

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Lİ-İYON PİLLER İÇİN GRAFEN ESASLI ANOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

Vildan ÖNCEL

Yüksek Lisans

Tez Danışmanı

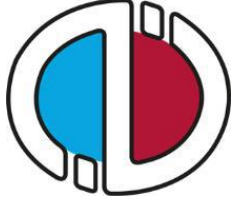
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

İkinci Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Miraç ALAF

BİLECİK,2018

Ref. No.: 10217924



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

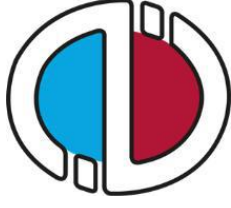
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Lİ-İYON PİLLER İÇİN GRAFEN ESASLI ANOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Vildan ÖNCEL
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY
İkinci Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Miraç ALAF**

BİLECİK, 2018



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

Institute of Science

Department of Chemical Engineering

**DEVELOPING GRAPHENE BASED ANODES FOR LI-ION
BATTERIES**

Vildan ÖNCEL

Master's Thesis

Thesis Advisor

Assoc. Prof. Nurgül ÖZBAY

Second Thesis Advisor

Asist. Prof. Dr. Miraç ALAF

BİLECİK,2018



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 28/08/2018 tarih ve 47 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/09/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Vildan ÖNCEL'in " Li-İyon Piller İçin Grafen Esaslı Anotların Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ÜYE : Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

ÜYE : Doç. Dr. Esin VAROL

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlarken bilgisinden ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Bilecik Şeyh Edebali Üniveristesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY'a şükranlarımı sunarım.

Bilgisi, ilgisi ve deneyimlerinden çokça yararlandığım kıymetli hocam Bilecik Şeyh Edebali Üniveristesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Dr. Öğretim Üyesi Miraç ALAF'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını 116M997 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasında bizimle tüm imkanlarını paylaşan Biyoteknoloji Laboratuvarına teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde üzerimdeki emeklerini yadsıyamayacağım annem Emine ÖNCEL'e, babam Mecit ÖNCEL'e, abim Murat ÖNCEL'e, ablam Fatma Betül BAYRAKTAR'a saygı ve hürmetlerimi sunarım.

ÖZET

Li-ion piller, uzun çevrim ve raf ömrü, geniş sıcaklık aralığı, hızlı şarj kapasitesi ve yüksek kolombik ve enerji verimliliği nedeniyle en çok çalışılan güç kaynaklarıdır. Son yıllarda, lityum iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir pillerin ana güç kaynakları haline gelmektedir. Lityum iyon piller için yeni nesil elektrot malzemeleri olarak Sn, Al, Sb, Si, Mg söylenebilir. Bu malzemeler arasında, Sn yüksek kapasiteli, çevre dostu ve düşük maliyetli olduğu için lityum pil için çekici bir anot malzemesidir. Sn bazlı anotlar, bu avantajların yanı sıra çeşitli dezavantajlar da vardır. Buna göre; Sn-esaslı anotların ilk deşarjından sonra yapıya giren lityum iyonları nedeniyle, yapıda hacim değişimi meydana gelir. Sn bazlı anot materyallerinde bu problemleri çözmek için çeşitli yaklaşımlar öne sürülmüştür. Bu yaklaşım Sn ile kompozit oluşturarak hacim genişmesi problemini aşmaya yöneliktir.

Bu tez çalışmasında, CNT@SnO₂/GO ve CNT/SnO₂/GO kompozit yapıları hazırlanarak hacim genişmesi sorununa yönelik çözüm oluşturulmaya çalışılmıştır

Anahtar Kelime: Li-iyon Pil, SnO₂, Grafen

ABSTRACT

Li-ion batteries are the most studied power sources due to the long cycle and shelf life, broad temperature range of operation, rapid charge capability and high coulombic and energy efficiency. In recent years, lithium-ion batteries are becoming the main power sources of rechargeable batteries for portable electronics. The main new generation anode materials can be listed as Sn, Al, Sb, Si, Mg for lithium ion batteries. Among these materials, Sn is an attractive one for lithium battery, due to its high capacity, environmental friendliness and low cost. Sn-based anodes have various disadvantages lithium ion battery applications as well as these advantages.

According to this; due to the lithium ions entering the structure after the first discharge of the Sn-based anodes, the volume change occurs in structure. Various approaches have been adopted to solve these problems in Sn based anode materials. In this study; CNT@SnO₂/GO and CNT/SnO₂/GO composites were produced in order to solve volume expansion problem experienced in Sn-based anode materials.

Keywords: Li-ion Battery, SnO₂, Graphene

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER VE TABLOLAR DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ	7
2. LİTYUM İYON PİLLER.....	10
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	11
2.2. Anot.....	12
2.3. Katot.....	15
2.4. Elektrolit	16
2.5. Seperatör	17
2.6. Serbest ve Esnek Elektrotlar (Free-Standing Elektrotlar)	18
3. Sn ESASLI ELEKTROTLAR	19
4. GRAFEN.....	23
4.1. Grafenin Özellikleri Ve Yapısı.....	25
4.2. GRAFENİN SENTEZLENMESİ.....	26
4.2.1. Grafitin tabakalarının ayrılması İle Grafen Sentezi.....	28
4.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	29
4.2.3. Grafen oksitin indirgenmesi.....	30
4.2.4. Altlık Üzerinde Termal Ayrıştırma.....	31
4.3. GRAFENİN KULLANIM ALANLARI	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
5.1. Grafen Oksit Üretimi	34
5.2. Karbon Nano Tüplerin Fonsiyonelleştirilmesi	35

5.3. Elektrotların Üretimi	36
5.3.1. SnO ₂ Elektrot Üretimi.....	36
5.3.2. SnO ₂ /KNT/GRAFEN Kompozit Elektrotlarının Üretimi.....	37
5.3.3. KNT@SnO ₂ / Grafen Kompozit Elektrotlarının Üretilmesi.....	39
5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	41
5.4.1. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD).....	41
5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu/Geçirimli Elektron Mikroskobu (SEM/TEM).....	42
5.4.3. Termogravimetri/Diferansiyel termal analiz (TG/DTA)	44
5.4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	45
5.4.4. Raman Spektroskopisi	46
5.4.5. Elektrokimyasal testler	47
6. DENEYSEL SONUÇLAR	49
6.1. Grafen Oksit Üretimi	49
6.2. KARBON NANO TÜPLERİN FONSIYONELLEŞTİRİLMESİ.....	52
6.3. SnO ₂ Elektrot.....	55
6.4. SnO ₂ /KNT/Grafen Kompozit Elektrot.....	56
6.5. SnO ₂ @KNT/Grafen Kompozit Elektrotlarının Üretimi	59
6.6. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	62
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
7.1. Genel Sonuçlar.....	67
7.2. Öneriler	68
KAYNAKLAR	69

ŞEKİLLER VE TABLOLAR DİZİNİ

Şekil 2.1. Lityum iyon pil çeşitleri	11
Şekil 2.2. Elektrokimyasal hücre.....	12
Şekil 4.1. Karbon atomunun allotropları (a)Grafit, (b) Elmas, (c)Grafen, (d)Karbon Nano Tüp, (e)Fulleren	23
Şekil 4.2. Grafenin yapısı	26
Şekil 4.3. Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi	28
Şekil 4.4. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi.....	29
Şekil 4.5. Grafen oksit ve Grafen'in yapısal görünümleri.....	30
Şekil 4.6. Epitaksiyel Grafen büyütme yöntemi.....	32
Şekil 5.1. Grafen oksit üretimi şematik gösterimi	35
Şekil 5.2. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.3. (a) Vakum filtrasyon (b) Ultrasonikatör probe	38
Şekil 5.4. Grafen tabakaları arasına yerleştirilmiş SnO ₂ toz ve knt'nin şematik gösterimi	38
Şekil 5.5. Vakum filtasyon tekniği ile Free-Standing kağıt üretimi aşamaları (a) Süzülen çözelti (b) Membranın üzerine konmuş çelik kalıp (c) Üretilen elektrotların membran üzerindeki hali.....	40
Şekil 5.6. Grafen tabakaları arasına yerleştirilmiş SnO ₂ @KNT kompozitlerinin şematik gösterimi	40
Şekil 5.7. SnO ₂ @KNT Elektrotlar.....	41
Şekil 5.8. Rigaku D-Max 2000 markalı XRD cihazı.....	42
Şekil 5.9. FEI marka Quanta FEG 450 model SEM cihazı.....	43
Şekil 5.10. JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Geçirimli elektron mikroskobu.....	44
Şekil 5.11. TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı.....	45
Şekil 5.12. Perkin Elmer marka spectrum 100 Model FTIR cihazı	46
Şekil 5.13. Raman Rxn System marka raman spektroskopisi	47
Şekil 5.14. Pil bileşenleri ve eldivenli kutu.....	48
Şekil 6.1. Grafit ve Grafen Oksite ait XRD paternleri	49
Şekil 6.2. Grafen Oksitin SEM fotoğrafları.....	50
Şekil 6.3. Üretilen Grafen Okside ait raman spektrumu	51
Şekil 6.4. Asidik işlem görmüş KNT'lere ait SEM fotoğrafları	52
Şekil 6.5. Asidik işlem yapılmış KNT'lerin FTIR spektrumları.....	53

Şekil 6.6. Asidik işlem yapılmış ve işlem görmemiş KNT'lere ait (a) TG ve (b) DTA Eğrileri.....	54
Şekil 6.7. Saf SnO ₂ tozlarına ait XRD paterni	55
Şekil 6.8. Saf SnO ₂ tozlarına ait SEM fotoğrafları.....	56
Şekil 6.9. SnO ₂ /KNT/Grafen kompozit elektrotunun XRD paterni	57
Şekil 6.10. SnO ₂ /KNT/Grafen kompozit elektrotlarının kesitten SEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.11 KNT@SnO ₂ kompozitlerinin XRD paterni	59
Şekil 6.12. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin düşük ve yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları	60
Şekil 6.13. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin (a) Düşük ve (b) Yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafları	61
Şekil 6.14. KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarının kesitten (a) Düşük, (b) Yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 6.15. Saf SnO ₂ Elektrota ait CV eğrisi	63
Şekil 6.16. SnO ₂ /KNT/Grafen elektrotlarına ait CV eğrisi	64
Şekil 6.17. KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi.....	65
Şekil 6.18. Saf SnO ₂ , KNT/SnO ₂ /Grafen kompozit elektrot ve KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarına ait Kapasite-Çevrim sayısı grafiği	65
Tablo 1. Karbon Allotroplarının Özelliklerinin Karşılaştırılması	24

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber büyüyen küresel enerji ihtiyacı; petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aksine daha çevreyle dost ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmektedir. CO₂ emisyonundaki artış ve petrolün sınırlı olması da daha temiz enerji kaynakları bulmaya sevk etmektedir. Bu amaçla piller, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri dahil enerji üretimi, dönüşümü ve depolanması için kullanılan elektrokimyasal sistemler önemli rol oynamaktadır. Taşınabilir elektronik devreler (bilgisayar, akıllı telefon vb.) ve otomotiv (elektrikli veya hibrit araçlar) uygulamaları için geleceğin enerji depolama sistemlerinde özellikle şarj olabilen lityum pillerin kilit bir rol üstleneceği bilinmektedir (Capsoni *et al.*, 2012).

Li-iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle Li-iyon piller taşınabilir elektronik devreler, elektrikli aletler ve elektrikli veya hibrit araçlar için tercih edilir. Elektrikli araçlar petrolle çalışan araçların yerini aldığı anda Li-iyon piller CO₂ emisyonunu önemli derecede azaltacaktır. Li-iyon pillerin yüksek enerji verimliliği bu pillerin rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin kalitesini artırmada kullanılan elektrik nakil uygulamalarında da kullanılmasını sağlamaktadır (Nitta *et al.*, 2015).

Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip metalik lityum (3860 mAhg⁻¹) Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmamaktadır. Çalışma esnasında hücrenin sıcaklığının artabilecek olması düşük ergime sıcaklığına sahip (~180°C) lityum metalinin kullanılmasına engel bir durumdur. Ayrıca elektrolitlere karşı çok aktif bir metal olması da metalik lityumun elektrot olarak kullanılmasını engeller. Şarj ve deşarj esnasında lityum elektrotun yüzeyinde dendritik büyümeler meydana gelir. Bu büyüyen dendritler seperatörü aşarak karşı elektrota temas etmesi durumunda kısa devre olabilir. Bu kısa devrelerden dolayı hücrede patlamalar veya yanmalar meydana gelebilir. Bu sebeplerden dolayı metalik lityum elektrot malzemesi olarak kullanılmamaktadır (Ashby, Ferreira and Schodek, 2009).

Günümüzde ticari Li-iyon pillerin çoğunda negatif elektrot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit şarj ve deşarj esnasında lityum ile interkalasyona izin veren bir malzemedir. Şarj sırasında katottan gelen bir Li iyonu altı tane karbon atomunun arasına yerleşir. Bu tabakalar arasındaki mesafeyi 0,335 nm'den 0,372 nm'ye çıkarır. Ancak deşarj sırasında lityum iyonunun de-interkalasyonu esnasında bu

genişleme tamamen geri döner. Elektrotta şarj/deşarj boyunca yapısal bir değişiklik olmadığından grafit uzun çevrim ömrü yaratır ve bu yüzden tercih edilir (Robert A. Huggins, 2010).

