactions within the battery. In the study, the modified Hummers method has been chosen for the synthesis of reduced graphene oxide (rGO), known as 'pseudo-graphene,' which is one of the graphene derivatives recognized for its honeycomb-like structure and efficient utilization of carbon (C) atoms. High-purity NMC powders to be used for the cathode has been synthesized through a predetermined process. Subsequently, in the electrode preparation process, the synthesized NMC, rGO, and additional carbon black (C Black) powder has been mixed with a binder (PvDF) to integrate them with each other homogeneously, making the electrode ready. The incredibly lightweight nature and excellent conductivity of graphene will undoubtedly herald a new era in the battery industry.

Keywords: Lithium ion, cell, battery, NMC, graphene

İÇİNDEKİLER

LİTYUM İYON HÜCRELERİN KATOT AKTİF MADDESİNDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN BİLEŞENLERİN GRAFEN TÜREVLERİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK ÜRETİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
TEZ İNTİHAL RAPORU TESLİM FORMU.....	ii
KILAVUZA UYGUNLUK	iii
KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	iv
ÖN SÖZ / TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xviii
FOTOĞRAFLAR LİSTESİ	xx
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

TEMEL TANIMLAR

1.1. Piller	6
1.1.1. Birincil Piller.....	8
1.1.2. İkincil Piller	9
1.2. Li-İyon Piller	10
1.2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	12
1.2.2. Elektrolit	14
1.2.3. Seperatör	16
1.2.4. Anot.....	17
1.2.5. Katot.....	20

1.2.5.1. Tabakalı Katotlar	21
1.2.5.2. Spinel Yapıdaki Katotlar	22
1.2.5.3. Olivin Yapıdaki Katot Malzemeleri	23
1.2.5.4. Tavorit Yapılı Katotlar.....	25
1.3. NMC Katot Elektrotu	26
1.4. NMC Sentez Yöntemleri	30
1.4.1. Katı Hâl Sentez Yöntemi	30
1.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi	31
1.4.3. Hidrotermal Yöntem	31
1.4.4. Sol-Jel Süreci	32
1.5. Grafen	34
1.5.1. Grafen Sentezleme Yöntemleri.....	41
1.5.1.1. Eksfoliasyon ve Ayrıştırma Yöntemi	42
1.5.1.2. Mekanik eksfoliasyon	44
1.5.1.3. Termal Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği.....	45
1.5.1.4. Plazmayla Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği	46
1.5.1.5. Grafitin Enterkalasyonu	47
1.5.1.6. Nanotüp Dilimleme	47
1.5.1.7. Piroliz İşlemi	48
1.5.1.8. Grafen Oksitin İndirgenmesi.....	48
1.5.1.9. Elektrokimyasal Eksfoliasyon.....	49
1.5.1.10. Sonikasyon	49
1.5.1.11. Bilyeli Öğütme	50
1.5.1.12. Radyasyon Bazlı Süreç	50
1.5.2. Grafen Oksit Sentezi	50
1.5.2.1. Geliştirilmiş Hummers Yöntemi	52
1.5.2.2. İndirgenmiş grafen oksit (rGO).....	54

İKİNCİ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. NMC Toz Üretimi.....	57
2.2. Modifiye Hummers Methodu ile rGO Sentezi	58
2.3. rGO/NMC Elektrot Hazırlama İşlemi	60
2.4. NMC Elektrot Hazırlama İşlemi	62

2.5. Pil Hazırlama	63
2.6. Karakterizasyon Analizleri	64
2.6.1. X-Işını Kırınımı	64
2.6.2. SEM Analizi.....	65
2.7. Elektrokimyasal Testler	66
2.7.1. Galvanostatik Şarj / Deşarj Testleri	66

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. XRD Sonuçları	67
3.2. SEM Sonuçları	71
3.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları	72

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKÇA.....	77
TEZ İNTİHAL RAPORU	89
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltmalar

1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
A	: Amper
A.sa/g	: Gram başına amper-saat
A/g	: Gram başına amper
ADF	: Halkasal koyu alan dedektörü
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi
Ag	: Gümüş
Ag ₂ O	: Gümüş(I) oksit
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
Ar	: Argon
BF	: Parlak alan dedektörü (bright field)
C	: Galvanostatik döngü hızı
C	: Karbon
C ₁₀ H ₁₆ O	: Kafur
C ₅ H ₁₀ O ₃	: Dietilen karbonat
C-Black	: Karbon siyahı
CCD	: Yük bağlı cihaz kamera plakası
Cd	: Kadmiyum
CH ₄	: Metan
Co ₃ O ₄	: Trikobalt tetroksit
CoSO ₄ .6H ₂ O	: Kobalt sülfat
CoSO ₄ .7H ₂ O	: Kobalt sülfat heptahidrat
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Termal kimyasal buhar biriktirme tekniği
DC	: Doğru akım
DEC	: Dietil karbonat
DIOX	: Dioksolane

dk	: Dakika
DMC	: Dimetil karbonat
DME	: Dimetoksietan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DVD	: Dijital versatil disk
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Elementel dağılım spektroskopisi
EELS	: Elektron enerji kaybı spektroskopisi dedektörü
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etil metil karbonat
eV	: Elektronvolt
Fe	: Demir
Fe ²⁺	: Demir (II) iyon
Fe ³⁺	: Demir (III) iyon
FeO ₆	: Demir oksit
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FET	: Alan etkili transistör
FETEM	: Alan emisyonlu iletim elektron mikroskopisi
FLGS	: Az katmanlı grafenler
g	: Gram
g.mol ⁻¹	: Gram başına mol
GO	: Grafen oksit
GONR	: Grafen oksit nanoşeritler
GŞD	: Galvanostatik şarjdeşarj
H	: Hidrojen
H ₂	: Hidrojen gazı
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
HAADF	: Yüksek açılı halkasal koyu alan dedektörü
HCl	: Hidroklorik asit
Hf	: Hafniyum
Hg	: Cıva
HGO	: Hummers grafen oksit

HGO+	: Modifiye grafen oksit
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçiş elektron mikroskobu görüntüleri
Hz	: Hertz
IGO	: İndirgenmiş grafen oksit
ISI	: Bilimsel Bilgi Enstitüsü
KeV	: Kilo-elektronvolt
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
KNT	: Karbon nano tüp
LCO (LiCoO ₂)	: Lityum kobalt oksit
LFP (LiFePO ₄)	: Lityum demir fosfat
Li	: Lityum
Li(CH ₃ COO)· ₂ H ₂ O	: Lityum asetat dihidrat
Li ₂ CO ₃	: Lityum karbonat
Li ₂ MnO ₃	: Lityum manganat
Li ₂ O	: Lityum oksit
Li _{4,4} Sn	: Lityum kalay
Li _{4,4} Sn/Fe	: Lityum demir kalay
LiAl	: Lityum alüminyum
LiC ₆	: Lityum heksakarbonat
LiClO ₄	: Lityum perklorat
LiCo ₂ O ₄	: Lityum kobaltit
LiCoO ₂	: Lityum kobalt oksit
LiCOOCH ₃	: Lityum asetat metil esterin
LiCoPO ₄	: Lityum kobalt fosfat
LiCrO ₂	: Lityum krom oksit
LiFeSO ₄ F	: Lityum demir sülfat florür
LiFeSO ₄ F	: Lityum demir sülfat florür
LiH	: Metal hidrit
LiMn ₂ O ₄	: Lityum manganit
LiMnO ₂	: Lityum mangan oksit
LiMnPO ₄	: Lityum mangan fosfat
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	: Lityum nikel mangan kobalt oksit
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂	: Lityum nikel kobalt alüminyum oksit

LiNiO_2	: Lityum nikel oksit
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	: Lityum hidroksit monohidrat
LiPF_6	: Lityum heksaflorofosfat
LiTiS_2	: Lityum titanyum sülfür
LiVO_2	: Lityum vanadyum oksit
LiVSO_4F	: Lityum vanadyum sülfat florür
$\text{LMO} (\text{Li}_2\text{MnO}_4)$	: Lityum manganat
M	: Mol-molarite
mA	: Miliamper
mA.sa	: Miliamper saat
mA.sa/g	: Gram başına miliamper-saat
Me-THF	: Metiltetrahidrofur
MeV/mA	: Mega elektron volt / miliamper
Mg	: Magnezyum
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)$	: Magnezyum perklorat
MgBr_2	: Magnezyum bromür
MgO	: Magnezyum oksit
mm	: Milimetre
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	: Manganez asetat tetrahidrat
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	: Manganez asetat tetrahidrat
MnO_2	: Mangan dioksit
MnO_4F_2	: Manganez (VII) oksit diflorür
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	: Mangan sülfat
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	: Mangan sülfat monohidrat
Mo	: Molibden
MPa	: Megapascal
mV/s	: Saniyede milivolt
NaCl	: Sodyum klorür
NaFeO_2	: Sodyum demir oksit
NaNO_3	: Sodyum nitrat
Nb	: Niyobyum
$\text{NCA} (\text{LiNiCoAlO}_2)$	: Lityum nikel kobalt alüminyum oksit
NG	: Grafit benzeri karbon

NH ₄ Cl	: Amonyum klorür
NH ₄ HCO ₃	: Amonyum bikarbonat
NiO	: Nikel oksit
NiOOH	: Nikel (III) oksihidroksit
NiSO ₄ .6H ₂ O	: Nikel sülfat heksahidrat
NiSO ₄ .7H ₂ O	: Nikel sülfat
nm	: Nanometre
NMC (LiNiCoMnO ₂)	: Lityum nikel manganez kobalt
NMP	: 1-metil-2-prolidin
O ₂	: Oksijen
Pb	: Kurşun
PbO ₂	: Kurşun dioksit
PE	: Polietilen
PECVD	: Plazmayla geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme Tekniği
pH	: Hidrojen potansiyeli
P-O	: Fosfor-Oksijen (kovalent bağ)
PO ₄	: Fosfat anyonu
PP	: Polipropilenden
ppm	: Milyonda bir parça
PVDF	: Poliviniliden florür
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
rpm	: Dakika başına devir
sa	: Saat
Sb	: Antimon
sccm	: Dakika başına standart kübik santimetre
SEI	: Katı elektrolit arayüzü fazı
SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
SiO ₂	: Silikon dioksit
SL	: Sülfolan
Sn	: Kalay
sn	: Saniye
Sn ₂ Fe	: Kalay (II) demir

SnO	: Kalay (II) oksit
SnO ₂	: Kalay dioksit
SO ₂	: Kükürt dioksit
t	: Zaman
Ta	: Tantal
TEM	: İletim elektron mikroskopisi
Ti	: Titanyum
TMS	: Trimetilsilan
V	: Voltaj
W(Watt)	: Elektrik güç birimi
W	: Volfram (tungsten)
W.sa	: Watt-saat
Wh/kg	: Kilogram başına amper-saat
XPS	: X-ray fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Zn	: Çinko
ZnCl ₂	: Çinko klorür
Zr	: Zirkonyum

Simgeler

Å	: Angstrom
d	: Düzlemler arası mesafe
i	: Akım
L	: İstif yüksekliği
µm	: Mikrometre
Ω	: Direnç birimi (Ohm)
λ	: Dalga boyu
β	: Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliği
θ	: Bragg difraksiyon açısı
°C	: Derece

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	<i>Günümüzde kullanılan çeşitli birincil pil türleri</i>	9
Tablo 1.2.	<i>Günümüzde kullanılan ikincil pil türleri.....</i>	10
Tablo 1.3.	<i>Li-iyon pillerde kullanılmakta olan önemli çözücüler ve özellikleri</i>	15
Tablo 1.4.	<i>Li-iyon piller için anot malzemeleri.....</i>	19
Tablo 1.5.	<i>Çeşitli katot yapıları ve karakteristik özelliklerinin gösterildiği Tablo</i>	20
Tablo 1.6.	<i>Farklı NMC-grafit hücrelerinin 5. ve 300. döngü arasındaki ölçülen kapasite korumaları. Parantez içindeki değerler, 5. ve 300. döngülerin özgül kapasitelerini mA.sa/g biriminde göstermektedir</i>	29
Tablo 1.7.	<i>Sol-jel sürecinin avantajları ve dezavantajları</i>	33
Tablo 1.8.	<i>Farklı süreçlerle hazırlanan NMC katotunun elektrokimyasal karşılaştırması</i>	34
Tablo 2.1.	<i>NMC toz üretimi malzeme ve miktar oranları</i>	58
Tablo 2.2.	<i>Hummers methodu ile geliştirilen GO sentezinin malzeme ve miktar tablosu</i>	59
Tablo 2.3.	<i>Geliştirilmiş elektrot hazırlama işlemi için kullanılan malzeme ve miktar tablosu.....</i>	60
Tablo 2.4.	<i>Standart elektrot hazırlama işlemi için kullanılan malzeme ve miktar tablosu</i>	62
Tablo 3.1.	<i>NMC katot için literatür ile kafes parametresi karşılaştırması</i>	70
Tablo 3.2.	<i>Bu tezde hazırlanan NMC ve rGO destekli NMC'nin deşarj kapasite değerleri.....</i>	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Temel pil yapısı (Doerffel ve Sharkh, 2006)	7
Şekil 1.2.	Piyasadaki bazı Li-iyon pillerin farklı geometrik şekilleri:	11
Şekil 1.3.	İkincil pillerin ağırlık enerji yoğunlukları	12
Şekil 1.4.	Li-iyon pilin çalışma prensibinin şeması (Huang vd., 2015)	14
Şekil 1.5.	LiCoO ₂ 'in kristal formu (Linden ve Reddy, 2002)	21
Şekil 1.6.	LiMO ₂ (M=Ni, Co, Mn) katmanlı yapı figürü (Ammundsen ve Paulsen, 2001)	22
Şekil 1.7.	Spinel yapı (Hu vd., 2013)	23
Şekil 1.8.	LiFePO ₄ 'ün kristalize yapısı (Zhang, 2011)	24
Şekil 1.9.	Tavorit (a) ve triplit (b) kristal yapıları. Tavorite için, zincir boyunca sırasıyla koyu mavi ve açık mavi renkte temsil edilen ardışık Fe(1) ve Fe(2) bulunmaktadır; Triplit için, (b)'nin alt kısmında haçlar ve küplerle temsil edilen site 1 ve site 2 bulunmaktadır. Bu iki site, kısmen Fe ve Li ile işgal edilmiş olmaları beklenmektedir (Barpanda vd., 2011)	26
Şekil 1.10.	(a) NMC622 ve grafit anotlu hücrelerinin özgül deşarj kapasitesi ve kolumbik verimliliği (b) NMC622 katodunun döngü sayısına göre ortalama deşarj voltajı (a'daki hata çubukları, iki hücre arasındaki standart sapmayı temsil eder) (Jung vd., 2017)	29
Şekil 1.11.	Görselleştirilmiş sol-jel prosesi (Kül, 2017)	33
Şekil 1.12.	Tek katman grafen kafes yapısı (Singh vd., 2011)	35
Şekil 1.13.	Grafenin hegzagonal kafesi (Zhen ve Zhu, 2018)	35
Şekil 1.14.	Karbon bazlı nanomalzemeler (Majumdar, 2019)	36
Şekil 1.15.	Grafen türevleri (Majumdar, 2019)	38
Şekil 1.16.	(a) GO/SiO ₂ ve (b) 3D-G'nin FETEM görüntüleri (c) 3D-G'nin 0,5 mV/s tarama hızında birinci ila dördüncü akım-gerilim eğrileri (d) 3D-G'nin 0,5 C akım yoğunluğunda birinci, ikinci ve beşinci şarj/deşarj eğrileri, 1 C = 372 mA/g; (e) 3D-G'nin 1 C ve 2 C'de çevrim performansları; ve (f) 3D-G'nin hız performansı (Feng vd., 2014)	41
Şekil 1.17.	HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy; yüksek çözünürlüklü geçiş elektron mikroskobu görüntüleri) (parlak alan) (a) tek katmanlı grafen ve (b) çift katmanlı grafen (Hernandez vd., 2008)	43

- Şekil 1.18.** (a) İnce (300 nm) Ni katmanları ve kalın (1 mm) Ni folyoları (küçük resim) üzerinde yetiştirilen grafen filmlerinin SEM görüntüleri; (b) Bireysel grafen tabakalarını ve grafitleşmiş katmanların kenarlarını gösteren birkaç katmanlı grafenin HRTEM görüntüsü (Choi ve Aurbach, 2016).....46
- Şekil 1.19.** Grafit pulları ile başlayan prosedürlerin temsili, IGO (indirgenmiş grafen oksit), HGO (hummers grafen oksit) ve HGO+ 'nun (modifiye grafen oksit) saflaştırılması sırasında geri kazanılan az oksitlenmiş hidrofobik karbon malzemesi (Marcano vd., 2010) 51
- Şekil 1.20.** (a) 0,01 mg ml-1 konsantrasyondaki GO1 sulu dispersiyonun morötesi-görünür spektrumu, içeride, 0,5 mg/ml konsantrasyondaki GO1 sulu dispersiyonun fotoğrafı bulunmaktadır (b) Dondurularak kurutulmuş GO1'in XPS genel tarama spektrumu (c) GO1'in C 1s XPS spektrumu (Hummers ve Offeman, 1958) 53
- Şekil 1.21.** Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapısının gösterimi (Nanografi, 2021) 55
- Şekil 1.22.** rGO elde edilme aşamaları (Alam vd., 2017).....56
- Şekil 2.1.** Tez çalışması yöntemi şematik diyagramı 57
- Şekil 2.2.** Pil üretiminde sırasıyla kullanılan bileşenler 63
- Şekil 2.3.** Bir SEM mikroskobunun temel bileşenlerinin şematik diyagramı (Inkson, 2016) 66
- Şekil 3.1.** Sentezlenen NMC indirgenmiş grafen oksitin XRD sonuçları 68
- Şekil 3.2.** NMC ve rGO NCM'nin XRD gösterimi (Li vd., 2017) 71
- Şekil 3.3.** NMC katotların SEM topografisi. (a, b) NMC için ve (c, d) rGO NMC için (Zhao vd., 2020) 72
- Şekil 3.4.** NMC katotların SEM topografisi: (a) Saf NMC için, (b) rGO+NMC için 72
- Şekil 3.5.** Tablo 3.2'e göre oluşturulmuş deşarj kapasite değerlerinin çevrim sayısına göre azalmasını gösteren bir grafik. Siyah çizgi rGO+NMC katot sonuçları ve kırmızı çizgi NMC katot sonuçlarıdır 74

FOTOĞRAFLAR LİSTESİ

Fotoğraf 2.1. <i>Doctor Blade yöntemi ile katot sıvama işlemi</i>	61
Fotoğraf 2.2. <i>Uygun boyutta kesilmiş bir katot diski</i>	62
Fotoğraf 2.3. <i>Pil üretimi için bileşenlerin uygun sırayla dizilmesi</i>	64

GİRİŞ

Günümüzde, fosil yakıtların hızla tükenmesi ve bu yakıtların kullanımından kaynaklanan çevresel kirlilik ile küresel iklim değişikliği endişeleri, elektrokimyasal enerji sistemlerine olan talebi artırmaktadır. Yakıt hücreleri, süper kapasitörler ve bataryalar veya piller gibi yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımını sağlayan modüller, insanlığın enerji ihtiyaçlarını karşılarken çevresel sürdürülebilirliği de sağlayabilecek potansiyele sahiptir (Bruce vd., 2008).

Bu teknolojilerin geliştirilmesi ve benimsenmesi, gelecek nesiller için yaşanabilir bir çevre bırakma hedefi doğrultusunda kritik bir adımdır.

Taşınabilir elektronik cihazların hayatımızın her alanında yer almasıyla, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip piller adeta yaşam damarımız haline gelmiştir. Ancak, bu günümüzün ihtiyaçlarına hala yetişemeyen ticari piller, özellikle elektrikli araçlar gibi geleceğin teknolojik atılımlarında yetersiz kalmaktadır. Elektrikli araçlar için gerekli olan piller, hızlı şarj imkânıyla birlikte uzun mesafe seyahatlerinde güçlü performans sergilemelidir (Ji vd., 2011).

İlk pil veya başka bir ifadeyle batarya, 1800 yılında İtalyan bilim insanı Alessandro Volta tarafından icat edilmiştir. Bu pil, iki farklı metali ve bir elektrolit çözeltisini kullanan basit bir cihazdı. Volta, sırasıyla çinko ve bakır diskleri birbirine sırayla yerleştirerek bir sütun oluşturdu. Bu metal sütunlar arasına ise sodyum klorür (NaCl) gibi bir elektrolit olan tuzlu su veya tuzlu çözelti yerleştirilmiştir. Bu düzenek, kimyasal reaksiyonlarla bir potansiyel fark oluşturarak elektrik üretti. Volta'nın icadı, elektrik üretiminde önemli bir dönüm noktası olarak kabul edilir ve onun adıyla anılan "Voltaik Hücre" ya da "Volta Pili" olarak bilinir. Bu basit ama etkili pil, elektrikli cihazların ve sonrasında elektrikli araçların gelişiminde büyük bir rol oynamıştır (Volta, 1832). 1859 yılında, Fransız bilim insanı Gaston Planté, elektrik enerjisini depolamak ve tekrar kullanmak için ilk pratik şarj edilebilir pili icat etti. Bu pil, kurşun (Pb) ve sülfürik asit (H_2SO_4) elektroliti içeren bir

kurşun-asit piliydi. Planté'nin icadı, depolanan enerjinin tekrar kullanılabilmesine olanak tanıdığı için büyük bir devrim niteliği taşıyordu.

Daha sonra, 1866 yılında İsviçreli mühendis Georges-Lionel Leclanché, elektrikli cihazlar için daha basit ve daha ucuz bir pil olan çinko-karbon pilini icat etti. Bu pil, çinko anot ve mangan dioksit-karbon katottan oluşuyordu ve amonyum klorür çözeltisi elektrolit olarak kullanılıyordu. Leclanché'nin icadı, çeşitli taşınabilir cihazlar için güç kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve günümüzde bile birçok temel pil teknolojisine temel oluşturmaktadır. Bu pil, dayanıklılığı ve düşük maliyeti nedeniyle elektronik cihazlar için popüler bir seçenek haline gelmiştir. Leclanché'nin çalışmaları, pil teknolojisinin gelişiminde önemli bir adımı temsil etmektedir ve günümüzde bile çeşitli pil türlerinin geliştirilmesine ilham vermektedir (Leclanché, 1866).

1899 yılında İsveçli mühendis Waldmar Jungner, elektrikli cihazlar için yeni bir güç kaynağı olan ilk nikel-kadmiyum pili icat etti. Bu pil, önceki pillere kıyasla daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahipti ve şarj edilebilirliği ile dikkat çekiyordu. Jungner'in icadı, elektronik cihazların taşınabilirliği ve kullanım süresi açısından büyük bir ilerleme sağladı. Birkaç yıl sonra, 1901 yılında, ünlü mucit Thomas Edison, nikel-demir pilinin patentini aldı. Bu pil, daha fazla dayanıklılık ve daha uzun ömür sağlamak için geliştirilmişti. Edison'un icadı, endüstriyel uygulamalarda ve taşınabilir cihazlarda kullanılmak üzere tasarlanmıştı. Daha sonra, teknolojinin ilerlemesi ve artan enerji ihtiyaçları doğrultusunda, çeşitli yeni pil türleri geliştirilmiştir. Bu piller arasında nikel-çinko, gümüş-çinko, nikel hidrojen ve Li-iyon piller bulunmaktadır. Bu pil türleri, farklı uygulamalara yönelik olarak çeşitli avantajlar sunmaktadır. Örneğin, Li-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve hafiflikleri nedeniyle cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde, pil teknolojisi sürekli olarak geliştirilmiş ve çeşitlenmiştir, böylece farklı ihtiyaçları karşılamak için daha iyi çözümler sunulmuştur (Linden vd., 2002).

Enerji tasarrufu ve çevre korumanın giderek artan bir endişe kaynağı olduğu günümüz dünyasında, elektrikli araç teknolojisinin gelişimi köklü bir geçmişe dayanmaktadır. İnsanlık, endüstriyel devrimle birlikte çevre dostu ve temiz enerji kaynaklarına olan ilgisini artırmıştır. Bu süreçte, elektrikli araçlar da dikkat çekmiş ve 1800'lerden itibaren teknolojiye olan ilgi ve yatırımlar artmıştır (Chan, 1993).

İlk akü ile çalışan elektrikli araç, günümüzdeki içten yanmalı motorlu araçlardan yaklaşık 50 yıl önce, yani 1834 yılında icat edilmiştir. Bu araç, o dönemde teknolojik bir devrim niteliği taşımış ve insanların hayal gücünü zorlayan bir yenilik olmuştur. Elektrikli aracın icadıyla birlikte, enerji verimliliği ve çevre dostu taşımacılık konularında ilk adımlar atılmıştır. Ancak, o dönemdeki sınırlı altyapı ve teknolojik imkânlar nedeniyle, elektrikli araçlar yaygın olarak kullanılmamış ve içten yanmalı motorlu araçlar daha yaygın bir tercih olmuştur. Ancak, günümüzde iklim krizi ve çevre kirliliği gibi önemli sorunlarla karşı karşıya kalınmasıyla birlikte, elektrikli araçlar tekrar popülerlik kazanmış ve sürekli olarak geliştirilmektedir. Bu da, 1834'teki ilk elektrikli araç icadından günümüze kadar geçen süre zarfında elektrikli araç teknolojisinin nasıl evrimleştiğini ve öneminin arttığını göstermektedir (Chan, 2007).

Li-iyon pil pazarı, Sony'nin 1991'de ilk ticari hücreyi tanıttığından beri sürekli ve hızlı bir büyüme süreci yaşamaktadır. Sony'nin bu yenilikçi adımı, Li-iyon teknolojisinin ticari kullanımda popüler hale gelmesini sağlamış ve bu alandaki gelişmeleri hızlandırmıştır (Johnson vd., 1998).

Sony'nin 1991'lerin başında sunmuş olduğu bu teknoloji, nikel-metal hidrür, nikel-kadmiyum ve kurşun-asit piller gibi diğer şarj edilebilir pil sistemlerine kıyasla üstünlükler sunarak, pil pazarının hâkimi konumuna yükselmiştir. Bu, mobil cihazlar ve diğer taşınabilir elektronik cihazlar için hayati bir çözüm olarak kabul edilmiştir (Susapto vd., 2016).

Li-iyon piller, elektrikli ve hibrit araçların yaygın kullanımıyla birlikte enerji depolama pazarında hüküm sürmekte ve en çok tercih edilen pillerden biri olmaktadır. Bu piller, endüstrideki en büyük yatırımlardan birine sahip olarak, geleceğin taşımacılık ve enerji depolama çözümlerinin temelini oluşturmaktadır (Pillot, 2013).

1991'de ticarileşen ilk Li-iyon katot malzemesi olan Li kobalt oksit (LiCoO_2), başlangıçta tüketici elektroniğinde büyük bir devrim yarattı (Chen vd., 2011). Ancak, zamanla kobaltın yüksek maliyeti ve zararlı doğası, bu malzemenin kullanımını kısıtladı. Bu durum, daha güvenli alternatiflerin keşfedilmesine yol açtı. Özellikle Li demir fosfat (LiFePO_4), toksik olmayan yapısıyla dikkat çekti, ancak LiCoO_2 'ye kıyasla enerji yoğunluğu açısından geride kaldı. Bununla birlikte, Li manganat (Li_2MnO_4) gibi alternatifler yüksek nominal voltajıyla öne çıkarken, LiFePO_4 , uzun çevrim ömrüyle beğeni topladı. Sonuç olarak, enerji depolama alanında ilerlemeler yapılırken, katot

malzemelerinin seçimi hem performans hem de güvenlik açısından kritik bir rol oynamaktadır (Goodenough vd., 2010).

Elektrikli araç endüstrisinde kullanılan LiFePO_4 veya diğer bir ifadeyle Li ferrofosfat (LFP), uzun çevrim ömrüyle bu alanda vazgeçilmez bir konuma gelmiştir. Bu özellik, elektrikli araçların günlük kullanımında dayanıklılık ve uzun ömür sağlamak için kritik bir faktördür. Diğer yandan, tüketici elektroniği dünyasında tercih edilen LiCoO_2 veya diğer bir ifadeyle (LCO), yüksek enerji yoğunluğu sayesinde daha küçük boyutlu ve hafif cihazların tasarlanmasına olanak tanımıştır. Ancak, günümüzde elektrikli araçların yaygınlaşmasıyla birlikte, araştırmacılar daha verimli ve güvenilir pil teknolojileri üzerinde yoğunlaşmışlardır. Bu bağlamda, Li nikel kobalt alüminyum oksit (LiNiCoAlO_2) ve Li nikel kobalt mangan oksit (LiNiCoMnO_2) gibi yeni katot malzemeleri ön plana çıkmıştır. Bu malzemeler, yüksek kapasite ve nominal voltajda mükemmel performans sergileyerek elektrikli araçlar için geleceğin enerji depolama çözümlerini şekillendirebilir. Bu gelişmeler, sadece araç teknolojisinde değil, aynı zamanda enerji depolama sektöründe de devrim niteliğindedir (Nitta vd., 2015).

Bu bağlamda bu tez çalışmasında, yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu sunan lityumca zengin NCM katot malzemesini ile rGO ile kaplanmış NMC katot karşılaştırmalı analizi yapılmaktadır. Bu malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için detaylı bir araştırma yapılmıştır. Ardından bu karşılaştırmalı analiz için NMC katotlu ve rGO destekli NMC katotlu iki pil üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu nedenle bu tez çalışması Li-iyon pillerin kapasitesini ve performansını artırmak için yeni bir yaklaşım sunmaktadır. Grafen, keşfinden bu yana benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dikkat çekmiştir.

Grafen, çelikten 30 kat daha güçlü olmasıyla ve grafitin tek bir katmanından oluşmasıyla tanınır. Ayrıca, sadece 0,14 nm kalınlığında olan grafen, son derece etkileyici bir malzeme olarak kabul edilir. Grafenin elektrik iletkenliği ve taşıma özellikleri olağanüstüdür. Bu nedenle, grafenin pil teknolojilerinde kullanımı, gelecekteki enerji depolama çözümlerinde önemli bir rol oynamaktadır (Topaç, 2014). Bu nedenle tez çalışmasında grafen destekli lityumca zengin NCM katot malzemesinin kullanımı ile, pillerin enerji depolama kapasitesini artırarak daha uzun pil ömrü ve daha güçlü performans sağlamayı amaçlamaktadır.

Grafen, karbon atomlarının kovalent bağlarla birleşerek düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği şeklinde bir araya gelmesiyle oluşur. Bu iki boyutlu petek kafesi, farklı boyutlardaki diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşını oluşturur. Grafen tabakasında iki karbon atomu arasındaki uzaklık yaklaşık 1,42 Å (0,142 nm) olup, bu özellik, tek tabakada şeffaf olma ve mükemmel iletkenlik özelliğine sahip olma yeteneği sağlar. Grafen, çeşitli üretim yöntemleriyle elde edilebilir ve bu çeşitlilik, farklı uygulama alanlarında kullanım esnekliği sağlar. Katota grafen desteği ile elde edilen kapasite artışı, en basit haliyle bir pilde, kompleks haliyle ise elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar gibi uygulamalarda daha etkili enerji depolama sağlayabileceği düşünülmüştür (Topaç, 2014).

Bu çalışma, gelecekteki enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlayabilir.

BİRİNCİ BÖLÜM

TEMEL TANIMLAR

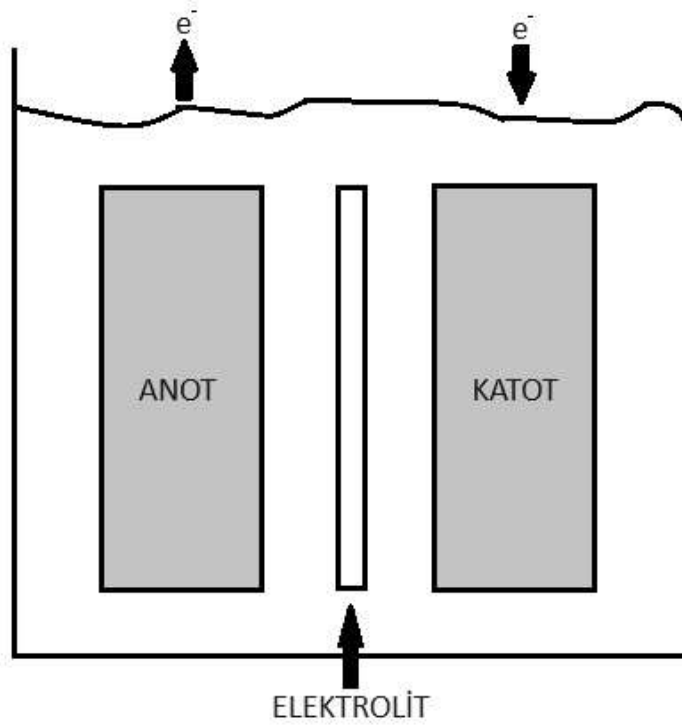
1.1. Piller

Piller, modern teknolojinin vazgeçilmez unsurlarından biridir. Kimyasal enerjiyi depolayabilen ve elektriksel enerjiyi kullanılabilir hale getiren bu cihazlar, birçok endüstriyel ve günlük yaşam uygulamasında hayati bir rol oynamaktadır. Elektrik enerjisi doğrudan depolanmadığı için, enerjinin depolanması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan yöntemler arasında, elektrik enerjisinin potansiyel, kinetik, termal veya kimyasal enerjiye dönüştürülmesi bulunmaktadır. Piller, bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan ve en etkili olanlardan biridir. Pillerin gereksinim duyduğu voltaj veya kapasiteyi sağlamak için, birden fazla elektrokimyasal hücrenin seri veya paralel olarak bağlanması gerekebilir. Bu açıdan bakıldığında, piller enerji depolama ve dönüştürme teknolojilerinde önemli bir yer işgal etmektedir. Bu nedenle, pillerin çalışma prensiplerini ve gelişen teknolojilerini anlamak kritik öneme sahiptir (Bessenhard, 2008).

Piller kimyasal enerjinin redoks reaksiyonları aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elektrik enerjisi üretir. Anottaki reaksiyonlar genellikle katotta gerçekleşen reaksiyonlardan daha düşük elektrot potansiyellerinde gerçekleştiğinden, negatif ve pozitif elektrot terimleri veya eksi ve artı kutuplar olarak kullanılır. Negatif elektrot anot olarak adlandırılırken, katot elektrot pozitif olmalıdır. Piller kapalı sistemlerdir, anot ve katot yükleme transfer ortamıdır ve redoks tepkimesinde aktif bir rol alırlar. Reaksiyonlar "aktif kütleler" olarak adlandırılır. Pil içinde yani elektrolit içinde, iyonlar anottan katoda doğru hareket ederken, elektronlar devreye girerek elektrik akımı oluştururlar. Bu nedenle, katot pozitif yük taşır ve anot negatif yük taşır. Başka bir deyişle, enerji depolama ve dönüşüm aynı bölgede gerçekleşir (Winter ve Brodd, 2004).

Bu mekanizmayı gösterebilmek için sunulan Şekil 1.1’de elektrokimyasal bir hücrenin şematik gösterimi görülmektedir. Bir hücre anot, katot ve bu iki elektrotu ayıran elektrolitten oluşmaktadır (Doerffel ve Sharkh, 2006).

Şekil 1.1. Temel pil yapısı (Doerffel ve Sharkh, 2006)



Pillerin işleyişi, elektrokimyasal reaksiyonların kullanılmasına dayanır. Aktif malzemeler içinde depolanan kimyasal enerji, elektrokimyasal oksidasyon-indirgeme reaksiyonları yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Bir pilin temel yapısı, bir elektrolit ortamında bulunan pozitif elektrot (katot) ve negatif elektrot (anot) içerir. Bu elektrotlar, dış bir iletkenle temas ettiğinde, pil içinde kimyasal reaksiyonlar başlar ve elektrik akımı oluşturulur (Doerffel ve Sharkh, 2006).

Pil teknolojilerindeki gelişmeler, enerji depolama ve kullanımı konusunda önemli bir dönüm noktası oluşturmuştur. Bu gelişmelerden biri, tek kullanımlık piller olarak bilinen birincil pillere ek olarak, şarj edilerek tekrar kullanılabilen ikincil pillerin geliştirilmesidir. Bu yeni yaklaşım, pil teknolojisinde büyük bir devrim yaratmıştır.

Birincil piller, kullanıldıktan sonra genellikle atılır ve yenilenmez. Ancak, ikincil piller farklı bir yaklaşım sunar. Şarj edilebilir özellikleri sayesinde, kullanıldıktan sonra tekrar

şarj edilerek kullanılabilirler. Bu, pillerin kullanım ömrünü uzatarak atık üretimini azaltır ve kaynakların daha verimli kullanılmasını sağlar.

Bu bağlamda, birincil ve ikincil piller arasındaki ayrım, literatürde genel kabul gören en yaygın sınıflandırmadır. İkincil pillerin yaygınlaşması, pil teknolojisinde önemli bir ilerleme olarak kabul edilir. Bu gelişmeler, birçok endüstriyel, ticari ve bireysel uygulamada yaygın olarak kullanılan çeşitli pil tiplerinin ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Dolayısıyla, ikincil pillerin geliştirilmesi, enerji depolama teknolojisindeki dönüşümü ve ilerlemeyi simgeler (Crompton, 2000).

1.1.1. Birincil Piller

Birincil pil terimi, tekrar kullanılamayan veya diğer bir deyişle şarj edilemeyen piller için genel bir tanımdır. Bu piller, bir kez kullanıldıktan sonra atılır ve genellikle geri dönüştürülemezler. 1970'lere kadar, birincil piller genellikle çinko anot tabanlı olarak üretilirdi. Ancak, ilerleyen dönemlerde, farklı anot, katot ve elektrolit bileşenlerinin kullanılmasıyla birçok farklı birincil pil çeşidi geliştirilmiştir. Geleneksel çinko anotlu piller, uzun süre dayanıklı olmaları ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır (Gulaboski, 2012). Ancak, zamanla pil teknolojisindeki ilerlemeler ve çeşitli uygulama gereksinimleri, farklı türlerde birincil pillerin geliştirilmesine yol açmıştır. Örneğin, alkalın piller, daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha uzun ömür sunmak için geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra, Li-iyon piller gibi daha modern teknolojilere dayanan birincil piller de mevcuttur. Birincil piller, acil durumlar, taşınabilir elektronik cihazlar ve uzaktan kumandalı oyuncaklar gibi birçok farklı uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynakları ve çevre dostu teknolojilere olan artan talep, tekrar kullanılabilen ikincil piller ve şarj edilebilir batarya sistemleri gibi alternatif enerji depolama çözümlerine olan ilgiyi artırmıştır (Crompton, 2000). Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan çeşitli birincil piller ve özellikleri Tablo 1.1' de özetlenmiştir (Linden ve Reddy, 2002).

Tablo 1.1. *Günümüzde kullanılan çeşitli birincil pil türleri (Linden ve Reddy, 2002)*

Pil Sistemi	Katot	Anot	Elektrolit
Çinko – Karbon (C)	Mangan dioksit (MnO ₂)	Çinko (Zn)	Amonyum klorür (NH ₄ Cl) ve Çinko klorür (ZnCl ₂) (sıvı çözelti)
Çinko - Karbon	MnO ₂	Zn	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Magnezyum(Mg)/MnO ₂	MnO ₂	Mg	Magnezyum bromür (MgBr ₂) ve Magnezyum perklorat (Mg(ClO ₄)) (sıvı çözelti)
Zn/Alkalın/MnO ₂	MnO ₂	Zn	Potasyum hidroksit (KOH) (sıvı çözelti)
Cd/ Cıva(II) oksit (HgO)	Cıva (Hg)	Kadmiyum (Cd)	KOH (sıvı çözelti)
Zn/ Gümüş(I) oksit (Ag ₂ O)	(Ag ₂ O)/AgO	Zn	KOH ya da Sodyum hidroksit (NaOH) (sıvı çözelti)
Çinko/Hava	Oksijen (O ₂)	Zn	KOH (sıvı çözelti)
Li/ Kükürt dioksit (SO ₂)	SO ₂	Lityum (Li)	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi
Li/MnO ₂	MnO ₂	Li	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi

1.1.2. İkincil Piller

"İkincil pil" terimi, kullanım sürecinde deşarj olarak adlandırılan enerji kaybıyla ömrünü tüketen ancak dışarıdan uygulanan elektrik enerjisiyle tekrar şarj edilerek birden fazla kez kullanılabilen pilleri tanımlar. Bu tür piller, deşarj sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun, dış enerji kaynağıyla tersine çevrilebilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, pilin tekrar şarj edilip kullanılabilir hale gelmesini sağlar. Gaston Planté tarafından 1859 yılında keşfedilen kurşun asit pilleri, şarj edilebilir pillerin ilk örnekleridir (Gulaboski, 2012).

Li-iyon piller ikincil pillerdir yani yeniden şarj edilebilirler. Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan çeşitli ikincil piller ve özellikleri Tablo 1.2' de gösterilmiştir (Linden ve Reddy, 2002).

Tablo 1.2. *Günümüzde kullanılan ikincil pil türleri (Linden ve Reddy, 2002)*

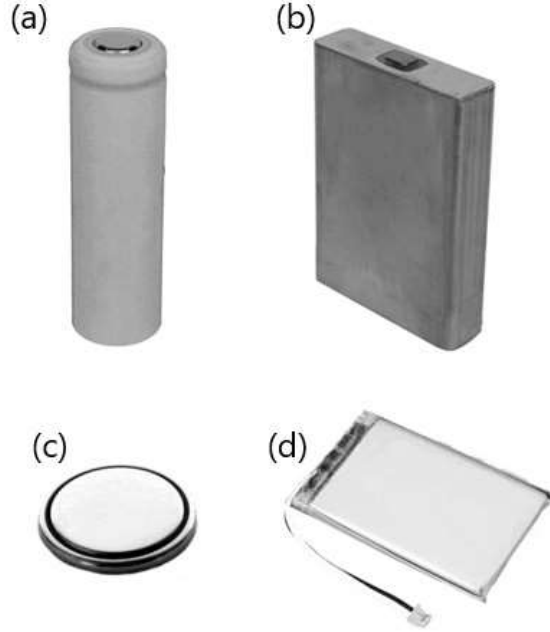
Pil Sistemi	Katot	Anot	Elektrolit
Kurşun - Asit	Kurşun dioksit (PbO ₂)	Kurşun (Pb)	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Kadmiyum	Nikel(III) oksihidroksit (NiOOH)	Cd	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Demir	NiOOH	Demir (Fe)	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Çinko	NiOOH	Zn	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş (Ag)-Çinko	NiOOH	Zn	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş-kadmiyum	AgO	Cd	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Hidrojen (H)	NiOOH	Hidrojen gazı (H ₂)	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-metal hidrit	NiOOH	Metal Hidrit (LiH)	KOH (sıvı çözelti)
Zn/MnO ₂	MnO ₂	Zn	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi
Li-iyon	LiCoO ₂	C	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi

1.2. Li-İyon Piller

Li-iyon pillerinin gelişimi, 1970'lerin başlarında M. Stanley Whittingham'ın araştırmalarıyla köken bulmuştur. Whittingham'ın elektrokimyasal depolama konusundaki önemli katkıları, Li'nin elektrot potansiyeli üzerine odaklanmış ve bu, Li'nin yüksek enerji depolama kapasitesi potansiyelini ortaya çıkarmıştır (Yoshino, 2012). Daha sonra, John B. Goodenough ve Akira Yoshino'nun çalışmalarıyla birlikte, katot ve anot malzemelerinin geliştirilmesi ve Li⁺ iyonların hareketliliğinin artırılması gibi kritik adımlar atılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, 1991 yılında Sony Corporation tarafından ticari olarak piyasaya sürülen Li-iyon pilleri, enerji depolama teknolojisinde devrim niteliğinde bir adım olarak kabul edilmiştir (Bruce vd., 2012). Li-iyon piller, geleneksel kurşun-asit ve nikel-metal hidrit gibi diğer pil teknolojileriyle karşılaştırıldığında özellikle, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir, bu da daha küçük boyutlarda ve daha hafif piller üretilmesini sağlar (Lu vd., 2017). Ayrıca, Li-iyon pillerinin uzun bir raf ömrü vardır, bu da daha uzun süreli ve güvenilir kullanım sağlar (Bai ve Zhang, 2014). Bu özellikler bu pilleri, enerji depolama teknolojileri arasında gelecek vaat eden en önemli seçeneklerden biri haline getirmektedir (Choi ve Aurbach, 2016).

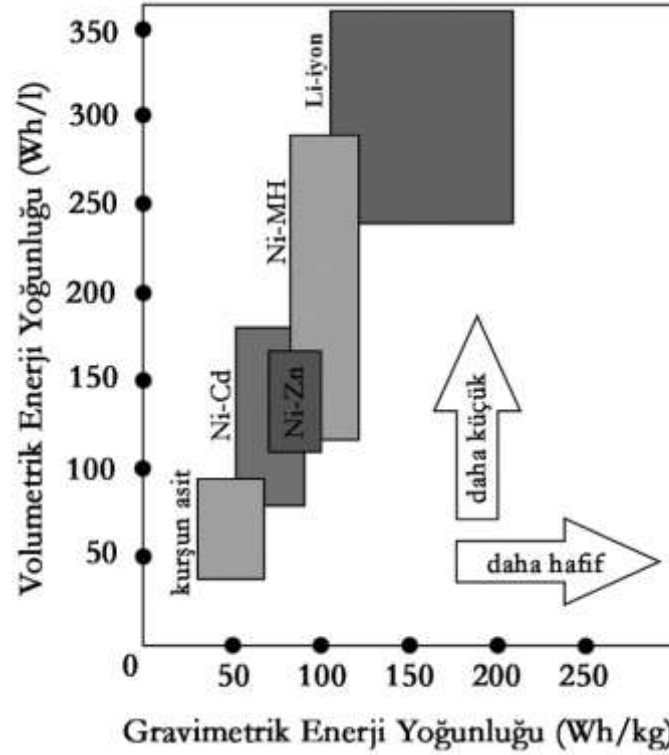
Şekil 1.2’de geometrik şekillerine bağlı olarak bazı Li-iyon pil türleri görselleri verilmektedir.

Şekil 1.2. Piyasadaki bazı Li-iyon pillerin farklı geometrik şekilleri:
(a) Silindirik pil, (b) prizmatik pil, (c) düğme pil, (d) düz ve ince pil.



Li’nin düşük atom ağırlığı ($6,94 \text{ g.mol}^{-1}$), yüksek spesifik kapasitesi ($3,86 \text{ A.sa/g}$) ve elektrokimyasal redüksiyon potansiyeli ($-3,035 \text{ V}$) gibi özellikleri, ikincil pil kategorisine dahil olan Li-iyon pillerinin önemli avantajlarını teşkil eder (Gulaboski, 2012). Bu özellikler, hızla gelişen elektronik sektörünün ihtiyaçlarını karşılamak üzere yapılan çalışmalarda kilit bir rol oynamıştır ve Li-iyon pillerin küçük boyutları ve hafif yapılarına rağmen yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarını sağlamıştır (Besenhard, 2008). Çünkü ikincil pillerin gravimetrik (kütle bazlı) ve volumetrik (hacim bazlı) enerji yoğunlukları karşılaştırıldığında hem hacim hem de kütle bazlı enerji yoğunluğunun yüksek olduğu pillerin Li-iyon pilleri olduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 1.3). Bu durum, Li-iyon pillerinin, diğer enerji depolama teknolojilerine göre daha verimli ve etkili olduğunu göstermektedir (Zhou vd., 2012).

Şekil 1.3. İkincil pillerin ağırlık enerji yoğunlukları



Pillerin depolayabildiği enerji miktarını belirleyen önemli bir faktör, pilin kapasitesi ve sergilediği voltajdır (Besenhard, 2008). Bu durumda, pilin teorik enerjisi, aktif elektrot malzemesinin ağırlığı başına düşen enerji miktarını ifade eder (Ritchie vd., 1999). (Bkz. Eşitlik 1.1). Birim olarak W.sa cinsinden ölçülür (Bard ve Faulkner, 1983).

$$Enerji (W.sa) = V (V) \times i (A) \times t (sa) \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1’de, V pil potansiyelini, i pilden geçen akım miktarını ve t ise pilin bu değerlerde ne kadar çalıştığını ifade etmektedir (Crompton, 2000). Teorik gravimetrik spesifik enerji veya teorik gravimetrik enerji yoğunluğu olarak da ifade edilen pilin spesifik enerjisi; Eşitlik 1.2’de tanımlanmaktadır.

$$Spesifik Enerji (W.sa.g^{-1}) = \frac{Enerji (W.sa)}{M (g)} \quad (1.2)$$

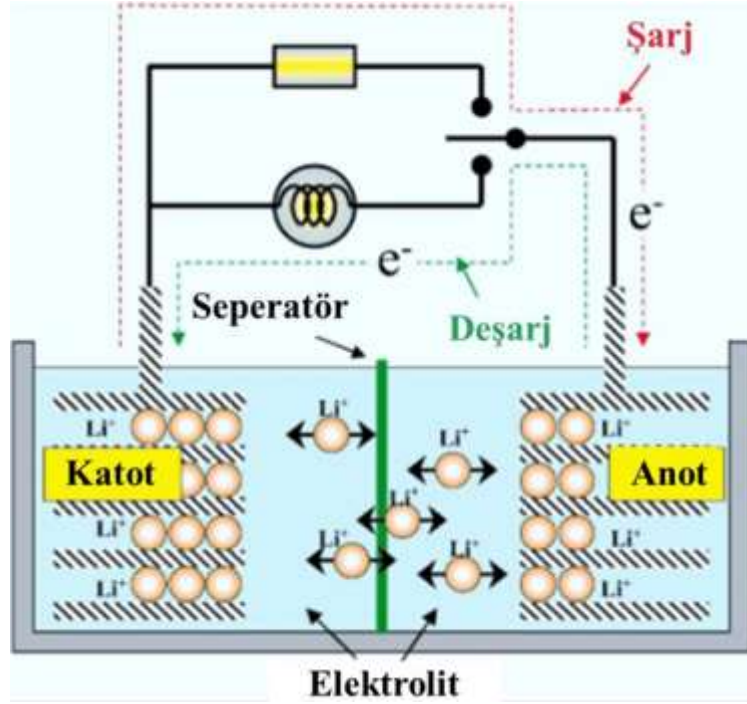
1.2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Li-iyon hücresinin ana bileşenleri, katot, anot ve sıvı bir elektrolit arasında yer alan bir ayırıcıdan (seperatörden) oluşur (Duffner vd., 2021). Katotlar genellikle Li metal oksitleri veya fosfatları (örneğin, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ gibi) tarafından oluşturulurken,

anotlar için grafit sıkça tercih edilen bir seçenektir (Khaligh ve Li, 2010). Sıvı elektrolit, genellikle Li heksaflorofosfat (LiPF_6) gibi bir Li tuzu ile dietilen karbonat ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) gibi organik bir çözücünün karışımından meydana gelir (Gerlitz vd., 2021). Elektrolitin temel işlevi, şarj ve deşarj döngüleri sırasında pozitif iyonların anot ve katot arasında taşınmasını sağlamaktır. Elektrotlar, aralarında bir izolasyon tabakası bulunan bir ayırıcı ile ayrılır. Ayırıcının rolü, iç hatalar veya anormal koşullar nedeniyle sıvı elektrolitin kuruması durumunda anot ve katodun kısa devre yapmasını engellemektir (Vidyanandan, 2019). Bu, hücrenin güvenli ve verimli bir şekilde çalışmasını sağlamak için hayati bir koruma mekanizmasıdır. Aktif malzemelerin Li^+ iyonlarıyla etkileşimi, pillerin performansını etkileyen temel bir süreçtir ve pilin uzun ömürlü ve güvenilir bir şekilde çalışmasını sağlar. Bu nedenle, Li-iyon pillerin tasarımı ve işleyişi, elektrikli cihazlarda ve taşınabilir enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmalarını sağlayan önemli bir araştırma alanıdır (Scrosati, 2002).

Bir Li-iyon hücresinin işlevselliğini açıklamak için şarj etme ve deşarj etme süreçleri arasında ayrım yapmak gerekir. Şarj işlemi sırasında, Li^+ iyonları katottan anota doğru difüze olur yani anot yapısının içine girer. Bu durum, Li-iyon pillerin temel işlev mekanizmasından biridir. Deşarj işlemi sırasında ise tersine bir süreç gerçekleşir ve deşarj işlemi sonunda Li^+ iyonları katot yapısına ulaşır. Şarj ve deşarj sırasında, Li^+ iyonları iki ana yapı arasında geri dönüşümlü bir şekilde taşınır. Şekil 1.4'te Li-iyon pilin şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir (Wakihara, 2001).

Şekil 1.4. Li-iyon pilin çalışma prensibinin şeması (Huang vd., 2015)



1.2.2. Elektrolit

Elektrolit, bir pilin içerisinde bulunan anot ve katot arasında Li^+ iyonlarının transferini sağlamak için organik çözücüler aracılığıyla oluşturulan bir bileşendir. Elektrolitin temel işlevi, Li^+ iyonlarını taşıırken Li ile kimyasal reaksiyona girmeden ve yüksek bir iletkenlik sergileyerek bu iyonların akışını kolaylaştırmaktır. Bu nedenle, ideal bir elektrolit, elektrokimyasal olarak stabil olmalı ve Li^+ iyonlarını etkin bir şekilde iletebilmelidir. Günümüzde, sıvı elektrolitler en yaygın kullanılan elektrolit türüdür, ancak jel elektrolitler ve seramik elektrolitler de alternatif olarak tercih edilmektedir. Bu elektrolit çeşitleri, çeşitli uygulama alanlarına ve pilin gereksinimlerine uygun olarak seçilir ve pilin performansı ve güvenilirliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Linden ve Reddy, 2002). Bu bağlamda, Li-iyon pillerinin performansını artırmak ve stabilitesini sağlamak için alkil karbonatların lineer kombinasyonlarından oluşan elektrolit karışımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu elektrolit karışımları, genellikle etilen karbonat, propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat, etil metil karbonat gibi çeşitli organik çözücüler içermektedir. Bu çözücülerin farklı kimyasal yapıları, elektrolitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini çeşitlendirir ve Li^+ iyonlarının hareketliliğini artırarak pillerin performansını iyileştirir. Dolayısıyla, elektrolit karışımlarının doğru bir şekilde seçilmesi ve ayarlanması, Li-iyon pillerinin uzun ömürlü olmasını ve daha yüksek enerji yoğunluğu

ile daha düşük dirençli çalışmalarını sağlar. Bu nedenle, Li-iyon pillerinin tasarımında ve geliştirilmesinde elektrolit karışımlarının seçimi büyük önem taşımaktadır. Elektrolitler Li^+ iyonu kaynağı olarak Li perklorat (LiClO_4) veya LiPF_6 tuzları içerirler. Elektrolitte etilen karbonat bileşeninin bulunması gereklidir. Bunun nedeni etilen karbonatın, negatif elektrot yüzeyinde pasif koruyucu bir film tabakası oluşturarak elektrolitin sürekli olarak azalmasını engellemesidir (Diwakar, 2009).

Tablo 1.3. *Li-iyon pillerde kullanılmakta olan önemli çözücüler ve özellikleri (Besenhard, 2008)*

Çözücü	Kısaltma	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti	Viskozite (cP)	Yoğunluk (g/cm ³)
Dietil karbonat	DEC	-43	126,8	2,806	0,753	0,97
Dimetoksietan	DME	-58	84,5	7,075	0,407	0,861
Dimetil karbonat	DMC	4,6	90	3,108	0,590	1,063
Etilen karbonat	EC	36,5	90	90,36	1,9	1,321
Etil metil karbonat	EMC		238	2,4	0,65	1,007
Dimetil sülfoksit	DMSO	18,5	189	46,5	1,99	1,096
1,3-Dioksolan	DIOX	-97,2	76,5		0,6	1,065
2-metil tetrahidrofuran	2-Me-THF	-137,2	79,9	6,75		0,854
Sülfolan	TMS, SL	28,5	287,3	43,30	10,287	1,262

Elektrolitlerin iyonik iletkenliği, büyük ölçüde iyonik taşıyıcıların sayısı ve mobilite değerlerine bağlıdır. Bu iyonik taşıyıcıların sayısı ve mobilitesi ise elektrolitte kullanılan çözücünün dielektrik sabiti ve viskozitesi gibi özelliklerine bağlı olarak şekillenir. Dielektrik sabiti, bir çözücünün polarizasyon yeteneğini ifade eder ve iyonların çevresel etkileşimlerini belirleyen kritik bir faktördür. Yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüler, iyonların daha etkin bir şekilde ayrılmasını sağlayarak iyonik taşıyıcıların sayısını artırır. Diğer yandan, viskozite, bir sıvının içindeki iyonların hareketini kısıtlayan bir faktördür. Yüksek viskoziteye sahip bir çözücü, iyonların hareketliliğini engeller ve dolayısıyla iyonik iletkenliği azaltır. Bu nedenle, elektrolitlerin iyonik iletkenliği, çözücünün dielektrik sabiti ve viskozitesi gibi temel özelliklerine hassas bir şekilde bağlıdır. Bu faktörlerin, elektrolitlerin pil performansı üzerinde kritik bir etkisi vardır; çünkü iyonik iletkenlik, pilin enerji yoğunluğu ve güç çıkışı gibi belirleyici parametreleri etkiler. Bu bağlamda, elektrolitlerin seçimi, çözücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin

derinlemesine değerlendirilmesini gerektirir (Besenhard, 2008). Ticari olarak kullanılmakta olan çözücülerin bazı özellikleri ise Tablo 1.3'te sunulmuştur.

Etilen karbonat (EC) esaslı elektrolitler, özellikle LiPF_6 tuzunun katılığı ile birlikte, özellikle 5 V seviyesinde kararlı bir performans sergilerler ve ticari Li-iyon pillerinde yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ancak, EC'nin oda sıcaklığında katı hale gelme eğilimi, belirli uygulamalarda kısıtlayıcı bir faktör olabilir. Bu nedenle, EC temelli elektrolitler genellikle viskozitenin azaltılması ve pilin performansının artırılması amacıyla dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılmaktadır. Bu karışımların kullanımı, daha düşük viskozitelerinin sağladığı avantajlarla, iyonların hareketliliğini artırarak pil performansını iyileştirebilir (Linden ve Reddy, 2002). Dolayısıyla, EC bazlı elektrolitlerin pratik kullanımının genişletilmesi ve endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesi için bu çözücü kombinasyonlarının dikkatlice optimize edilmesi önemlidir. Bu yaklaşım, Li-iyon pillerinin verimliliği ve dayanıklılığı açısından kritik bir öneme sahiptir (Besenhard, 2008).

1.2.3. Separatör

Li-iyon pillerinde kullanılan separatörlerin temel işlevi, anot ve katot arasındaki teması önleyerek kritik bir fonksiyon icra etmektir. Bu temasın engellenmesi, pilin güvenli ve sağlıklı bir şekilde çalışmasını sağlamak için hayati bir öneme sahiptir. Özellikle, temasın engellenmesi, hücrenin kısa devre yapmasını engeller. Kısa devreler, ani enerji salınımına ve potansiyel olarak ciddi güvenlik risklerine yol açabilir. Ayrıca, separatörler, pil içinde bulunan iyonik yük taşıyıcılarının hızlı iletimini kolaylaştırarak pilin elektrik devresini tamamlamasını sağlar. Bu, akımın pilin içinden etkin bir şekilde geçmesini mümkün kılar ve pilin istenilen performansı göstermesini sağlar. Bu nedenle, separatörlerin sağlamış olduğu bu çift yönlü işlevler, Li-iyon pillerinin güvenilirliği, performansı ve dayanıklılığı açısından kritik bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, separatörlerin malzeme bileşimi, yapısal özellikleri ve üretim süreçleri, pilin genel performansını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Bu faktörlerin titizlikle değerlendirilmesi ve optimize edilmesi, Li^+ iyon pillerinin güvenlik ve verimlilik standartlarını karşılaması için gereklidir (Wu vd., 1999).

Separatörler, genellikle 10-30 μm kalınlığında ve mikron altı gözeneklere ve %40-70 arasında değişen gözenek konsantrasyonuna sahip membranlardır. Bu membranlar, günümüzde polietilen (PE) ve polipropilenden (PP) üretilen poliolefin türlerinden oluşur

ve geniş bir kullanım alanına sahiptir (Huang, 2011). Separatörler, pilin iç yapısında elektron akışını engellerken, aynı zamanda katot ile anot arasındaki teması önlerler. Bu işlevler, hücrenin güvenli ve etkin bir şekilde çalışmasını sağlar. Mikro gözenekleri sayesinde iyonların geçişini kolaylaştırarak, pilin performansını artırır.

Poliolefin membranlar gibi uygun malzemelerin kullanımı, pilin verimliliği, güvenilirliği ve dayanıklılığı açısından kritik öneme sahiptir. Bu separatörlerin uygun bir şekilde seçilmesi ve entegrasyonu, Li-iyon pillerin endüstriyel ve tüketici uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılmasına olanak tanır. Bu bağlamda, separatörlerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin dikkatle değerlendirilmesi ve optimize edilmesi, pil teknolojisinin gelişimine önemli katkılar sağlar (Huang, 2011).

1.2.4. Anot

Li-iyon pillerde, anot negatif elektrot olarak işlev görür. Şarj edilebilir Li-iyon pillerde, anot deşarj sırasında negatif kutup görevini üstlenirken, şarj sırasında pozitif kutup rolünü üstlenir. Bu süreçte, anot Li^+ iyonlarını değiş tokuş eder, depolar ve serbest bırakır. Anotun bu işlevleri, pilin döngüsel şarj ve deşarj işlemlerinde güvenilir bir performans sağlaması için kritiktir. Bu nedenle, anotun malzeme seçimi, pilin verimliliği, dayanıklılığı ve güvenliği üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir (Cheng vd., 2021).

Li metalinin anot olarak kullanılmasını cazip kılan belirgin özellikler, yüksek spesifik kapasitesi ($3,860 \text{ mA.sa.g}^{-1}$) ve düşük elektrot potansiyelidir ($-3,04 \text{ V}$, hidrojen elektrotuna karşı). Bu özellikler, Li metalinin pillerde anot olarak kullanılmasını oldukça çekici hale getirir. Li'nin yüksek kapasitesi, Li-iyon pillerinin yüksek enerji depolama kapasitesine katkıda bulunur (Limthongkul, 2002). Ancak, Li metalinin kullanımıyla ilgili bazı zorluklar da mevcuttur. Özellikle, pil içindeki reaksiyonlar sırasında Li metalinin düzensiz büyümesi ve elektrolit ile reaksiyona girmesi gibi faktörler, pilin güvenliği ve döngüsel dayanıklılığı açısından önemlidir (Nazri ve Pistoia, 2008). Bu nedenle, Li metalinin pil uygulamalarında kullanımı hem avantajları hem de dikkatle ele alınması gereken zorlukları içeren karmaşık bir konudur. Araştırmalar, Li metalinin potansiyelini tam olarak ortaya çıkarmak ve pil performansını artırmak için devam etmektedir (Courtney, 1999). Çok sayıda yüksek performanslı anot malzemesi, gelecek nesil Li-iyon pilleri için yeni malzemeler olarak araştırılmıştır. Bunlar arasında alaşım malzemeleri, dönüşüm tipi geçiş metal bileşikler, silikon bazlı bileşikler ve karbon bazlı bileşikler bulunmaktadır (Nzereogu vd., 2022). Karbon içerikli materyal olarak grafit,

grafit oksit, grafen, yumuşak karbon, sert karbon, karbon nanotüpler, karbon nanoteller ve bunların kompozitleri kullanılmaktadır. Piyasada en çok kullanılan karbon içerikli anot malzemelerinden birinin grafit olmasının sebebi düşük maliyetli olmasıdır (Yao ve Cojocar, 2013). Grafit anotların düşük kapasiteli olduğu ve güvenlik endişeleriyle ilişkilendirilmektedir. Bu kusurları düzeltmek adına, alaşım anotlar Alüminyum (Al), Kalay (Sn), Mg, Ag, Antimon (Sb) ve bunların alaşımları tercih edilmektedir. Literatürde, alaşım anotların, karbon temelli anotlara göre iki ila on kat daha yüksek bir özgül kapasiteye sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, örneğin kalay Sn alaşımları gibi alaşım anotlar, grafit anotlarda sıkça gözlemlenen Li birikimini engellemeye yardımcı olan Li/Li^+ üzerinde daha yüksek bir başlangıç gerilimine sahiptir (Speirs vd., 2014).