Ancak düşük depolama kapasitesi (LiC_6 , 372 mAhg^{-1}) ve sınırlı hız performansından dolayı grafit günümüz uygulamaları için gerekli enerji ve güç yoğunluğunu karşılayamamaktadır. Al, Sn, Sb ve Si gibi malzemelerin kapasiteleri grafitte göre daha fazladır ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilmeye özelliğine sahiptirler. Bu malzemeler lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile değil alaşım oluşturarak depolarlar. Grafitte altı karbon atomu bir lityum atomunu içine alırken bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturur. Bu nedenle, daha yüksek depolama kapasitesi sağlar. Li-iyon pil elektrot malzemelerinden kalay oksit (SnO_2), düşük maliyeti, çevreye duyarlılığı, yüksek teorik spesifik kapasitesi (782 mAhg^{-1}), yüksek kolombik verimliliği, iyi çevrim yeteneği ve düşük çalışma voltajına sahip olması nedeniyle en çok gelecek vaat edendir (Woo *et al.*, 2018).

Yüksek kapasitelerine rağmen grafitte alternatif elektrot malzemelerinde şarj esnasında anotta Li ile meydana gelen alaşımlama olayı, elektrotta hacim genişlemesine vedeşarj esnasında olan de-alaşımlama ise elektrotta hacim büzülmesine sebep olur. Bu da elektrotun pulverizasyonuna veya parçalanmasına neden olur. Bu yüzden alaşımlar ve metaller saf halleri yerine çoğunlukla bir karbon esaslı malzeme ile hibrit malzeme yapısı oluşturarak kullanılır. Lityum iyonları ile interkalasyon özelliği olan alaşım ve metaller ile hibrit yapı oluşturmak için grafitte alternatif olarak karbonun bir allotropu olan karbon nano tüpler (KNT) ve grafen son yılların dikkat çeken malzemesidir. Karbon nano tüplerin ve grafenin, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapıları ve çok geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı takviye malzemesi olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır (Du *et al.*, 2016).

Yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve şeffaf oluşu gibi eşsiz özellikleri, grafeni ilgi çekici bir materyal kılmaktadır. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu

petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık $1,42\text{\AA}$ (0,42 nm) olup, bu özellik onun tek tabakada şeffaf olmasını ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır. Grafen bir çok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Bunların öne çıkanları mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon), kimyasal buhar biriktirme yöntemi, Grafen oksitin indirgenmesi (Hummer Metodu) ve Epitaksiyel büyütme olarak sıralanabilir. Yapılan tez çalışmasında üretilen grafen Hummer Metoduyla üretilmiştir('Grafen Oksit/Aramid Ve Grafen/Aramid Kompozitlerinin Geliştirilmesi', 2014).

Bu tez çalışmasında, Li-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılabilen yüksek teorik kapasiteye sahip SnO_2 'in şarj/deşarj esnasında meydana gelen hacim genişmesi problemini aşmaya yönelik çözüm önerileri geliştirilmiştir. SnO_2 yapısında lityum iyonu ile alaşımlama/dealaşımlama esnasında ortaya çıkan hacim genişmesi sorunu için karbon esaslı malzemeler ile hibrit bir yapı oluşturacak şekilde elektrotların üretilmesi en etkin çözümlerden biridir(Jin, Meng and Li, 2017).

Bu çalışma kapsamında önerilen çözüm önerilerinden biri olarak nanoyapılı SnO_2 tozları grafen tabakaları arasına dekore edilerek ve grafenin aglomerasyonunu engellemek ve tabakaları arası mesafeyi açmak için KNT ilavesi de yapılarak $\text{SnO}_2/\text{KNT}/\text{grafen}$ kompoziti oluşturulmuş ve elektrot olarak üretilmiştir. Diğer ve daha etkin olan çözüm önerisi ise KNT yüzeyinin SnO_2 ile kaplayarak ($\text{KNT}@\text{SnO}_2$) bu yapının grafen tabakaları arasında dekore edilerek ($\text{KNT}@\text{SnO}_2/\text{grafen}$) elektrot hazırlanmasıdır. Bu sayede SnO_2 'nin çok duvarlı olan yapıya sahip olan KNT'lerin hemen yüzeyine tutunmuş olmasından dolayı şarj/deşarj esnasında meydana gelen hacim genişmesini mekanik olarak karşılayabilmektedir ve tampon görevi görmektedir. Ayrıca bu yapının bir de grafen tabakaları arasında dekore edilmesi ile hem alt tarafından KNT'lerle hem üst tarafından grafen tabakaları ile mekanik destek sağlanması amaçlanmıştır. Bu iki elektrotun kapasitelerinin saf SnO_2 ile karşılaştırılması amacıyla da katkısız SnO_2 elektrotlar da tez kapsamında üretilmiştir.

2. LİTYUM İYON PİLLER

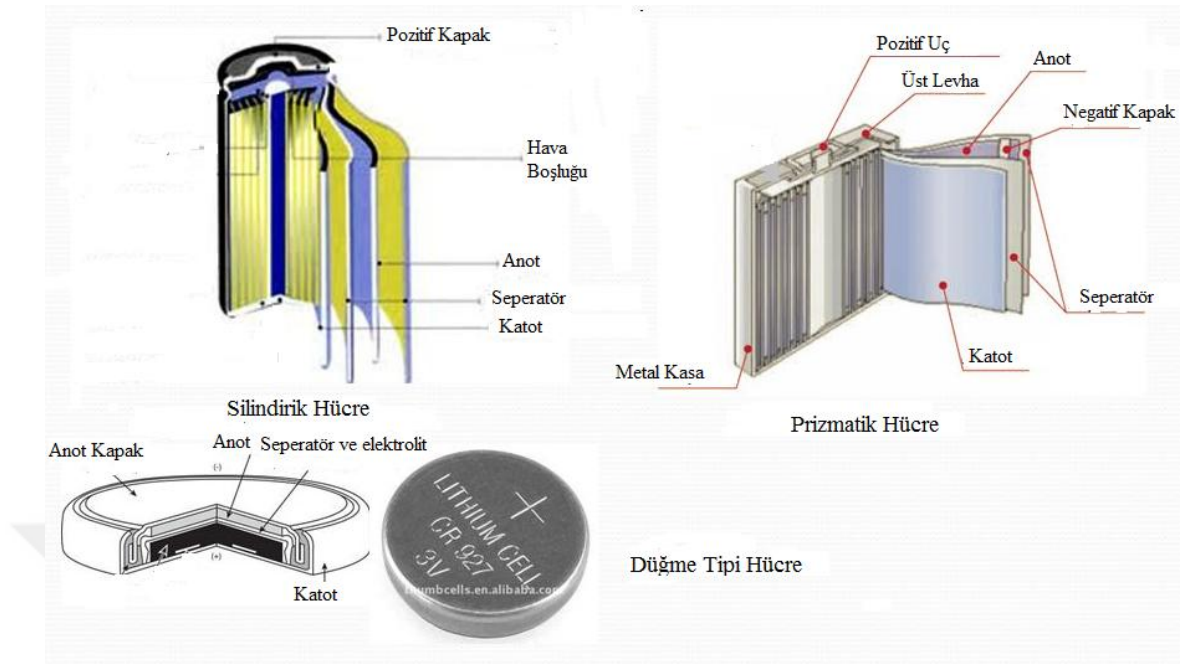
Piller yükseltgenme indirgenme reaksiyonuyla aktif materyallerdeki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren ve bu enerjiyi depolamak amacıyla kullanılan hücrelerden oluşmaktadır. Enerjiye ihtiyaç duyan birçok uygulama alanında piller enerji kaynağı olarak kullanılır. Kullanım amacına göre piller şarj edilebilir ve şarj edilemeyen olarak iki gruba ayrılır. Pil içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar tersinmez reaksiyon ise pil şarj edilemeyen pildir. Eğer pil içerisinde reaksiyonlar tersinir reaksiyon ise pil şarj edilebilir pildir. Pile deşarj sonrası akımın tersi yönde dışarıdan elektrik akımı verildiğinde pil tekrar şarj edilebilir(Köse, 2014).

Lityum, tüm metallerin en hafif, en yüksek voltaja ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip metaldir. Lityum pillere yönelik ilk ilgi, 1958 yılında Harris'in çalışmasıyla başladı. Bu çalışma 1970'lerde çeşitli birincil lityum hücrelerinin geliştirilmesi ve ticarileşmesine yol açtı. Daha belirgin olan sistemler, lityum / sülfür dioksit, lityum-tiyoniklorür, lityum-sülfüriklorür, lityum-polikarbon monoflüorür lityum-manganez dioksit ve lityum-iyodürdür.

1980'lerde, şarj edilebilir lityum pil geliştirmeye yönelik birçok girişim yapıldı. Güvenlikle ilgili sıkıntılar vardı. Bu olaylar çoğunlukla metalik lityumun (özellikle elektrolitik çözeltiler ile elektrolitik lityumun) reaktivitesinden kaynaklanır, ancak olaylar çeşitli diğer reaktif koşullardan kaynaklanır. Birincil ve ikincil lityum piller, doğal olarak iletken olmayan sıvı elektrolitleri kullanırlar(Scrosati, 2002).

Günümüzde hemen hemen her kişi hızlı, verimli ve kolay iletişim için taşınabilir elektroniklerden (bilgisayar, cep telefonu, kamera, fotoğraf makinesi, MP3 çalar, CD çalar, DVD oynatıcı, radyo, televizyon) en az birine sahiptir. Ayrıca gün geçtikçe de evde kullanılan elektrikli aletlerin çoğu kablosuz kullanılabilir hale gelmektedir. Taşınabilir elektronik ürünlerin, ev aletlerinin geliştirilen fonksiyonlarını uzun süreli ve etkin olarak kullanabilmelerinin temel şartı yüksek enerji yoğunluğuna sahip, güvenli, uzun ömürlü, bakımı kolay yapılabilen, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağına sahip olmalarıdır. Tekrar şarj edilebilen/ikincil lityum iyon (Li-iyon) piller günümüzde taşınabilir elektronik ve elektrikli eşyalarda yaygın olarak kullanılan enerji kaynaklarından biridir(Keleş, Polat and Sezgin, 2013).

Taşınabilir lityum iyon piller kullanım alanlarına göre silindirik, prizma ve düğme tipi olarak üretilebilir. Şekil 2.1.'de pil çeşitlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Lityum iyon pil çeşitleri

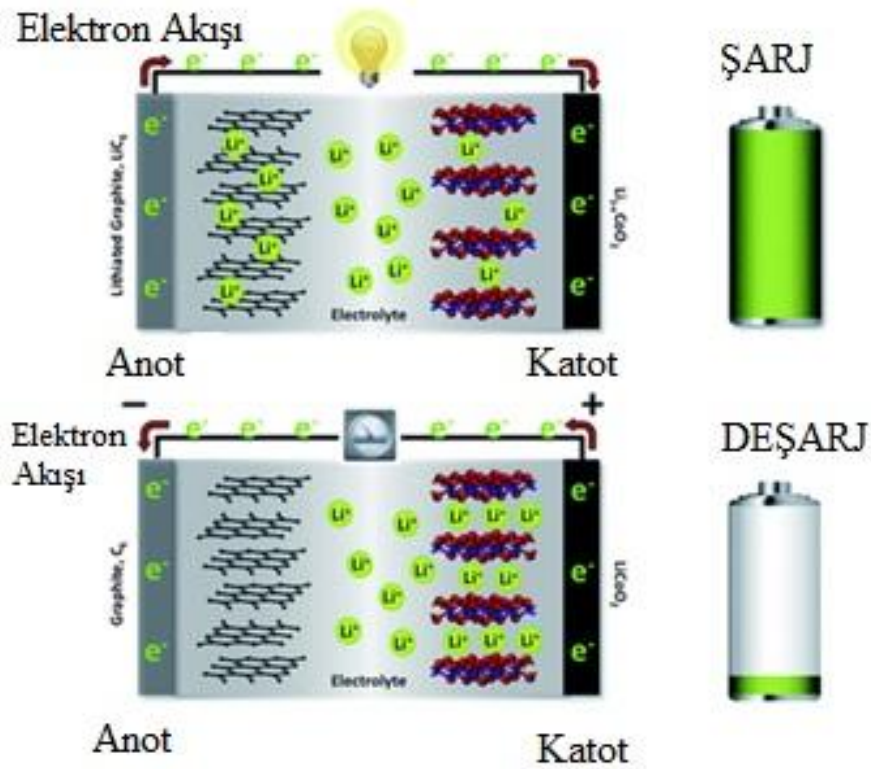
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Tekrar şarj edilebilir Lityum iyon pil hücreleri anot-katot, elektrolit ve seperatörden oluşur (Şekil 2.2.). Anot negatif elektrot, katot pozitif elektrottur. İki elektrot arasında elektrolit bulunur ve elektrolit lityum iyonlarına karşı geçirgendir. Ama serbest kalan elektronları geçirmez.

Lityum iyon pillerde enerji dönüşümü iki şekilde gerçekleşir. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi 'deşarj', elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi 'şarj' olarak adlandırılır.

Pilin şarj reaksiyonu sırasında dışarıdan uygulanan elektrik enerjisi elektrottan Li^+ iyonlarını koparır ve iyonlar elektrolit boyunca difüz edilerek negatif elektrotun yapısına geçerler. Bu sırada pozitif elektrottan ayrılan elektronlar akım iletici kabloyla anoda iletilirler.

Pilindeşarjı sırasında ise anoda geçen lityum iyonları katottaki ilk yerlerini almak için harekete geçerlerken, elektronlarda depolanan enerjiyi transfer ederler(Bilici, 2017).