Grafit son 30 yılda etraflıca incelenmiş olup Li-iyon pillerinde kullanılan bir anot malzemesi olarak dikkat çeker. Li^+ iyonlarıyla tersinir reaksiyonlar sonucunda bileşik oluşturabilme özelliği, grafitin önemli bir özelliğidir. Bu özellik, Li^+ iyonlarının grafitin yapısına kolayca girebilmesi ve ayrılabilmesi anlamına gelir, bu da grafitin yapısal bütünlüğünü korur. Bu nedenle, grafit gibi malzemeler, Li-iyon pillerinde uygun birer elektrot malzemesi olarak kabul edilir. Li^+ iyonları, katottan ayrılarak grafitin tabakaları arasına girer ve burada Li heksakarbonat (LiC_6) bileşiğini oluşturur. Bu tür bir reaksiyon sonucunda, grafit anotundan elde edilen kapasite 0,372 A.sa/g civarındadır (Dahn vd., 1995). Özellikle yüksek akım yoğunluklarında, bu karbon tabanlı anotlar güvenlik endişelerine yol açabilir. Ayrıca, ticari olarak mevcut olan karbon anotlar, yeni nesil enerji depolama sistemlerinin artan enerji ihtiyaçlarını karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple, daha yüksek performans ve güvenlik sağlayan alternatif anot malzemelerinin araştırılması ve geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu yeni malzemelerin geliştirilmesi, Li-iyon pillerin daha etkin, güvenilir ve yenilikçi enerji depolama çözümleri sunmasına katkı sağlayabilir. Tablo 1.4' te Li-iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri özetlenmiştir (Huggins, 2002).

Tablo 1.4. *Li-iyon piller için anot malzemeleri (Huggins, 2002)*

Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite (mA.sa/g)
Grafit (C ₆)	LiC ₆	372
Lityum titanat (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	Lityum titanat (Li ₇ Ti ₅ O ₁₂)	160
Al	Lityum alüminyum (LiAl)	800
Sn	Lityum kalay (Li _{4,4} Sn)	790
Kalay(II) oksit (SnO)	Li _{4,4} Sn/ Lityum oksit (Li ₂ O)	998
Kalay(II) demir (Sn ₂ Fe)	Lityum demir kalay (Li _{4,4} Sn/Fe)	658
SnO ₂ (kalay dioksit)	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O	1458
Silisyum (Si)	Lityum silikon (Li _{4,4} Si)	4200

Silisyum (Si) ve Si esaslı anot malzemeleri, yüksek spesifik kapasite değerleriyle (örneğin 4200 mA.sa/g) dikkat çekmektedir. Ancak, çevrim sırasında meydana gelen yüksek miktardaki hacimsel değişim, hızlı kapasite kaybına neden olmakta ve ticari kullanımını kısıtlamaktadır (Huggins, 2002). Bu sorunların üstesinden gelmek için, nano boyutlu silisyum, silisyum esaslı kompozitler ve amorf silisyum gibi farklı silisyum türleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Nano boyutlu silisyumun kullanımı, hacimsel değişimin etkilerini azaltabilir ve pil performansını iyileştirebilir. Benzer şekilde, silisyum esaslı kompozitler ve amorf silisyum, daha stabil bir yapı sağlayarak pilin döngüsel dayanıklılığını artırabilir (Dimov ve Yoshio, 2007). Bu çalışmalar, Li-iyon pillerinin silisyum tabanlı anot malzemeleri kullanarak daha yüksek performans ve güvenilirlik sağlamasına yönelik önemli bir adım olabilir (Green vd., 2003).

Araştırmalara konu olan diğer bir anot malzemesi ise, yüksek potansiyel değerlerinde stabil bir şekilde çalışabilen titanatlardır. Bu tür anotların yüksek potansiyelde çalışabilmesi, aşırı yükleme korumasını, geleneksel elektronik kontrol yöntemlerine ihtiyaç duymadan malzemenin kendi özelliği ile sağlamaktadır (Ferg vd., 1994). Özellikle hibrit elektrikli araçlarda (HEV) kullanılan büyük piller için, bu tür aşırı şarj korumasının sağlanması son derece faydalıdır. Li₄Ti₅O₁₂ gibi titanatlar, yaklaşık 160 mA.sa/g civarında bir teorik kapasiteye sahiptir ve Li ile alaşımlanma potansiyeli 1,5-1,6 V değerleri civarındadır. Bu özellikler, titanatların Li-iyon pillerinde potansiyel kullanımını ve özellikle aşırı şarj durumlarında güvenliği artırma potansiyelini vurgular (Jansen vd., 1999).

1.2.5. Katot

Katot, Li^+ iyonlarını barındıran aktif malzemeye sahip bir yapıyı ifade eder. Bu yapı, elektrotun pozitif yüzeyini oluşturur ve Li^+ iyonlarının şarj esnasında bu yapıdan çıktığı, deşarj esnasında ise tekrar bu yapıya girdiği gözlemlenmektedir (Wakihara, 2001). Li katot malzemeleri genellikle Li metal oksit veya Li metal fosfat formunda bulunurlar. Günümüzde kullanılan 5 temel katot malzemesi vardır. Bunlar LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP), LiNiCoAlO_2 (NCA), LiNiCoMnO_2 (NCM) olarak gösterilebilir, bunlar da kendi aralarında katot aktif malzemesi olarak favorit, tabakalı (katmanlı), spinel ve olivin yapı olarak gruplara ayrılır. (Wu, 2015). Çeşitli katot yapıları ve karakteristik özellikleri Tablo 1.5'te verilmiştir (Dahn vd., 1994).

Tablo 1.5. Çeşitli katot yapıları ve karakteristik özelliklerinin gösterildiği Tablo (Dahn vd., 1994)

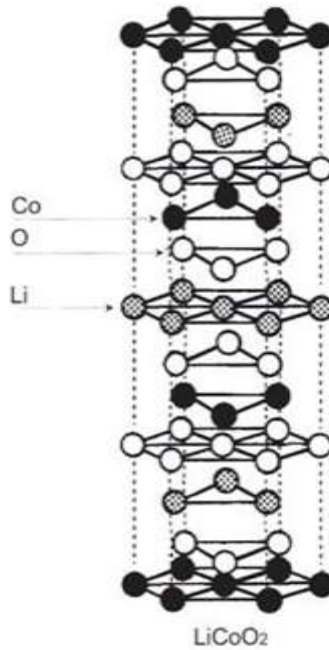
Kristal Yapı	Bileşik	Kapasite (mA.sa g ⁻¹) Teorik/Deneysel	Hacimsel Kapasite (mA.sa cm ⁻³) Teorik/Deneysel	Ortalama Potansiyel (V)
Tabakalı	Lityum titanyum sülfür (LiTiS_2)	225/210	697	1,9
Tabakalı	Lityum kobalt oksit (LiCoO_2)	274/148	1363/550	3,8
Tabakalı	Lityum nikel oksit (LiNiO_2)	275/150	1280	3,8
Tabakalı	Lityum mangan oksit (LiMnO_2)	285/140	1148	3,3
Tabakalı	Lityum nikel mangan kobalt oksit ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$)	280/160	1333/600	3,7
Tabakalı	Lityum nikel kobalt alüminyum oksit ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$)	279/199	1284/700	3,7
Tabakalı	Lityum manganat (Li_2MnO_3)	458/180	1708	2,8
Spinel	Lityum manganit (LiMn_2O_4)	148/120	596	4,1
Spinel	Lityum kobaltit (LiCo_2O_4)	142/84	704	4,0
Olivin	LiFePO_4	170/165	589	3,4
Olivin	Lityum mangan fosfat (LiMnPO_4)	171/168	567	3,8
Olivin	Lityum kobalt fosfat (LiCoPO_4)	167/125	510	4,2
Tavorit	Lityum demir sülfat florür (LiFeSO_4F)	151/120	487	3,7
Tavorit	Lityum vanadyum sülfat florür (LiVSO_4F)	156/129	484	4,2

Katot elektrotları, katı bir ağ yapısında konuk iyonları depolayabilen yapıları ifade eder. Bu elektrot yapısı, içerisindeki konuk iyonların tersinir bir şekilde eklenip çıkarılabildiği bir yapıya sahiptir. Li-iyon pillerinde kullanılan katot elektrotlar, genellikle metal halojenitler, geçiş metali oksitleri ve polianyon bileşikler gibi bileşenleri içeren yapılar olarak tanımlanır. Katmanlı yapı, Li-iyon pillerde ticari katot malzemeleri olarak çalışılmış ilk katot elektrotu bileşiğidir (Whittingham, 1976).

1.2.5.1. Tabakalı Katotlar

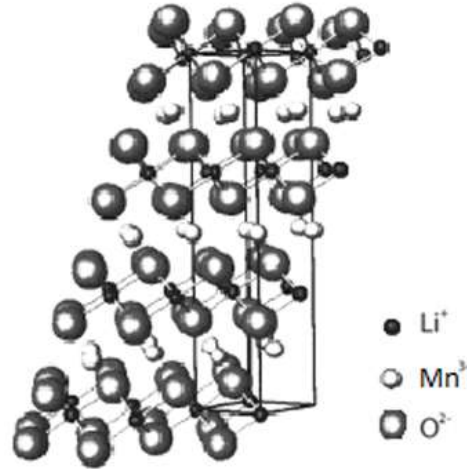
İlk kez ticari olarak kullanılan katot malzemesi olan LiCoO_2 , sodyum demir oksit ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) tipi tabakalı bir yapıya sahip olup, günümüzde hala yaygın olarak tercih edilmektedir. Diğer katot malzemeleri olan LiNiO_2 , Li krom oksit (LiCrO_2) ve litum vanadyum oksit (LiVO_2) da LiCoO_2 'de kristal yapıya sahiptir. LiNiO_2 , LiCoO_2 'den yüksek özgül kapasiteye ve düşük maliyete sahip olmasına rağmen, ticari açıdan tercih edilmemesinin sebebi, zayıf termal kararlılığının olmasıdır. Şekil 1.5'te tabakalı yapıda bulunan LiCoO_2 'in kristal formu gösterilmektedir (Linden ve Reddy, 2002).

Şekil 1.5. LiCoO_2 'in kristal formu (Linden ve Reddy, 2002)



LiMO_2 esaslı katot malzemesinin katmanlı yapısının gösterimi Şekil 1.6'da verilmiştir.

Şekil 1.6. LiMO_2 ($M=\text{Ni, Co, Mn}$) katmanlı yapı figürü (Ammundsen ve Paulsen, 2001)

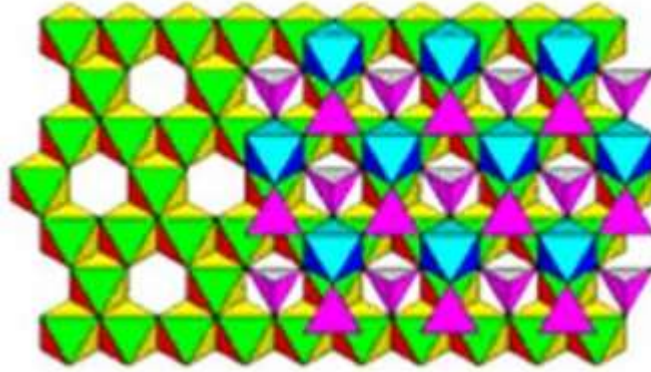


Tabakalı katot malzemelerinden bir diğeri olan NCM katot malzemeleri, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gibi avantajlar sunmalarına rağmen, çeşitli nedenlerle yapısal bozulmalar meydana gelmekte ve bu da kapasite kaybına ve çevrim ömrünün azalmasına sebep olmaktadır. Bu yapısal bozulmaları azaltma amacıyla, Li açısından zengin NCM katot malzemeleri üzerinde araştırmalar yürütülmektedir (Nitta vd., 2015). Lityumca zengin NCM katot malzemeleri, Li_2MnO_3 ve LiMO_2 ($M = \text{Ni, Co, Mn}$) bileşenlerinden oluşan iki faza sahiptir ve bu iki fazın varlığı, yüksek kapasiteye katkıda bulunur. Bu malzemeler, yüksek kapasiteleri ve yüksek nominal voltajları sayesinde yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, bu da elektrikli araçlar için cazip hale getirir. Ancak, elektrikli araçlarda kullanılmaları için kapasite kaybı sorununun önlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, Li_2MnO_3 , LiVO_2 , LiCrO_2 , LiTiS_2 gibi diğ katmanlı katot malzemeleri de araştırma ve geliştirme çalışmaları kapsamında değerlendirilmektedir (Nitta vd., 2015).

1.2.5.2. Spinel Yapıdaki Katotlar

Şekil 1.7'deki spinel yapı gösterimine sahip en önemli katot malzemesi LiMn_2O_4 'tür (Zhang vd., 2010). LiMn_2O_4 düşük spesifik kapasitesi vardır ama yüksek nominal potansiyel gerilime sahiptir. Bu da spesifik enerji yoğunluğu diğ katotlara yakın yapmaktadır (Hu vd., 2013).

Şekil 1.7. *Spinel yapı (Hu vd., 2013)*



Spinel yapıya sahip olan bir diğer katot malzemesi olan $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiMn_2O_4 'e kıyasla daha yüksek bir spesifik kapasiteye sahiptir (~ 147 mAsa/g). Bu iki malzeme, düşük maliyetli olmaları ve çevreye zarar vermemeleri bakımından önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak, Mn^{+3} iyonlarının reaksiyonlar sonucunda yapıdan ayrılması ve artan Mn^{+3} konsantrasyonunun Jahn Teller distorsiyonuna yol açması gibi nedenlerden dolayı, bu katot malzemesinin geliştirilmesi için daha fazla araştırma ve geliştirme çalışmaları gerekmektedir. Bu bağlamda, katot malzemesinin yapısal stabilitesinin artırılması ve kapasite kayıplarının azaltılması için yeni stratejiler ve yöntemler üzerinde çalışılmaktadır (Kang vd., 2001). LiMn_2O_4 'un yapısındaki oksijen atomları, tabakalı bir yapıya benzerken (Kang vd., 2001), bazı farklılıklara sahiptir (Bloom vd., 2003). Bu farklılık, oktahedral konumda bulunan Mn atomlarının yaklaşık olarak $\frac{1}{4}$ 'ünün Li atomlarının bulunduğu konumlara yerleşmesi ve aynı zamanda oktahedral konumların da yaklaşık olarak $\frac{1}{4}$ 'ünü boş bırakmasıyla ortaya çıkar (Xu vd., 2012). Spinel yapı katot malzemeleri, bu nedenle en yüksek difüzyon hızına sahiptir (Xu vd., 2012). Bu özellik, Li^+ iyonlarının hızlı bir şekilde malzeme içinde hareket etmesini ve dolayısıyla pilin performansını artırmasını sağlar (Hu vd., 2013).

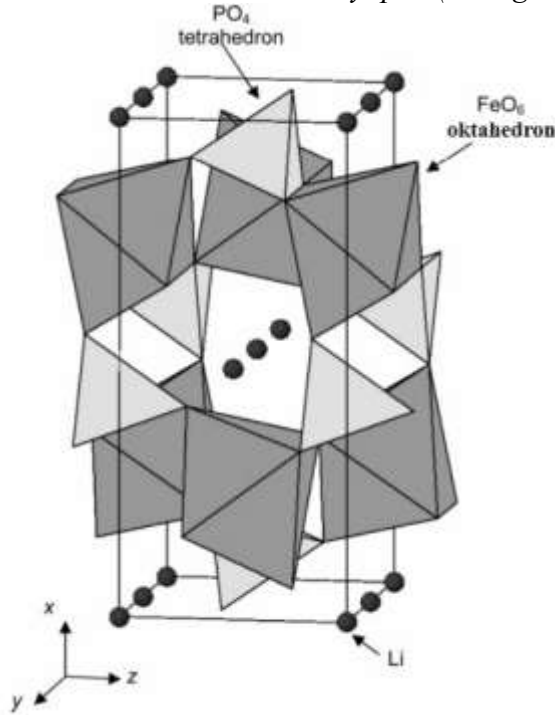
1.2.5.3. Olivin Yapıdaki Katot Malzemeleri

LiFePO_4 en fazla bilinen olivin yapıdaki ticari katottur. LiFePO_4 'ün teorik olarak kapasitesi 170 mAsa/g, nominal gerilimi 3,45 V 'dir (Doughty ve Roth, 2012). Bu katot malzemesi, diğer katot malzemelerine göre daha yüksek bir kapasiteye sahip olmasına rağmen, nominal voltajı daha düşüktür. Bununla birlikte, yüksek termal stabilitesi ve uzun çevrim ömrü, bu malzemenin önemli avantajları arasındadır. Ancak, düşük nominal voltajı, düşük elektriksel ve iyonik iletkenlik gibi faktörler nedeniyle geniş çapta kullanılmasını kısıtlayabilir (Armand vd., 2009). Bununla birlikte, elektrikli ve hibrit

araçlar, baz istasyonları ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjilerin depolanması gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Chung vd., 2002).

LiFePO_4 'ün kristal yapısı, içerisinde oktahedral demir oksit (FeO_6) ve tetrahedral yani fosfat anyonu (PO_4) bileşenlerini barındırmaktadır. Olivin yapısındaki LiFePO_4 'ün kristal yapısı, Şekil 1.8 'de görselleştirilmiştir (Islam vd., 2005). Bu yapıda, oktahedral ve tetrahedral bileşenler b ve c düzlemlerinde birbirleriyle temas etmektedir; ancak, PO_4 -tetrahedraları arasında temas bulunmamaktadır. Ayrıca, LiFePO_4 'ün ortorombik olivin kristal yapısındaki güçlü P-O kovalent bağları, demir (III) iyonu (Fe^{3+}) / demir (II) iyon (Fe^{2+}) redoks çiftini stabilize etmektedir. Bu özellik, LiFePO_4 'ün yüksek sıcaklıklarda dahi stabil kalmasını sağlamaktadır (Zhang, 2011).

Şekil 1.8. LiFePO_4 'ün kristalize yapısı (Zhang, 2011)



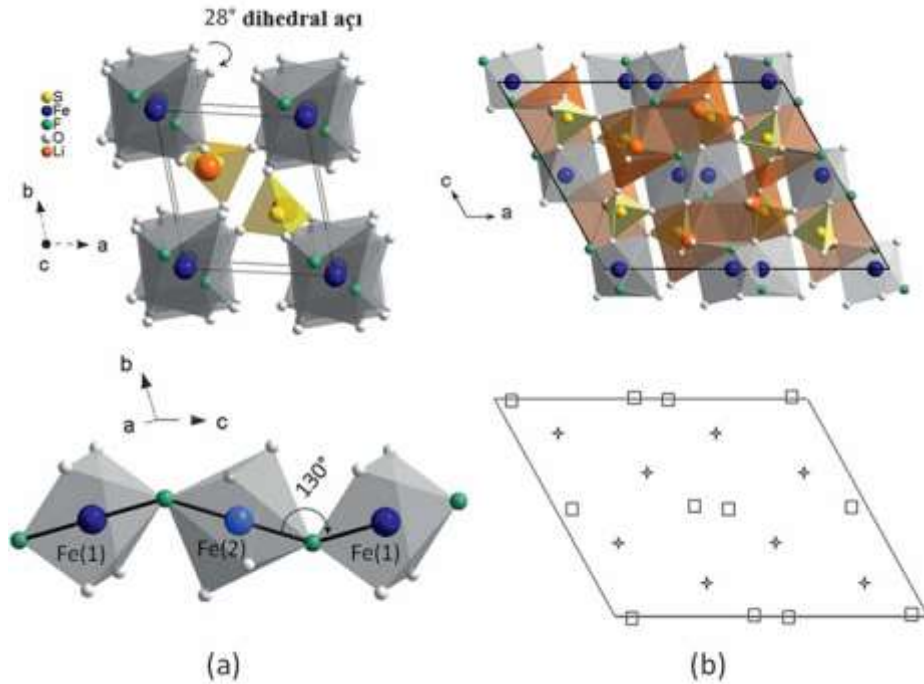
1.2.5.4. Tavorit Yapılı Katotlar

Li demir sülfat florür (LiFeSO_4F) en fazla bilinen tavorit yapıdaki ticari katottur (Yahia vd., 2012). LiFeSO_4F malzemesi, Li-iyon pillerinde kullanılan yüksek potansiyele sahip Fe esaslı bir katot malzemesi olarak rapor edilmiştir. Tamamen düzenlenmiş tavorite yapısı ile sentezlendiğinde, LiFeSO_4F 'in Li^+/Li^0 karşısındaki çalışma voltajı 3,6 V'dan sırasıyla 3,9 V'a yükselmektedir (Yahia vd., 2012).

Tavorit yapısı, köşe paylaşımlı demir (VI) oksit diflorür (FeO_4F_2) oktahedronları ve sülfat anyonu (SO_4) tetrahedronları zincirlerine dayanmaktadır. Ortaya çıkan yapı, Li difüzyonu için bir boyutlu kanallar sunmaktadır. Son raporlar, LiFeSO_4F fazına olan difüzyon enerji engellerinin, bu sistemdeki Li difüzyonunun LiFePO_4 olivin yapısındakinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Xie vd., 2015).

Son raporlar, LiFeSO_4F fazına olan difüzyon enerji engellerinin, bu sistemdeki Li difüzyonunun LiFePO_4 olivin yapısındaki kadar yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Triplit yapısında, Li ve Mn iki site üzerinde rastgele dağılmıştır, bu da bitişik manganerz (VII) oksit diflorür (MnO_4F_2) oktahedronları arasında köşe ve/veya kenar paylaşımlı bağlantılara yol açmıştır (Şekil 1.9'a bakınız) (Yahia vd., 2012). Bu, Li difüzyonu için belirgin kanalları olmayan tamamen düzensiz bir yapıya yol açmıştır (Barpanda vd., 2011).

Şekil 1.9. Tavorit (a) ve triplit (b) kristal yapıları. Tavorite için, zincir boyunca sırasıyla koyu mavi ve açık mavi renkte temsil edilen ardışık Fe(1) ve Fe(2) bulunmaktadır, Triplit için, (b)'nin alt kısmında haçlar ve küplerle temsil edilen site 1 ve site 2 bulunmaktadır. Bu iki site, kısmen Fe ve Li ile işgal edilmiş olmaları beklenmektedir (Barpanda vd., 2011)



1.3. NMC Katot Elektrotu

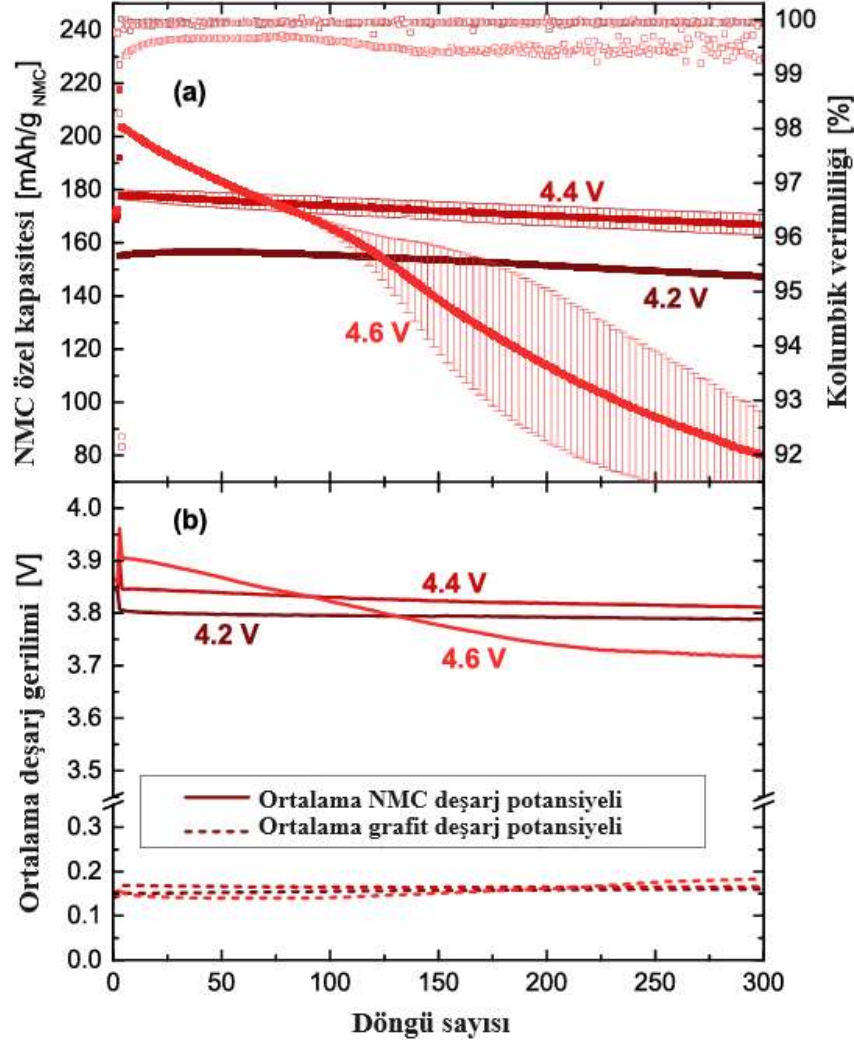
NMC tabanlı katmanlı oksitler, artan özel kapasite ve termal stabilite gibi önemli özellikleri nedeniyle artan ilgi görmektedir. Ni, Mn veya Co içeren ve LiMO_2 katotlarla karşılaştırıldığında, NMC tabanlı katotlar, nikelin yüksek özel kapasite sunabilmesi, Co ve Mn'nin ise katmanlı yapılar ve artırılmış yapısal bütünlük sağlayabilmesi gibi üç geçiş metalinin birleşik avantajlarına sahip olmuştur. Bununla birlikte, NMC tabanlı katotlar, özellikle işletme gerilimi açısından, LFP tabanlı Li-iyon bataryaların (LIB) yalnızca 3,4 V'nin altında gerilimler üretebildiği ve yüksek oranlarda kendiliğinden boşalma yaşadığı birçok alanda, LFP katotlarına göre üstün performans sergileyebilmektedir (Zaghib vd., 2006). Ayrıca, kısa ömürleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle Li_2MnO_3 ve Li titanat gibi malzemelerin katotlar olarak büyük endüstriyel potansiyellerinin bulunmadığı görülmüştür. Bu bağlamda, NMC tabanlı katot malzemelerinin üretimi maliyet açısından daha uygun olmuştur (Lu vd., 2017). Teorik olarak NMC'nin kapasitesi yaklaşık olarak ~275 mA.sa/g kadardır (Nitta vd., 2015).

Ni:Mn:Co = 1:1:1, Ni:Mn:Co = 3:3:3 (NMC111 veya NMC333) veya daha net bir ifadeyle $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ başlangıçtaki ticari başarının ardından, NMC tabanlı Li-iyon pilleri (LIB'ler), katot malzemelerinin her neslindeki nikel içeriğindeki sürekli artışlarla NMC teknolojisindeki aşamalı gelişmelerle ana akım haline gelmiştir (Cheng vd., 2021). Ni'nin şarj/deşarj sürecinde voltajda büyük değişimler olmadan $\text{Ni}^{2+/3+}$ ve $\text{Ni}^{3+/4+}$ redoks çiftleri arasında döngü yapabilmesi nedeniyle, katman yapılarına sahip Ni zengin NMC katotları örneğin, Ni:Mn:Co = 5:3:2 (NMC532) veya daha net bir ifadeyle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, Ni:Mn:Co = 6:2:2 (NMC622) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ve en son Ni:Mn:Co = 8:1:1 (NMC811) veya daha net bir ifadeyle $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ geliştirilmiştir. Ni zengin malzemelerin temel avantajı, yüksekdeşarj kapasitesidir. Bu da enerji yoğunluğu olarak geleneksel LiCoO_2 ve LiMn_2O_4 gibi spinel malzemelere kıyasla önemli bir artışa işaret etmiştir (Dahn vd., 1995). Genel olarak, Ni-zengin NMC tabanlı katotlar için çoğu bozunma mekanizması, benzer kristal ve mikro küresel yapıları paylaştıkları için Ni/Mn/Co oranlarından bağımsız olarak aynı mekanizmaya endekslenmiştir. Burada, Ni, Mn ve Co'nun göreceli miktarlarına yapılan ayarlamalar (genellikle Ni miktarında artışlar), artırılmış performanslarla birlikte çeşitli olumsuz özelliklere neden olabildiği görülmüştür. Örneğin, kütle özgül kapasitede artış sağlanmış ancak bunun sonucu olarak hız kapasitesi ve yapısal kararlılıkta düşüş gözlenmiştir (Zhang vd., 2018). Artan Ni içeriği, Ni^{2+} 'nin Li katmanına kütleli difüzyonu ve yüzey Ni'in değeri yükseldikçe artan parazitik reaksiyonlar nedeniyle artan katyon karışımına neden olabilmektedir, zira yüksek reaktif Ni^{4+} e doğru artar. Genel olarak, katot performansları birbirleriyle etkileşime giren çeşitli faktörlerden etkilenebilmektedir ve araştırmalarda, Ni açısından zengin olan NMC'ler, en yaygın NMC malzemesi olan $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) ile karşılaştırıldığında daha hızlı bir kapasite kaybına sahip oldukları için daha kısa bir ömre sahiptirler. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) için başlangıç kapasitesi 203 mA.sa/g iken, NMC111 için 163 mA.sa/g idi. Maalesef, NMC811'in NMC-Li hücrelerinde 0,5 çevrim (C; cycle) hızında 100 döngü sonrası kapasite tutma yüzdesi sadece %70 iken, NMC111 için bu değer %92 olarak görülmüştür. Şekil 1.10 (a)'da (Jung vd., 2017). NMC622 katotu ve anotu grafitli tam hücrelerin döngüsel stabilitesi ve farklı üst sınır kesim voltajları gösterilmiştir. NMC111-grafit hücrelerinin durumuna benzer şekilde, NMC622-grafit hücreleri de 4,2 V ve 4,4 V üst sınır kesme voltajlarına kadar mükemmel kolumbik verimlilikle (>%99,9) istikrarlı bir şekilde döngülenebilirken, 4,6 V üst sınır kesme potansiyelinde, kapasite hızla

azalabilmekte ve kolumbik verimlilik $\sim\%99,6$ 'ya düşer, ki bu NMC111 için gözlemlenenle aynı olmuştur. Ayrıca, ortalama deşarj voltajları açısından, NMC622 (Şekil 1.10 (b)'ye bakınız), NMC111'e çok benzerdir: $V_{\text{deşarj}}^{-\text{katot}}$, 4,2 V kesme voltajı için döngü sayısı ile hafifçe artarken, 4,4 V kesme voltajı için temelde sabit kalır ve 4,6 V kesme voltajında hızla azalabilmekte, bu da katot aktif malzemesinin sürekli bir empedans büyümesine işaret etmiş ve rollover başarısızlığına neden olmuştur. Diğer yandan, $V_{\text{deşarj}}^{-\text{anot}}$, kesme voltajından bağımsız olarak temelde sabit kalmıştır (Jung vd., 2017).

Farklı NMC tipleri arasındaki karşılaştırmayı göstermek amacıyla 5. ve 300. döngüler arasında ölçülen kapasite korumaları, Tablo 1.6'da özetlenmiştir. NMC111 ve NMC622 için 4,4 V'ye kadar istikrarlı döngülerde kapasite korumaları $\geq\%90$ olarak gerçekleşirken, NMC811 için sadece 4,0 V'ye kadar mümkündür. Bu durumda, NMC811'in kapasite korumasının hala açık bir şekilde NMC111 ve NMC622 ile 4,4 V'ye kadar döngülenen hücrelere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Özellikle, NMC811'in 4,2 V kesme voltajında ölçülen spesifik kapasitesi, NMC622'nin 4,4 V kesme voltajındaki ile benzerdir. Ayrıca, NMC811 grafit hücrelerinin kolumbik verimlilikleri, 4,0 V kesme potansiyelinde $>\%99,9$ 'dur ve hatta belirgin kapasite kaybının gözlemlendiği 4,1 V ve 4,2 V'de bile kolumbik verimlilikleri $\sim\%99,9$ 'da kalır, yani NMC111 ve NMC622 hücrelerinin 4,4 V'deki kolumbik verimlilikleri ile benzerlik göstermiştir (Jung vd., 2017).

Şekil 1.10. (a) NMC622 ve grafit anotlu hücrelerinin özgül deşarj kapasitesi ve kolumbik verimliliği (b) NMC622 katodunun döngü sayısına göre ortalama deşarj voltajı (a'daki hata çubukları, iki hücre arasındaki standart sapmayı temsil eder) (Jung vd., 2017)



Tablo 1.6. Farklı NMC-grafit hücrelerinin 5. ve 300. döngü arasındaki ölçülen kapasite korumaları. Parantez içindeki değerler, 5. ve 300. döngülerin özgül kapasitelerini mA.sa/g biriminde göstermektedir (Jung vd., 2017)

Katot	4,0V	4,1V	4,2V	4,4V	4,6V
NMC111	-	-	%93 (140,2 → 130,0)	%94 (162,8 → 153,2)	%42 (183,4 → 77,1)
NMC622	-	-	%95 (155,4 → 147,3)	%94 (177,8 → 166,8)	%39 (203,1 → 79,9)
NMC811	%90 (131,9 → 118,1)	%77 (149,3 → 114,4)	%66 (172,5 → 114,7)	-	-

1.3.1. Karbon Destekli Katot

Yüzey kaplama stratejisi, Li-iyon pillerinin elektrokimyasal davranışını iyileştirmenin kolay ve etkili bir yolunu sağlar çünkü katotların/anotların nemle temasını önleyebilir ve Li-iyon pillerin termal kararlılığını ve döngüsel özelliklerini artırabilir. Ancak, bugüne kadar, katot malzemelerinin nem duyarlılığı nedeniyle karbon kaplama Ni-yoğunluğundaki katotlara odaklanan az sayıda çalışma bulunmaktadır (Chen vd., 2020). Çeşitli malzemeler, Ni-yoğun katotları kaplamak için kullanılmıştır. Bu kaplama malzemelerinin çoğu, kötü elektron iletkenliğine sahip ve karbon olmayan malzemelerdir, ancak iyi elektron iletkenliğine sahip karbon malzemeleri nadiren kullanılmıştır (Li vd., 2017). Karbon bazlı malzemelerin iletken kaplama bileşenleri olarak tercih edilmesi sadece yaygınlık ve düşük maliyet özelliklerine dayanmaz, aynı zamanda mükemmel elektronik iletkenlik özelliklerine de sahiptir. Bununla birlikte, termal işlem görmüş karbon bazlı malzemeler, oksit malzemenin yüzeyine kaplanmasında sınırlı olan geleneksel bir kaplama yöntemidir. Bu kısıtlama, ısı işlem sırasında kaçınılmaz olarak meydana gelen karbon termal indirgenmesi nedeniyle ortaya çıkabilir, bu da her zaman kristal malzemelerin yapısını bozar. Bu nedenle, basit karbon kaplama için mekanize edilmiş yöntemin, herhangi bir ek ısı işlem gerektirmemesi gibi bir avantajı vardır ve T. Hwang, çok duvarlı karbon nanotüpleri (KNT'ler) aşırı Li katman oksidi için bir kaplama malzemesi olarak sağlamıştır. Bu, katman oksidinin yüzeyindeki yan reaksiyonu bastırmak ve elektronik iletkenliğini artırmak için yapılmıştır. Şimdiye kadar, çok duvarlı KNT'ler çoğunlukla katotlarda araştırılmıştır; LiCoO₂ için karbon siyahı karşılaştırmasında elektrotların geri dönüşebilir kapasitesinde ~3C hızına kadar yaklaşık %10 iyileşme göstermiştir (Hwang ve Jeong, 2016).

1.4. NMC Sentez Yöntemleri

1.4.1. Katı Hâl Sentez Yöntemi

NMC katot malzemeleri, basit bir katı hal yöntemiyle hazırlanır ve tüm kimyasal reaktifler analitik saflıktadır. Tipik bir hazırlama işleminde, Li karbonat (Li₂CO₃), nikel oksit (NiO), trikobalt tetroksit (Co₃O₄) ve manganasetat tetrahidrat (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O), Li:Ni:Co = 1.08:0.6:0.2:0.2 oranında stekiyometrik olarak birleştirilmiş ve 10 dk (dakika) boyunca bir akik havanda karıştırılmıştır. Daha sonra uygun miktarda susuz etanol ile bir akik tankına aktarılmış ve SFM-3 titreşimli bilyeli

değirmen kullanılarak 1 sa (saat) boyunca öğütülmüştür. Bu işlemten sonra bulamaç, susuz etanolü uzaklaştırmak amacıyla 70°C'de 30 dk süreyle bir fırında kurutulmuştur. Karışık toz, bir mufla fırına yerleştirilmiş ve 850°C'de 24 sa boyunca kalsine edilmiştir. Oda sıcaklığına doğal olarak soğutulmasının ardından, NMC numunesi elde edilmiş (622-M3 olarak etiketlenmiştir). Karşılaştırma numuneleri, aynı sentezleme süreci kullanılarak Mn kaynağı olarak MnO_2 ve Mn_3O_4 ile sentezlenir ve 622-M1 ve 622-M2 olarak etiketlenmiştir (Wu vd., 2020)

1.4.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen NMC tozu, amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3), nikel sülfat ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), mangan sülfat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) ve kobalt sülfat ($CoSO_4 \cdot 6H_2O$) malzemelerinin 8:1:1 mol oranında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu karışım, 60°C'ye ısıtılmış 100 ml saf su içinde çözülmüştür. Çökelme, çöktürücü maddenin bu çözeltiye yoğun karıştırma ile eklenmesiyle başlatılmıştır. Çözeltinin pH seviyesi bir pH metre kullanılarak pH 2-3 seviyelerinde izlenmiştir. Daha sonra çözelti çökelti ile ayrılarak, toz elde edilmiştir. Elde edilen toz, saf su kullanılarak yıkanmıştır. Toz, 100°C'de 24 sa boyunca fırında kurutulmuştur. Kurutulan tozlar, %5 fazlalıkta Li_2CO_3 ile havan ve tokmak kullanılarak iyice karıştırılmış ve ardından 450°C'de 8 sa kalsine edilerek, 800°C'de 12 sa sinterlenmiştir (Widiyandari vd., 2020).

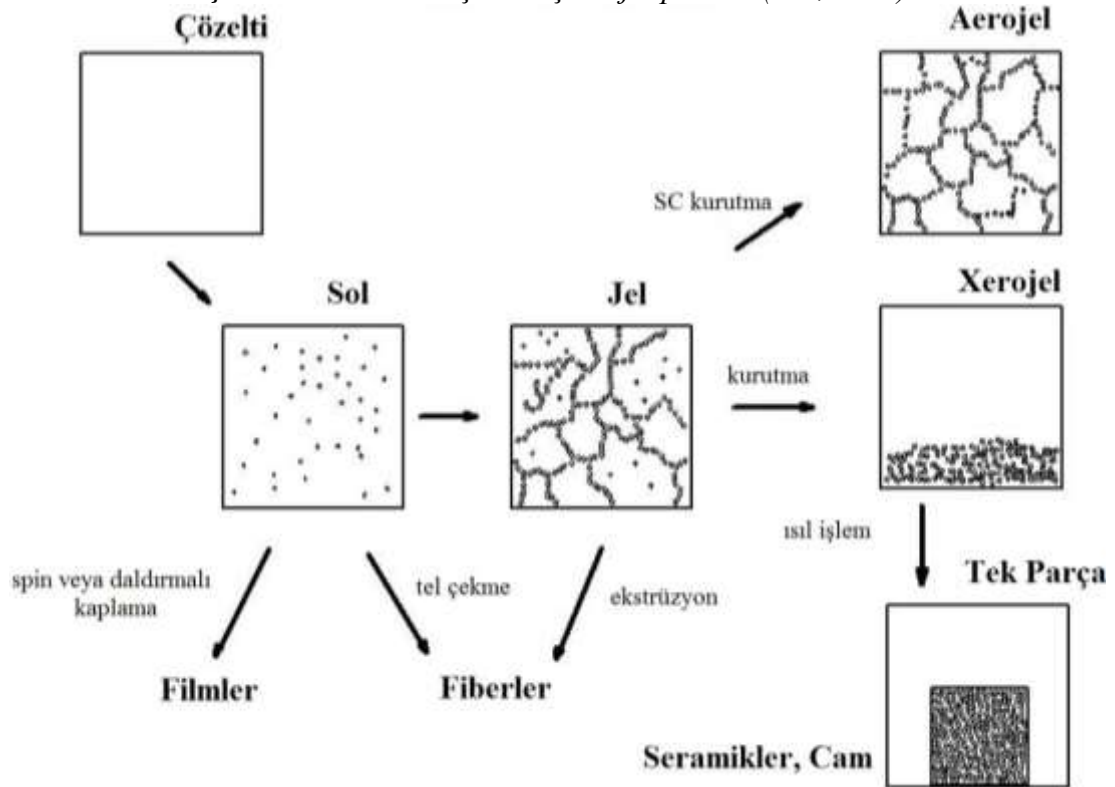
1.4.3. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntemde ise nikel sülfat heksahidrat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) ve kobalt sülfat heptahidrat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) geçiş metali kaynağı olarak kullanılmıştır. Amonyum bikarbonat çöktürücü ajan olarak kullanılmıştır; etilen glikol ve demineralize su çözücü olarak kullanılmıştır. Li_2CO_3 ise Li kaynağı olarak kullanılmıştır. Öncelikle, geçiş metali sülfatları, etilen glikol-demineralize su karışımında (EG = 2:1) molar oranında Ni:Mn 8:1:1 olacak şekilde çözülmüş ve yeşilimsi bir kolloidal çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti, teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılmış ve 160°C-190°C sıcaklık aralığında 12 sa boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen partiküller yıkanmış ve Li_2CO_3 ile havan ve tokmak kullanılarak karıştırılmıştır. Bileşik 450°C'de 1 sa kalsine edilmiş ve ardından 800°C'de 10 sa sinterlenmiştir. Son olarak, elde edilen partiküller 1 sa boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür (Widiyandari vd., 2020).

1.4.4. Sol-Jel Süreci

Sol-Jel sürecinde ise Li asetat dihidrat ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve manganaz asetat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) deiyonize saf suda çözülmüş ve sulu glikolik asit çözeltisi içine ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri amonyum hidroksit ile ayarlanmıştır. Tüm bu işlemler sürekli bir karıştırma altında yapılmıştır. Çözelti kuruyuncaya kadar ısıtılmıştır. Oluşan jel bileşik 400 ila 500°C sıcaklıkta hava ortamında bozundurulmuş. Bozundurulan toz, hava ortamında 800 ila 900°C sıcaklıkta yakılmış ve öğütme işleminden sonra hazır hale gelmiştir (Kang vd., 2001). Bu çalışmada sol-jel süreci kullanıldığı için daha detaylı incelenecektir. Sol-jel sürecinin avantajları ve dezavantajları Tablo 1.7’te belirtilmiştir (Kül, 2017) Sıvı bir faz içinde bulunan ve katı taneciklerden oluşan kollaidal süspansiyon yani sol ve sıvı bir faz içinde sürekli üç boyutlu inorganik katı bir ağ yani jel oluşmasını içerir. Van der Waals kuvvetinin etkilediği 500 nm ve daha küçük parçacıklar solün içinde yer alır. Eğer bu katı tanecikler, gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda sol içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapıları oluşturmaya başlarsa, bu durum jelleşme sürecinin başladığını gösterir. Jelleşme süreci tamamen tamamlandığında, ortaya çıkan yapıya jel denir. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmek istenen malzemenin türüne bağlı olarak farklı süreçler uygulanmaktadır. Bu süreçler sonucunda, aerogel, xerogel, film ve fiber gibi çeşitli yapılar elde edilebilmektedir. Şekil 1.11’de sol-jel aşamaları gösterilmiştir (Kül, 2017).

Şekil 1.11. Görselleştirilmiş sol-jel prosesi (Kül, 2017)



Tablo 1.7. Sol-jel sürecinin avantajları ve dezavantajları (Kül, 2017)

Sol-jel sürecinin avantajları	Sol-jel sürecinin dezavantajları
-Hazırlanan filmlerin homojen olması -Hazırlanan filmlerin saf olması -Enerji tasarrufu sağlaması -Yöntemin yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi -Hava kirliliğine en az seviyede sebep olması -Yöntemin yüzey şekli ile sınırlı olmaması -Geniş yüzeylere uygulanabilir olması -Kullanılan kimyasal madde zararsız olduğu müddetçe yöntemin zararsız olması	-Hammaddelerin maliyetinin yüksek olması -Küçük gözeneklerin kalması -Hidroksilin kalması -Karbon çökeltisinin kalması -Sağlığa zararlı organik bileşiklerin kullanılması -Kaplama sırasında fazla kayıp olması -Çözeltiyi, jelleşme gelişimi sürecine bağlı olarak sabit viskozitede tutmada zorluklar şeklinde sıralanabilir.

Farklı Sentetik Yollarla Hazırlanan Li-Zengin NMC'nin Özellikleri ve Elektrokimyasal Davranışları Tablo 1.8'de belirtilmiştir. Bu tabloda çevrim, şarj-deşarj döngüsünü ifade etmektedir (Pimenta vd., 2017).

Tablo 1.8. Farklı süreçlerle hazırlanan NMC katotunun elektrokimyasal karşılaştırması (Pimenta vd., 2017)

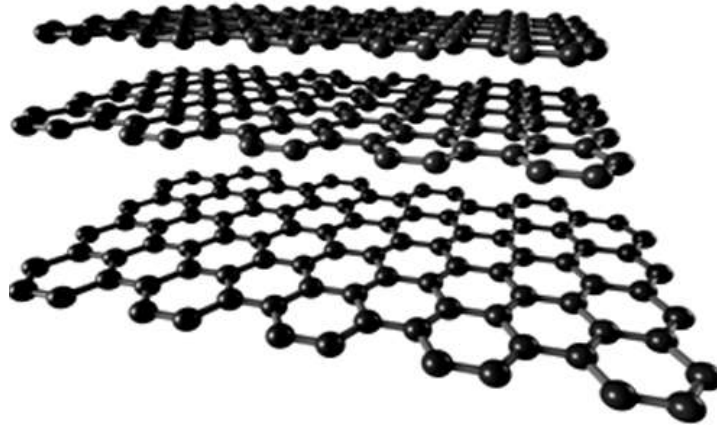
Materyal	Görevli malzeme/ Li kaynağı	Sentez yöntemi	C oranı	İlkdeşarj kapasitesi (mA.sa /g)	Kapasite Korunmu (%)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	Li_2CO_3	Katı hal	15 mA/g	195,1	92 (40 çevrim)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	karbonat/ lityum hidroksit monohidrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	Birlikte çöktürme asetatlar	0,1 C	267,5	80,9 (80 çevrim)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	karbonat/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Birlikte çöktürme sülfatlar	0,1 C	233,5	76,2 (50 çevrim)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Birlikte çöktürme sülfatlar	0,5 C	209,8	83,3 (100 çevrim)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	oksalat/ LiOH	Hidrotermal yöntem asetatlar	0,5 C	156,3	80,9 (100 çevrim)
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	lityum asetat metil esterin (LiCOOCH_3)	Sol-jel asetatlar	0,1 C	277,3	98,4 (50 çevrim)

1.5. Grafen

Grafen, karbon atomlarının kovalent bağlarla birleşerek düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği şeklinde bir araya gelmesiyle oluşur. Bu iki boyutlu petek kafesi, farklı boyutlardaki diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen tabakasında iki karbon atomu arasındaki uzaklık yaklaşık 1,42 Å (0,42 nm) olup, bu özellik, tek tabakada şeffaf olma ve mükemmel iletkenlik özelliğine sahip olma yeteneği sağlar. Grafen, çeşitli üretim yöntemleriyle elde edilebilir ve bu çeşitlilik, farklı uygulama alanlarında kullanım esnekliği sağlar. Katota grafen desteği ile elde edilen kapasite artışı, en basit haliyle bir pilde, kompleks haliyle ise elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar gibi uygulamalarda daha etkili enerji depolama sağlayabileceği düşünülmüştür (Topaç, 2014). Bu çalışma, gelecekteki enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlayabilir.

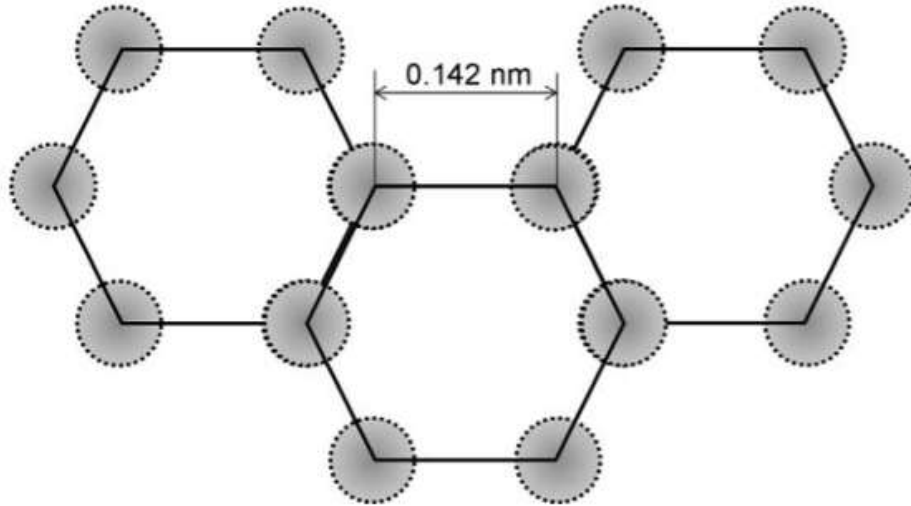
Grafen, iki boyutlu bir yapıda altıgen olarak düzenlenmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşur ve bu nedenle düzlem ekseninin her iki tarafında da geniş bir yüzey alanı oluşturur (Singh vd., Dash, 2011). Şekil 1.12’de grafenin yapısı görülmektedir.

Şekil 1.12. Tek katman grafen kafes yapısı (Singh vd., 2011)



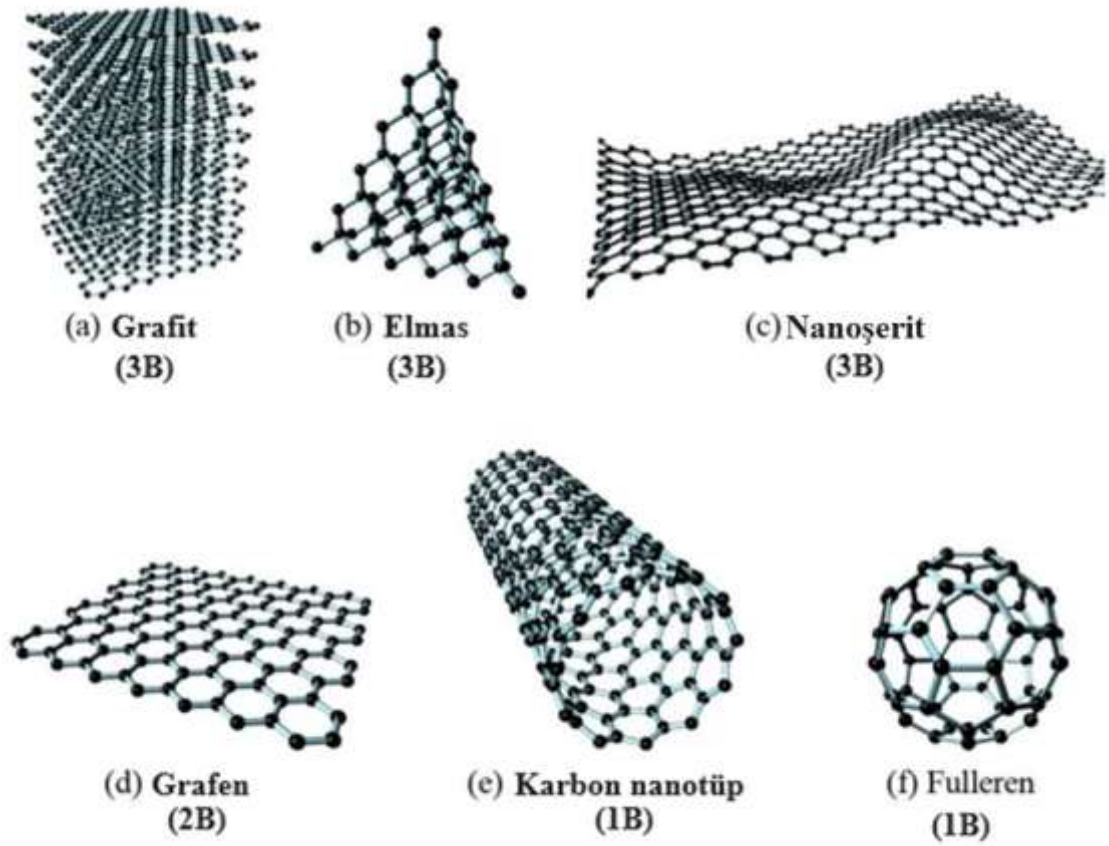
Şekil 1.13’te gösterildiği gibi, karbon-karbon bağının uzunluğu yaklaşık 0.142 nm’dir

Şekil 1.13. Grafenin hegzagonal kafesi (Zhen ve Zhu, 2018)



Grafen; grafit, elmas, nanoyapraklar, KNT'ler ve fullerenerler gibi karbon esaslı nanomalzemelerin ana unsuru olarak kabul edilmiştir (Singh vd., 2011). Şekil 1.14’te bu karbon bazlı nanomalzemeler gösterilmiştir.

Şekil 1.14. Karbon bazlı nanomalzemeler (Majumdar, 2019)

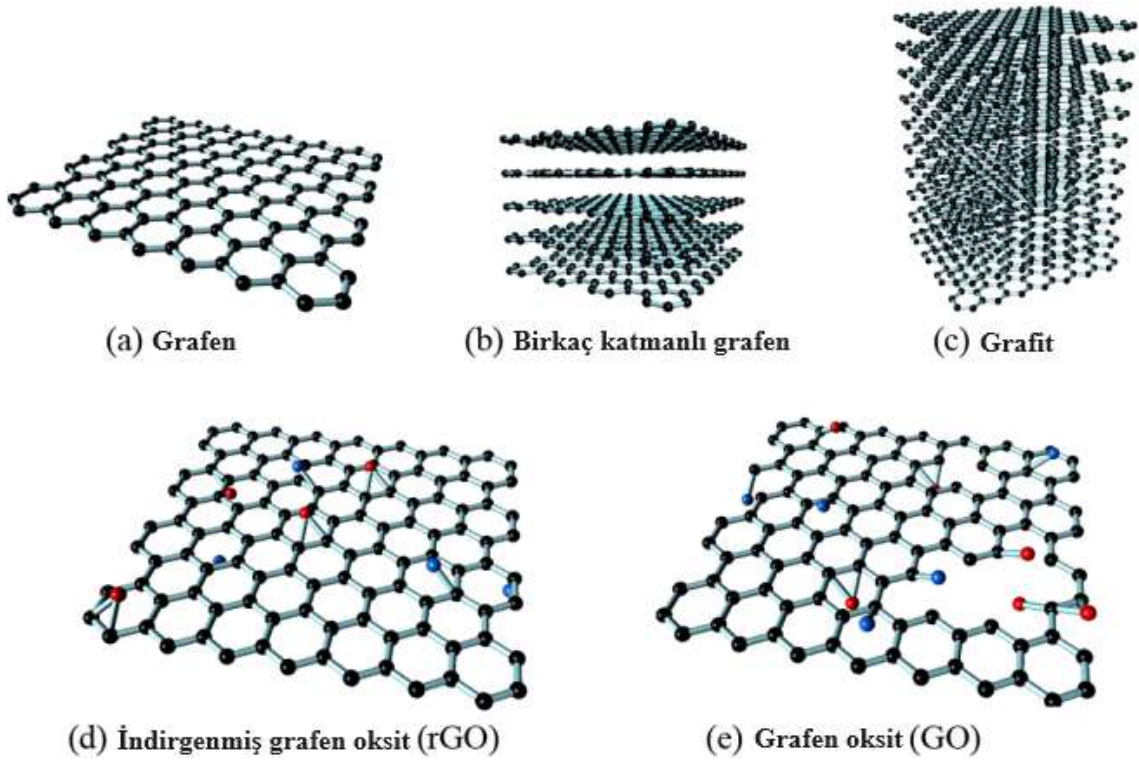


Grafen kalınlığı sadece 0,35 nm'dir, bu da bir insan saçı çapının 1 / 200.000'ine denk gelmektedir. Grafen yapısında her bir karbon atomu üç tane komşu karbon atomuyla birlikte σ (sigma) bağı yaparken, 2p orbitaliyle de π (pi) bağı yapmaktadır. Bu bağ yapısı düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlamaktadır. Her kafesde, sağlam bağlantıları ile altıgen bir yapı oluşturan üç σ bağı vardır. Grafenin stabilitesi, sıkıca paketlenmiş karbon atomlarından ve σ -bağını oluşturan orbital s, p_x ve p_y kombinasyonundan oluşan bir sp^2 orbital hibridizasyonundan kaynaklanmaktadır (Zhen ve Zhu, 2018). Karbon atomları arasındaki bağ, atomların yeniden yapılandırılmasını önlemek için kayma düzlemiyle dış kuvvete dayanacak kadar sağlamdır. Sınırlı bir yapıya sahip olan grafen, yanal şarj hareketinden dolayı merkez noktanın yakınında bir enerji bariyeri meydana geldiği için nano şerit olarak bulunabilmektedir. Böylece, grafen nano şerit genişliği yönlendirilerek, enerji bariyeri kusursuz bir şekilde kontrol edilebilir, bu da potansiyel grafen tabanlı elektronik cihazlar için umut verici bir özelliktir. Grafen ailesi malzemeleri arasında az katmanlı grafen, indirgenmiş grafen oksit, grafen nano levhalar ve grafen oksit (GO) bulunur (Sanchez vd., 2011). Grafen, karbon nanotüplerle karşılaştırıldığında, grafen

bazlı malzemeler çoğu çözeltide daha büyük bir yüzey alanı ve daha iyi dağılıbilirlik sağlar. GO yüzeyindeki polar fonksiyonel gruplar ile su molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşması sayesinde, stabil bir GO kolloidal süspansiyonu elde edilebilir; bu da GO'nun diğer karbon bazlı malzemelere göre potansiyel biyomedikal uygulamalarda avantajlar sunduğunu göstermektedir (Seabra vd., 2014).

Grafenler, çevre, biyomedikal ve biyoteknoloji gibi çeşitli nanobiyoteknolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Sonuç olarak, 2004 yılında üretilmeye başlandığından beri grafen üzerine yapılan bilimsel makalelerin sayısı hızla artmış ve 2012 yılında ISI Web of Science'da yapılan bir konu aramasına göre 8500'den fazla makaleye ulaşmıştır. (Islam vd., 2005). Diğer karbon bazlı malzemelerle karşılaştırıldığında, grafen bazlı sistemler daha yeni gelişmektedir ancak birçok biyomedikal uygulama için büyük potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, grafen bazlı malzemelerin kullanılmasından önce, bu malzemelerin potansiyel toksisitesini değerlendirerek proaktif bir yaklaşım benimsemek zorunludur; çünkü KNT'ler gibi diğer karbon nanoyapılarla karşılaştırıldığında toksisiteleri neredeyse bilinmemektedir (Sanchez vd., 2011). Grafenlerle ilişkili güvenlik riskleri analiz edilen spesifik malzeme türüne bağlı olduğundan genelleştirilmiş sonuçlardan kaçınılmalıdır. Grafen toksisiteleri ile ilgili genelleştirmeler yanıltıcı ve muhtemelen yanlış olabilir (Seabra vd., 2014). Grafenlerin uygulamaları devrimler sağlayabilir. Ayrıca, farklı türler (az katmanlı grafenler (FLGS), grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafen nano levhalar) benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip olduğundan, farklı toksikolojik etkiler gösterdiği için birden fazla grafen formu dikkate alınmalıdır (Zhou vd., 2012). Şekil 1.15'te grafen türevleri gösterilmiştir.

Şekil 1.15. Grafen türevleri (Majumdar, 2019)



Grafenin geniş özgül yüzey alanı, mükemmel iletkenlik, yüksek termal iletkenlik ve düzlemsel sp^2 hibritleşmiş karbon yapısı vardır (Xu vd., 2012).

Grafen, yerelleşmiş π elektronları nedeniyle çeşitli etkileşimler ve kimyasal modifikasyona yatkınlık gibi bazı ilgi çekici özelliklere sahiptir. Grafenin kendisinin de çok daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu bilinmelidir; 50 mA/g'de 1059 mA.sa/g'lık başlangıç deşarj ve 732 mA.sa/g'lık şarj kapasitelerine sahiptir (Wu, 2015). Son zamanlarda, 100 döngüden sonra 50 mA/g'de 1331 mA.sa/g'lık yüksek geri dönüşümlü kapasite, 5 A/g'de 328 mA.sa/g'lık mükemmel hız performansı ve 1000 döngüye kadar ve yüksek akım yoğunluğunda iyi çevrim kararlılığı indirgenmiş GO elektrodu için gözlemlenmiştir. İndirgenmiş GO'nun olağanüstü elektrokimyasal performansı, büyük miktarda hidrojen ile sonlanan grupların, çok sayıda kusur bölgesinin ve geniş katmanlar arası aralığın varlığına bağlanabilir (Yoon vd., 2014).