Şekil 2.2. Elektrokimyasal hücre

2.2. Anot

Lityum iyon pillerin kullanılması ile beraber ilk anot malzemesi olarak lityum metali kullanılmıştır. Ancak lityum metalinin hava ve suya karşı aşırı hassas olması ve aşırı yanıcı olması nedeniyle bu piller kullanımdan kaldırılmıştır. 1995 yılında bol ve ucuz olarak bulunan grafit yeni anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda cep telefonlarının kullanımının da artmasıyla kararlı batarya ihtiyacı artmış ve bu özelliği sergileyen grafitler o yıllarda ana elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Fakat grafit anotlarda, yapıdaki Li^+ iyonlarının tersinir elektrokimyasal interkale (yapıya girme) reaksiyonları sonunda 6 karbon başına 1 lityum iyonunun düştüğü bir yapı oluşmaktadır (LiC_6). Bundan dolayı karbon elektrotlardan alınan kapasite sınırlı kalmaktadır ve zamanla daha yüksek kapasiteye duyulan ihtiyaç arttıkça grafit anotların kapasitesi yetersiz kalmıştır. Bu yüzden Li^+ iyonu ile alaşım oluşturan ve teorik kapasitesi grafitten yüksek yeni metalik bazlı anot malzemesi arayışına girilmiştir. Bu tanıma uyan Sn, Al, Sb, Ge, Mg, Si, Pb vb. gibi pek çok metal bulunmaktadır (BİLİCİ, 2017). Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri düşüktür çünkü lityum ile reaksiyonu

sonrasında bu malzemeler çözünmeye, çatlamaya ve parçalanmaya başlar. Günümüzde ağırlıklı olarak, lityum iyon pillerin anot malzemesi ile ilgili yapılan çalışmalar “aktif-inaktif” kompozitler düşünülerek oluşturulmaktadır. Bu malzemelerde aranılan temel özellik elektrokimyasal çevrim boyunca hacimsel genleşme esnasında herhangi bir hasarın ortaya çıkmasını engellemesi olarak düşünülebilir.

Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları, saf lityum iyonuyla karşılaştırıldığında iki üç kat daha azdır. Bunun yanısıra lityum iyonunun alaşım matrisine girişinde ya da çıkışında meydana gelen elektrokimyasal enerji de yetersizdir. Bu da alaşım anotlarının bütünlüğünün daha hızlı bir şekilde bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmaktadır. Bu yüzden lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan lityum alaşımlarının servis ömrü oldukça düşük değerler vermiştir.

Alüminyum, anot materyalleri için uygun bir aday olarak düşünülmüştür. Al-Li faz diyagramı alüminyumun lityum, yani AlLi, Al₂Li₃ ve Al₄Li₉ olmak üzere üç olası alaşım oluşturabilir. Al-Li alaşımı, 993 mAhg⁻¹ kapasiteye karşılık gelirken, Al₄Li₉ alaşımı, hafif ağırlığından dolayı 2234 mAhg⁻¹ kadar yüksek gravimetrik kapasite sağlayabilir. Bununla birlikte, yüksek güç lityum iyon pillerde Al anotların kullanımı, alüminyumda çok yavaş olan lityum iyon difüzyonundan dolayı büyük ölçüde kısıtlanmıştır. Yüksek güçlü bataryalar anot malzemesine hızlı bir şekilde ekleme ve lityum iyonları ekstraksiyonu gerektirir. Alüminyumda lityum iyonlarının difüzyon hızı $\sim 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ’dir, bu da alüminyum alaşımının sadece kısmi lityumlanması ile sonuçlanır. Alüminyum ayrıca Li-Al alaşımlarının oluşumu ile ilişkili olarak %90 oranında genleşme gösterir. Bu hızlı ve geniş hacimli genişleme, anodun çatlmasına ve toz haline gelmesine yol açar. Ayrıca, elektrik temasında bir kayba neden olarak, anodun katmanlarına ayrılmasına yol açar. Sonuç olarak, alüminyum anotlar genellikle sonraki çevrim sırasında hızlı kapasite düşüşü gösterir. Tüm bu faktörler, yüksek güç lityum pillerde alüminyum anotların tam ölçekli girişini engelledi.

Germanyum ve silisyum, yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle anot malzemeleri olarak özel ilgi görmüştür. Germanyumun teorik kapasitesi 1600 mAhg⁻¹ iken, silisyumun en yüksek rapor edilen kapasitesi 4200 mAhg⁻¹’dir. Bu değerler grafit anotların teorik kapasitelerinden 10 kat daha fazladır. Ancak, hem silikon hem de germanyum, % 300-400 arasında muazzam hacim genişlemelerine sahiptir. Si veya Ge

anotlarını içeren yüksek güçlü lityum iyon pilleri geliştirmek için, iki malzemenin hacim genişmesinin üstesinden gelmek gerekir.

Silikon, lityum iyon pillerde anot malzemeler için en cazip seçeneklerden biri olmayı sürdürmektedir. Bunun en temel nedeni, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in 4200 mAhg^{-1} gibi yüksek teorik kapasiteye sahip olmasıdır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerde Si anotlarının ticarileştirilmesine karşı çıkan birçok zorluk vardır. İlk olarak, Si'deki lityum iyonlarının oldukça yavaş difüzyon hızı, yüksek C-oranlı uygulamalarda kullanımını engellemiştir. Öte yandan, ultra ince Si filmlerin kullanılması Si anotlarının kütle ölçeklenebilirliğini kısıtlar. İkincisi, Si, lityum iyonlarının eklenmesi ve ekstraksiyonu ile ilişkili çok büyük hacim değişikliklerine maruz kalır. Üçüncü olarak, Si anotları, doğal olarak düşük iletkenlikleri nedeniyle zayıf elektron aktarım karakteristiğine sahiptir(Mukherjee *et al.*, 2012).

Grafitin anot malzemesi olarak kullanılmasının yanı sıra bir takım metaller ile de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel sebebiyse grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise ağırlıklı olarak intermetalik nanokompozitler üzerinde yapılmaktadır. Özellikle kalay oksit esaslı kompozitler üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Amorf kalay esaslı kompozitlerden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri tarafından geliştirilmiştir(Köse, 2014). Fuji firması tane büyüklükleri 5-10 μm olan SnO tozlarını anot malzemesi olarak üretmiş ve elektrokimyasal olarak karakterize etmiştir. 600 mAh/g 'lık spesifik kapasite değerine sahip olan anotta lityumun yapıya girişi iki adımda gerçekleşmektedir. Şarj sırasında öncelikle lityum iyonları oksijenle reaksiyona girerek Li_2O oluşturmaktadır. Sn ise Li_2O camı yapısında dağılmaktadır. İki fazlı bu kompozit yapı meydana geldikten sonra ek olarak difüze olan lityumlar kalay ile reaksiyona girerek lityumca zengin kalay alaşımları oluştururlar. Yükün boşalması sırasında ise kalay bakımından zengin fazdan lityum iyonlar ayrılırlar ve tekrar eden yüklemeler sırasında alaşımlar tekrar oluşurlar. Ancak yükleme işleminin en başında oluşan Li_2O bileşiği, boşaltma sırasında ayrılmaz. Bu reaksiyon geri dönüşümsüz olduğundan ilk yükleme sonrasında sistemin kapasitesinin düşmesine neden olur(Keleş, Polat and Sezgin, 2013).

2.3. Katot

Pillerde katot yani pozitif elektrot dış devreden elektron alarak elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu indirgenen elektrottur. Maliyet, kapasite, güvenilirlik, üretim kolaylığı gibi parametreler düşünüldüğünde çok geniş bir yelpazede katot malzemesinin kullanılabilmesi görülmektedir(Keleş, Polat and Sezgin, 2013). Katot malzemeleri literatürde 3 başlık altında toplanmıştır. Bunlar olivin (LiMPO_4 (M=Fe, Ni, Co, Mn)), katmanlı (LiCoO_2) ve spinel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) tip elektrotlardır. Spinel ve olivin tipi elektrotlar genellikle sahip oldukları yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle tercih edilir, katmanlı tip elektrotlar ise yüksek kapasite ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle tercih edilir(BİLİCİ, 2017).

İlk başarılı lityum pil yapımı karbon anot ve lityum pil pazarına hükmeden LiCoO_2 katot kullanılarak Sony tarafından yapılmıştır. Pozitif elektrot aktif maddesi LiCoO_2 'nin kullanılması; kolay hazırlanması, yüksek çalışma voltajı, deşarj sırasından yüksek voltajında değişiklik göstermesi, yüksek kapasitesi, uzun çevrim ömrü ve kimyasal kararlılık sebeplerinden dolayı diğer malzemelere göre daha fazladır(Köse, 2014).

Günümüzde Li-iyon pillerde çoğunlukla katmanlı yapıya sahip LiCoO_2 ve grafit kullanılır. LiCoO_2 ve grafit muhtemel alternatif malzemeler son yirmi yıldır bir çok araştırma grubu tarafından çalışılmaktadır. Fakat LiCoO_2 ve grafit yüksek enerji yoğunluğundan dolayı lityum iyon pillerde kullanılmaya devam etmektedir(ALAF, 2014).

Grafit esaslı ve LiCoO_2 esaslı şarj edilebilir piller ticari uygulamalarda çok fazla kullanılmaktadır. Özellikle cep telefonları, kameralar ve diz üstü bilgisayarlarda LiCoO_2 katotların kullanımı çok fazladır. Ancak, LiCoO_2 esaslı elektrotların kararsız olması, lityumun LiCoO_2 yapısından ayrılması sonucunda oluşan $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ yapısının ($x > 0.5$ iken) uygulanan voltaj aralığını 4,2V'un altına sınırlaması ve pratik uygulamalardaki kapasitesinin (140 mAh/g) teorik kapasitesinden (273 mAh/g) oldukça düşük olması bu katodun kullanımındaki dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır(ÇETİNKAYA, 2015).

Kobaltın doğada fazla bulunmaması ve pahalı bir metal olması nedeniyle üstün özelliklerine rağmen LiCoO_2 malzemenin büyük çaplı endüstri uygulamalarında kullanılması ekonomik olmamaktadır. Bu sebeple, Co yerine benzer özellikler gösteren Ni ve Mn tercih edilmektedir. Örneğin, LiNiO_2 'in etkin kapasite yoğunluğu

LiCoO₂'den yaklaşık % 20 daha fazladır. Ancak ucuz olmaması ve elektrolitin bozunmasına sebep olması ticari kullanımlarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca şarj ve deşarj sırasında LiNiO₂'nin kristal yapısında oluşan kırılmalar kapasite düşüşlerine sebep olmaktadır. LiNiO₂'nin katot aktif maddesi olarak kullanılmamasının diğer nedeni ise sentezinin zor olmasıdır. Aynı şekilde LiMn₂O₄ de Li iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek çalışma voltajı, kararlılığı ve ucuz olmasına rağmen çevrim ömrü kısa olduğundan çok tercih fazla edilmemektedir.

Katot aktif malzemesinden beklenen özellikler lityum ile reaksiyonunda yüksek serbest enerji gerektirmesi, yüksek miktarlarda lityum içerebilmesi, yapısı değişmeden lityumu tersinir şekilde içermesi, iyi elektronik iletkenlik göstermesi, yüksek lityum iyon difüzyonuna sahip olması, elektrolitte çözünmemesi, pahalı olmayan reaktifler ile hazırlanması ve düşük maliyetli sentez şartları şeklinde sıralanabilir(Köse, 2014).

2.4. Elektrolit

Lityum iyon pil hücrelerinde lityum iyonunun katot ve anot arasında transferini sağlayan iletken malzeme elektrolittir. Elektrolitler tipik olarak su veya diğer çözücüler içerisinde çözülmüş lityum tuzlarından oluşan sıvılardır(Keleş, Polat and Sezgin, 2013). Bazı pillerde ise hücre çalışma sıcaklığında iletken olan katı elektrolitler kullanılır. 1990'lardan sonra Sony firması tarafından üretilen ticari lityum iyon pillerde lityum iyon iletkenliğine sahip susuz ortam elektrolit olarak kullanılmıştır. Propilen karbonat(PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) karışımlarında çözülmüş LiPF₆ ve LiN(CF₃SO₂)₂ tuz çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır(Köse, 2014). Tuzların da termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik ve maliyet açısından seçimi önemlidir.

Elektrolit seçimindeki etkenler şu şekildedir;

- Çözücüler
 - Negatif ve pozitif elektrota karşı kararlılık
 - Lityum tuzları için yüksek çözücülük
 - Güvenli ve zehirsiz olması
- Lityum tuz
 - Lityum iyonları için yüksek iyonik mobilitesi
 - Termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık

– Çevreye uyumluluk(ALAF, 2014)

Ayrıca lityum iyon pillerde çalışma sıcaklığının -20°C ve $+60^{\circ}\text{C}$ arasında değişebileceği düşünüldüğünde; elektrolit düşük ergime sıcaklığı, yüksek kaynama noktası ve düşük buharlaşma basıncına sahip olması gereklidir. Diğer bir taraftan, tüm elektrolitler yeterince yüksek ve düşük potansiyelerde oksitlenebilmekte veya redüklenmektedir. Ayrıca, birçok anodun standart redüklenme potansiyeli sıvı elektrolitin elektrokimyasal potansiyelinden daha yüksektir. Bu durum ise, elektrolitin parçalanmasına neden olarak elektrot ve elektrolit arasında termodinamik olarak kararlı olmayan bir ara yüzey oluşumuna neden olur. Çözünmemiş lityum iyon tuzlarının elektrot yüzeyinde oluşturduğu bu filme katı elektrolit ara yüzeyi (solid electrolyte interphase – SEI layer) denilmektedir. İlk zamanlarda kontrol mekanizması henüz çözülemeyen SEI filmi başlarda istenmeyen bir durum olarak görülse bile, son yıllarda yapılan çalışmalar ile bu filmin uzun çevrimlerde bataryadan yüksek performans elde edilmesine neden olduğunu ispatlanmıştır. Ancak geleneksel sıvı elektrolitlerin, lityum iyon pillerde kullanımlarına neden olan avantajlarının yanında yanıcı özellik, çevreye ve insan sağlığına zararlı olması bu elektrolitlerin önemli dezavantajları arasındadır. Bu nedenle günümüzde güvenli olmayan sıvı organik elektrolitler yerine, solventsiz katı elektrolitlerin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır(BİLİCİ, 2017).