Son 50 yılda yarı iletken malzemelerin geliştirilmesinde olduğu gibi, grafenden türetilen birçok karışık bileşen (örneğin, katkılama) ve karışık morfoloji yapıları araştırılmıştır. Son zamanlarda, 0.1C'de 400 mA.sa/g geri dönüşümlü kapasiteye sahip az katmanlı

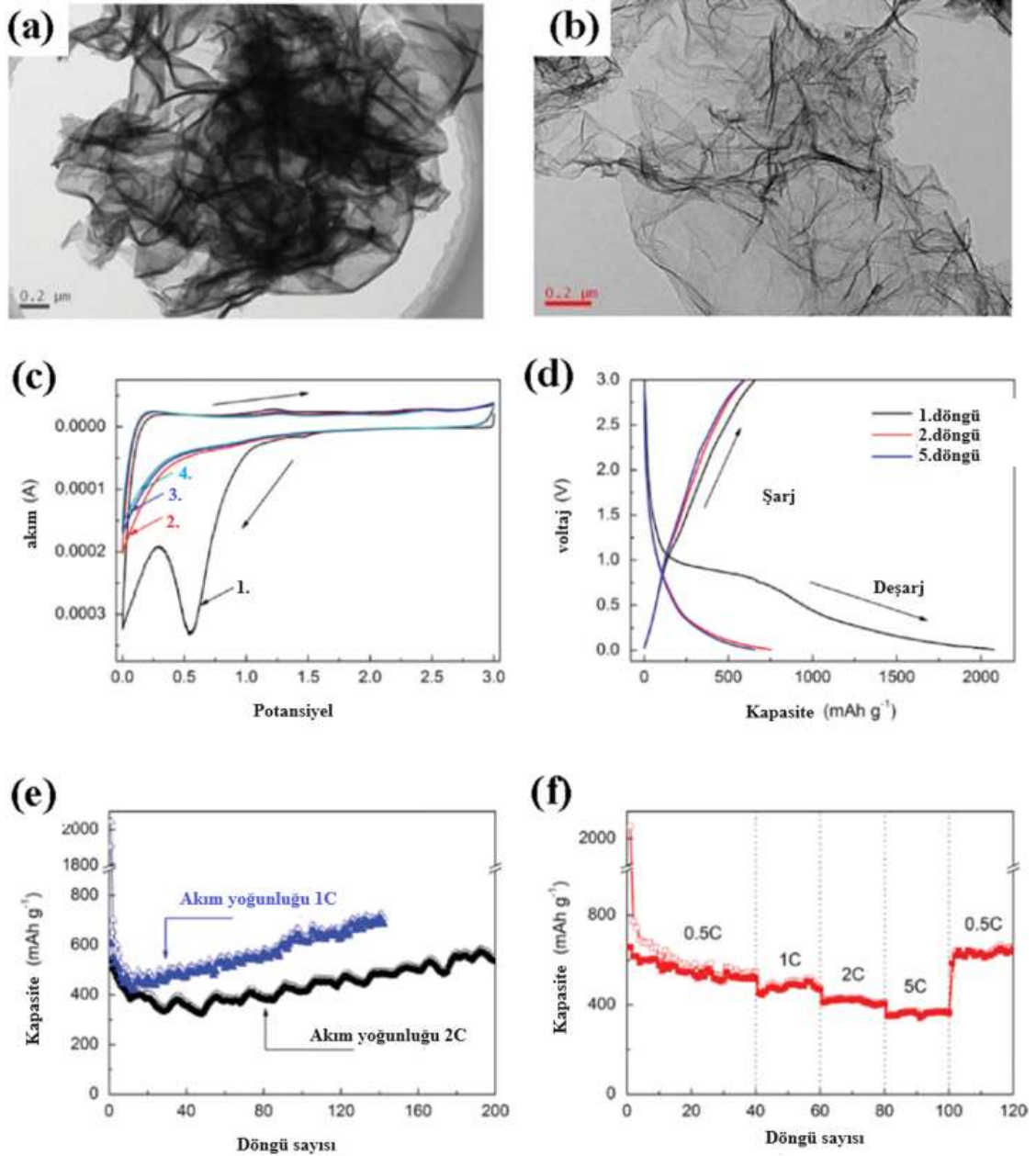
grafen (FLG), 60 döngüden sonra 1C'de 346 mA.sa/g kapasiteye sahip az katmanlı indirgenmiş grafen oksit (rGO), morfolojisi kontrol edilmiş grafen nano levhalar ve 5 A/g'de 249,3 mA.sa/g geri dönüşümlü özgül kapasiteye sahip ultra ince kabuklu grafen içi boş küreler de bildirilmiştir (Cai vd., 2015). Grafen; kükürt, bor, azot, fosfor-azot ve azot-kükürt dahil olmak üzere birçok element ve karışık elementlerle katkılanmıştır. Daha karmaşık çok bileşenli grafen malzemeleri de araştırılmıştır; bunlar arasında N-doplu hizalanmış KNT/grafen sandviçleri, amin fonksiyonlu grafen nanoflake'leri (AFG'ler), polipirol antrakinin sülfonat/grafen, polimer fonksiyonlu grafen, 9,10-Antrakinin (AQ) ve türevleri ve karboksil grubu fonksiyonlu grafen yer almıştır (Zhang vd., 2021). Açıkça, Li-iyon pillerde elektrot olarak araştırılan grafen ile birçok farklı malzeme kombinasyonu bulunmuştur. Şimdiye kadar bahsedilen malzemeler, esas olarak modifiye edilmiş grafen düzlemleri olduklarından, 2D malzemeler olarak sınıflandırılabilir. İlginç bir şekilde, modifiye edilmiş grafen, yakın zamanda Li-iyon piller için yüksek performanslı katot malzemesi olarak bildirilmiştir. Li-iyon pillerde katot olarak kullanıldığında, iki boyutlu gözenekli grafen nanosheet'ler, 5100'den fazla döngü boyunca 5 A/g'de 395 mA.sa/g'lık olağanüstü çevrim kararlılığı ve yüksek akım yoğunluğunda 15 A/g'de 135 mA.sa/g'lık mükemmel hız yeteneği sergilemiştir. Son zamanlarda, 3D grafen içeren malzemeler de geliştirilmiştir (Luo vd., 2016).

Şekil 1.16 (a) ve şekil 1.16 (b), GO/SiO₂'nin düşük büyütme TEM (transmission electron microscopy; iletim elektron mikroskopisi) ve yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerini göstermektedir. Görüntüler, kalınlığı 50 nm'ye kadar olan bireysel tabakaların rastgele 3D yönelimlerde dağıldığını ortaya koymuştur. Buna ek olarak, GO üzerinde büyüyen silika katmanlarının mezogözenekli olduğu gözlemlenmiştir (Feng vd., 2014).

Şekil 1.16 (c)'de 3D-G'nin (üç boyutlu grafen) çevrim voltametri (CV) eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerin, önceki çalışmalarda rapor edilen grafen nanotabaları ve gözenekli karbonlar ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir (Li ve Shi, 2012). İlk çevrim sırasında, 0,55 V civarında ortaya çıkan belirgin bir alan, katı elektrolit arayüzü fazının oluşumu gibi geri döndürülemez Li içeriği süreciyle ilişkilendirilir olduğu gözlemlenmiştir. Bu pik, sonraki çevrimlerde kaybolmuş; bu durum, başlangıç Li içeriği sürecinde oluşan yoğun katı elektrolit arayüzü fazı filminin anotlar ile elektrolit arasında izolasyon sağlamasıyla açıklanabilir olduğu gözlemlenmiştir. Li çıkarma sürecinde, belirgin bir potansiyel histeresis gözlemlenmiş ki bu, eklenen Li⁺ iyonlarının geniş bir

voltaj aralığında (0,01–3 V) çıkarıldığını gösterilmiştir. Şekil 1.16 (d) ise 3D-G 0,5 C deşarj/şarj oranıyla ilişkili tipik voltaj-kapasite profillerini sunmuştur. İlk deşarj/şarj eğrilerinde 3D-G, 2078 mA.sa/g deşarj kapasitesi ve 659 mA.sa/g geri dönüşülebilir kapasite göstermiştir; bu, geleneksel grafit anot malzemelerinin teorik kapasitesinin yaklaşık iki katı ve 3D-G'nin önemli bir Li⁺ iyon depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 1.16 (d), 3D-G'ye dayalı olarak 0,5 C deşarj/şarj oranıyla ilişkili tipik voltaj-kapasite profillerini göstermiştir. Elektrotun çevrim performansı ve kolumbik verimliliği, birkaç döngü sonrasında önemli ölçüde iyileşmiştir; bu durum Şekil 1.16 (e)'de gösterilmiştir. Şekil 1.16 (f)'de gösterildiği gibi, 3D-G'nin yüksek akım yoğunluğundaki performansı dikkat çekici olmuştur. Numune önce 0,5 C deşarj/şarj oranında 40 döngü boyunca işlem görmüş, ardından bu oran kademeli olarak 5 C'ye kadar artırılmış ve her bir oranda 20 döngü yapılmıştır. 0,5 C'de 40 döngü sonrasında malzeme belirli bir kapasite olan 516 mA.sa/g 'i korumuştur. 1 C'de 452 mA.sa/g, 2 C'de 410 mA.sa/g ve 5 C'de 350 mA.sa/g kapasite elde edilmiştir. Ayrıca, oran tekrar başlangıçtaki 0,5 C'ye düşürüldüğünde 612 mA.sa/g kapasite geri kazanılmış, bu durum da çok iyi bir geri dönüşü göstermiştir. Yüksek hız kabiliyeti, 3D-G'nin gözenekli ve özgül 3D mimarisine dayanmıştır. Gözenekli kanallar elektrolit taşıma ve Li⁺ iyonu difüzyonunu kolaylaştırırken, 3D yapı elektrot ile grafen arasında etkin bir elektron transferini sağlamıştır (Feng vd., 2014).

Şekil 1.16. (a) GO/SiO_2 ve (b) 3D-G'nin FETEM görüntüleri (c) 3D-G'nin 0,5 mV/s tarama hızında birinci ila dördüncü akım-gerilim eğrileri (d) 3D-G'nin 0,5 C akım yoğunluğunda birinci, ikinci ve beşinci şarj/deşarj eğrileri, 1 C = 372 mA/g; (e) 3D-G'nin 1 C ve 2 C'de çevrim performansları; ve (f) 3D-G'nin hız performansı (Feng vd., 2014)



1.5.1. Grafen Sentezleme Yöntemleri

1999'dan itibaren grafen üretimine yönelik çalışmalar rapor edilmiştir. Bununla birlikte, grafenin keşfi, 2004 yılında Novoselov ve arkadaşlarına atfedilmiştir. İlk olarak eksfoliasyon yoluyla grafenin tekrarlanabilir sentezini göstermişlerdir. Bu teknik o zamandan beri takip edilmekte olup, büyük ölçekli grafen sentezi için yeni işleme

yöntemleri geliştirme çabalarıyla birlikte devam etmektedir (Novoselov vd., 2005). Grafen sentez yöntemleri, aşağıda belirtilen farklı kategorilere geniş bir şekilde ayrılabilir.

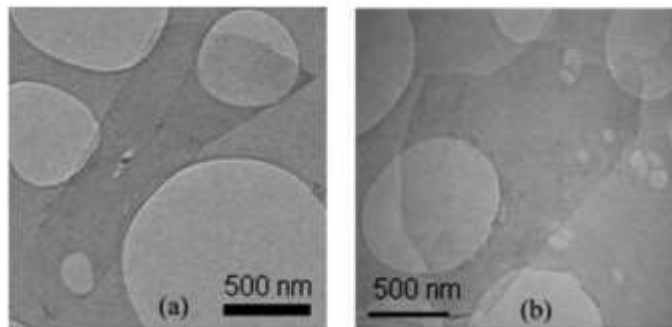
1.5.1.1. Eksfoliasyon ve Ayrıştırma Yöntemi

Eksfoliasyon temelde tekrarlanan bir soyma işlemidir. Novoselov ve arkadaşlarının çalışmasında, ticari olarak temin edilen 1 mm kalınlığındaki yüksek yönlenmiş pirolitik grafit tabakası, 0.4 ila 4 mm² alanlı 5 µm derinliğinde birçok mesa oluşturmak için oksijen plazmasında kuru aşındırmaya tabi tutulmuştur. Bu daha sonra bir fotoreziste yerleştirilmiş ve yapışması için pişirilmiştir. Ardından, grafit tabakasından katmanları soymak için bir koli bandı kullanılmıştır. Fotoreziste yapışmış ince pullar, aseton içinde serbest bırakılmış ve bir Si alt tabakasına transfer edilmiştir; burada tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen tabakalarının bulunduğu tespit edilmiştir. Teknik daha sonra bor nitrür, molitben disülfür gibi birçok başka malzemenin iki boyutlu atomik kristallerini üretmek için kullanılmıştır (Novoselov vd., 2005). Bu yöntem, grafen tabakalarının üretiminde güvenilir bulunmuş ve bilim camiasının dikkatini çekmiştir. Orijinal sürecin hafif varyasyonlarıyla, pirolitik grafit tabakasının Si alt tabakasına bağlanmasının ve kontrollü eksfoliasyonun manipülasyonu yoluyla büyük (yaklaşık 10 µm) ve düz grafen pullarının üretilebileceği gösterilmiştir. Başka bir yaklaşımla, yığın grafiti borosilikat cama bağlayarak ve ardından eksfoliye ederek mm boyutunda tek veya birkaç katmanlı grafen üretilmiştir (Huc vd., 2008). Bu iki ilerleme de büyük alanlı grafen tabakaları üretmek için alt tabakaya bağlanmanın modifikasyonuna vurgu yapmıştır. Bu yöntemler, grafen bazlı büyük ölçekli elektronik cihazların endüstriyel seviyede üretimine ölçeklenme vaadi göstermiştir (Choi ve Aurbach, 2016).

Sıvı fazda eksfoliasyonun biraz farklı bir yaklaşımıyla, Stankovich ve arkadaşları, grafit oksit hidrofobik özelliklerini kullanmayı ve sulu süspansiyonda ultrasonikasyon ile eksfoliye edilmiş grafit oksit nanolevhaları önerdiler ve filmleri hidrazin hidratta 100°C'de 24 sa indirgemeyi denediler (Stankovich vd., 2006). Ancak, ürün tam olarak indirgenmemiş ve yapısında bir miktar oksijen kalmıştır. Bu nedenle, kısmen indirgenmiş eksfoliye edilmiş nano grafit oksit tabakaları olarak adlandırılabilir. Bu sıvı faz eksfoliasyon işleminin artıları ve eksilerine dayanarak, araştırmacılar saf grafiti N-metil-pirolidon içinde dispersiyon ve eksfoliasyon yoluyla tek veya birkaç katmanlı grafen tabakaları üretmek için yeni bir yol bulmuşlardır. (Hernandez vd., 2008). Eksfoliasyon

süreci, geniş ölçekli grafen sentezinde büyük vaatler göstermiş ve sıvı faz eksfoliasyon yoluyla yapılan son modifikasyonlar, büyük boyutlu grafen üretimini mümkün kılmıştır. Ancak, sıvı fazda eksfoliye edilen ürünler, oksidasyon ve indirgeme süreçleri nedeniyle yapılarında birçok kusur bulundurduğundan, grafenin elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde kötüleşmesi gibi bir sınırlamaya sahiptir. Gelecekteki iyileştirmeler, katman sayısını kontrol etmeye ve safsızlık seviyelerini en aza indirmeye odaklanmalıdır, böylece bu süreç endüstriyel ölçekli üretim seviyesine taşınabilir. Tek katman verimi %1 ağırlık olup, daha fazla işleme ile %12'ye kadar artırılabilir (Hernandez vd., 2008). Bu sürecin başarısı, grafiti tek katmanlı grafene eksfoliye etmek için gereken enerjinin, çözücü-grafen etkileşimi ile dengelenmesi ile belirlenir; çözücünün yüzey enerjisi, grafenin yüzey enerjisine benzer olmalıdır. Bu, organik çözücüde sıvı bazlı eksfoliasyon yoluyla grafit eksfoliasyon süreci, geniş ölçekli grafen üretimi vaat eder. Benzer bir süreç başka araştırmacılar tarafından, sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS) içinde grafit tozunu disperse ederek ve ardından sonikasyon ile grafiti eksfoliye ederek tek katmanlıdan birkaç katmanlı grafen üretmek için kullanılmıştır (Choi ve Aurbach, 2016). Şekil 1.17 eksfolasyon ve ayırıştırma yöntemiyle üretilen grafen görüntülerini sunmaktadır.

Şekil 1.17. *HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy; yüksek çözünürlüklü geçiş elektron mikroskobu görüntüleri) (parlak alan) (a) tek katmanlı grafen ve (b) çift katmanlı grafen (Hernandez vd., 2008)*



1.5.1.2. Mekanik eksfolasyon

Bu yöntem, yüksek kaliteli grafen filmleri elde etmek için hala ana sentez tekniklerinden biridir, çünkü TEM (transmission electron microscopy; iletim elektron mikroskopisi) ve AFM (atomic force microscopy; atomik kuvvet mikroskopisi) analizleri tarafından onaylanmış olarak 5 ila 10 μm büyüklüğünde yüksek kaliteli grafen filmleri sağlamaktadır. Ancak, bu yöntemle elde edilen filmlerin düzensiz kalınlığı ve düşük verim nedeniyle yüksek üretim maliyeti, bu yöntemin seri üretim için uygun olmadığını ortaya koymaktadır. Bu yöntemler, grafen öncüsünün (grafit, GO vb.) katman katman ayrıldığı ve grafen tabakalarının oluşturulduğu bir üstten aşağı yaklaşımının önemli bir örneğidir (Shams vd., 2015).

Bu yöntem, deneysel amaçlar için yüksek kaliteli grafen sağlama potansiyeline sahip olmuştur da, büyütülmeye uygun görünmemektedir. Son zamanlarda stabilizasyon sıvılarında (N-metil-2-pirolidon, sodyum kolat vb.) sürtünme eksfoliasyonu ile grafen sentezi literatürde rapor etmişlerdir (Shams vd., 2015). Bu süreçte, grafit lokal sürtünme hızlarında ($10^4/\text{sa}$ üzerinde) batırılmış ve karıştırılmıştır. Bu yaklaşım, katmanları ayırmak için ultrasonikasyonun kullanımını azaltmış, böylece daha az enerji tüketen ve ölçeklenebilir bir yaklaşım sunmuştur. Ayrıca, oksitlenmemiş grafen üretimine olanak tanımıştır. Sürtünme hızının yaklaşık $10^4/\text{sa}$ olması gerekmektedir ki bu basit bir mutfak karıştırıcısında da elde edilebilmiştir. Bu yöntemle elde edilen grafen, özellikler bakımından, grafitin çözücüler ve yüzey aktif maddelerde ultrasonikasyonu ile elde edilebileceklerle eşdeğer olmuştur. Bu yöntemin basitliği nedeniyle, endüstriyel ölçekte grafen üretimi için uygun görünmüştür. İlginç bir şekilde, bu yöntem, bor nitrür ve molibden disülfid gibi diğer katmanlı malzemelerin eksfoliasyonunda da uygulanabilmiştir.

Literatürde önerilen ek bir adım, çoğu yöntemle elde edilen bir öncü madde olan GO ile elde edilen grafenin kalitesini artırmak için yapılmıştır. Bu süreçte, McAllister ve ark. rapor ettiği yöntemi seçerek, GO levhaları 1500°C 'de 5 dk süreyle 40 MPa tek eksenli basınç altında sıcak presle işlem görmüşlerdir (McAllister vd., 2007). GO levhaları, 800°C ila 1500°C arasında indirgemeye başlamış ve bu yöntemle g ölçeğinde yüksek kristallığe sahip grafen elde edilmiştir. GO levhalarının yüksek sıcaklık ve basınç işlemi, onları azaltmak için GO'nun termal işleminden bir adım daha ileriye taşımış ve az katmanlı grafen levhalarına dönüşmesine yardımcı olmuştur. Sisteme yüksek basınç

eklenmesi, GO levhalarının grafen levhalarına dönüştürülme oranını daha da iyileştirmiştir. Bu teknik ayrıca büyütülmeye uygun bir aday olarak da değerlendirilebilir (Shams vd., 2015).

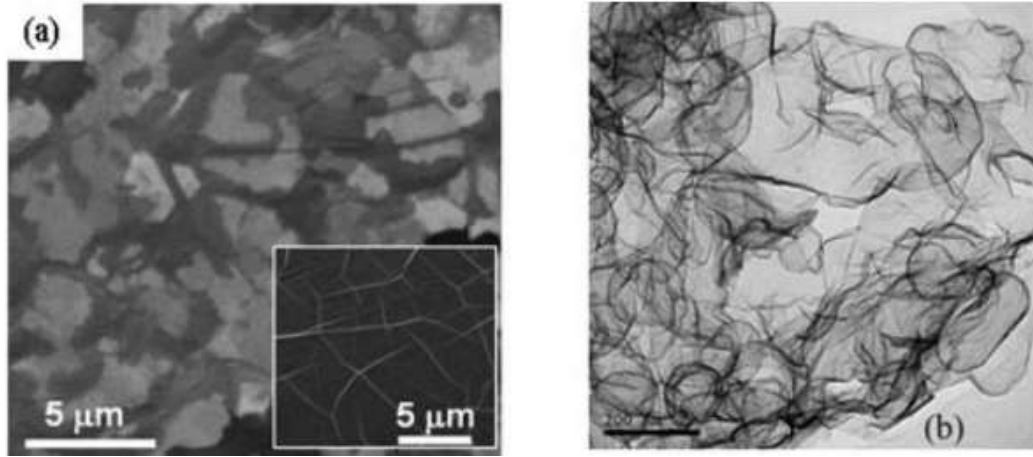
1.5.1.3. Termal Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği

Grafenin termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle (CVD) sentezlenmesi oldukça yenidir. Bu yol ile sentezlenmiş düzlemsel birkaç katmanlı grafen hakkındaki ilk rapor 2006 yılında bulunmuştur (Somani vd., 2006). Bu çalışmada; doğal, çevre dostu ve düşük maliyetli bir öncü madde olan kafur ($C_{10}H_{16}O$), Ni folyolar üzerinde grafen sentezlemek için kullanılmıştır. Kafur önce $180^{\circ}C$ 'de buharlaştırılmış, ardından CVD fırınının başka bir odasında 700 ila $850^{\circ}C$ 'de, taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak pirolize edilmiştir. Oda sıcaklığına doğal olarak soğutulduğunda, Ni folyolar üzerinde birkaç katmanlı grafen yaprakları gözlemlenmiştir. Bu şekilde üretilen grafenin, çok katlı olduğu ve yaklaşık 35 katmanlı grafen yapraklarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sentez işlemi için, 0,15:1:2 oranında metan (CH_4), H_2 ve Ar karışımı, toplam 315 sccm akış hızıyla, $1000^{\circ}C$ 'de 20 dk süreyle kullanılmıştır. HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy; yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu) ve Raman spektroskopik analizler, yalnızca orta derecede soğutma hızlarında Ni üzerinde grafen oluşumunu doğrulamış, yüksek ve düşük soğutma hızlarının grafen sentez sürecine zarar verdiğini göstermiştir (Choi ve Aurbach, 2016).

Bu grafen oluşumundaki fark, Ni içindeki C'nin çözünürlüğüne ve C ayrışma kinetiğine atfedilmiştir. Ni, C atomları için iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Yavaş soğutma hızında, C atomları, folyo Ni'ye yayılmak için yeterli zamana sahip olur ve yüzeyde ayrışma görülmez. Orta derecede soğutma hızında, C atomları ayrışır ve grafen oluşturur; yüksek hızda da C atomları Ni'den ayrışır, ancak daha az kristalize, kusurlu bir grafitik yapı oluşturur. Şekil 1.18'de bu yöntemle sentezlenen grafenin bazı SEM (scanning electron microscope; taramalı elektron mikroskobu) görüntülerini gösterilmiştir (Choi ve Aurbach, 2016).

Şekil 1.18. (a) İnce (300 nm) Ni katmanları ve kalın (1 mm) Ni folyoları (küçük resim) üzerinde yetiştirilen grafen filmlerinin SEM görüntüleri; (b) Bireysel grafen tabakalarını ve grafitleşmiş katmanların kenarlarını gösteren birkaç katmanlı grafenin HRTEM görüntüsü (Choi ve Aurbach, 2016)



Bir sonraki hedef grafenin büyük ölçekli olarak büyütülmesi olmuştur. Substratsız birkaç katmanlı grafen büyütme için yeni bir yöntem önerilmiştir. Buna göre MgO destekli Co katalizörlerini kullanarak, seramik bir kapta, CH₄ ve Argon (Ar) gazı ortamında (1:4 hacim oranı ve toplam 375 mL/dk akış hızı ile) 1000°C'de 30 dk boyunca grafen büyütülmüştür. Reaksiyon ürünü, magnezyum oksit (MgO) ve Co'yu çıkarmak için konsantre HCl ile yıkanmış, ardından birkaç kez damıtılmış su ile yıkanarak 70°C'de kurutulmuştur. Bu çalışmada 500 mg katalizör toz karışımının 50 mg grafen üretebildiği iddia edilmektedir (Choi ve Aurbach, 2016).

1.5.1.4. Plazmayla Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği

Grafenin plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemiyle sentezlenmesine olan ilgi, katmanlı ayırma yöntemine olan ilgiyle eşzamanlıdır. Bu yöntemle ilgili yapılan en erken çalışma, Obratsov ve ark. tarafından önerilen, nanoyapılı grafit benzeri karbon (NG) üretmek için bir DC deşarj PECVD yöntemidir (Obratsov vd., 2003). Bu süreçte, alt tabaka olarak Si alttaşı ile Ni, volfram (W), molibden (Mo) ve bazı diğer metal levhalar kullanılmış ve 10 ila 150 Torr arasında gaz basıncında CH₄ ile H₂ (yüzde 0'dan yüzde 25'e kadar CH₄) gaz karışımı uygulanmıştır. Bu süreçle üretilen NG filmin, bazı bükülmüş kısımlar dışında çoğu yerde daha kalın olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma PECVD ile, tek ila birkaç katmanlı grafen üzerine yapılan ilk çalışmadır (Wang vd., 2004). Başka bir çalışmada da; bir radyo frekanslı PECVD sistemi, özel bir yüzey hazırlama işlemi veya katalizör biriktirme işlemi

olmadan, çeşitli alt tabakalar (Si, Volfram (W), Molibden (Mo), Zirkonyum (Zr), Titanyum (Ti), Hafniyum (Hf), Niyobyum (Nb), Tantal (Ta), Cr, 304 paslanmaz çelik, silikon dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) üzerinde grafen sentezlemek için kullanılmıştır. H_2 içinde %5 ila %100 CH_4 gaz karışımında (toplam basınç 12 Pa), 900W güç ve 680°C alt tabaka sıcaklığında üretilen grafen tabakalarının Å (angström) kalınlıklarda olduğu görülmüştür. Sürecin basitliği hemen bilim camiasının dikkatini çekmiş ve birçok araştırma grubu tarafından dünya çapında aynı türde bir süreç takip edilmiştir. Ardından yapılan araştırmalarda PECVD odasında grafenin büyüme mekanizmasını önermişlerdir (Choi ve Aurbach, 2016). Benzer bir şekilde, Yuan ve ark., mikrodalga PECVD kullanarak paslanmaz çelik alt tabakaları üzerinde 1 ila 3 katman kalınlığında yüksek kaliteli grafen tabakaları sentezlemişlerdir. Bu süreçte, CH_4 ve H_2 gaz karışımı (1:9 oranında, toplam basınç 30 Torr ve 200 sccm akış hızı) ve 1200W mikrodalga gücü kullanılmıştır. Bu yöntemle üretilen grafenin, diğer yöntemlere göre daha iyi kristallliğe sahip olduğu gösterilmiştir (Yuan vd., 2009)

1.5.1.5. Grafitin Enterkalasyonu

Grafit ayrıca; bir molekülün iki molekül arasına tersinir bir şekilde girmesi olan enterkalasyon yoluyla grafene indirgenebilir. Grafit katmanlar arası boşluğa farklı kimyasal türler yerleştirilerek grafit enterkalasyon bileşikler üretilir. Grafit katmanları arasındaki bu enterkalarların varlığı nedeniyle, katmanlar arasındaki mesafe artar. Bu durum, artan katmanlar arası mesafenin grafen katmanları arasındaki elektronik bağlanmayı etkilemesi nedeniyle grafenin özelliklerini de değiştirir. Farklı enterkalarlar, elektriksel, termal ve manyetik performansa odaklanan uygulamalarda kullanılabilir özelliklere sahip enterkalasyon bileşiklerini oluşturur (Zhan vd., 2011).

1.5.1.6. Nanotüp Dilimleme

KNT 'de grafen üretimi için bir öncü madde olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle birkaç mikron uzunluklarda grafen nanoşeritleri elde edilebilmektedir. Böyle yöntemlerin yüksek verim ve iyi kalite grafen sunduğu bildirilmiştir (Shams vd., 2015).

Teorik olarak, karbon nanotüpler açılarak 2D grafen tabakaları oluşturabilmiştir. Plazma aşındırma yöntemiyle kısmen polimer film içinde gömülü nanotüplerin işlenmesi veya karbon nanotüplerin potasyum permanganat ve H_2SO_4 içeren bir çözeltiye yerleştirilmesi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Nanotüp dilimleme yöntemiyle yüksek kaliteli grafen elde edilebilmektedir. Literatürde endüstriyel kullanıma uygun olarak sunulan bir

nanotüp dilimleme tekniğine göre; (Shams vd., 2015) KNT'ler, 0.06 N/cm^2 'lik sabit bir yük altında zımparalanarak sürtünme ile grafen tabakalarına dilimlenebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen grafenin, FET (field-effect transistor; alan etkili transistör) bağlantılar, NEM (nanoelectromechanical systems; nanoelektromekanik sistemler) ve kompozitler gibi uygulamalarda kullanılabildiği belirtilmiştir. Ancak, öncü maddenin KNT yeniliği göz önüne alındığında, bu yöntemin ticari üretim için finansal olarak uygun olmayabileceği öne sürülmüştür (Shams vd., 2015).

1.5.1.7. Piroliz İşlemi

Piroliz işlemi kolaylık sağlar ve üretim için ölçeklendirilebilir. Ancak, verim düşüktür ve nihai üründe safsızlıklar vardır. Bu yöntemde, 1:1 molar oranında sodyum (2 g) ve etanol (5 ml) kapalı bir reaktör kabında 220°C 'de 72 sa boyunca ısıtılır ve grafen öncüsü olan katı solvotermal ürün elde edilir. Daha sonra bu ürün hızla pirolizlenir ve kalan ürün deiyonize su (100 ml) ile yıkanır. Askıya alınan katı madde daha sonra vakumla süzülür ve vakumlu bir fırında 100°C 'de 24 sa boyunca kurutulur. Bu solvotermal reaksiyon yöntemi, yaklaşık 0.1 g grafen verimi sağlar. Her 1 ml etanol tipik olarak reaksiyon başına 0,5 g grafen verir (Choucair vd., 2009).

1.5.1.8. Grafen Oksitin İndirgenmesi

Grafit oksitin kimyasal indirgenmesiyle birkaç mikrometre boyutundaki grafen nanopul/pudra elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen grafen; iletken mürekkepler ile boyalar, polimer dolgu maddeleri, pil elektrotları, süperkapasitörler ve sensörler vb. gibi çeşitli uygulamalar için uygundur. GO'nun indirgenmesi genellikle grafitten ve genişletilebilir grafitten daha düşük bir eksfoliasyon derecesi elde edildiği için tercih edilir (Shams vd., 2015). GO'nun su içinde sonikasyon ile eksfoliasyonu yapılabilir ancak elde edilen malzeme elektriksel olarak yalıtkandır, bu nedenle iletkenliğini geri kazanması için indirgenmelidir. İndirgeme kimyasal veya termal işlemle gerçekleştirilebilir (Verdejo vd., 2011). Araştırmacılar, lysogeny broth bakterilerinden elde edilen biyokütle yardımıyla GO için yeni bir indirgeme yöntemi geliştirmişlerdir. Bildirilen yöntemlerine göre, lysogeny broth'tan yetiştirilen bakteriler, 120 rpm ve 37°C 'de Erlenmeyer flakında 21 sa inkübe edilmiştir. Elde edilen kültür, fazla bakteriyi çıkarmak için 10000 rpm'de santrifüj edilmiştir ve rGO sentezi için kullanılan biyokütle elde edilmiştir. *Bacillus marisflavi* biyokütlesinin 200 mg'si, GO dispersiyonuna (0,5 mg/ml) eklenmiş ve 37°C 'de 72 sa boyunca karıştırılmış, ardından fazla bakteriyi

çıkarmak için santrifüj edilmiştir. Kimyasal yöntemler daha düşük sıcaklıklarda ve maliyetle grafen sentezini mümkün kılmakta. Ancak bu yöntemle elde edilen grafen yüksek yoğunlukta yüzey kusurlarına ve düşük saflığa sahip olmaktadır (Shams vd., 2015).

1.5.1.9. Elektrokimyasal Eksfoliasyon

Parvez ve arkadaşları, grafitten grafen eksfoliye etmek için ilginç bir elektrokimyasal yöntem bildirdiler (Parvez vd., 2013). Elektrolit olarak 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanırken, anot olarak grafit pullarını ve katot olarak platin telleri kullanmışlardır. Sisteme +10 V'luk pozitif bir yük uygulanmıştır. Grafit pulları çözeltide çözünmeye başlamıştır. 2 dk sonra voltaj kesilip eksfoliye edilmiş grafit malzemesi vakum filtrasyonu ile toplanmıştır. Numune, asidik kalıntıların tamamen giderilmesini sağlamak için defalarca su ile yıkanmıştır. Elde edilen toz, çözücü içinde dağıtılmıştır. Sonuç olarak EG yaprakları elde edilmiştir (Parvez vd., 2013).

1.5.1.10. Sonikasyon

Yüksek kaliteli, oksitlenmemiş grafit ve grafen pulları sonikasyon yöntemi ile elde edilebilir. Bu yöntem, grafen sentezine yönelik yukarıdan aşağıya yaklaşımın temel bir örneğidir çünkü bu yöntemde, bir öncül içinde birlikte istiflenmiş grafen katmanlarını ayırmak için ultrasonik enerji kullanılır. Sonikasyon, grafen yapımı için kolay bir yaklaşım sunarken, enerji tüketimi açısından endüstriyelleşme için zorluklar oluşturur. Çözücü destekli sonikasyon, sonikasyon yönteminin basit bir modifikasyonudur ve belirgin bir adımdır. Grafen, bir çözücü (NMP, vb.) yardımıyla sonikasyon yoluyla grafitten elde edilir, bu süreçte santrifüj yardımıyla grafen grafitten ayrılır (Hernandez vd., 2008).