2.5. Seperatör

Lityum iyon pillerde seperatör (ayırıcılar) anot ile katodun birbirine temas etmesini engellemek ve kütle transferinin istenilen şekilde olmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Sıvı elektrolit içeren pillerde seperatör önemli bir bileşendir ve serbest iyon geçişine izin verip elektron akışına karşı yalıtkan olmasının yanında elektrotların fiziksel temasını önlemek için pozitif elektrot ile negatif elektrot arasında bulunmaktadır(Köse, 2014).

Geleneksel seperatörler; boşluklu yapıdaki polietilen (PE), polipropilen (PP) ve bunların çeşitli kombinasyonları ile oluşan poliolefinlerden (PO) üretilmektedir. Buna bağlı olarak; yüksek sıcaklıklarda seperatörler deforme olduğu için (yumuşama, erime) yapıdaki porlar kapanabilir ve lityum iyon geçişleri azalır. Lityum iyon pillerde güvenlik, seperatörün termal stabilitesi ile yakından ilgilidir. Ayrıca bazı seperatör çeşitlerinin örneğin poliolefinlerin düşük yüzey enerjisi ve hidrofobitesi nedeniyle bazı elektrolitler ile uyumlu değildir. Bu ise çevrim sırasında kapasitenin düşmesine neden

olmaktadır. Buna göre lityum iyon pil sisteminin düzgün çalışabilmesi için bir seperatörün sahip olması gereken özellikler kısaca şu şekilde sıralanabilir;

- Elektrolite karşı termal ve kimyasal stabilite
- Elektroliti bünyesinde tutabilme kabiliyeti
- Lityum iyon geçişlerinin sağlanabilmesi için porlu yapı
- Mekanik mukavemet

2.6. Serbest ve Esnek Elektrotlar (Free-Standing Elektrotlar)

Çok ince ve esnek pillerin üretimi için yumuşak ve dayanıklı ince film elektrotların üretimine ihtiyaç vardır. Karbon esaslı malzemeler çok güzel esneklik özellikleri gösterir ve bundan dolayı da esnek ve bükülebilir serbest elektrotların üretimi için çok uygundur. Serbest ve esnek elektrotlar karbon nano tüpler, karbon nano fiberler veya grafenden üretilebilmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle elektrotların üretilmesi çeşitli bağlayıcılar, çözücüler ve iletkenler ve aktif maddeler (kullanılacak elektrot malzemesi) kullanılarak hazırlanan çamurun bir metal altlık üzerine (Cu veya Al) farklı teknikler kullanılarak sıvanması ile yapılmaktadır (R. Wang *et al.*, 2017). Çamurun hazırlanmasında bağlayıcı olarak polivinilidin florür (PVDF), sitiren-bütadien kauçuk (SBR), sodyum karboksimetil selüloz (CMC) ve poliakrinonitril (LA133) gibi polimerik malzemeler kullanılır. Bu bağlayıcıların çözünmesi için ise N-metil-2-pirrolidon (NMP), dimetilasetamid (DMAc) ve dimetilformamid (DMF) gibi organik çözücüler kullanılır (Spreafico *et al.*, 2014).

Klasik yöntemle elektrotların hazırlanmasında üretilen çamurun viskozitesi, çamur ile metal altlığın ara yüzeyi ve aktif maddenin bu çamur yapısı içinde çözünmesi gibi bir çok dikkat edilmesi gereken husus vardır. Ancak serbest elektrotlar çözelti, bağlayıcı, elektriksel iletken ve aktif malzemenin karışımı ile metal bir altlık üzerine kaplanarak üretilen klasik elektrotlara göre çok daha basitleştirilmiştir. Bu serbest ve esnek kağıt (free standing) şeklindeki elektrotlar karbon nano tüplerin uçlarındaki Van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen karbon ağlarıdır. Bu serbest ve esnek (free standing) karbon esaslı elektrotlar üzerine aktif malzeme kaplanarak mükemmel çevrim özelliklerine sahip elektrotlar elde edilebilir (ALAF, 2014).

3. Sn ESASLI ELEKTROTLAR

SnO₂ yüksek geçirgenliğe, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip bir yarı iletkenidir. SnO₂ örgüsündeki dokular arasında bulunan boşluklar ile ilişkili olan ve stokiometrik olmayan karakter, geniş optik bant aralığı (3,6 eV) ile yüksek iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe neden olmaktadır. Bu özelliklere sahip olması sebebiyle SnO₂ birçok uygulama alanında en yaygın kullanılan yarı iletken oksitlerden biri olmuştur. Özellikle, kaplandığında yaklaşık % 95 oranında yüksek şeffaflık gösteren kalay dioksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. İnce film olarak üretilen kalay oksit özellikle yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörleri olarak (Krivetsky *et al.*, 2009) ve güneş pillerinde şeffaf elektrot ve tampon tabakası olarak (Supriyono *et al.*, 2015) sıkça kullanılmasının yanı sıra zararlı emisyonların kontrolü için katalizör olarak da (Dimitrov *et al.*, 2010) kullanılmaktadır. Ayrıca hem ince film hem de nano boyutta tozlar şeklinde üretilen kalay oksit Li-iyon piller ve Na-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak da kullanılmakta ve son yıllarda bu çalışmalar giderek artmaktadır (Peng *et al.*, 2014, Park *et al.*, 2014).

Tanecik boyutu nano boyutlara ulaştıkça yüzey alanı artmakta ve birbiriyle etkileşimi artan daha aktif malzemeler elde edilmektedir. Bu sebep ile nano boyutta üretim tercih edilmekte ve amaçlanmaktadır. Nano boyutta SnO₂ malzemeler farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilir. İnce film SnO₂ üretimi için kimyasal buhar depozisyonu (Kim *et al.*, 2010), sprej pirolizi (Choudhury *et al.*, 2016), elektron ışın buharlaştırma (Khan *et al.*, 2010), püskürtme (Ferreira *et al.*, 2015), sol-jel döndürerek (Köse, Aydın and Akbulut, 2012) ve daldırarak kaplama (Hamd *et al.*, 2009) kullanılan yöntemler arasında sıralanabilir. Bu tekniklerden biri olan sol jel yöntemi düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi ve üretilen madde stokiometrisini hassas bir şekilde kontrol edebilmesi gibi avantajlar sağlar. Hazırlanan ince filmlerin elektrot ve sensör uygulamaları gibi alanlarda kullanımını için ise uygun depozisyon tekniği ile çatlaksız ve homojen bir yapıda üretilbilmeleri gerekir. Nanoboyutta SnO₂ tozları elde etmek için sol-jel ve hidrotermal yöntemler gibi ıslak üretim yöntemleri denen teknikler kullanılır (Abouali, Akbari Garakani and Kim, 2018). Örneğin; nanoyapılı elektrot malzemeleri, yüksek güce sahip, yüksek kapasiteli ve yüksek emniyet gerektiren şarj edilebilir lityum pillerle ilgili araştırmaların merkezindedir. Nanoyapılı elektrot malzemelerin hacimli (bulk) malzemelere kıyasla

daha yüksek kapasite ve daha yüksek hız kabiliyeti sağlaması, aşırı potansiyeli azaltarak elektrot yüzeyinde daha hızlı reaksiyon kinetiğini sağlaması yüksek yüzey alanına bağlanabilir. Sonuç olarak, nano boyutlarda sentezlenen SnO₂ filmleri anot uygulamaları gibi birçok alanda avantaj sağlar(Köse, H., 2017).

Kalay dioksit elektrot malzemesi olarak çok sayıda bilimsel araştırmaya konu olmuştur. Özellikle kalay esaslı amorf oksitli malzemelerden yüksek oranda verim elde edilmesinden sonra negatif elektrot olarak SnO₂ üzerine ilgi daha da artmıştır. Yüksek lityum depolama kapasitesi ve lityum iyonunu az disperse etmesi nedeniyle SnO₂ esaslı malzemelerin lityum iyon pillerde yeni nesil anot malzemesi olarak çok önemli bir aday olması nedeniyle bu yarı iletkenine ilgi devam etmektedir(Köse, 2014).

Son zamanlarda, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar gibi uygulamalar için yüksek enerji yoğunluğu ve daha iyi hız kapasitesi olan lityum iyon piller için yeni nesil elektrot malzemeleri talep edilmektedir. Grafit şu anda ticari anot malzemesidir, ancak teorik olarak 372 mAhg-1 civarında bir kapasiteye sahiptir. Yüksek teorik kapasitesi (782 mAhg-1) ve çevre dostu olması nedeniyle kalay dioksit umut verici bir alternatif anot malzemesi olarak önerilmiştir. (Köse, 2014).

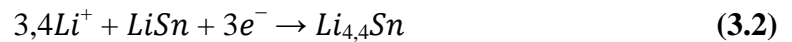
Bununla birlikte, Li⁺ iyonları ile alaşımlama ve deiyonize etme döngüleri sırasında yüksek hacim genişlemesi ve kalay dioksit partiküllerinin toplanması, çevrim sürecindeki en büyük problemlerdir. Hacim değişiklikleri ve aglomerasyonun üstesinden gelmek için iki ana yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntem, içi boş küreler(Li *et al.*, 2018), nanotüpler(Li *et al.*, 2010), nanoteller(L. Wang *et al.*, 2017), nanorodlar(Xin *et al.*, 2018) ve mezogözenekler(Luo *et al.*, 2015) gibi spesifik nano yapılarla SnO₂'yi birleştirmektir. İkincisi nanometre boyutlu SnO₂ parçacıklarını karbon temelli bir matrise yükleyerek nano yapılı karbon bileşiklerini hazırlamaktır. Karbon nanotüplerinin, yüksek teorik elektrik iletkenliği, yüksek en / boy oranı, göze çarpan termal iletkenlik ve iyi mekanik özellikler nedeniyle anot malzemeleri için arzu edilen bir elektronik matris oluşturabileceği iyi bilinmektedir(Noerochim *et al.*, 2010).

Saf kalayda meydana gelen hacimsel değişimi azaltmak için kalay esaslı alaşımlar kullanımı önerilen çözümler arasındadır. Aktif veya inaktif metallerin nispeten yumuşak bir tampon aracı olarak kullanılması kalaydaki hacim değişimini rahatlatır. Birçok inaktif metal kalay esaslı malzemelerin çevrim özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Kalay esaslı elektrot malzemelerdeki hacim genişlemesi problemine

yönelik diğer bir çözüm de karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir. Burada da karbon sadece elektronik olarak iletken değildir aynı zamanda karbon kapasiteye de yardımcı olur. Nano yapıları ve karbon içeren kompozitler saf haldeki anotlara veya sadece karbon içeren anotlara göre daha yüksek elektrokimyasal özellikler gösterir. Karbon takviyeli kalay esaslı anotların üretiminde karbonun farklı çeşitleri kullanılmaktadır. Grafit, karbon mikro tüp, karbon nano fiber, karbon nano partikül, karbon nano tüp ve grafen kalay esaslı anotların hacimsel genişlemesini önlemek için kullanılan karbon malzemeleridir(ALAF, 2014).

Karbon nanotüp (CNT) kapsüllenmiş SnO₂ kompozit anotlar, lityum iyon pillerinin güç yoğunluklarının iyileştirilmesinde, güçlü, borusal CNT yapıları ile lityum ekleme ve çıkarma sırasında hacim değişikliklerini tamponlamak için kullanıldığını gösterir. Bu, kompozit anodun geliştirilmiş stabilitesi nedeniyle yüksek C oranlarının etkileyici çevrim ömrü ile birleştirilmesine izin vermiştir.

Grafenin ortaya çıkmasıyla birlikte, yüksek yüzey alanı ve grafenin üstün elektriksel iletkenliğinin, hız kabiliyetini arttırabileceği ümidiyle SnO₂-grafen kompozitlere ilgi duyulmaktadır. CNT kapsüllenmiş yapılar ayrıca, katılaşabilir katı elektrolit ara fazlı film ile bu tür anotların çevrim ömrünü arttırır. Ayrıca, grafen, SnO₂ partiküllerinin aglomerasyonunu engeller ve hacim değişimlerini azaltarak çevrim ömrünü arttırır(Mukherjee *et al.*, 2012). Kalay aşağıdaki (3.1) ve (3.2) reaksiyonlarında gösterildiği üzere Li_{4,4}Sn alaşımının oluşumu ile ilgili olarak 994 mAhg⁻¹ teorik şarj kapasitesine sahiptir(ALAF, 2014).