1.5.1.11. Bilyeli Öğütme

Manyetik destek, öncüllerde bulunan metalik parçacıkların filtrasyonunu sağlarken, kimyasal destek kimyasal etkileşimler (örneğin, π - π etkileşimleri) kullanarak yaprakların yeniden istiflenmesini önler. Bu tür teknikler, 5-6 katmanlı grafen sağlar ve yüksek üretim verimi sunar. Bu yöntemle, grafitte kıyasla daha büyük bir yüzey alanına sahip grafen ($153,9 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilebilir (Shams vd., 2015).

1.5.1.12. Radyasyon Bazlı Süreç

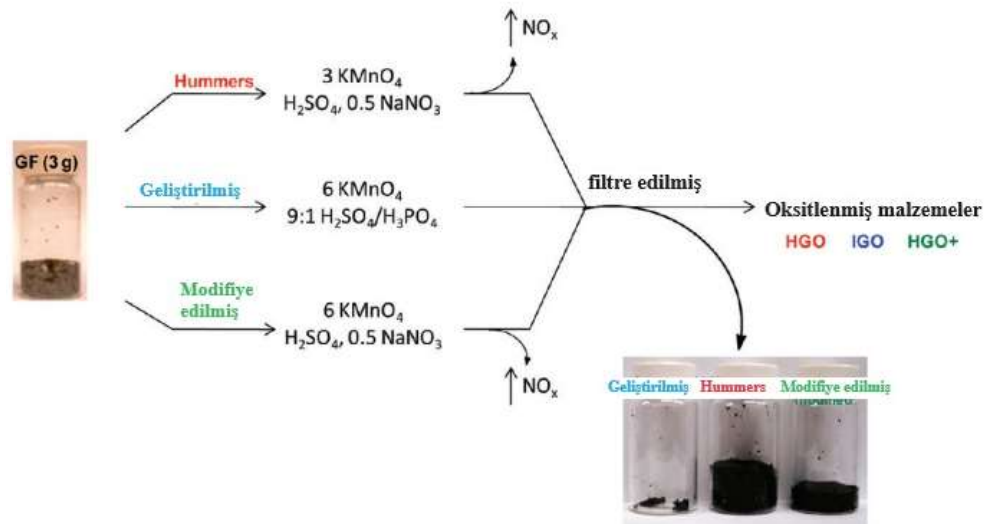
Radyasyon bazlı yöntemler, nispeten kısa bir sürede grafen üretimi sunar. Bu yöntemle yüksek kaliteli grafen elde edilebilir, ancak verim düşüktür. Ayrıca radyasyonla ilgili endişeler, bu yöntemlerin endüstriyel olarak kullanılmasına izin vermemektedir. GO, elektron ışını ile ışınlama kullanılarak da grafen yapraklarına indirgenebilir. Bildirilen yönteme göre, sulu bir GO ve izopropil alkol dispersiyonu, kapalı bir plastik torbaya konulmuş ve $2 \text{ MeV}/10 \text{ mA}$ koşullarında 10 dk ışınlanmıştır. İndirgenmiş GO daha sonra santrifüj ile ayrılmış, birkaç kez alkol ile yıkanmış ve vakum altında 60°C 'de kurutulmuştur. Burada kullanılan enerji kaynağı lazerdir. GO, bir DVD (dijital versatil disk) üzerine kaplanır ve ardından işlenerek GO filmleri doğrudan grafene indirgenir (Pan vd., 2009).

1.5.2. Grafen Oksit Sentezi

Grafit eksfoliasyonunun en yaygın yaklaşımı, grafen oksit (GO) olarak bilinen, iletken olmayan hidrofobik bir karbon malzemesi elde etmek için güçlü oksitleyici ajanların kullanılmasıdır. GO'nun kesin yapısını belirlemek zor olsa da GO için daha önce birleşik olan grafen aromatik kafesinin epoksitler, alkoller, keton karboniller ve karboksilik gruplar tarafından etkileşime uğradığı açıktır. Kafesin bozulması, grafit için $0,335 \text{ nm}$ 'den GO için $0,625 \text{ nm}$ 'den fazla olan interkatman aralığında bir artışla yansıtılmaktadır. “1859'da grafitte, füme nitrik asit içindeki bir süspansiyona potasyum klorat eklenerek GO sentezi ilk kez gösterilmiştir.” Prosedürdeki bu küçük değişiklik, tek bir reaksiyon kabında yüksek derecede oksitlenmiş GO üretimini önemli ölçüde daha pratik hale getirdi. 1958'de Hummers, bugün en yaygın kullanılan yöntemi bildirdi: grafit, potasyum permanganat (KMnO_4) ve sodyum nitrat (NaNO_3) ile yoğun H_2SO_4 içinde karıştırılarak oksitlenir (Marcano vd., 2010).

Son zamanlarda, çok duvarlı karbon nanotüplerin KMnO_4 ve yoğun H_2SO_4 ile etkileşiminden ölçeklenebilir grafen oksit nanoşeritler (GONR; graphene oxide nanoribbon) hazırladıklarını ve bu reaksiyona fosforik asit (H_3PO_4) eklenmesinin daha sağlam grafitik bazal düzlemlere sahip GONR'lar ürettiğini bildirmiştir (Marcano vd., 2010). Bu ikinci nesil GONR'ların indirgenmesi, birinci nesil GONR'ların indirgenmesiyle elde edilenlerle kıyaslanabilir iletkenlikte şeritler üretmiştir. Netlik için, bu yöntemlerle üretilen GO'lara sırasıyla IGO, HGO ve HGO+ adını vermişlerdir. Geliştirilmiş yöntem, diğer iki prosedüre kıyasla daha fazla miktarda hidrofobik oksitlenmiş grafit malzemesi sağlamıştır. Ayrıca, IGO, HGO kadar oksitlenmiş olmasına rağmen, her ikisi de HGO'dan daha oksitlenmişken, IGO'nun daha fazla bazal düzlem çerçevesinin korunduğu daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir (Marcano vd., 2010). Basit protokolü, yüksek verimi, hazırlık sırasında toksik gaz üretmemesi ve indirgeme sonrası eşdeğer iletkenliği ile geliştirilmiş yöntem, büyük ölçekli malzeme hazırlamak için cazip hale gelmektedir. Ayrıca, membranlar, TEM ızgaraları veya sıcaklığa duyarlı cihaz üretimi gibi malzeme uygulamalarında geliştirilmiş performans gösterebileceğini belirtilmiştir (Marcano vd., 2010).

Şekil 1.19. Grafit pulları ile başlayan prosedürlerin temsili, IGO (indirgenmiş grafen oksit), HGO (hummers grafen oksit) ve HGO+ 'nun (modifiye grafen oksit) saflaştırılması sırasında geri kazanılan az oksitlenmiş hidrofobik karbon malzemesi (Marcano vd., 2010)



1.5.2.1. Geliştirilmiş Hummers Yöntemi

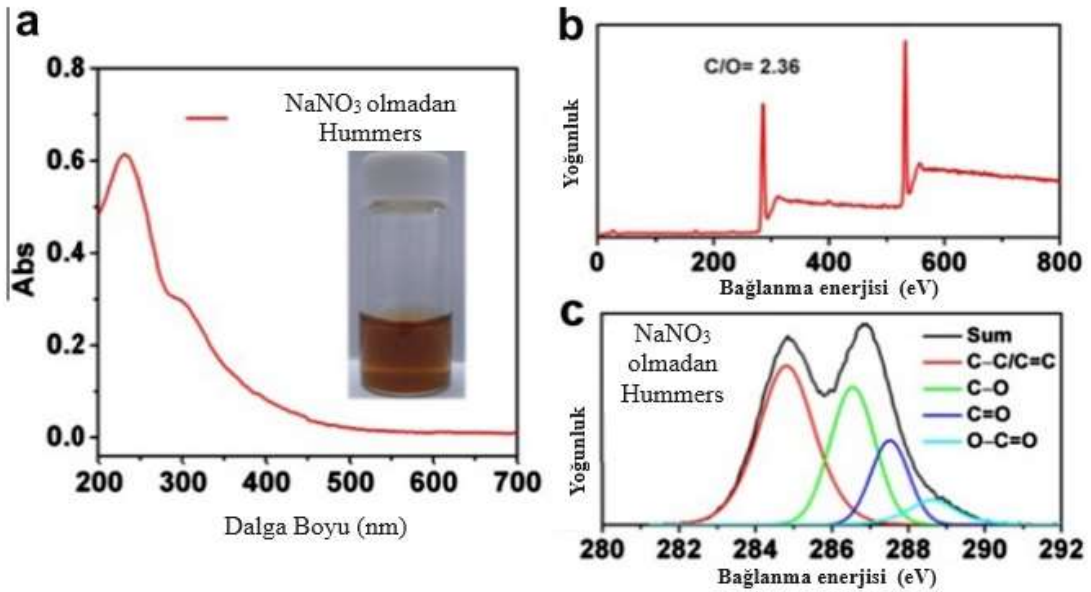
Tipik olan reaksiyon formülünden NaNO_3 'ün çıkarılmasıyla bir modifikasyon yapılmıştır (Hummers ve Offeman, 1958). Buna göre grafit tozu (3,0 g) yoğun H_2SO_4 (70 ml) içine karıştırılmış buz banyosunda eklenmiştir. Kuvvetli karıştırma altında, KMnO_4 (9,0 g) süspansiyonun sıcaklığını 20°C 'nin altında tutacak şekilde yavaşça eklenmiştir. Ardından, reaksiyon sistemi 40°C 'lik bir yağ banyosuna aktarılmış yaklaşık 0,5 sa boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra, 150 ml su eklenmiş ve çözelti 95°C 'de 15 dk karıştırılmıştır. Ek olarak, 500 ml su eklenmiş ve yavaşça 15 ml H_2O_2 (%30) eklenmiş, çözeltinin rengi koyu kahverengiden sarıya döndürülmüştür. Karışım filtrelenmiş ve metal iyonlarını gidermek için 1:10 HCl sulu çözeltisi (250 ml) ile yıkanmıştır. Elde edilen çözelti katı hava içinde kurutulmuş ve 600 ml'ye seyreltilmiş bir grafit oksit sulu dispersiyonu oluşturulmuştur. Son olarak, kalıntı metal türlerini uzaklaştırmak için 8000-14000 g/mol molekül ağırlığı kesimine sahip bir dializ (bir çözeltideki küçük moleküllerin ve iyonların, yarı geçirgen bir membran aracılığıyla daha büyük moleküllerden ayrılmasını sağlayan bir süreç) membranı kullanılmış bir hafta boyunca diyaliz ile saflaştırılmıştır. Elde edilen grafit oksitin sulu dispersiyonu 1,2 l'ye kadar seyreltilmiş, gece boyunca karıştırılmış ve 30 dk boyunca ultrasonikasyona tabi tutularak GO'ya dönüştürülmüştür. GO dispersiyonu daha sonra 3000 rpm'de 40 dk boyunca santrifüjlenerek, eksfoliye edilmemiş grafitler uzaklaştırılmıştır. Başka bir çalışmada karşılaştırma yapmak için, GO ayrıca geleneksel Hummers yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır ve yukarıda tanımlanan aynı prosedürlerle saflaştırılmıştır (Chen vd., 2013). Bu karşılaştırma çalışmasında iyileştirilmiş ve geleneksel Hummers yöntemleriyle hazırlanan GO ürünleri sırasıyla GO1 veya GO2 olarak adlandırılmıştır. GO örnekleri, NaNO_3 gerektirmeyen (GO1) veya NaNO_3 gerektiren (GO2) Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenmiş, dializ ve santrifüjle saflaştırılmıştır. GO1 ve GO2'nin verimleri (GO ağırlığının grafit tozu ağırlığına oranı) sırasıyla 92 ± 3 ve 96 ± 2 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, KMnO_4 içeren yoğun H_2SO_4 çözeltisinin NaNO_3 yardımı olmadan da grafiti GO'ya oksitleyebildiğini göstermiştir ve bu yöntem, Hummers yöntemine yakın bir verimde çalışabilmiştir. GO1'in kompozisyonu, yapısı ve morfolojisinin GO2 ile neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir (Chen vd., 2013).

GO1 ve GO2'nin bileşimi, yapısı ve morfolojisi hemen hemen aynı olarak belirlenmiştir. Şekil 1.20 (a), GO1'in sulu dispersiyonunun morötesi (UV) görünür spektrumudur. Spektrumda 232 nm'de ana emilim zirvesi ve 300 nm'de absorpsiyon zirvesi

bulunmaktadır; bunlar sırasıyla C-C bağlarının pp^* geçişine ve C-O bağlarının np^* geçişine atfedilir. Bu spektrumun genel özelliği, geleneksel Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenen GO'nun özelliğine tamamen benzer ve emilim zirveleri de literatürde bildirilen GO örneklerine benzerdir (Sur vd., 2016).

GO1 dispersiyonu açık sarı bir renk gösterir, bu da grafitin GO'ya başarılı bir şekilde oksitlendiğini gösterir. GO1 ve GO2'nin C/O atomik oranları XPS (X-ray photoelectron spectroscopy; X-ray fotoelektron spektroskopisi) ile ölçülmüş olup sırasıyla 2,36 ve 2,23 olarak bildirilmektedir (Şekil 1.20 (b)), bu da benzer oksidasyon derecelerini yansıtmaktadır. Bu değerler, daha önce rapor edilen GO ürünleri için 2,1-2,9 aralığında yer almıştır (Hummers ve Offeman, 1958).

Şekil 1.20. (a) 0,01 mg ml⁻¹ konsantrasyondaki GO1 sulu dispersiyonun morötesi-görünür spektrumu, içeride, 0,5 mg/ml konsantrasyondaki GO1 sulu dispersiyonun fotoğrafı bulunmaktadır (b) Dondurularak kurutulmuş GO1'in XPS genel tarama spektrumu (c) GO1'in C 1s XPS spektrumu (Hummers ve Offeman, 1958)



Buna göre GO1'in C 1s spektrumu (Şekil 1.20 (c)), dört farklı karbon bağı göstermiştir: C-C/C--C (284,6 eV), C-O (286,6 eV), C=O (287,8 eV) ve O-C--O (289,0 eV). Bu XPS spektrumunda, sağlam karbon (C-C/C--C) ve oksitlenmiş karbon atomlarının zirve yoğunlukları sırasıyla %47,9 ve %52,1 olarak hesaplanmıştır. GO2 spektrumunda ise bu değerler sırasıyla %46,5 ve %53,5 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, GO1 ve GO2'nin benzer oksidasyon derecelerine sahip olduğunu daha da doğrulamaktadır. GO1 veya GO2, daha az oksitlenmiş ve yüksek derecede oksitlenmiş karışıtlarına kıyasla orta düzeyde bir

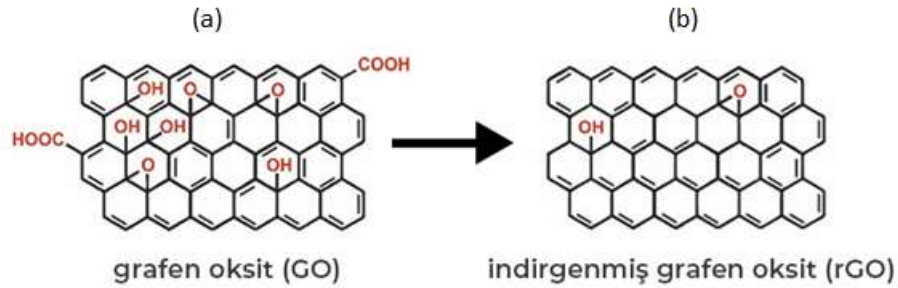
oksidasyon derecesine sahip olmuştur. GO1 ve GO2 süspansiyonlarının zeta potansiyelleri sırasıyla $43,8 \pm 1,3$ ve $45,6 \pm 0,6$ mV olarak ölçülmüş ve bunun nedeni olarak karboksil gruplarının varlığından dolayı negatif yüklü olmaları gösterilmiştir. GO1'in zeta potansiyeli GO2'ye kıyasla biraz daha yüksektir, ancak değeri hala 30 mV'den düşüktür, bu da onun sulu ortamlarda iyi bir dağılım sağladığını göstermektedir (Chen vd., 2013).

1.5.2.2. İndirgenmiş grafen oksit (rGO)

GO, Brodie, Hummers veya Staudenmaier tarafından geliştirilen temel yöntemlerden birini kullanarak grafitin oksidatif muamelesi ile sentezlenir, çünkü bu yöntemler mevcut indirgeme tekniklerine göre birkaç avantaja sahiptir (Alam vd., 2017). İlk olarak, reaksiyon birkaç sa içinde tamamlanabilir. İkinci olarak, KClO_3 , patlayıcı ClO_2 gazının oluşumunu önleyerek reaksiyon güvenliğini artırmak amacıyla KMnO_4 ile değiştirilmiştir. Üçüncü olarak, NaNO_3 kullanımı, yoğun HNO_3 yerine tercih edilerek asit sisi oluşumunu ortadan kaldırır. Hummers yöntemi, yüksek verimliliği ve tatmin edici reaksiyon güvenliği nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Ancak, yine de bazı dezavantajları vardır. Örneğin; oksidasyon işlemi NO_2 ve N_2O_4 gibi toksik gazlar salar ve ayrıca sentez ile saflaştırma işlemlerinden kaynaklanan atık sudan, kalıntı Na^+ iyonlarının uzaklaştırılması zordur. Bu çalışmada kullanılan modifikasyon, reaksiyon ürününü artırmada ve Hummers yönteminin gerektirdiği KMnO_4 ve H_2SO_4 'ün değişen oranlarını kullanarak toksik gaz salınımını daha da azaltmada başarılı olmaktadır $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'in (potasyum persülfat) kullanımı, reaksiyon sırasında pH değerini sürekli olarak korur. GO'nun kesin yapısını belirlemek çok zor olsa da GO'da grafendeki bitişik aromatik kafesin çeşitli fonksiyonel gruplar tarafından kesintiye uğradığı bilinmektedir. GO, grafit ile benzer katmanlı bir yapıya sahiptir, ancak GO'daki karbon atomları düzlemi, interkatman mesafesini artıran ve atom kalınlığındaki katmanları hidrofilik hale getiren oksijen içeren gruplar ile yoğun bir şekilde süslenmiştir. Sonuç olarak, bu oksitlenmiş katmanlar, orta dereceli ultrasonikasyon altında soyulabilir. Soyulmuş tabakalar, grafen gibi sadece bir veya birkaç katman C atomu içeriyorsa, bu tabakalar grafen oksit (GO) olarak adlandırılır. Bu grafen oksitler, şeffaf iletken film, kompozit malzemeler, güneş enerjisi ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda önemli uygulamalara sahiptir (Alam vd., 2017). Şekil 1.21 (a)'da grafen oksit yapısı ve (b)'de ise indirgenmiş grafen oksit

yapısı görülmektedir (Görselde indirgenmiş grafen oksitin özellikleri ve kullanımları gösterilmektedir." (Nanografi, 2021).

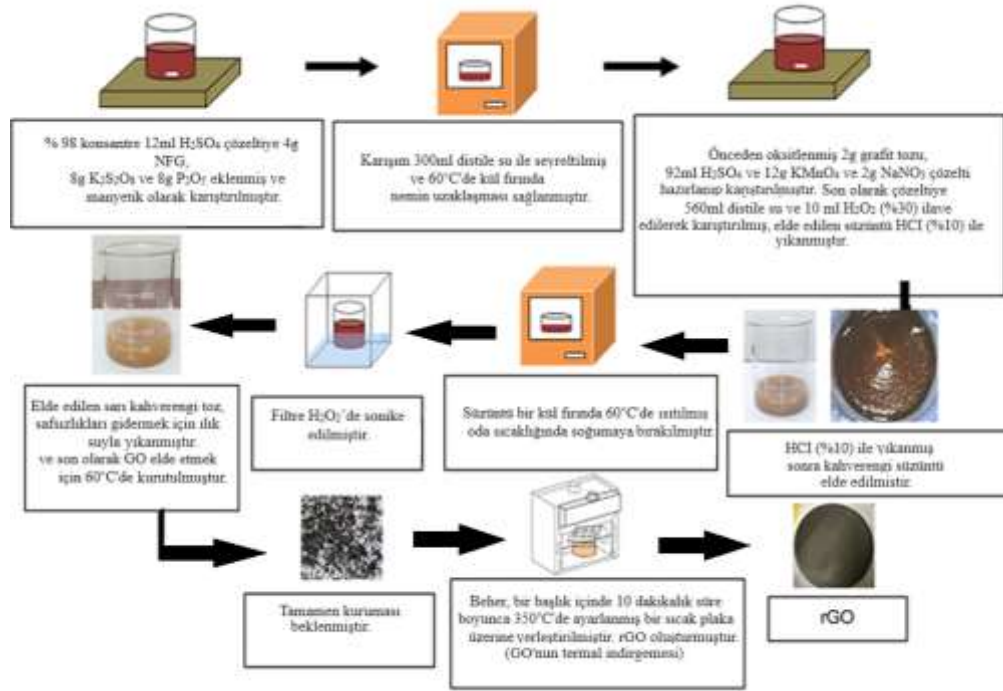
Şekil 1.21. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapısının gösterimi (Nanografi, 2021)



Grafen oksit (GO) kullanarak modifiye Hummers yöntemi ile hazırlanan süreçte, birkaç katman grafen içeren indirgenmiş grafen oksit (rGO), GO'nun termal indirgenmesiyle GO'dan elde edilmiştir. Doğal pul grafit (NFG), ortalama 250 mikron (μm) boyutunda ve %98 saflıkta kullanılmıştır. H_2SO_4 ve fosfor pentaoksit (P_2O_5) Merck India'dan temin edilmiştir. Kullanılan tüm reaktifler yüksek saflıkta olup, ticari olarak mevcut en yüksek saflığa sahiptir. 4 g NFG, 12 ml H_2SO_4 ve 8 g P_2O_5 karışımı hazırlanmıştır. Çözeltinin manyetik karıştırıcı ile 6 sa boyunca karıştırılması sağlanmıştır. Elde edilmiş sıvı faza tekrar 12 ml H_2SO_4 ve 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eklenmiştir. Bu karışım 6 sa boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 300 ml distile (saf) su ile seyreltilmiştir. Eldeki sıvı faz hava ile bir gece boyunca kurutulmuş ve daha sonra 60°C 'de mufla fırınında 2 sa süreyle ısıtılarak nemi giderilmiştir. 2 g ön oksitlenmiş grafit tozu, 92 ml H_2SO_4 ve 12 g KMnO_4 karışımına sürekli karıştırma altında su banyosunda eklenmiştir. Çözeltiye 15 dk sonra 2 g NaNO_3 eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 2 sa boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 200 ml distile su çözeltiye eklenmiş ve 15dk karıştırılmıştır. Çözeltiye %30 H_2O_2 'den 10 ml ve 560 ml distile su eklenmiştir. Elde edilen sıvı faz %10'luk HCl ile yıkanmıştır. Elde edilen kahverengi süspansiyon mufla fırında 30 dk boyunca 60°C 'de ısıtılmış ve daha sonra bir gece boyunca havada soğumaya bırakılmıştır. Kahverengi dispersiyon, kalan metalik iyonları ve asitleri uzaklaştırmak için bir hafta boyunca distile su ile kapsamlı bir şekilde diyalize edilmiştir. Son olarak, bu sıvı faz karışım bir gece boyunca hava ile kurutulmuş ve H_2O_2 ile 5 dk sonike edilmiştir. Sarı-kahverengi kalan toz, safsızlıkları gidermek için 3 kez sıcak su ile yıkanmıştır. Filtratın 60°C 'de 4 sa ısıtılmasının ardından nihai kuru GO tozu elde edilmiştir. GO'dan rGO elde etmek için, kurutulmuş GO tozundan 100 mg boş bir beher

içine alınmıştır. Beher, üzerine birçok delik açılmış alüminyum folyo ile kaplanmış ve bir davlumbazda 350°C'ye ayarlanmış sıcak tabak üzerinde 10 dk boyunca tutulmuştur. Elde edilen siyah rGO tozu beherden toplanmıştır. Şekil 1.22'de aşamalar gösterilmektedir (Alam vd., 2017).

Şekil 1.22. rGO elde edilme aşamaları (Alam vd., 2017)

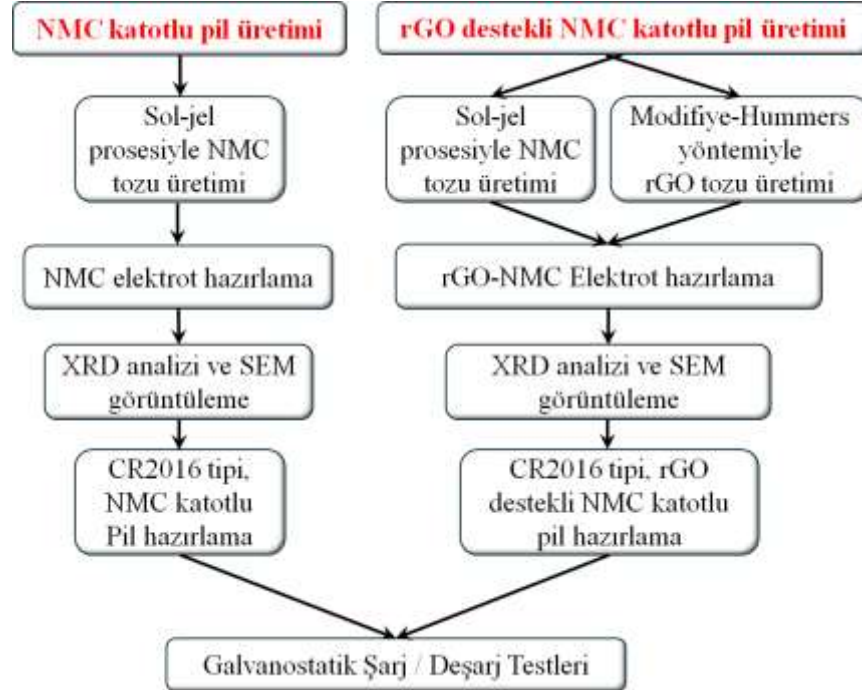


İKİNCİ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasının yöntemi deneysel olup aşamaları aşağıdaki gibi şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Bu yöntemle; NMC katot ve rGO destekli NMC katot olarak iki farklı katot üretimi ve bu katotlardan yapılmış iki farklı CR2016 tipli pil üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katot üretimleri sonrasında her bir katot türünün XRD analizleri yapılmıştır ve SEM görüntüleri alınmıştır. Son olarak iki farklı katota sahip pillerin üretimi yapıp ayrı ayrı galvanostatik şarj/deşarj testleri yapılarak karşılaştırılmıştır.

Şekil 2.1. Tez çalışması yöntemi şematik diyagramı



2.1. NMC Toz Üretimi

Tez çalışmasının bu bölümünde Sol-jel prosesiyle NMC tozu üretilmiştir. Başlangıç malzemeleri olarak; lityum asetat dihidrat $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nikel asetat $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, mangan asetat $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, kobalt asetat

(Co(CH₃COO)₂·4H₂O) kullanılmıştır. Bu süreçteki malzeme ve miktar oranları Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. NMC toz üretimi malzeme ve miktar oranları	
Malzemeler	Miktar (Li_{1,2}Ni_{0,2}Co_{0,08}Mn_{0,52}O₂ elde etmek için)
Li(CH ₃ COO)·2H ₂ O	7,344 g
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	2,986 g
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	5,390 g
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	0,849 g
Saf Su	140 ml
Sitrik Asit	23,055 g

Tablo 2.1’deki malzemeler saf su ile çözündürülerek, aynı beherglasta karıştırılmıştır. Karışımın şelatlanması için C₆H₈O₇ (sitrik asit) eklenerek tam çözünümünden sonra pH’ı 9’a gelene kadar HN₄OH (amonyum hidroksil) eklenmiştir. Karışım, ısıtma sistemi bulunan bir manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 5 sa jel kıvamı almıştır. Elde ettiğimiz bu jel, safir konkav yapılı (saat camı) cam içine döküp 24 sa boyunca 100°C’lik ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu işlemde jel içinde istenmeyen uçucular yok olmaktadır. Kuruyan jel agat taşından yapılı bir havanda iyice öğütülene kadar uzun bir süre öğütülür. Toz haline gelen karışım alümina pota içine alınmış ve tekrar ısıtma işlemi koyulmuştur. Bu işlem oda sıcaklığında başlayıp 5 sa içinde 500°C’ye çıkıp 5 sa 500°C’de bekletilmiş ve hemen akabinde 5 sa içinde 850°C’ye yükselen sıcaklıkla beraber 850°C’de yaklaşık 8 sa kadar tutularak kristalizasyon yapılmıştır. İstenen kristal yapı elde edildikten sonra kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. En son elde edilen toz tekrar öğütme işleminden geçirilerek NMC tozu elde edilmiştir.

2.2. Modifiye Hummers Methodu ile rGO Sentezi

Modifiye Hummers methodu ile geliştirilen rGO sentezleme işleminde grafit kullanılmıştır ve bu yöntemde gerekli malzeme miktar listesi Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. *Hummers methodu ile geliştirilen GO sentezinin malzeme ve miktar tablosu*

Malzeme	Miktar
Grafit Tozu	2,50 g
NaNO ₃	1,25 g
H ₂ SO ₄ (%95-97)	60 ml
KMnO ₄	7,50 g
Saf Su	370 ml
HNO ₃	125 ml
H ₂ O ₂ (%30'luk konsantre)	5 ml
HCL	200 ml
Hidrazin Hidrat	20 ml

2,50 g grafit tozu 125 ml'lik 3:1 oranında HNO₃ ve H₂SO₄ ile hazırlanarak çözelti içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. 3 sa süren karıştırma işleminin ardından pH değeri nötr olana kadar saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. pH değeri istenilen değere gelen malzeme 12 sa boyunca 80°C'lik bir etüvde kurutulmuştur. Elde edilen malzeme 850°C'lik bir kül fırınında 120sn ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında 1,25 g NaNO₃ içeren 60 ml'lik sülfirik asit içerisinde manyetik karıştırıcı ile 3 sa karıştırılmıştır. Malzeme ardından 0°C'lik buz banyosuna tabi tutularak soğutulmuştur. Sonrasında kontrollü şekilde 7,50 g KMnO₄ ilavesi yapılarak sıcaklığın 20°C üzerine çıkmaması sağlanmıştır. Tüm bu işlemlerin ardından malzeme tekrar manyetik karıştırıcıya koyularak kıvamlı bir yapı elde edene kadar karıştırılmıştır. Kıvamlı bir hal alan malzemeye 120 ml saf su damlacık halinde yavaşça ilave edilmiştir. Bu durumda malzeme sıcaklığının 98°C'nin üzerinde olmaması için distile su takviyesi kontrollü biçimde yapılmıştır. 15 dk daha 98°C'de bekletildikten sonra malzeme tekrardan manyetik karıştırıcıyla 30 dk daha karıştırılmıştır. Çözelti rengi yeşilimsi bir sarıya gelene kadar 5 ml H₂O₂ eklenmiştir ve karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin sonunda 250 ml saf su çözeltine eklenmiştir ve 24 sa boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen malzeme 200 ml'lik HCL ile yıkanarak ve esas malzeme pH'ı nötr oluncaya kadar saf su ile yıkama işlemi sürmüştür. En son olarak nihai malzeme 60°C'de etüv fırında kurutulmuştur. Böylece Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen 5,6 ml hidrazin hidrat (susuz, % 98) ve damıtılmış su içeren çözeltinin 15 dk süreyle ultrasonike edilmesiyle indirgenmiştir. Çözeltinin vakumlu süzme işlemiyle süzülmesiyle indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir.