Yüzey kaplaması, yüksek kapasiteli elektrotların kemo-mekanik degradasyonunu hafifletmek için ümit vaat eden bir strateji olarak tanımlanmıştır. Yüzey kaplamaları aktif maddeleri sıvı elektrolitten ayıran, aralarındaki istenmeyen reaksiyonları baskılayan ve böylece katı-elektrolit arayüzü (SEI) tabakasını stabilize eden kimyasal bir bariyer olarak işlev görebilir. Yüzey kaplamaları ayrıca, elektrokimyasal çevrim sırasında hacimsel değişimi kısıtlayan ve böylece aktif çekirdek malzemelerinin tozlaşmasını önleyen mekanik bir tampon tabakası olarak da işlev

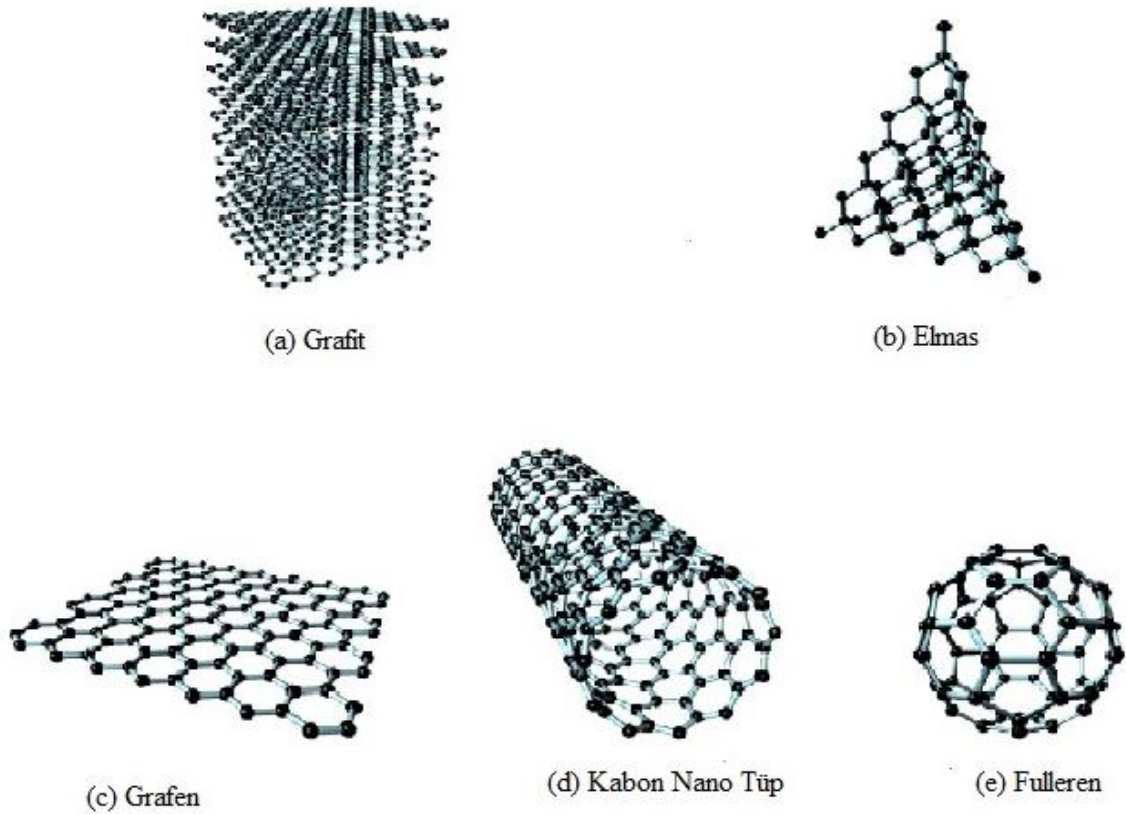
görebilir. Karbon, metal ve bazı polimerik kaplamalar elektronik olarak iletken, redoks reaksiyon kinetiklerini geliştirebilir ve güç performansını geliştirebilir(Cao *et al.*, 2017).

SnO₂ materyalleri, lityum iyon pillerde kullanıldığında Li⁺ iyonlarının yerleştirilmesi veya çıkarılması sırasında büyük hacimde değişikliklere (yaklaşık% 300) sahiptir. SnO₂'nin tozlaşma problemi elektrot malzemelerinin tahrip olmasına ve sonuçta elektriksel temas kaybına ve hızlı kapasite bozulmasına neden olacaktır. Bu nedenle SnO₂ elektrotlarının performansının iyileştirilmesi için etkili stratejilerden biri, SnO₂'nin çekirdek / kabuk yapısı ve yolk-shell yapısı gibi diğer kararlı malzemeler ile eşsiz yapılarını üretmektir(Ding *et al.*, 2018).

Yolk-shell yapısı, çekirdek ve kabuk arasında hareketli çekirdekler ve önceden ayrılmış boşluğa sahip olan özel bir yolk-shell yapısını temsil eder. Genel olarak, kabuk genel kapasiteye ihmal edilebilir bir şekilde katkıda bulunur, ancak yolk-shell yüksek iletkenlik ve mekanik stabilitesini sunar. Elektrokimyasal çevrim sırasında, aktif sarısı SEI oluşturmadan büyük hacimsel değişimlere uğrarken, elektrolitin etrafına bakan kabuk SEI ile kaplanır ancak ihmal edilebilir hacim değişikliği geçirir. Önceden ayrılmış boşluk alanına bağlı olarak, yolk ezilse bile, aktif içerik, çevrimin tamamı boyunca kapalı kabukta tamamen hapsedilir. Daha yüksek kapasite için daha büyük bir sarmal hacim oranı tercih edilir. Bununla birlikte, önceden ayrılmış boşluk alanı yeterli olmalıdır; aksi halde sarının hacim genişmesi kabuğun kırılmasına neden olur. Bu nedenle, aktif sarının ve önceden ayrılmış boşluğun hacimsel oranı, kapasiteyi en üst düzeye çıkarmak, ancak sarılı-kabuk yapısının pulverizasyonunu en aza indirmek için dikkatle tasarlanmalı ve optimize edilmelidir(Cao *et al.*, 2017).

4. GRAFEN

Yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği ve şeffaf oluşu gibi eşsiz özellikleri, grafeni ilgi çekici bir materyal kılmaktadır. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık $1,42\text{\AA}$ (0,14 nm) olup, bu özellik onun tek tabakada şeffaf olmasını ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.1. Karbon atomunun allotropları (a)Grafit, (b) Elmas, (c)Grafen, (d)Karbon Nano Tüp, (e)Fulleren(Kiew *et al.*, 2016)

Karbon atomunun doğada, elmas fulleren, karbon nanotüp, grafit ve grafen olmak üzere beş farklı allotropu bulunmaktadır (Şekil 4.1.). Karbon allotroplarının özellikleri Tablo 1’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Karbon Allotroplarının Özelliklerinin Karşılaştırılması

ÖZELLİK	GRAFEN	KNT	GRAFİT	FULLEREN
YÜZEY ALANI(m²/g)	2630	1315	10	5
TERMAL İLETKENLİK(W/Mk)	5000	>3000(çok duvarlı KNT)	3000	0,4
MOBİLİTY(cm²/Vs)	15000 SiO üzerinde 200.000 serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik Geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

Grafenin uygulama alanlarına polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir. Fonksiyonellik kazandırılmış grafen materyallerinin geliştirilmesi ile özellikle kompozit alanındaki kullanımı hızla artış göstermektedir.

Esneklik ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilir elektronik tekstil alanında uygulanabilir olduğunu göstermektedir. İletken esnek yüzeylerin kullanım alanları incelendiğinde çok geniş bir yelpazede kullanılmakta olduğu görülmektedir. Bunlar daha çok bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma, belirli bir işlevi yerine getirme, etkiye tepki verme, insanların ve hassas elektronik cihazların elektromanyetik dalgalara ve elektrostatik boşalmalara karşı korunması vb. gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanılmaktadır. Malzemenin mekanik ve optik özelliklerinin iyi

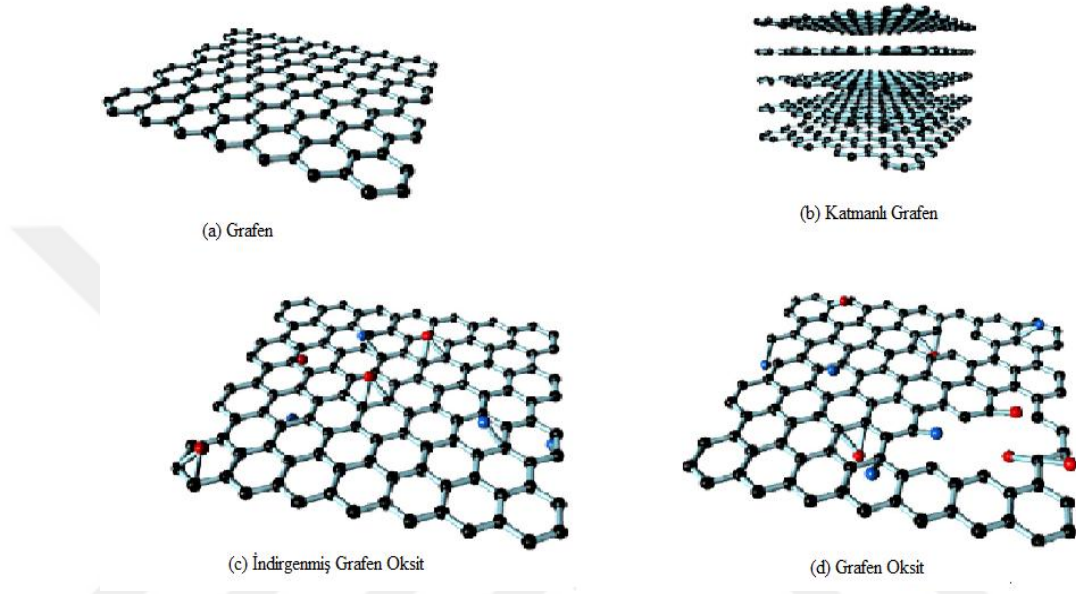
olması direkt olarak ürünlere de yansımaktadır. Çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme haline gelmiştir. Grafen ve türevlerinin, polimer içerisinde kullanımı ile üretilen liflerin, ipliklerin veya kumaşların mukavemetleri arttırıldığı gibi iletkenlik özellikleri de arttırılabilmektedir. İletken nano tekstiller bu özellikleri sayesinde nano-optoelektronik alanında da kullanım alanı bulmaktadır(Tiyek *et al.*, 2016).

4.1. Grafenin Özellikleri Ve Yapısı

Grafen, keşfinden bu yana alışılmadık fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıyla oldukça dikkat çekmiştir. Grafen çelikten 30 kat daha güçlüdür ve grafitin tek bir katmanından oluşmaktadır. Grafenin sadece 0,14 nm kalınlığında olduğunu düşünürsek bunun oldukça etkileyici olduğunu söylenebilmektedir. Grafenin elektron taşıma özellikleri eşsizdir. Bu özelliklerinden biri, bir elektrik akımının ışık hızına yaklaşan süratle akmasına izin veren yüksek bir taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesi olmasıdır. Yani elektrik akımını ileten taşıyıcı elektronların malzeme içinde ışık hızına yakın hızlarda hareket etmesiyle elektrik akımı da diğer bilindik malzemelerden daha hızlı bir biçimde iletilmektedir. Bunun sonucunda da daha hızlı bilgisayarlar, performansı yüksek elektronik aygıtlar üretmenin önü açılmıştır.

Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, grafit, karbon nanotüp ve fulleren sp^2 melezleşmesinin ürünüyken, elmas ise sp^3 melezleşmesi ve dört-yüzlü ağ örgüsü ile öncekilerden farklı bir kategoride değerlendirilir. Grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120° açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzünde bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır. Karbon nanotüpler, C_{60} molekülleri ancak yapay yollarla sentezlenebilirken elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamik hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmadan daha kararlıdır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Hatta L. D. Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler

grafen gibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını, bu kararsızlığın düşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağını öngörmüşlerdir. Grafenin kararlı yapısının altında yatan sebebin yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.2.'de grafenin yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. Grafenin yapısı(Kiew *et al.*, 2016)

4.2. Grafenin Sentezlenmesi

İlk kez 2004 yılında grafitten ayrıştırılarak kararlı bir şekilde elde edilen tek atom kalınlığındaki grafen tabakasının olağanüstü özellikleri ortaya konulduğunda grafen ve türevleri/kompozitlerinin geliştirilmesi konusunda tüm dünyada oldukça yoğun bir ilgi ve yarış başlamıştır. Özel nitelikleri bulunan karbonun yeni şekli olan grafen, geleceğin inanılmaz maddesi olacaktır. Çok yakında grafen, gelecek nesil mikro elektroniklerde, dokunmatik cihazlarda ve bilgisayarlarda silikonun yerini alacak gibi görünmektedir.

Grafenin önemli özellikleri arasında;

- Yük aktarım hareketliliği (Oda sıcaklığında): $\sim 250.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Isıl iletkenlik: $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Mekanik dayanıklılık - Young modülü: 1100 GPa

- Sertlik: Elmaştan sert ancak esnek, %20 oranında esneyebilir, belirli oranda bükülebilir.
- Saydam olmasıdır.

Bunlar sonucunda grafene olan ilgi son derece artmış ve artmaya da devam etmektedir.

Yapılan çalışmaların birçoğunda kullanılan yöntem grafitin derişik sülfürik asit/sodyum nitrat çözeltisi içinde potasyum permanganat, potasyum dikromat vb. benzeri kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyona tabi tutulup tabakaların şişirilmesini içerir. Yine bir çalışmada sülfürik asit/fosforik asit kombinasyonu kullanılmış, sodyum nitrat elimine edilmiş ve potasyum permanganat miktarı artırılmıştır. Toksik gaz üretimi olmayan bu yöntemin grafiti diğer yöntemlere göre daha etkili olarak yükselttiği gösterilmiştir. Oksidasyon sonunda grafiti oluşturan paralel tabakalarda oluşan oksijenli fonksiyonel gruplar sterik ve konformasyonel etkilerle tabakaların birbirlerinden uzaklaşmasına neden olurlar. Şişen grafit tabakalarının birbirlerinden etkili bir şekilde ayrıştırılması için yüksek sıcaklıkta ani genişletme etkili olurken aynı zamanda oksijenli fonksiyonel grupların önemli bir kısmı tabakalardan uzaklaştırılarak grafen oksitini grafene indirgenmesi gerçekleşebildiği, hidrazin veya sodyum borhidrür gibi indirgenlerle de grafen oksitini grafene dönüştürülmektedir. Ancak tüm bu yöntemlerle oksijenli gruplardan tamamen arındırılmış grafen eldesi mümkün olmamaktadır. Buna karşılık grafit tabakalarını ayrıştırmak için oksitlemek yerine mikrodalga veya ultrasonik işleme tabi tutmak da denenmiştir. Her iki yöntemde de uygulanan güç artırılınca grafen tabakalarının büküldüğü ve yumaklaşabildiği (crumpled) saptanmıştır. Bu şekilde yumaklaşan grafen tanecikleri birbirleri üzerine yığılmazken, düz tabaka halinde elde edilen ürünlerde ise her zaman aglomerasyon söz konusu olmakta, bu da önemli özelliklerin yitirilmesine yol açmaktadır. Buna karşılık kuru haldeki grafit oksitini mikrodalga işleme sonucu elde edilen yumak tipi grafen ürünlerin KOH ile yüksek sıcaklıkta aktivasyonundan sonra 3100 m²/g gibi son derece yüksek yüzey alanlarına sahip olabildiği ve süper kapasitör uygulamaları için ideal bir materyal olduğu da gösterilmiştir.

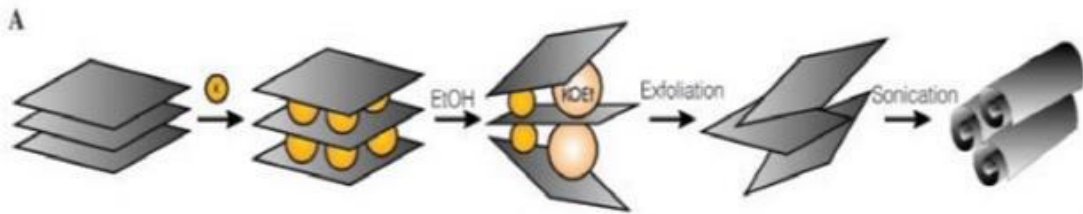
Grafen bir çok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Bunların öne çıkanları mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon), kimyasal buhar biriktirme yöntemi, Grafen oksitini indirgenmesi (Hummer Methodu) ve Epitaksiyel büyütme olarak sıralanabilir.

Grafen yaygın olarak şu yöntemler ile elde edilmektedir:

- Grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon)
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
- Grafen oksitini indirgenmesi (Hummer Methodu)
- Epitaksiyel büyütme ('Grafen Oksit/Aramid Ve Grafen/Aramid Kompozitlerinin Geliştirilmesi', 2014).

4.2.1. Grafitin tabakalarının ayrılması ile Grafen sentezi

Grafit, grafen tabakalarının paketlenmiş şekilde Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak birarada bulunduğu halidir. Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir. Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Bu konuda ki ilk çalışma 2003 yılında Viculis ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafit ve potasyumu belli bir stoikiyometrik oranda karıştırarak inert atmosferde 200 °C sıcaklıkta işleme tabi tutmuş ve potasyum atomlarının grafen tabakalar arasında bulunduğu KC_8 malzemesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu malzeme daha sonra etanol içerisinde alındığında potasyum ile etanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Kullanılan üretim prosesinin şematik görünümü Şekil 4.3'de verilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafen tabakalarını elde ettikten sonra sonikasyon işlemi gerçekleştirerek nanoscrollar üretmişlerdir.



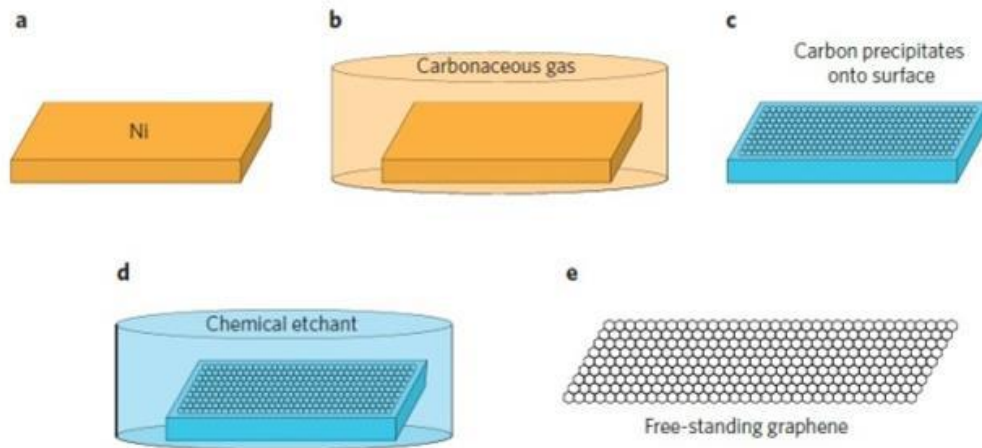
Şekil 4.3. Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi

2004 yılında Novoselev ve arkadaşları yüksek oryantasyon pirolitik grafit ve yapışkan bant kullanarak, grafitin bant arasında bloklara ayrılması, ve ayrılan bu

blokların tekrar tekrar aynı işlemde geçirilmesi ile birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır. Bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli birkaç atom inceliğinde grafen tabakaları üretmek mümkün olmaktadır fakat yöntem büyük miktarlarda üretim gerçekleştirmeye imkan vermemektedir. Bunun dışında yapısal bozukluk oranı diğer yöntemlere göre daha az olmasına rağmen, üretilen tabakanın genişliği ve inceliği kontrol altında kabul edilememektedir.

4.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Grafen üretimi için bir çok yaklaşım bulunmakta olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) kabul görmektedir. Grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanların kusurlar içerdiği bilinmektedir. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi olup, kusursuz grafen katmanları üretmek için uygundur. Fakat üretim için gerekli cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir. Grafen tabakaları CVD tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir. Günümüzde bu yöntemde biriktirme işlemi Nikel, Paladyum, İridyum ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilmektedir. Yöntem temel olarak, Şekil 4.4 de gösterildiği gibi, geçiş metalleri üzerine buhar fazında ki karbon atomlarının biriktirilmesi ve ardından ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması esasına dayanır.

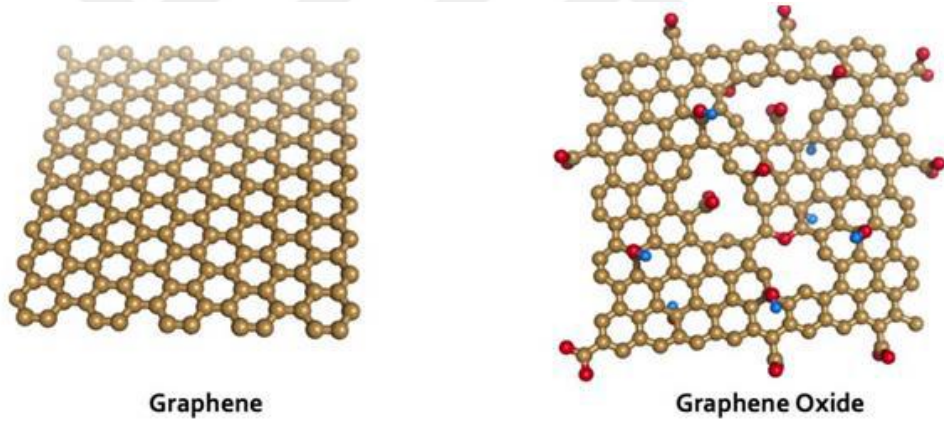


Şekil 4.4. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi

Karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlar (Metan gibi) kullanılabilir. Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanır.

4.2.3. Grafen oksitin indirgenmesi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir. Grafen oksit C:O oranı 3 den düşük ve tipik olarak 2 ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içerir. Grafenin yüksek miktarlarda üretimi için ön plana çıkan yöntemlerden biri grafitten kimyasal prosesler ile üretilen grafen oksitin çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir. Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammaddesi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir. Grafen ve grafen oksite ait temsili görüntüler Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Grafen Oksit ve Grafen'in yapısal görüntüleri

1859 yılında İngiliz bilim insanı Brodie'nin grafit tozuna derişik nitrik asit ve Potasyum Klorat ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyip elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni kompozisyonun yaklaşık %38'inin oksijen %2 kadar hidrojen ve kalan %60'ının karbon olduğunu tespit etmiş ve netice olarak grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır.

Brodie'nin grafitin oksitlenebilirliğini keşfinden 40 yıl sonra Staudenmaier bu deneyi geliştirmek istemiştir. Bu amaçla Brodie'den farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını reaksiyonun adımları sırasında kademeli olarak ekleyerek deneyi tamamlamıştır. Bunun dışında Brodie'den farklı olarak H_2SO_4 de eklemiş ve karışımın asitliğini artırmıştır. Netice olarak Staudenmaier Brodie'nin elde ettiği sonuca yakın sonuçlar elde etmiş fakat reaksiyonu tek bir reaktör içinde gerçekleştirerek daha pratik bir yol geliştirmiştir.

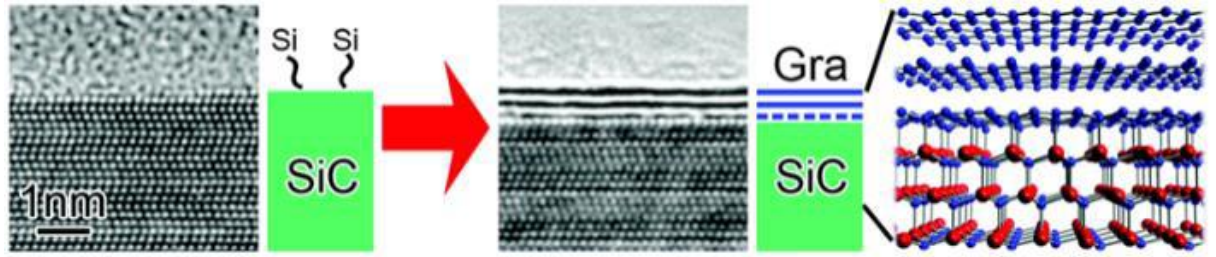
Staudenmaier'in deneyinden yaklaşık 60 yıl sonra Hummers ve Offeman grafitin oksitlenmesi için farklı bir alternatif ortaya koydular. Bu metod ile oksitlenme Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve derişik sülfirik asit(H_2SO_4) ile sağlanıyordu. Elde edilen grafitin Brodie ve Staudenmaier'in deneyleri ile ulaşılabilen seviyelerde oksitlendiği görüldü. 2013 yılında bu metodda kullanılan derişik sülfirik asit yerine Sülfirik asit/fosforik asit karışımının daha çevreci olacağı iddiasını ortaya atan Chen ve Arkadaşları geliştirilmiş hummers metodunu ortaya çıkardılar.

Zaman içerisinde küçük değişikliklere uğrasalarda, bu üç metod grafen oksit hazırlamak için temel oluşturmaktadır. Bu üç deney aynı zamanda oksidasyon seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değil, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağa bağlı olarak varyasyon gösterdiğini de ortaya koymuştur.

4.2.4. Altlık üzerinde termal ayrıştırma

Grafenin Silisyum Karbür (SiC) üzerine büyütülmesi altlık üzerinde termal ayrışma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000 derece arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar(Şekil.4.6.).

Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı yeni katmanlar oluşan ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı grafenler elde edilir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır. Bu sistemde olası problem, sistemin kendinden sınırlı olmasıdır. İlk grafen katmanları oluştuktan sonra desorbe olan Si kaçış yolu bulmaz ve tabakadan uzaklaşamayabilir. Bu da büyümenin sonu anlamına gelmektedir(BEDELOĞLU and TAŞ, 2016).



Şekil 4.6. Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi

4.3. Grafenin Kullanım Alanları

Grafenin özelliklerinin kontrolü, manyetik ve süper iletken özellikli grafen tabanlı sistemlerin yaratılmasına geniş ölçüde yardımcı olabilir. Hala tam olarak anlaşılammış olmasına rağmen grafenin, yapılan araştırmalar doğrultusunda bilimsel ve teknolojik imkânlarla çok daha etkili bir yere sahip olacağı kesindir. Bu maddenin özelliklerini anlamak ve kontrol edebilmek elektronik alanda yeni kapılar açacaktır. Grafenin iletkenlik özelliği özellikle dikkat çekmektedir. Grafen transistörlerin günümüzde silikondan yapılan transistörlere göre daha hızlı olacağı öngörülmektedir. Bilgisayar yongalarının daha hızlı ve enerji etkin olabilmesi için daha küçük olması gerekmektedir. Bu yongaların yapımında kullanılan silikonun ise belirli bir boyutun altında işlevini yitirdiği bilinmektedir. Grafen için bu sınır oldukça küçük olduğundan grafenden üretilen elemanlar yongalar üzerine daha sıkışık bir şekilde yerleştirilebilir. Birkaç yıl önce silikon transistörler ile aynı hızda çalışabilen grafen transistör üretilmesi bir dönüm noktası olmuştur. Bu elektronikte yeni bir küçülme anlamına gelebilir ki bu da geleceğin bilgisayarlarının daha etkin olması anlamına gelir. Her ne kadar katlanıp çantada taşınabilen kâğıt inceliğinde şeffaf bilgisayar monitörleri piyasada görünmeye başladıysa da şimdilik grafen bilgisayar teknolojisi çok uzaktadır.