2.3. rGO/NMC Elektrot Hazırlama İşlemi

rGO/NMC katotlu pilin karşılaştırması analizinin yapılması adına, NMC katotlu pile ve rGO/NMC katotlu pil olmak üzere iki farklı katot elektrot hazırlanmıştır. rGO destekli NMC katotu için kullanılan sürecin malzeme miktarları Tablo 2.3’de verilmektedir. NMC miktarı katotun kütlece %80’ine denk gelerek 1 g olarak belirlenmiştir. Bu orana göre rGO ağırlıkça %7 olacak şekilde 87,5mg, C-Black ağırlıkça %3 olacak şekilde 37,5mg, PVDF (Poliviniliden florür) bağlayıcı ve NMP (bir N-metil-2 pirolidinon çözeltisi) ağırlıkça %10 olacak şekilde kullanılmıştır. NMP 6,25 ml kullanılmıştır.

PVDF çözeltisi ise 2,082 g çözelti içinde 125 mg saf PVDF bulunmaktadır yani oran olarak saflığı %5,99’a denk gelmektedir. Geriye kalan NMP ise proses sonunda uçmaktadır.

Tablo 2.3. *Geliştirilmiş elektrot hazırlama işlemi için kullanılan malzeme ve miktar tablosu*

Malzeme	Kütlece Oranı	Kullanılan Miktar
NMC	%80	1g
rGO	%7	87,5mg
C-Black	%3	37,5mg
PVDF	%10	2,082g (%5,99 saflıkta 125 mg)
NMP	-	6,25ml

Tablo 2.3’deki miktarları göz önünde bulunarak izlenen işlem aşağıdaki gibidir: PVDF ve NMP, bir manyetik karıştırıcı içine alınmış ve içerisine rGO tozu eklenmiştir. 1000 devir/dk hızla 2 sa karıştırılarak akabinde NMC tozu eklenmiştir ve 1000 devir/dk hızla 2 sa karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından toplam 4 set olacak şekilde 15 dk ultrasonikasyon işlemi ve 5dk manyetik karıştırma işlemi yapılmıştır. Homojen bir karışım elde edilerek C-Black ekleyip 1000 devir/dk hızla 2 sa manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım 30dk ultrasonikasyon işlemine tabi tutulup tekrar manyetik karıştırma işlemine geçilmiştir ve 30 dk boyunca 1000 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım vakum etüv fırında 12 sa 120°C’de tutulup jelleşene kadar bekletilmiştir. İstenen kıvama gelen karışım Doctor Blade yöntemi (Kontos vd., 2008) ile alüminyum folyo üzerine sıvanmıştır. Bu sıvama işlemi Fotoğraf 2.1’de gösterilmektedir.

Fotoğraf 2.1. *Doctor Blade yöntemi ile katot sıvama işlemi*



Bu işlem adımında sıvama kalınlığı $57\ \mu\text{m}$ olarak ayarlanmıştır. Üzerine sıvama yapılan alüminyum folyo kalınlığı ise $15\ \mu\text{m}$ 'dir. Toplam kalınlık ise $72\ \mu\text{m}$ 'dir. Tam kurutma için tekrar vakum etüv fırına koyulmuştur. Burada 12 sa boyunca 120°C 'de bekletilmiştir. Fırından çıkarılıp 10 MPa (Megapascal) basınçta preslenerek katot kalınlığı $45\ \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir. Bu değere $15\ \mu\text{m}$ alüminyum folyo kalınlığı eklendiğinde toplam $60\ \mu\text{m}$ olmaktadır. Deneyde CR2016 madeni para tipi kılıf kullanıldığı için, katot hassas bir disk kesici ile 1,5 cm çapında diskler halinde kesilmiştir. Kesilen bir katot örneği Fotoğraf 2.2'de gösterilmektedir.

Fotoğraf 2.2. Uygun boyutta kesilmiş bir katot diski

2.4. NMC Elektrot Hazırlama İşlemi

Yapılan deneyin test aşamasında rGO destekli NMC katotun etkinliğinin kıyaslanarak tam anlamıyla anlaşılması için klasik yöntemlerle yapılan bir NMC katot elektrot daha hazırlanmıştır. Bunun için NMC miktarı, katotun kütlece %80'ine denk gelerek 1g olarak belirlenmiştir. Bu orana göre kütlece %10 C-Black 125 mg, kütlece %10 yani 125 mg PVDF (Poliviniliden florür) bağlayıcı olarak belirlenmiştir. Nmp 6,25 ml kullanılmıştır. PVDF çözeltisi ise 2,082 g kullanılmıştır. Çözelti içinde 125 mg saf PVDF bulunmaktadır. Safılık oranı %5,99'a denk gelmektedir. Geriye kalan NMP ise proses sonunda uçmaktadır.

Tablo 2.4. Standart elektrot hazırlama işlemi için kullanılan malzeme ve miktar tablosu

Malzeme	Kütlece Oranı	Kullanılan Miktar
NMC	%80	1 g
C-Black	%10	125 mg
PVDF	%10	2,082 g (%5,99 saflıkta 125 mg)
NMP	-	6,25ml

Bu miktarları göz önünde bulundurarak (Tablo 2.4) izlenen işlemler aşağıdaki gibidir: PVDF ve NMP, bir manyetik karıştırıcı içine alınmış ve içerisine NMC eklenmiştir. 1000 devir/dk hızla 2 sa karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından toplam 2 set olacak şekilde 15 dk ultrasonikasyon işlemi ve 5 dk manyetik karıştırma işlemi yapılmıştır. Böylece Homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra C-Black ekleyip 1000 devir/dk hızla 2 sa manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım 20 dk ultrasonikasyon işlemine tutulup tekrar manyetik karıştırma işlemine geçilerek ve 20 dk boyunca 1000 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım vakum etüv fırında 12 sa 110°C'de tutulup jelleşene kadar beklenmiştir. İstenen kıvama gelen karışım Doctor Blade yöntemi ile alüminyum

folyo üzerine sıvanmıştır. Bu işlemde sıvama kalınlığı 50 μm olarak ayarlanmıştır. Üzerine sıvanan alüminyum folyo kalınlığı 15 μm iken toplam kalınlık 65 μm 'dir. Tam kurutma için tekrar vakum etüv fırını kullanılmıştır. Burada 12 sa boyunca 120°C'de bekletilip fırından çıkarılarak ve 10 MPa basınçta preslenerek katot kalınlığı 29 μm ölçülmüştür. Bu değere 15 μm alüminyum folyo kalınlığı eklendiğinde toplam 44 μm olmaktadır. Pil yapımı aşamasında CR2016 madeni para tipi hücre kullanıldığı için, katot hassas bir disk kesici ile 1,5 cm çapında diskler halinde kesilmiştir.

2.5. Pil Hazırlama

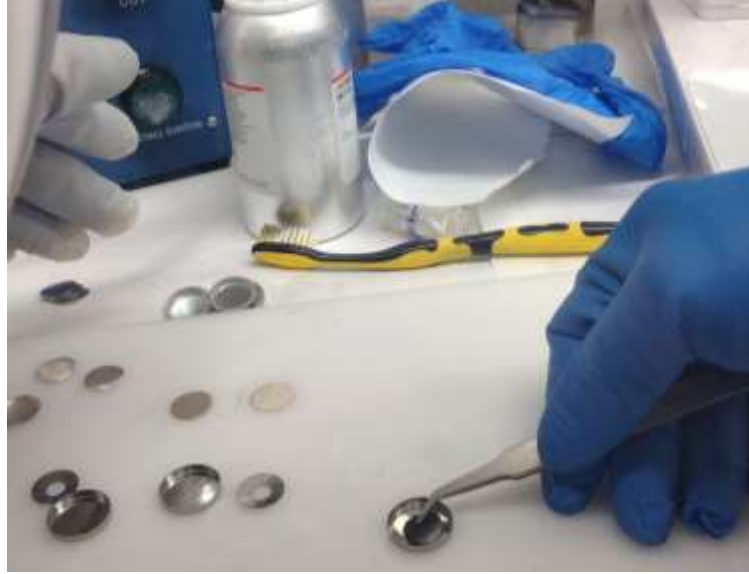
Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi için pil kapatma işlemi gereklidir. Bu bağlamda 0,01 ppm'nin altında oksijen ve neme sahip kontrollü bir ortam içinde kapatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki üretilen piller halk arasında düğme pil diye tabir edilen CR2016 tipinde pillerdir. Pil kapatma işleminde kullanılan bileşenler ise Şekil 2.2'de verilmektedir. Burada anot olarak lityum metali kullanılmıştır.

Şekil 2.2. *Pil üretiminde sırasıyla kullanılan bileşenler*



Fotoğraf 2.3'te ise Şekil 2.2'de görülen bileşenlerin uygun sırayla dizilmesi gösterilmektedir.

Fotoğraf 2.3. *Pil üretimi için bileşenlerin uygun sırayla dizilmesi*



Elektrotlar arasındaki iyonik iletkenliği sağlaması amacı ile LiPF_6 tuzu ve elektrotların temasını önleyen aynı zamanda da iyonik iletkenliğe izin veren mikro gözenekli polipropilen Cellgard ayırıcı kullanılmıştır. CR2016 tipi buton pil kasasına dizilen pil bileşenleri bir hidrolik pres ve CR2016 piller için üretilmiş bir kalıp yardımıyla kilitlenmiştir ve elektrokimyasal testler için buton pil şeklinde hazır hale getirilmiştir.

2.6. Karakterizasyon Analizleri

2.6.1. X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımına (XRD) dayanan floresans spektroskopisi, özellikle elektron mikroskoplarında, nitel ve nicel kimyasal analizler için yaygın olarak kullanılır. X-ışını radyografisi, bir nesne içinden geçen yoğunluğun filmler veya dedektörler kullanılarak kaydedilmesine dayanan bir görüntüleme tekniğidir ve yerel emilim varyasyonları nedeniyle iç yapısını görünür kılar (Dinnebier ve Billinge, 2008). X-ışınları, dalga boyu 10^{-3} ile 10^1 nm arasında olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır (Dinnebier ve Billinge, 2008). X-ışınlarının üretilmesi genellikle kapalı tüpler, döner anotlar veya sinkrotron radyasyon kaynakları kullanılarak gerçekleştirilir. Laboratuvar ekipmanlarında kullanılan kapalı tüpler ve döner anotlar, aynı prensiple X-ışınları üretir. Vakumda bir tungsten filamanın ısıtılmasıyla üretilen elektronlar, yüksek potansiyel bir alan aracılığıyla hızlandırılır ve ardından X-ışınları yayan bir hedefe yönlendirilir. Gelen elektronlar, X-ışınlarının üretilmesine yol açan iki etki yaratır: Birincisi, elektronların yavaşlaması sonucu geniş ve sürekli bir dalga boyu dağılımına sahip X-ışını fotonlarının

yayılmasıdır. İkincisi ise, çarpan atomların iç kabuklarından elektronların fırlatılmasıyla iyonizasyonudur. Daha kararlı bir duruma gelmek için, dış kabuklardaki elektronlar bu boşluklara "zıplar". İç kabuk ile gelen elektronun enerji farkı, fotonlar şeklinde yayılır ve bu enerjinin karakteristiği, elektronların başlangıç ve son kabuk konumlarına ve malzemeye bağlıdır (Epp, 2016).

Bu tez çalışmasında XRD kullanarak malzemenin içerdiği fazları belirlemek, nicel faz analizindeki sıcaklık, basınç vb. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerini, tanecik boyutunu ve tanecik yönelimini belirlemeye yönelik olarak kimyasal kompozisyonu belirlemekte kullanılır. Li-NMC tozunun bu yöntem ile kristal yapı incelemesi yapılmıştır. NMC parçacıklarının faz bileşimleri, NMC/rGO, 10° ile 80° arası Cu K α radyasyonu ile X ışını kırınımı sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

Malzemelerin kristal yapıları hakkında bilgi veren XRD sonuçları rGO-NMC'nin kristal yapısının rGO tarafından sarıldıktan sonra klasik yöntemlerle hazırlanan NMC katotuna göre değişmeden kaldığını göstermektedir (Dolotko vd., 2014)

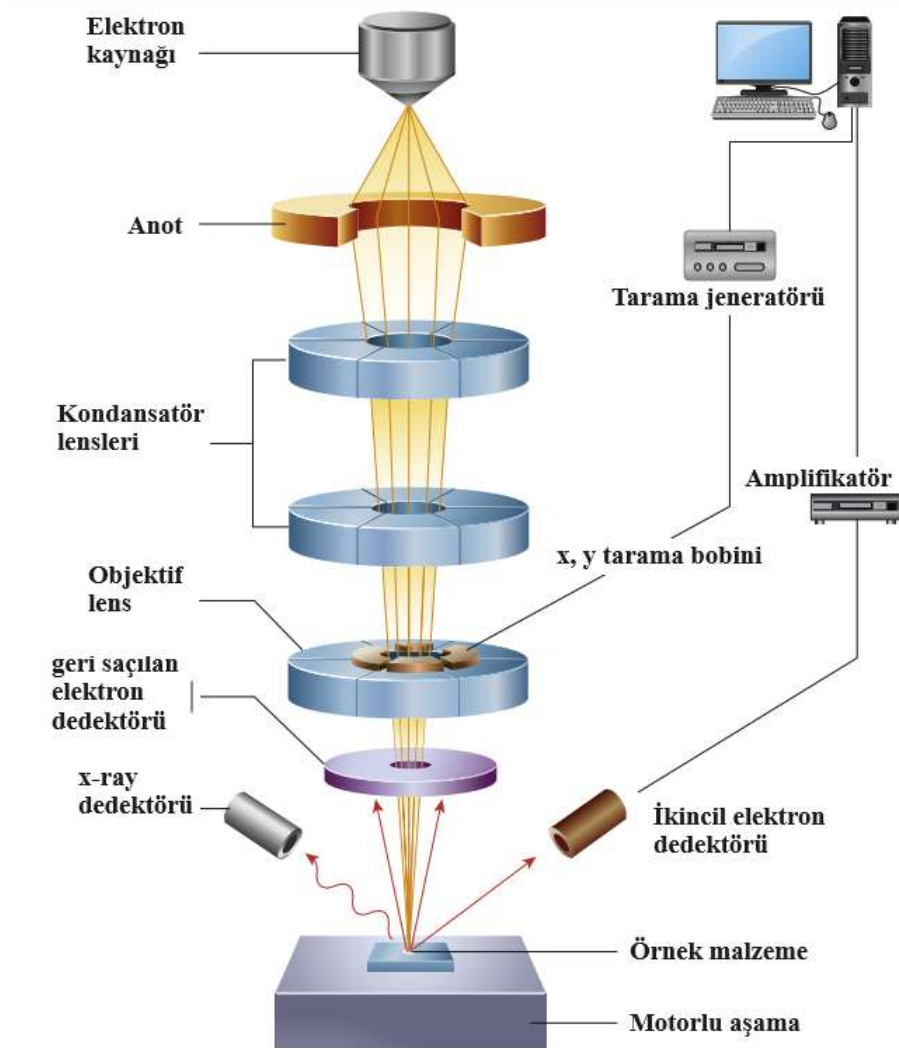
2.6.2. SEM Analizi

SEM görüntüleme, grafen nanotabakaların NMC parçacıkların yüzeyinde homojen bir şekilde kaplanabildiğini gözlemleyebilmek için yapılmaktadır (Dolotko vd., 2014) ve SEM, numune yüzeylerinin analizi için tercih edilen tekniktir (Inkson, 2016).

Şekil 2.3, bir SEM'in tipik düzenini göstermektedir. Bu düzen, elektron tabancası (elektron kaynağı ve hızlandırıcı anot), elektronları odaklamak için elektromanyetik mercekler, numune tablasını barındıran vakum odası ve numuneden yayılan sinyalleri toplamak için bir dizi dedektörü içermektedir (Inkson, 2016).

Bir SEM'deki elektron tabancası, genellikle elektronları 1-30 kV hızlandırma voltajıyla hızlandırır. Rutin görüntüleme için tipik olarak 15-30 keV elektron kullanılır. 1-5 keV düşük voltaj SEM çalışma modu ise elektron penetrasyonunu azaltır ve daha yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleme elde etmek için kullanılabilir (Inkson, 2016).

Şekil 2.3. Bir SEM mikroskobunun temel bileşenlerinin şematik diyagramı (Inkson, 2016)



2.7. Elektrokimyasal Testler

2.7.1. Galvanostatik Şarj / Deşarj Testleri

Galvanostatik şarj deşarj (GŞD) veya kronopotansiyometre, süperkapasitörlerin çalışmalarında kullanılan en güvenilir tekniktir. Bu teknikte, potansiyel veya voltaj penceresinin tamamında sabit akım uygulanıp elde edilen sonuçlar zamana göre kaydedilmektedir. Bu yöntem süperkapasitör cihazlarının direnç, kapasitans ve çevrim ömrü hakkında bilgi verir (Ünalın vd., 2017).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

Tez çalışmasının bu bölümünde sunulan deneysel sonuçlar; NMC katot ile rGO-NMC katotun XRD grafikleri, NMC katot ile rGO/NMC katotun SEM görüntüleri ve bu katotlarla yapılan iki ayrı pilin elektrokimyasal test sonuçlarıdır. Ayrıca literatürdeki benzer çalışmaların benzer deneysel sonuçlarıyla kıyaslamalar da sunulmaktadır.

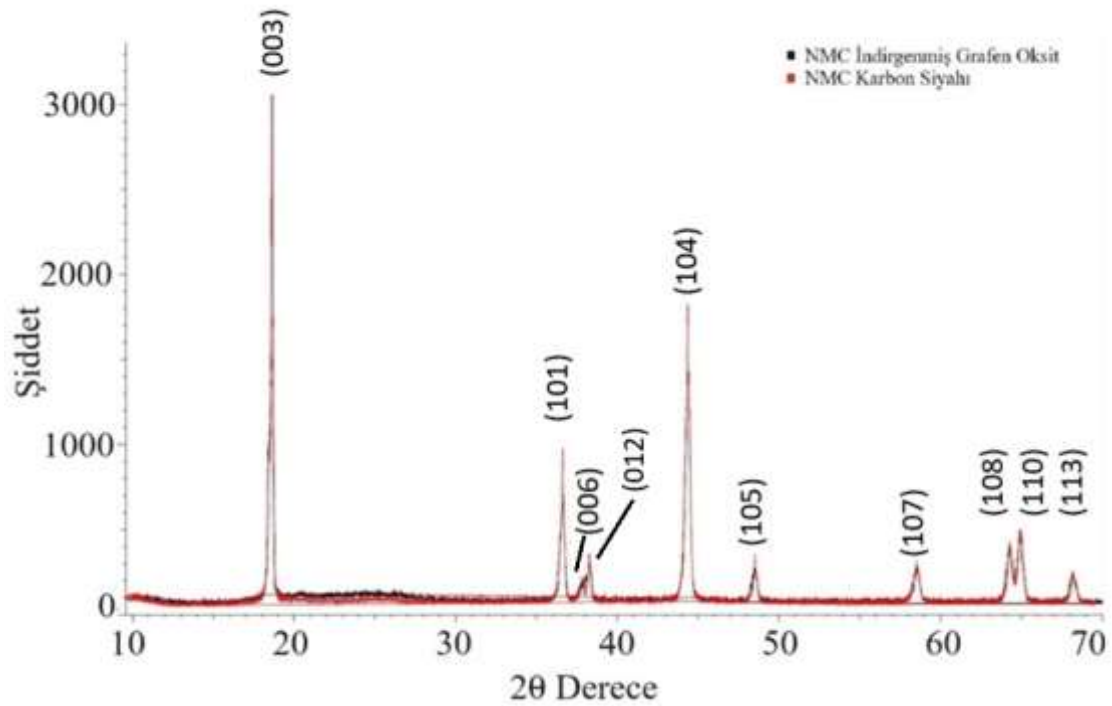
3.1. XRD Sonuçları

Yüzey kaplaması için seçilen malzemelerde beklenti, alt malzemenin kristal yapısını değiştirmeksizin/koruyarak malzeme yüzeyinde birikmesidir.

Literatürde; XRD desenlerinin, saf NMC'nin herhangi bir safsızlık tespit edilmeden altıgen katmanlı α -NaFeO₂ (sodyum demir oksit) yapısını koruduğunu gösterilmiştir (Zhang vd., 2018). Burada $2\theta=18^\circ$, $2\theta=36^\circ$, $2\theta=38^\circ$, $2\theta=44^\circ$, $2\theta=47^\circ$, $2\theta=58^\circ$, $2\theta=64^\circ$, $2\theta=65^\circ$, $2\theta=68^\circ$ 'de XRD piklerinin belirgin ayrılması, iyi tanımlanmış bir katmanlı yapının işareti olarak kabul edilmektedir.

Tez çalışmamız kapsamında modifiye Hummers yöntemi ile sentezlemiş olduğumuz rGO entegreli NMC ve klasik yöntemlerle hazırlanan karbon siyahı entegreli NMC'nin XRD desenleri Şekil 3.1'de verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği üzere rGO entegreli NMC ve karbon siyahı entegreli NMC'nin benzer noktalarda $2\theta=18^\circ$, $2\theta=36^\circ$, $2\theta=38^\circ$, $2\theta=44^\circ$, $2\theta=48^\circ$, $2\theta=58^\circ$, $2\theta=64^\circ$, $2\theta=65^\circ$, $2\theta=68^\circ$ 'de keskin bir pik yaptığı görülmektedir. Bu klasik yöntemlerle hazırlanan NMC katotunun yapısı ile kıyaslandığında rGO/NMC katotunun yapısının benzerliğini koruduğunu göstermektedir. Yatay eksenindeki farklı açılarında rGO kaplama kaynaklı farklı piklerin oluşması beklenen bir sonuçtur.

Şekil 3.1. Sentezlenen NMC indirgenmiş grafen oksitin XRD sonuçları



Bragg Yasası, kristal yapıların belirlenmesinde, özellikle X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yasa sayesinde, bir kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeler hesaplanabilir ve bu da malzemenin kristal yapısının belirlenmesine olanak tanır. Literatürdeki bir çalışma (Arai vd., 1998) ile bu tez çalışmasının XRD sonuçlarının karşılaştırılması adına NMC katotun Şekil 3.1'deki en şiddetli XRD pikleri için aşağıdaki hesaplamalar yapılarak kafes parametreleri hesaplanmıştır:

Denklemden; L =istif yüksekliğini; λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu; β = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini; θ = Bragg difraksiyon açısını; d = düzlemler arası mesafeyi; n = tabaka sayısını ifade etmektedir (Ren vd., 2011).

(003) pik noktası için $2\theta = 18^\circ$

(104) pik noktası için $2\theta = 44^\circ$

X-ışını dalga boyu (λ) = 1,54 Å

$d = n\lambda / 2\sin\theta$ olmak üzere;

(003) pik noktası için d_{003} $2\theta=18^\circ$ olduğundan, $\theta = 9^\circ$ $d_{003}= (1 \times 1,54) / (2\sin 9^\circ)$
 $= 4,92 \text{ \AA}$

(104) Pik Noktası için d_{104} $2\theta=44^\circ$ olduğundan, $\theta=22^\circ = 22^\circ$ ve $d_{104}= (1 \times 1,54) / (2\sin 22^\circ)$
 $= 2,06 \text{ \AA}$

Kafes Parametreleri:

a Parametresi (Kafes sabiti, temel düzlem kenar uzunluğu):

Kristalin temel düzlemindeki atomlar arası mesafeyi ifade eder. Altıgen veya kübik gibi simetrik yapılar için bu, kristalin tabanındaki atomların düzenini tanımlar. Örneğin, altıgen bir yapıda "a", altıgen düzlemdeki atomlar arasındaki mesafedir (Lee vd., 2020), (Smith vd., 2017).

c Parametresi (Kafes yüksekliği):

Kristalin temel düzlemleri arasındaki mesafeyi (birim hücre yüksekliğini) ifade eder. Bu, kristalin taban düzleminde bir sonraki taban düzleme kadar olan mesafedir. Altıgen bir yapıda "c", atomların üst üste istiflendiği yön boyunca ölçülen mesafedir (Lee vd., 2020), (Smith vd., 2017).

c/a Oranı:

Kristalin boyutsal oranını gösterir ve kristal yapısının simetrisi hakkında bilgi verir. Bu oran, bir malzemenin kristal yapısının daha altıgen mi yoksa daha kübik mi olduğunu anlamada kritik bir parametredir (Lee vd., 2020), (Smith vd., 2017).

Bu Değerlerin Önemi:

Kristal Yapıyı Tanımlama; a ve c parametreleri, bir malzemenin kristal yapısının boyutsal özelliklerini tanımlamada ve diğer malzemelerle karşılaştırmada kullanılır. Örneğin, NMC katot malzemesi için verilen a ve c değerleri, bu malzemenin altıgen yapıda olduğunu ve literatürde belirtilen değerlere yakınlık gösterdiğini belirtir (Lee vd., 2020), (Smith vd., 2017).

Malzeme Performansı:

Kafes parametrelerindeki farklılıklar, malzemenin enerji depolama kapasitesi, iyon hareketliliği gibi performans özelliklerini etkileyebilir. Örneğin, bir katot malzemesindeki atom düzeni, lityum iyonlarının hareketini ve depolama kapasitesini

doğrudan etkiler. Bu nedenle, a ve c parametreleri, malzemelerin kristal yapısını anlamak ve işlevselliğini optimize etmek için kritik öneme sahiptir (Lee vd., 2020), (Smith vd., 2017).

(003) düzlemi için formülleriyle birlikte a ve c parametreleri hesapları

(104) düzlemi için formülleriyle birlikte a ve c parametreleri hesapları

Yukarıdaki Hesaplamalar sonucunda elde edilen kafes parametreleri şunlardır:

Bu sonuçlar, verilen 2θ değerleri ve X-ışını dalga boyuna göre Bragg Yasası ile hesaplanmıştır.

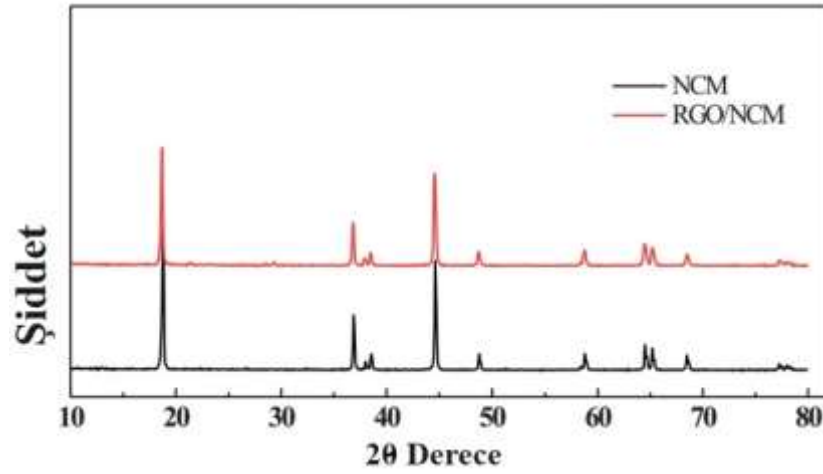
Tablo 3.1. NMC katot için literatür ile kafes parametresi karşılaştırması

Kafes Parametresi	NMC	NMC Literatür (Arai vd., 1998)
a (Å)	2,710	2,860
c (Å)	14,760	14,226
c/a (Å)	5,440	4,973
$I_{(003)} / I_{(104)}$	1,660	1,562
R	0,35	0,407

Bu çalışmada istenen katyon karışımı elde edildiğini açıkça gösteren pik şiddetleri oranı $I(003)/I(104)$, 1,66 olarak elde edilmiştir. R faktörü olarak tanımlanan $I(006)+I(012)/I(101)$ oranı altıgen sıralamayı göstermektedir. Daha küçük R oranı daha iyi altıgen sıralamayı gösterir ve sonuç olarak altıgenden kübik kafes yapısında daha az sapma olduğunu işaret etmektedir (Arai vd., 1998).

NMC ve rGO/NCM için başka bir literatür çalışmasında verilen XRD grafiği Şekil 3.2'deki gibidir.

Şekil 3.2. NMC ve rGO NCM'nin XRD gösterimi (Li vd., 2017)



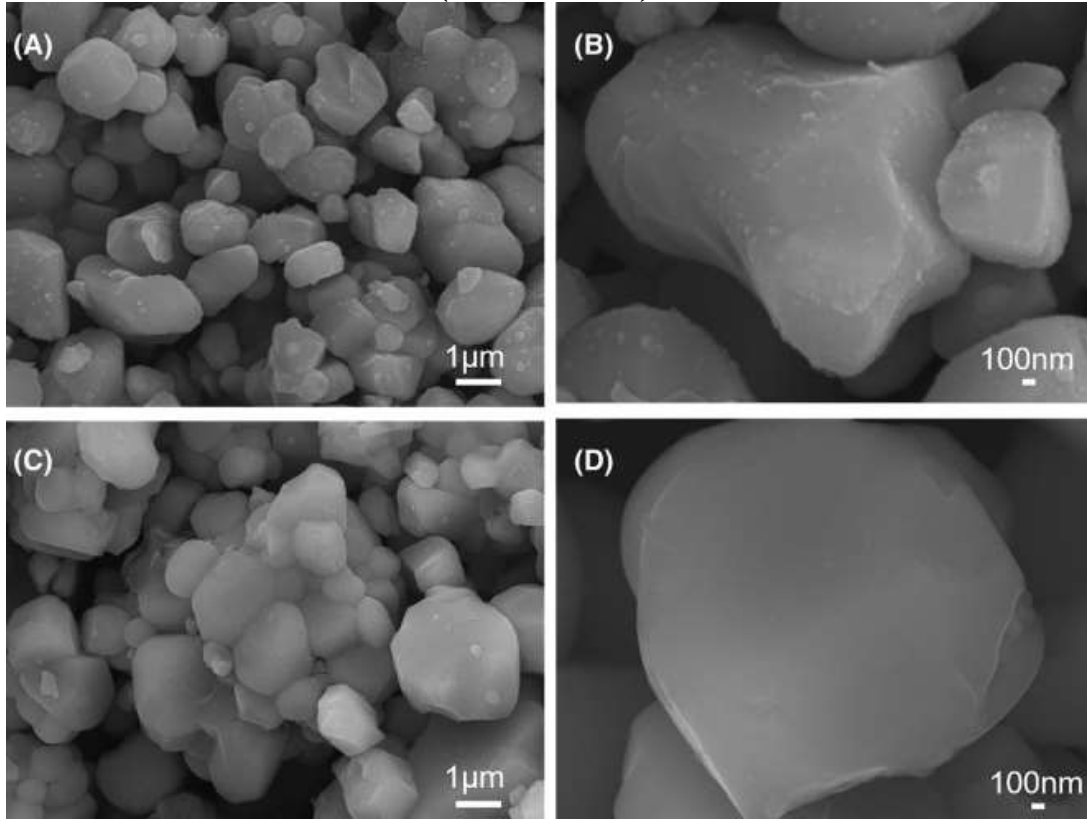
Şekil 3.2 ilgili literatür çalışmasında sentezlenen NCM tozları ve rGO/NCM'nin XRD sonuçlarını göstermektedir. NCM ve rGO-NCM'nin tüm pikleri benzerdir ve belirgin bir ikincil faz gözlemlenmemiştir. XRD desenlerinde, pik ayrımları, LiCoO_2 ve Lityum nikel oksit (LiNiO_2) gibi katmanlı yapıların karakteristik özelliklerini gösteren bir gösterge olarak bilinir. Tüm XRD desenlerinde gözlemlenen pik ayrımları, bu deneyde tüm kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen katmanlı katot malzemesini işaret etmektedir. Bu sonuç, grafen yüzey işleminin kristal yapı üzerinde bir etkisi olmadığını önermektedir (Li vd., 2017). Benzer yorumlamalar bu tez çalışmasının XRD sonuçları için de yapılabilir.