Grafen aynı anda hem şeffaf (neredeyse %98'e kadar) olduğu hem de elektriği iletmediği için şeffaf dokunmatik ekranların, ışık panellerinin ve hatta belki de güneş pillerinin üretiminde kullanılabilir. İngiltere'deki araştırmacılar dokunmatik ekranlarda grafen kullanmaya çalışmaktadırlar. Şu an için üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir. Araştırmacılar daha büyük boyutlarda grafen üretmeye çalışmaktadırlar. Şuan dokunmatik ekranların yüzeyinde indiyum kalay oksit kullanılmaktadır. İndiyum doğada az bulunan bir element olduğu için, dokunmatik ekranların geleceği bu elementin yerine kullanılacak başka

maddelerin bulunmasına bağlıdır. Ayrıca plastikler yapılarına sadece %1 oranında grafen karıştırılarak elektriği iletir hale getirilebilir. Benzer biçimde yapılarına binde bir grafen karıştırılarak plastiklerin ısıya dayanıklılıkları da artırılabilir. Bu dayanıklılık aynı zamanda ince, elastik ve hafif olan yeni süper dayanıklı malzemeler üretilmesinde yardımcı olabilir. Geleceğin uyduları, uçakları ve arabaları yeni karma malzemelerden üretilebilir. Grafenin mükemmel yapısı çok düşük düzeyde kirlilikleri bile belirleyebilen aşırı hassas algılayıcıların üretimi için de uygundur. Grafen yüzeye tutunan tek bir molekül bile fark edilebilir.

Yukarıda ayrıntılı olarak anlatılan kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.

- Saydam olan bu tabaka ile daha iyi aydınlatma ve enerji sistemlerinin yapılması,
- Güneş hücreleri için elektrotlar oluşturması,
- Lityum pillerde anot ve elektrot malzemesi olarak kullanılması,
- Alan etkili transistör yapımında kullanılması,
- Yarı iletken olarak kullanılması planlanmaktadır(Topaç, E., 2014).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında SnO₂'nin elektrokimyasal çevrimdeki agregasyon ve pulverizasyondan korunması, çevrim esnasında oluşacak hacimsel genleşmenin karşılanması ve dolayısıyla oluşacak stresin elimine edilmesi ve lityum iyonlarının difüzyon mesafesinin kısaltılması sorunlarının üstesinden gelmek hedeflenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar; i) Grafen Oksit Üretim, ii) Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi, iii) Elektrotların üretimi ve iv) Karakterizasyon çalışmaları şeklinde başlıklar halinde toparlanmıştır.

5.1. Grafen Oksit Üretimi

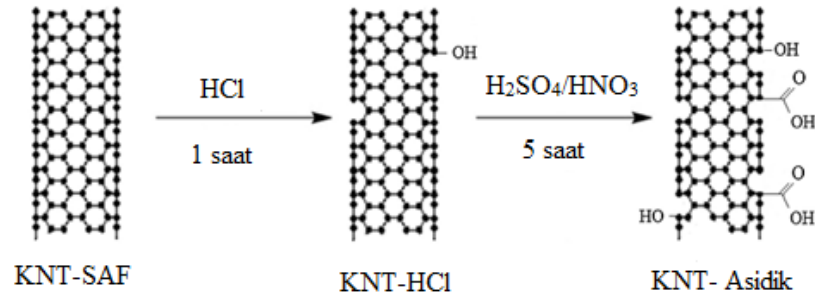
Grafen oksitin sentezlenmesi için Hummer metodu kullanılmıştır. İlk olarak, başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuk grafit H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltisinde 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Daha sonra asidik işlem görmüş 1 g grafit 800 °C'de grafit potada 120 sn ısıtılarak işlem uygulanmıştır. Isıtılarda fırına konulan grafitin tamamen kuru olması ısıtılarda işlemin verimi için önemlidir. Isıtılarda işlem görmüş grafit NaNO₃ ve H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 2 saat karıştırılmıştır. Karışımın sıcaklığı 0 °C'ye düşünceye kadar buz banyosunda bekletilmiştir. Karışım 0 °C'ye düşüncede içerisine KMnO₄ eklenir. Karışımın soğutulması KMnO₄ eklendiğinde sıcaklık artışı olacağından dolayı önemlidir. Daha sonra karışım buz banyosundan alınıp 30 dk karıştırmaya devam edilmiştir. 30 dk karışım çözeltinin içerisine 46 ml su eklenerek sıcaklık 98 °C'ye sabitlenir ve 15 dk daha karıştırmaya devam edilir. Karışımın üzerine %3'lük H₂O₂ çözeltisi eklenerek 2 saat daha karıştırılır. Elde edilen çözelti süzöldükten sonra %30'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Bu işlemden sonra pH değeri 6-6,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüjle süzölmüştür. Elde edilen ürün grafit oksittir. Grafit Oksiti saf su ile 2 saat ultrasonikasyon ile dağıtırsak katmanlar arası mesafe açılır ve Grafen Oksit elde edilir. Şekil 5.1.'de Grafen Oksit üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.1. Grafen Oksit üretimi şematik gösterimi

5.2. Karbon Nano Tüplerin Fonsiyonelleştirilmesi

Karbon nano tüplerin (KNT) fonksiyonelleştirmenin en yaygın yolu KNT'lerin oksidasyonudur. Oksidik grupların eklenmesi için en çok kullanılan kimyasallar HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 ve $KMnO_4$ 'dir. [5] Yeni fonksiyonel grupların ($-COOH$, $-OH$, $-C=O$) eklenebilmesinin yanında asidik işlem KNT içerisindeki empürite, amorf karbon, grafit partikülleri ve katalist metallere (Fe, Co, Ni) kurtulmak için de yapılır [1]. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi işleminde ilk olarak KNT'lere ısı işlem uygulanır. Yapılan ısı işlemde KNT'ler de birbirinden ayrılmıştır. Isıl işlem için KNT'ler $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan KNT'ler bir beher içine alınarak HCl ile manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra destile su ile yıkanıp $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Buraya kadar yapılan işlemle KNT'lerin saflaştırılması sağlanmıştır. Modifiye etmek için saflaştırılan KNT'ler H_2SO_4/HNO_3 (3:1) karışımında 5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonra destile su ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Şekil 5.2.'de KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesinin şematik gösterimi verilmiştir. Fonksiyonel gruplar KNT'lerin uçlarına ve yüzeylerinde ki hatalı bölgelere tutunmaktadır.



Şekil 5.2. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi şematik gösterimi

5.3. Elektrotların Üretimi

Bu tez çalışması kapsamında Li-iyon pil hücrelerinde anot olarak kullanılacak olan elektrotlar aşağıdaki şekilde üç çeşit olmak üzere üretilmiştir;

- i) **SnO₂ Elektrot:** Üretilen SnO₂ tozlarının klasik çamur yöntemi ile bakır folyo üzerine sıvanması ile hazırlanan elektrotlardır.
- ii) **SnO₂/KNT/Grafen Kompozit Elektrot:** Üretilen SnO₂ tozlarının grafen ve KNT ile kompozit oluşturularak üretilmiş elektrotlardır. Bu elektrotlar vakum filtrasyon tekniği ile membran üzerinde serbest ve esnek bir elektrot olacak şekilde üretilmiştir.
- iii) **KNT@SnO₂ / Grafen Kompozit Elektrot:** Yüzeyi SnO₂ ile kaplanmış KNT'lerin Grafen tabakaları arasına dekore edilmesi ile hazırlanan kompozit elektrotlardır.

5.3.1. SnO₂ elektrot üretimi

Kompozit olan elektrotlarla karşılaştırmak amacı ile saf SnO₂ tozu üretilerek bu tozdan elektrotlar hazırlanmıştır. SnO₂ tozun üretimi için başlangıç malzemesi olarak SnCl₂.2H₂O kullanılmıştır. Saf su da 2 mM olacak şekilde SnCl₂.2H₂O çözeltisi manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. SnO₂ tozun çökmesi için pH düzenleyici olarak da NaOH kullanılmıştır. Çökmesi sağlanan tozlar santrifüj yardımıyla yıkanmış ve etüvde 80°C'de kurutulmuştur.

Saf SnO₂ elektrotların üretimi için klasik bir elektrot hazırlama tekniği olan çamur tekniği kullanılmıştır. Üretilen SnO₂ tozlar aktif madde olarak kullanılmıştır. %80 aktif madde (SnO₂ tozlar)+%10 PVDF (poliviniliden florür)+%10 iletken karbon karışımı NMP (N-metil piperidin) içinde manyetik karıştırıcıda ve ısıtılarak çamur haline gelene kadar bekletilmiştir. Elde edilen çamur bakır folyo üzerine sıyırma bıçağı

(Dr. Blade) ile sıvanmıştır. Hazırlanan çamur kaplı folyo etüvde 110 °C'de 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır.

5.3.2. SnO₂/KNT/Grafen kompozit elektrotlarının üretimi

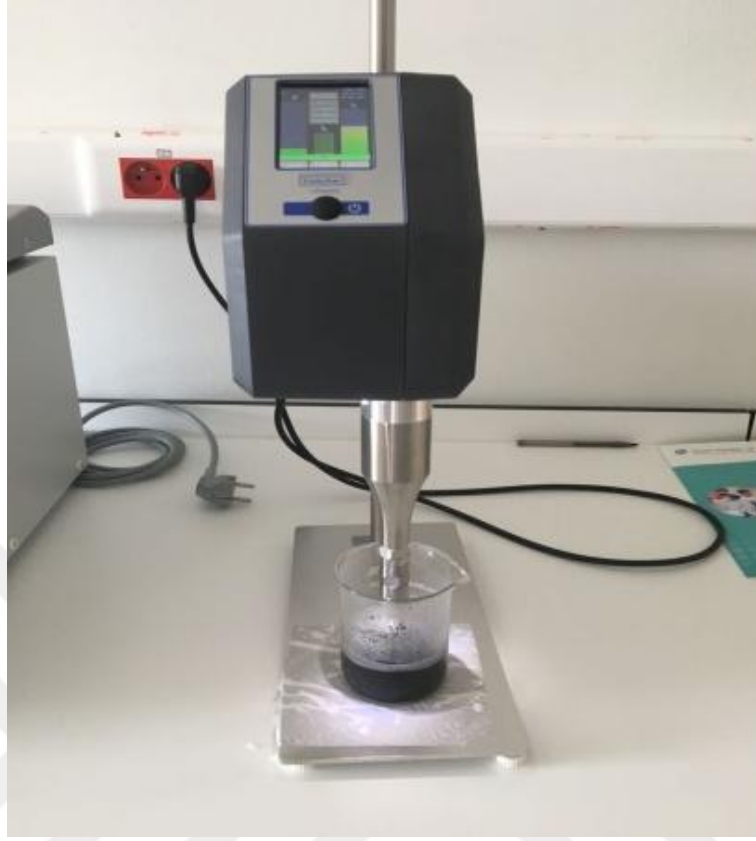
SnO₂'nin şarj/deşarj sırasındaki hacimsel genişmesine bir çözüm olarak grafen tabakaları arasına yerleştirilen SnO₂ toz ve KNT'ler, hacimsel genişleme sırasında grafen ve KNT'lerin mekanik ve esneklik özelliklerinden yararlanan bir kompozit oluşturulmuştur(Cui *et al.*, 2017).

SnO₂/KNT/Grafen kompozit anotlarının üretimi için saf su içerisine 5:1:1 oranında SnO₂ tozu, KNT, Grafen oksit kullanılmıştır. Derişim 2 mM olacak şekilde içerisine yüzey aktif madde olarak Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) eklenmiştir. Ultrasonikatör probe kullanarak yarım saat disperse edilmiştir. Daha sonra karışıma grafen oksiti indirgemek için 3 ml hidrazin hidrat (H₆N₂O)ekleyerek 30 dk daha ultrasonikatör probe kullanılmış ve grafenin kimyasal indirgenmesi sağlanmıştır. Suyun içerisindeki dağılımı tamamlanan karşım pompa içerisindeki membran üzerine yerleştirilmiş kalıplara dokülerek süzülmesi sağlanmıştır.

Yapılan çalışmada vakum filtrasyon olarak [Merck Millipore](#) marka cihaz kullanılmıştır. Ultrasonikatör probe için ise Hielscher marka UP400st model cihaz kullanılmıştır. Şekil 5.3.'te vakum filtrasyon ve ultrasonikatör probe cihazları verilmiştir.



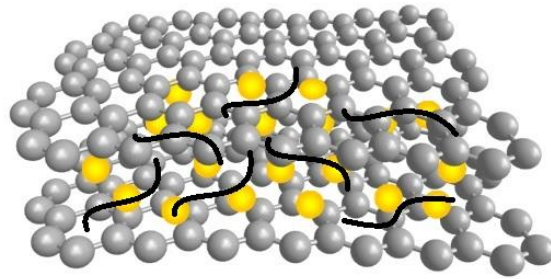
(a)



(b)

Şekil 5.3. (a) Vakum filtrasyon (b) Ultrasonikatör probe

Üretilen elektrotların şematik gösterimi şekil 5.4.'te verilmiştir. Elektrot, grafen tabakaları arasında dekore edilmiş SnO_2 tozları ve KNT'lerden oluşmaktadır.