3.2. SEM Sonuçları

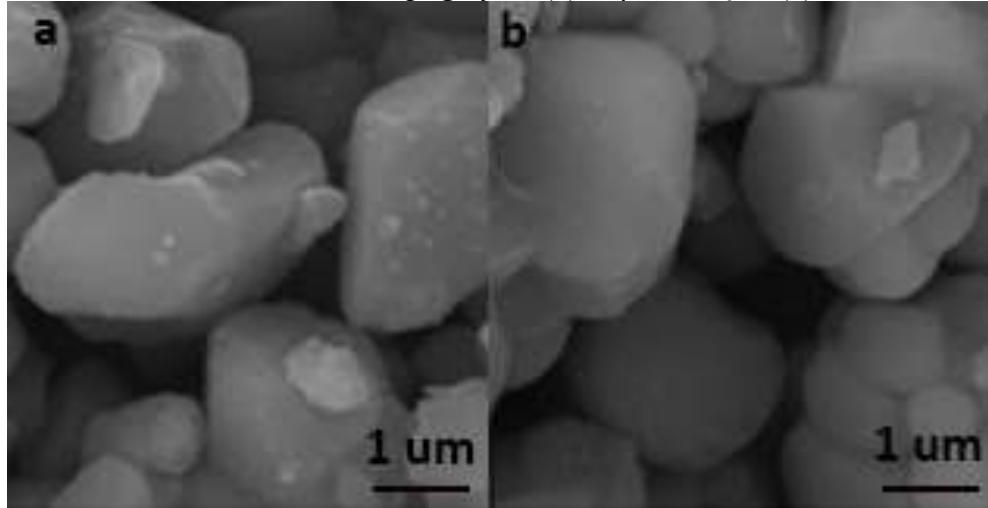
Tez çalışmasının SEM görüntülerinin yorumlanmasında da başka bir benzer literatür çalışması örnek alınmıştır (Zhao vd., 2020). Bu literatür çalışmasının ilgili SEM görüntüsü Şekil 3.3'de verilmektedir. Şekil 3.3 (c) ve 3.3 (d)'de görüldüğü gibi, rGO/NMC yüzeyinin saf NMC'den (Şekil 3.3 (a) ve 3.3 (b)) çok daha pürüzsüz olduğu görülmektedir; bu durumun, GO'nun NMC parçacıklarının yüzeyine yapışmış olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Zhao vd., 2020).

Tez çalışmasına ait NMC ve rGO-NMC yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 3.4'te verilmektedir. Şekil 3.4 (a) ve 3.4 (b)'de görüldüğü üzere, rGO/NMC yüzeyinin saf NMC yüzeyine göre Şekil 3.4 (a) ve 3.4 (b) çok daha pürüzsüz olduğu görülmektedir; bu durum da yukarıdaki gibi, rGO'nun NMC parçacıklarının yüzeyine yapışmış olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 3.3. NMC katotların SEM topografisi. (a, b) NMC için ve (c, d) rGO NMC için (Zhao vd., 2020)



Şekil 3.4. NMC katotların SEM topografisi: (a) Saf NMC için, (b) rGO+NMC için



3.3. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Tez çalışmasında galvanostatik şarj / deşarj testleri ile, üretilen NMC ve rGO/NMC pillerin kapasiteleri araştırılmıştır. Bu testlerle, üretilen pillerin voltaja ve çevrim sayısına göre şarj ve deşarj kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. C hızlarında deşarj kapasitelerinin değişimlerini incelemek amacıyla 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve 2C hızlarında

çevrim hız testi uygulanmıştır. Grafenin elektrokimyasal performansa etkisi hakkında aşağıdaki bilgilere göre yorum yapılmaktadır (Zhou vd., 2016).

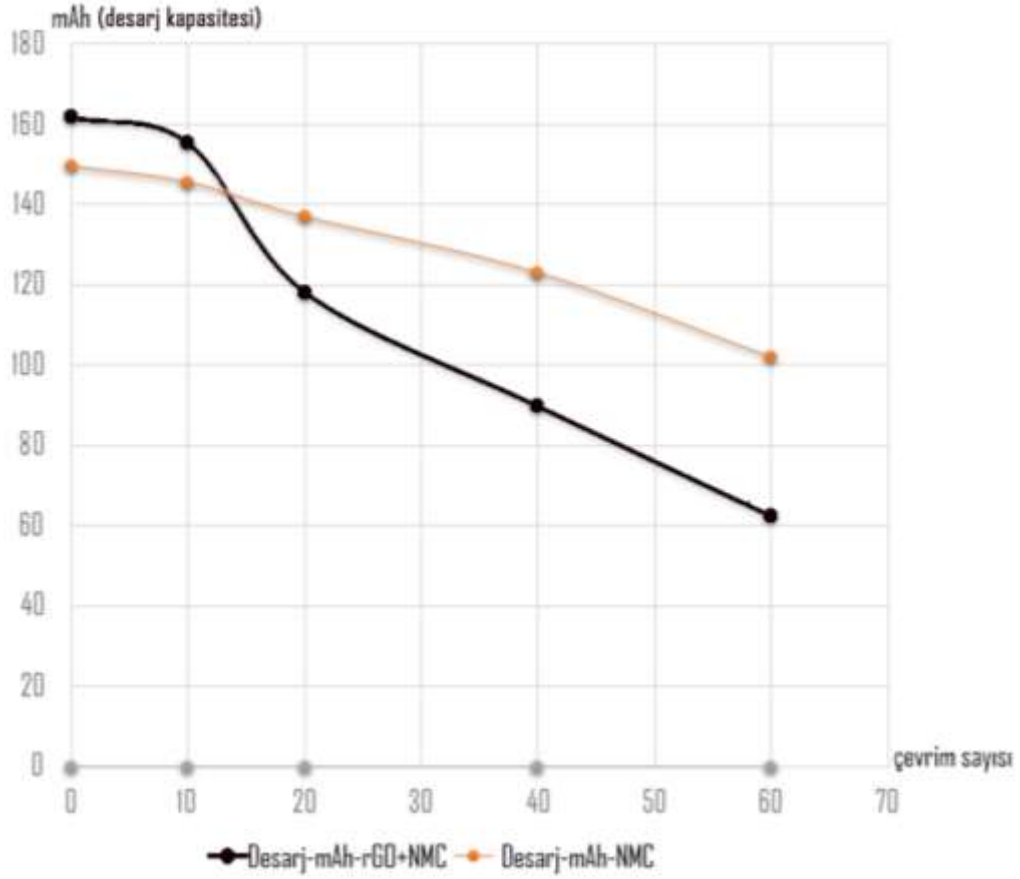
1C oranı, pilin tam kapasitesinin 1 saat içinde deşarj edilmesi veya şarj edilmesi anlamına gelir. 0,5C oranı, pilin tam kapasitesinin 2 sa içinde (1/0,5 sa) şarj veya deşarj edilmesi anlamına gelir. 2C oranı, pilin tam kapasitesinin 0,5 sa (30 dk) içinde şarj veya deşarj edilmesi anlamına gelir. Örneğin eğer pilin kapasitesi 2000 mA.sa ise, 1C deşarj 2000 mA akımla 1 saatte tamamen deşarj edilir. 0,1C deşarj 200 mA akımla 10 saatte tamamen deşarj edilir. 2C deşarj 4000 mA akımla 0,5 saatte (30 dk) tamamen deşarj edilir.

Bu bilgiler doğrultusunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Bu sonuçların grafik gösterimi ise Şekil 3.5’teki gibidir.

Tablo 3.2. *Bu tezde hazırlanan NMC ve rGO destekli NMC’nin deşarj kapasite değerleri*

rGO+NMC deşarj değeri (mA.sa)	NMC deşarj değeri (mA.sa)	C değeri
161,71	149,47	0,1 C
155,29	145,5	0,2 C
118,11	136,92	0,5 C
89,65	123	1 C
62,25	102	2 C

Şekil 3.5. Tablo 3.2'e göre oluşturulmuş deşarj kapasite değerlerinin çevrim sayısına göre azalmasını gösteren bir grafik. Siyah çizgi rGO+NMC katot sonuçları ve kırmızı çizgi NMC katot sonuçlarıdır



Hazırlanan numunelerden elde edilen verilere göre rGO destekli NMC'nin karşıt numunesi olan NMC'ye göre oluşturulan Tablo 3.2. ve Şekil 3.5'te görüldüğü gibi, elektrokimyasal test sonuçlarına göre başlangıçta deşarj kapasitesi rGO destekli numune için daha yüksek değere sahiptir. rGO destekli numunenin başlangıç deşarj kapasitesinin daha yüksek değerlerde çıkması pillerin geleceği hakkında önemli bir kapı açmaktadır. Çevrim sayısı arttıkça klasik yöntemlerle hazırlanan NMC'nin kapasitesinin daha kararlı bir yapıda azaldığı görülmektedir. Bu durum ticarileşen ve klasikleşmiş NMC'nin tecrübeye dayalı bir geçmişi olduğu için hata payının az olmasıyla açıklanabilir. Klasik NMC'de kullanılan karbon siyahı oranı ve rGO destekli katotta kullanılan karbon siyahı oranı deneyler bölümünde net olarak belirtilmiştir. Karbon siyahı NMC katotlu Li-iyon piller için kritik seviyede önem taşımaktadır. İleriki çalışmalarda bu oranla ilgili tekrarlı üretimler ve testler yapılarak rGO destekli NMC katota ilişkin daha kararlı kapasite analizleri elde edilebilir.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Deneysel sonuçlara göre, bu çalışmanın amacı olan lityumca zengin NCM katot malzemelerinde elektrokimyasal performansın artırılması açısından başarılı olduğu söylenebilir. Bunu analiz etmek için iki farklı pil hazırlanmıştır. İlk pil klasik yöntemlerle hazırlanan NMC katotlu pil, ikinci hazırlanan pil ise grafen destekli NMC katotlu pildir.

Bu tez çalışması kapsamında farklı bir üretim yöntemi olarak modifiye Hummers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit sentezi yapılarak ve sol-jel süreci ile mikron altı NMC sentezlenmiştir ve elde edilen bu bileşikler birlikte harmanlanarak yeni bir katot malzemesi oluşturulmuştur. Bu katot malzemesi ile pil üretimi gerçekleştirilerek, pilin performans testleri yapılmıştır.

Üretilen iki farklı katotun SEM görüntüsü; yapılardan rGO/NMC katotun, kıvrılmış ve bükülmüş levhalardan oluştuğunu ve bunun yanı sıra transparanlaştıran, grafen tabakasının varlığını göstermektedir. NMC katot SEM görüntüsü de bu kıyaslamayı desteklemektedir. Ayrıca XRD analizleri rGO'nin NMC malzemenin kristalize yapısını bozmadan kaplandığını da göstermektedir. Elektrokimyasal testlerde birden fazla rGO/NMC pil üretilip hepsi teste sokularak içlerinden en iyi sonucu veren grafen destekli pil referans alınmıştır. Karşılaştırma için ise en iyi sonucu veren NMC katotlu pil referans alınmıştır. rGO/NMC katotlu pilin başlangıç deşarj kapasitesinin daha yüksek değerlerde elde edilmesi daha yüksek kapasitede piller yapılabileceğini göstermektedir. Sonraki deşarj kapasitelerinin daha az olması ise tekrarlı üretim ve/veya testlere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu da ileriki çalışmalara işaret etmektedir.

Teze özgü olarak yapılan çalışmalar 7-8 Aralık 2023'te 3. Uluslararası Çok Disiplinli Doğa Bilimleri ve Mühendislik Kongresi'nde (3rd International Congress on Multidisciplinary Natural Sciences and Engineering -ICOMNAS 2023) İngilizce özet bildiri olarak sunulmuş olup **“Production of Commonly Used Components in the Cathode Active Substance of Lithium-Ion Cells by Enrichment with Graphene**

Derivatives” başlığı ile *Current Studies on Electrical-Electronics and Communication Engineering (BİDGE Yayınları)* kitabında İngilizce tam metin halinde kitap bölümü olarak yayımlanmıştır. Bu yayınların künyeleri;

- Alparslan, B., Aslan, E. (2023). Production of Commonly Used Components in the Cathode Active Substance of Lithium-Ion Cells by Enrichment with Graphene Derivatives. In *Current Studies on Electrical-Electronics and Communication Engineering* (pp.154-172), Ankara: BİDGE Yayınları.
- Alparslan, B., Aslan, E. (2023). Production of Commonly Used Components in the Cathode Active Substance of Lithium-Ion Cells by Enrichment with Graphene Derivatives. *3rd International Congress on Multidisciplinary Natural Sciences and Engineering (ICOMNAS 2023)*, Ankara, Turkey, pp.44.

şeklindedir.

KAYNAKÇA

- Alam, S. N., Sharma, N., Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1).
- Ammundsen, B., Paulsen, J. (2001). Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides. *Advanced Materials*, 13(12-13), 943-956.
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., Yamaki, J. I., (1998). Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism, *Solid State Ionics*, 109, 295-302.
- Armand, M., Gauthier, M., Magnan, J. F., Ravet, N. (2009). *U.S. Patent No. 7,601,318*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Bai, Y. S., Zhang, C. N. (2014, August). Experiments study on fast charge technology for lithium-ion electric vehicle batteries. In *2014 IEEE Conference and Expo Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)* (pp. 1-6). IEEE.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (1983). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *Surf. Technol*, 20(1), 91-92.
- Besenhard, J. O. (Ed.). (2008). *Handbook of battery materials*. John Wiley Sons.
- Bloom, I., Jones, S. A., Battaglia, V. S., Henriksen, G. L., Christophersen, J. P., Wright, R. B., ... Motloch, C. G. (2003). Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 124(2), 538-550.
- Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., Tarascon, J. M. (2012). Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature materials*, 11(1), 19-29.
- Bruce, P. G., Scrosati, B., Tarascon, J. M. (2008). Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(16), 2930-2946.
- Cai, X., Shen, X., Ma, L., Ji, Z., Xu, C., Yuan, A. (2015). Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 268, 251-259.
- Chan, C. C. (1993). An overview of electric vehicle technology. *Proceedings of the IEEE*, 81(9), 1202-1213.

- Chan, C. C. (2007). The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles. *Proceedings of the IEEE*, 95(4), 704-718.
- Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225–229.
- Chen, Y., Zhao, W., Zhang, Q., Yang, G., Zheng, J., Tang, W., ... Peng, C. (2020). Armoring $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode with reliable fluorinated organic–inorganic hybrid interphase layer toward durable high rate battery. *Advanced Functional Materials*, 30(19), 2000396.
- Chen, Z., Lee, D. J., Sun, Y. K., Amine, K. (2011). Advanced cathode materials for lithium-ion batteries. *Mrs Bulletin*, 36(7), 498-505.
- Cheng, H., Shapter, J. G., Li, Y., Gao, G. (2021). Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 451-468.
- Choi, J. W., Aurbach, D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature reviews materials*, 1(4), 1-16.
- Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A. (2009). Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotechnology*, 4(10), 78–84.
- Chung, S. Y., Bloking, J. T., Chiang, Y. M. (2002). Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature materials*, 1(2), 123-128.
- Courtney, I. A. (1999). The physics and chemistry of metal oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries.
- Crompton, T. R. (2000). *Battery reference book*. Newnes.
- Dahn, J. R., Fuller, E. W., Obrovac, M., Von Sacken, U. (1994). Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 265-270.
- Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y., Xue, J. S. (1995). Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270(5236), 590-593.
- Dimov, N., Yoshio, M. (2007). Towards creating reversible silicon-based composite anodes for lithium ion batteries. *Journal of power sources*, 174(2), 607-612.

- Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L. (2008). *Powder diffraction: Theory and practice*. Oxford University Press.
- Diwakar, V. D. (2009). *Towards efficient models for lithium ion batteries* (Doctoral dissertation, Tennessee Technological University).
- Doerffel, D., Sharkh, S. A. (2006). A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 155(2), 395-400.
- Dolotko, O., Senyshyn, A., Mühlbauer, M. J., Nikolowski, K., Ehrenberg, H. (2014). Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources*, 255, 197–203.
- Doughty, D. H., Roth, E. P. (2012). A general discussion of Li ion battery safety. *The Electrochemical Society Interface*, 21(2), 37.
- Duffner, F., Mauler, L., Wentker, M., Leker, J., Winter, M. (2021). Large-scale automotive battery cell manufacturing: Analyzing strategic and operational effects on manufacturing costs. *International Journal of Production Economics*, 232, 107982.
- Feng, K., Tang, B., Wu, P. (2014). Sulfonated graphene oxide–silica for highly selective Nafion-based proton exchange membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15663–15672.
- Ferg, E., Gummow, R. D., De Kock, A., Thackeray, M. M. (1994). Spinel anodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11), L147.
- Gerlitz, E., Greifenstein, M., Hofmann, J., Fleischer, J. (2021). Analysis of the variety of lithium-ion battery modules and the challenges for an agile automated disassembly system. *Procedia CIRP*, 96, 175-180.
- Goodenough, J. B., Kim, Y. (2010). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587-603.
- Green, M., Fielder, E., Scrosati, B., Wachtler, M., Moreno, J. S. (2003). Structured silicon anodes for lithium battery applications. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(5), A75.
- Gulaboski, R. (2012). *Electrochemical Dictionary*.

- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568.
- Hu, M., Pang, X., Zhou, Z. (2013). Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 237, 229-242.
- Huang, P., Wang, Q., Li, K., Ping, P., Sun, J. (2015). The combustion behavior of large scale lithium titanate battery. *Scientific reports*, 5(1), 7788.
- Huang, X. (2011). Separator technologies for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(4), 649-662.
- Huc, V., Bendiab, N., Rosman, N., Ebbesen, T., Delacour, C., Bouchiat, V. (2008). Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite. *Nanotechnology*, 19(45), 455601.
- Huggins, R. A. (2002). Alternative materials for negative electrodes in lithium systems. *Solid State Ionics*, 152, 61-68.
- Hummers Jr., W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
- Hwang, S., Jeong, S.-H. (2016). Stretchable carbon nanotube conductors and their applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 2771–2787.
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17–43).
- Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A., Slater, P. R. (2005). Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-type battery material. *Chemistry of Materials*, 17(20), 5085-5092.
- Jansen, A. N., Kahaian, A. J., Kepler, K. D., Nelson, P. A., Amine, K., Dees, D. W., ... Thackeray, M. M. (1999). Development of a high-power lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 81, 902-905.

- Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X. (2011). Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environmental Science*, 4(8), 2682-2699.
- Johnson, B. A., White, R. E. (1998). Characterization of commercially available lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 70(1), 48-54.
- Jung, R., Metzger, M., Maglia, F., Stinner, C., Gasteiger, H. A. (2017). Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), A1361.
- Kang, S. H., Goodenough, J. B., Rabenberg, L. K. (2001). Effect of ball-milling on 3-V capacity of lithium–manganese oxospinel cathodes. *Chemistry of Materials*, 13(5), 1758-1764.
- Khaligh, A., Li, Z. (2010). Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art. *IEEE transactions on Vehicular Technology*, 59(6), 2806-2814.
- Kontos, A. I., Kontos, A. G., Tsoukleris, D. S., Bernard, M.-C., Spyrellis, N., Falaras, P. (2008). Nanostructured TiO_2 films for DSSCs prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques. *Journal of Materials Processing Technology*, 196(1–3), 243–248.
- Leclanche, G. (1866). New Form of Galvanic Battery. *Compt. rend*, 83, 54-56.
- Lee, J., Yoon, S., Lee, S., Lee, J. (2020). Investigation of lattice parameters in NMC cathodes and their relation to electrochemical performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(16), 8956–8964.
- Li, C., Shi, G. (2012). Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4(18), 5781–5796.
- Li, C., Hou, Q., Li, S., Tang, F., Wang, P. (2017). Synthesis and properties of nanostructured $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode with lithium bis (oxalate) borate-based electrolyte to improve cycle performance in Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 887-893.

- Li, W., Li, M., Adair, K. R., Sun, X., Yu, Y. (2017). Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(27), 13882-13906.
- Limthongkul, P. (2002). *Phase transformations and microstructural design of lithiated metal anodes for lithium-ion rechargeable batteries* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- Linden, D., Reddy, T. B. (2002). Handbook of batteries 3 ed. amerika serikat: The mcgraw-hills companies.
- Lu, J., Wu, T., Amine, K. (2017). State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries. *Nature Energy*, 2(3), 1-13.
- Luo, B., Qiu, T., Hao, L., Wang, B., Jin, M., Li, X., Zhi, L. (2016). Graphene-templated formation of 3D tin-based foams for lithium ion storage applications with a long lifespan. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2), 425-433.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814.
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396–4404.
- Nanografi, *İndirgenmiş grafen oksit ve uygulama alanları*. Alındığı tarih: 10.10.2022, <https://shop.nanografi.com.tr/blografi/indirgenmis-grafen-oksit-ve-uygulama-alanlari/>
- Nazri, G. A., Pistoia, G. (Eds.). (2008). *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science Business Media.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5), 252-264.
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., +3, Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Science*, 102(30), 10451–10453.

- Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100233.
- Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y., Jiao, Z. (2009). Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets. *Chemistry of Materials*, 21(14), 3136–3142.
- Pillot, C. (2013, November). Micro hybrid, HEV, P-HEV and EV market 2012–2025 impact on the battery business. In *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)* (pp. 1-6). IEEE.
- Pimenta, V., Sathiya, M., Tarascon, J., et al. (2017). Synthesis of Li-rich NMC: A comprehensive study. *Chemistry of Materials*, 29(23), 10290-10304.
- Power Density, *Science and Engineering Encyclopedia*. Alındığı tarih: 08.02.2020, <http://www.diracdelta.co.uk/science/source/p/o/power%20density/source.html>
- Ren, P.-G., Yan, D.-X., Ji, X., Chen, T., Li, Z. M. (2011). Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, 22(5), 055705–055713.
- Ritchie, I. M., Bailey, S., Woods, R. (1999). The metal–solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80(3), 183-231.
- Sanchez, V. C., Jachak, A., Hurt, R. H., Kane, A. B. (2011). Biological interactions of graphene-family nanomaterials: An interdisciplinary review. *Chemical Research in Toxicology*, 25(1), 15–34.
- Scrosati, B. (2002). *Advances in lithium-ion batteries*. Springer.
- Shaju, K. M., Bruce, P. G. (2006). Macroporous Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂ A high Power and high Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 18(17), 2330-2334.
- Shams, S. S., Zhang, R., Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: A review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 305–311.
- Singh, S. K., Singh, M. K., Nayak, M. K., Kumari, S., Shrivastava, S., Grácio, J. J. A., Dash, D. (2011). Thrombus inducing property of atomically thin graphene oxide sheets. *ACS Nano*, 5(6), 4987-4996.

- Smith, R., Brown, P., Taylor, M. (2017). Lattice parameter evolution during cycling of lithium-ion cathodes. *Journal of Energy Chemistry*, 26(5), 999–1007.
- Somani, P. R., Somani, S. P., Umeno, M. (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1–3), 56–59.
- Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y., Gross, R. (2014). The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 183-193.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286.
- Sur, U. K., Saha, A., Roy, D. (2016). Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of graphene. *Bulletin of Materials Science*, 39, 159–165.
- Susapto, H. H., Kudu, O. U., Garifullin, R., Yılmaz, E., Guler, M. O. (2016). One-dimensional peptide nanostructure templated growth of iron phosphate nanostructures for lithium-ion battery cathodes. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8(27), 17421-17427.
- Topaç, E. (2014). İyileştirilmiş Hummers metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezi. *YL Tezi, GTÜ*.
- Ünalın, H. E., Durucan, C., Çırpan, A. (2017). *Karbon nanotüplerle süperkapasitörlerin geliştirilmesi* [Development of supercapacitors with carbon nanotubes].
- Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J., Lopez-Manchado, M. A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3186–3203.
- Vidyanandan, K. V. (2019). Batteries for electric vehicles. *Power Management Institute*, 7.

- Volta, A. (1832, December). On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPR S. In *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (No. 1, pp. 27-29). London: The Royal Society.
- Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134.
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127.
- Widiyandari, H., Wijareni, A. S., Ardiansyah, R., Purnama, B. (2020). Preparation of anode active material by utilizing of silica from geothermal sludge for Li-ion battery application. In *Proceedings of the 6th International Conference and Exhibition on Sustainable Energy and Advanced Materials* (pp. 787–799).
- Winter, M., Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical reviews*, 104(10), 4245-4270.
- Wu, D., Xie, X., Zhang, Y., Zhang, D., Du, W., Zhang, X., Wang, B. (2020). MnO₂/Carbon composites for supercapacitor: Synthesis and electrochemical performance. *Frontiers in Materials*, 7.
- Wu, G. T., Wang, C. S., Zhang, X. B., Yang, H. S., Qi, Z. F., He, P. M., Li, W. Z. (1999). Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes. *Journal of the electrochemical Society*, 146(5), 1696.
- Wu, Y. (Ed.). (2015). *Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications*. CRC press.
- Xie, Y., Yu, H. T., Yi, T. F., Wang, Q., Song, Q. S., Lou, M., Zhu, Y. R. (2015). Thermodynamic stability and transport properties of tavorite LiFeSO₄F as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19728-19737.
- Xu, B., Qian, D., Wang, Z., Meng, Y. S. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5-6), 51-65.

- Xufeng, W., Zhijun, F., Juntong, H., Wen, D., Xibao, L., Huasen, Z., Zhenhai, W., (2018). Graphene-decorated carbon-coated LiFePO_4 nanospheres as a high performance cathode material for lithium-ion batteries, *Carbon*, 127, 149-157.
- Yahia, M. B., Lemoigno, F., Rousse, G., Boucher, F., Tarascon, J. M., Doublet, M. L. (2012). Origin of the 3.6 V to 3.9 V voltage increase in the LiFeSO_4F cathodes for Li-ion batteries. *Energy Environmental Science*, 5(11), 9584-9594.
- Yao, F., Cojocaru, C. S. (2013). *Carbon-based nanomaterials as an anode for lithium ion battery* (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).
- Yoon, D., Chung, K. Y., Chang, W., Kim, S. M., Lee, M. J., Lee, Z., Kim, J. (2014). Hydrogen-enriched reduced graphene oxide with enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 27(1), 266–275.
- Yoshino, A. (2012). The birth of the lithium-ion battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5798-5800.
- Yuan, G. D., Zhang, W. J., Yang, Y., Tang, Y. B., Li, Y. Q., Wang, J. X., Meng, X. M., He, Z. B., Wu, C. M. L., Bello, I., Lee, C. S., Lee, S. T. (2009). Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 467(4–6), 361–364.
- Zhan, D., Ni, Z., Chen, W., Sun, L., Luo, Z., Lai, L., Yu, T., Wee, A. T. S., Shen, Z. (2011). Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. *Carbon*, 49(4), 1362–1366.
- Zhang, M., Cui, J., Lu, T., Tang, G., Wu, S., Ma, W., Huang, C. (2021). Robust, functionalized reduced graphene-based nanofibrous membrane for contaminated water purification. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126347.
- Zhang, N., Zhang, X., Shi, E., Zhao, S., Jiang, K., Wang, D., Wang, P., Guo, S., He, P., Zhou, H. (2018). In situ X-ray diffraction and thermal analysis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized via co-precipitation method. *Journal of Energy Chemistry*, 27(6), 1655–1660.
- Zhang, Q. H., Li, S. P., Sun, S. Y., Yin, X. S., Yu, J. G. (2010). LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 169-173.

- Zhang, W. J. (2011). Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2962-2970.
- Zhen, Z., Zhu, H. (2018). Structure and properties of graphene. In *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications* (pp. 1-12). Elsevier.
- Zhou, G., Wang, D. W., Li, F., Hou, P. X., Yin, L., Liu, C., ... Cheng, H. M. (2012). A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries. *Energy Environmental Science*, 5(10), 8901-8906.
- Zhou, Y., Bai, P., Tang, H., Zhu, J., Tang, Z. (2016). Chemical deposition synthesis of desirable high-rate capability Al_2O_3 -coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as a Lithium ion battery cathode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782, 256-263.

EKLER

Ek 1. Kurum İzin Belgesi

Sayı : 6204.01.27.2024/ - İK
Konu : Tez Konusu Hk.

27 Eylül 2024

İlgili Makama

Bırayda ALPARSLAN tarafından yürütülen "Lityum İyon Hücrelerin Katot Aktif Maddesinde Yaygın Olarak Kullanılan Bileşenlerin Grafen Türevleri ile Zenginleştirilerek retilmesi" adlı çalışmanın ve bu çalışma esnasında kullanılan malzemeler, yöntemler ile her tür araştırma sonuçlarının; niversite lisansüstü tez ve bilimsel yayın olarak yayımlanmasına kurumumuzca izin verilmiştir.

Saygılarımızla,
ASPİLSAN Enerji A.Ş

TEZ İNTİHAL RAPORU



Sayfa 1 of 83 - Kapak Sayfası

Gönderi Kimliği (srcid): 1-3396319848

Bırayda ALPARSLAN**Bırayda Alparslan Kasım Tez**

Bırayda Alparslan Kasım Tez

Bırayda

Kayseri Üniversitesi

Belge Ayrıntıları

Gönderi Kimliği

srcid::1:3396319848

Gönderi Tarihi

29 Kas 2024 13:33 GMT+3

İndirme Tarihi

29 Kas 2024 13:37 GMT+3

Dosya Adı

BıraydaALPARSLAN_Tez_26.11.2024_1_.docx

Dosya Boyutu

5.1 MB

78 Sayfa

17.367 Sözcük

116.632 Karakter



Sayfa 1 of 83 - Kapak Sayfası

Gönderi Kimliği (srcid): 1-3396319848



14% Genel Benzerlik

Her veri tabanı için çeşitli kaynaklar da dâhil tüm eşleşmelerin kombine toplamı.

Ön Sıradaki Kaynaklar

- 12% İnternet kaynakları
- 7% Yayınlar
- 2% Gönderilen çalışmalar (Öğrenci Makaleleri)

Bütünlük Bayrakları

İnceleme için 1 Bütünlük Bayrağı

- Değiştirilen Karakterler**
13 sayfa da 55 şüpheli karakter
Harfler başka bir alfabeden benzer karakterlerle değiştirildi.

Sistemimiz algoritması bir belgede, eni normal bir gönderiden ayırtabilecek her türlü tutarsızlığı denetlemekte emekler. Fakat bir sayı fark ederseniz incelemeye için bayrak ekleriz.

Bir bayrak mutlaka bir sorunu olduğunu göstermez. Ancak daha fazla incelemeye için dikkatinizi vermeniz önerilir.





Sayfa 3 of 83 - Bütünlik Genel Bakış

Gönderi Kimliği: 01c0411-1-3396319848

Ön Sıradaki Kaynaklar

- 12% İnternet kaynakları
- 7% Yayınlar
- 2% Gönderilen çalışmalar (Öğrenci Makaleleri)

Ön Sıradaki Kaynaklar

Gönderi içinde en yüksek eşleşme sayısına sahip kaynaklar. Çıkan kaynaklar görüntülenmeyecektir.

1	İnternet	hdi.handle.net	4%
2	İnternet	acikbilim.yok.gov.tr	3%
3	İnternet	acikerisim.sakarya.edu.tr	2%
4	İnternet	polen.itu.edu.tr	1%
5	İnternet	avesis.kayseri.edu.tr	1%
6	İnternet	www.cambridge.org	0%
7	İnternet	dergipark.org.tr	0%
8	Yayın	Naoki Morimoto, Hideyuki Suzuki, Yasuo Takeuchi, Shogo Kawaguchi, Masahiro K...	0%
9	İnternet	open.metu.edu.tr	0%
10	Öğrenci makaleleri	Ataturk Üniversitesi	0%
11	Öğrenci makaleleri	Yalova Üniversitesi	0%



Sayfa 3 of 83 - Bütünlik Genel Bakış

Gönderi Kimliği: 01c0411-1-3396319848

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	BIRAYDA ALPARSLAN
Uyruğu	Türkiye

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Lisans	Nuh Naci Yazgan Üniversitesi	2020
Yüksek Lisans	Kayseri Üniversitesi	2024

İŞ DENEYİMLERİ

Derece	Kurum	Görev Süresi
	Aspilsan Enerji	2019-2020
	Deckon	2022-Halen

YAYINLAR

Kitap / Kitap Bölümü

Alparslan, B., Aslan, E. (2023). Production of Commonly Used Components in the Cathode Active Substance of Lithium-Ion Cells by Enrichment with Graphene Derivatives. In *Current Studies on Electrical-Electronics and Communication Engineering* (pp.154-172), Ankara: BİDGE Yayınları.

Hakemli Kongre / Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayın

Alparslan, B., Aslan, E. (2023). Production of Commonly Used Components in the Cathode Active Substance of Lithium-Ion Cells by Enrichment with Graphene Derivatives. *3rd International Congress on Multidisciplinary Natural Sciences and Engineering (ICOMNAS 2023)*, Ankara, Turkey, pp.44.



Uygulama ve Proje Odaklı, İş Dünyası ile Bütünleşen Üniversite