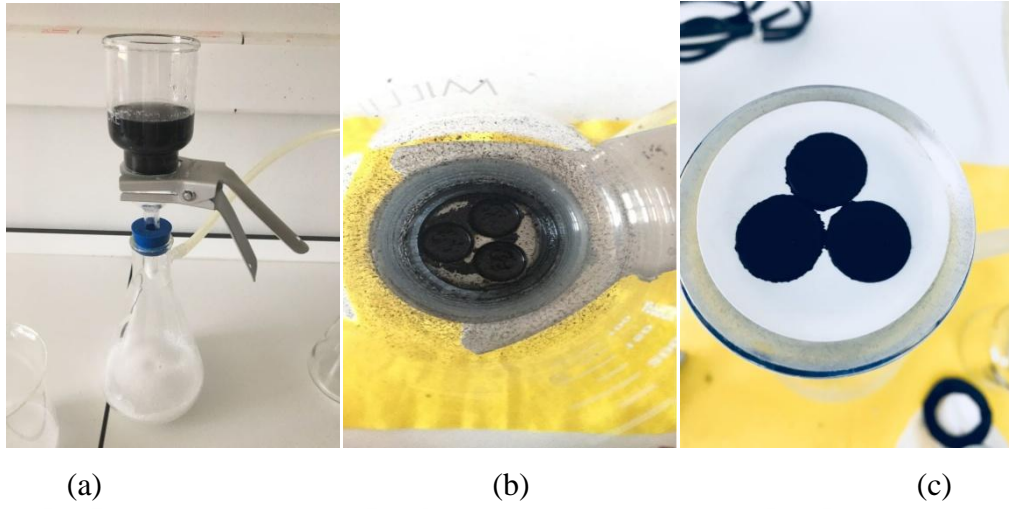
Şekil 5.4. Grafen tabakaları arasında yerleştirilmiş SnO_2 toz ve KNT'nin şematik gösterimi

5.3.3. KNT@SnO₂/ Grafen kompozit elektrotlarının üretilmesi

SnO₂, yüksek teorik kapasitesine sahip olmasına rağmen şarj-deşarj sırasında yüksek genleşme problemi yaşamaktadır. Bu genleşme problemini önlemek için etkili yöntemlerden biri karbon esaslı malzemelerle kompozit oluşturmaktır (Alaf and Akbulut, 2014). Yapılan çalışmada, asidik işlem görmüş KNT'ler (1 mg/mL) saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikatör kullanılarak disperse edilmiştir. KNT'lerin moleküler formülü CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na olan sodyum dodesil sülfat (NaDDS veya SDS) yüzey aktif maddesi ile çözeltide askıda durması sağlanmıştır. Daha sonra suyun içerisinde iyice dağılmış olan KNT'ler manyetik karıştırıcıya alınarak derişim 2mM olacak şekilde SnCl₂.2H₂O eklenmiştir. 2 saat karışan çözelti içerisinde pH düzenleyici olarak da NaOH kullanılmıştır. Yüzeyine SnO₂ biriken KNT'ler (KNT@SnO₂ yapısı) santrifüj yardımıyla yıkanmış ve etüvde 80 °C'de kurutulmuştur.

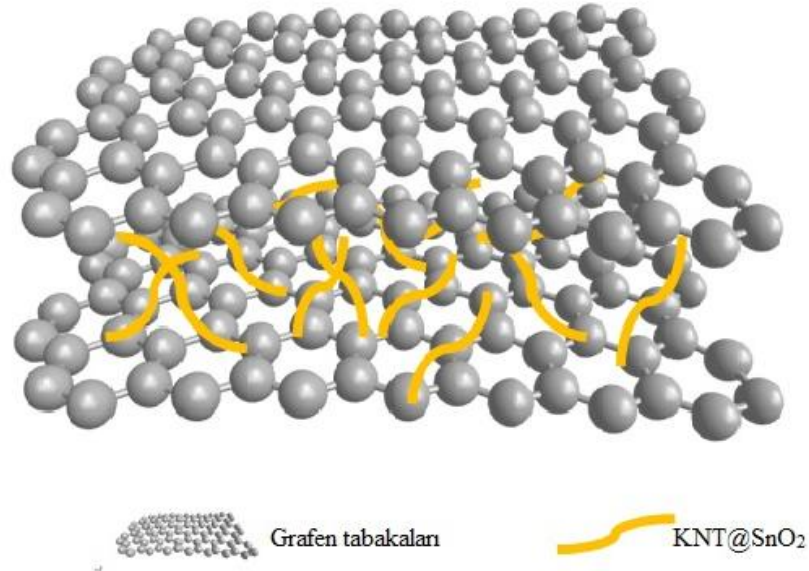
KNT üzerine SnO₂ biriktirilerek oluşturulan kompozit numune, KNT yapısının esnekliği sayesinde mekanik olarak desteklenir. Grafen tabakasının aralarına konularak esnek ve mukavemetli yapısını uzun süre korumasını sağlamaya yardımcı olur. Hazırlanan KNT@SnO₂ kompozitleri ağırlıkça 2:1 (KNT@SnO₂:Grafen) olacak şekilde serbest (free standing) ve esnek elektrotlar üretilmiştir. Bu serbest ve esnek kağıt şeklindeki elektrotlar karbon nano tüplerin ve grafen tabakalarının uçlarında ve kenarlarındaki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen karbon ağlarıdır (Alaf, Gultekin and Akbulut, 2014).

KNT@SnO₂ / grafen kompozit elektrotlarının üretimi için saf su içerisinde 2:1 oranında KNT@SnO₂:Grafen oksit konularak derişimi 2mM olacak şekilde içerisinde aktif madde olarak Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) konulmuştur. Karşım 30 dakika boyunca ultrasonik probe kullanarak disperse edilmiştir. Ardından grafenin kimyasal indirgenmesi için hidrazin hidrat (3mL) eklenmiş ve 30 dakika daha ultrasonik probe tutulmuştur. Hidrazin hidrat, su ile tepkimeye girmeyerek çok ince grafen tabakaları üretebildiğinden ve oksijen gruplarının tamamen temizlediğinden dolayı tercih edilmiştir. Suyun içerisindeki dağılımı sağlanan çözelti vakum filtrasyonda membran üzerine konulan özel üretilmiş kalıplar sayesinde süzölmüştür. Grafen tabakaları arasına yerleşmiş KNT@SnO₂ yapısı ile KNT@SnO₂/grafen kompozitleri elde edilmiştir. Şekil 5.5.'te vakum filtrasyonla free standing kağıt elektrotların üretim aşamaları verilmiştir (Alaf, Gultekin and Akbulut, 2014).

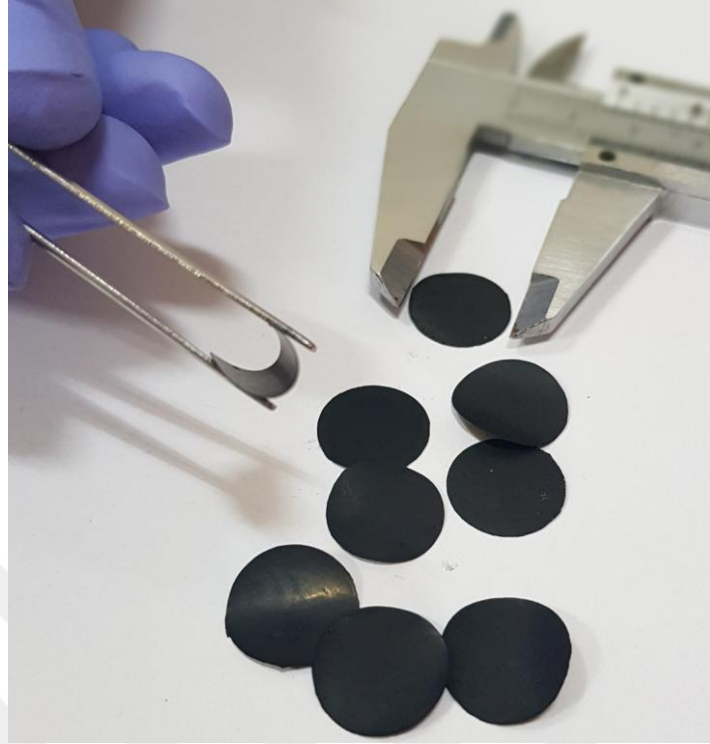


Şekil 5.5. Vakum Filtasyon Tekniği İle Free-Standing Kağıt Üretimi Aşamaları (a) Süzülen Çözelti (b) Membranın Üzerine Konmuş Çelik Kalıp (c) Üretilen Elektrotların Membran Üzerindeki Hali

Grafen tabakaları arasına yerleştirilmiş $\text{SnO}_2@KNT$ yapısının şematik gösterimi Şekil 5.6.'te verilmiştir. Oluşturulan $\text{SnO}_2@KNT$ elektrotlar Şekil 5.7.'de verilmiştir.



Şekil 5.6. Grafen Tabakaları Arasına Yerleştirilmiş $\text{SnO}_2@KNT$ Kompozitlerinin Şematik Gösterimi



Şekil 5.7. SnO₂@KNT elektrotlar

5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

5.4.1. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)

XRD yöntemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasına uygun bir yöntemdir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması için bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde yaygın kullanım alanına sahiptir(BULUN, 2010).

Tez çalışmasında üretilen kompozit malzemelerin X ışınları difraksiyon testleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz (Şekil 5.8.) ile CuK α radyasyonu ile yapılmıştır. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında 5° geliş açısı ile ve $2^\circ/\text{dakika}$ hızında yapılmıştır.



Şekil 5.8. Rigaku D-Max 2000 markalı XRD cihazı

5.4.2. Taramalı elektron mikroskobu/geçirimli elektron mikroskobu (SEM/TEM)

Taramalı elektron mikroskobuna bir X-ışını spektrometresi eklenerek, karakteristik X-ışınlarıyla bir görüntü elde edilebilir ve istenildiği takdirde bir noktanın elemental analizi yapılabilir. Çalışma prensibi olarak bu cihaz elektron demetleri sayesinde görüntülenen bir alanda yine elektronlar tarafından sağlanan enerji ile elde edilen X-ışınının spektrometrik olarak enerji dağılımı saptanarak incelenen yüzeyin hangi atomlardan oluştuğunu ortaya çıkarır. Bu amaç ve ilke ile birlikte oluşturulan sistem SEM-EDS olarak bilinmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu olarak da FEI marka Quanta FEG 450 model cihazlar kullanılmıştır. Şekil 5.9.'de taramalı elektron mikroskobu verilmiştir.



Şekil 5.9. FEI marka Quanta FEG 450 model SEM cihazı

Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) kullanılan elektronlar vakum ortamında metal bir flamanın yüksek derecede ısıtılmasıyla elde edilir. Bazı elektronlar kesitteki atomlarla etkileşime girerek yoluna devam ederken, diğerleri etkileşime girmeden numunenin içinden geçer. Elektronların çoğu objektife ulaşır. Görüntü son aşamada floresan bir ekrana ya da fotoğraf plakalarına veya elektronik kameraya yansıtılır. Elde edilen görüntü siyah beyazdır(Karakoç, Ketanİ and Ketanİ, 2016). TEM’de yüksek büyütmelere ulaşılabilir ve maddenin iç yapısını incelenebilir[tem]. Bu analizde JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 5.10.).



Şekil 5. 10. JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Geçirimli elektron mikroskobu

5.4.3. Termogravimetri/Diferansiyel termal analiz (TG/DTA)

Termogravimetride (TG); numune, kontrollü bir sıcaklık programına tutulurken kütlesi zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklığa karşı grafiği çizilir. Bir numuneyi termogravimetrik yöntemle inceleyebilmek için sıcaklık değişiminin numunenin kütlesinde bir değişim oluşturması gerekir. Kütle değişiminin nedeni yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşmasıdır.

Bu tez çalışmasında fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplerin termal bozunmasını ve oksidatif işlemin derecesini incelemek için TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.11.). Testler 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır.



Şekil 5.11. TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı

Diferansiyel termal analizde numune ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Genellikle örnek ve referans maddesi, örneğin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde sıcaklık uygulanır (Yorulmaz, 2005).

5.4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir araçtır. FTIR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri göstermektedir. Her maddenin kendine ait bir spektrumu vardır (Büyüksırt and Kuleaşan, 2014).

Bu çalışmada oksidasyon işlemi yapılmış karbon nano tüplerin fonksiyonel grupların incelenmesi amacı ile FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Bunun için **Perkin Elmer** marka **Spectrum 100** model FTIR cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı

5.4.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, molekülün titreşim spektrumunu inceler. Raman spektroskopisi ışık kaynağıyla taşınan ve molekül üzerinden saçılan ışığın yaptığı elastik olmayan saçılmaları inceleyen spektroskopik bir methoddur. Gelen ışın ve saçılan ışın arası enerji farkları, moleküllerin iki titreşim enerji seviyeleri arası enerji farklarıyla ilişkilidir. Bu yüzden Raman saçılma bantları moleküllerin karakteristiğini açıklar ve moleküllerin parmak izleri niteliğindedir. Bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman spektroskopisi denir (Pınar, 2015).

Başlangıç malzemesi olarak kullanan pulcuk grafit ve üretilen grafen oksit Kaiser Raman Rxn system marka Raman spektroskopisiyle analiz edilmiştir. (Şekil 5.13)



Şekil 5.13. Raman Rxn System marka raman spektroskopisi

5.4.5. Elektrokimyasal testler

Üretilen anot malzemelerinin test edilebilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen malzemeler ve katot olarak da lityum (Li) metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temasını önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayacak separatör olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit ise 1M'lık LiPF_6 tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 5.14 CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenlerini göstermektedir. Hücre oluşturulduktan sonra bir zımba yardımıyla kapatılmıştır.



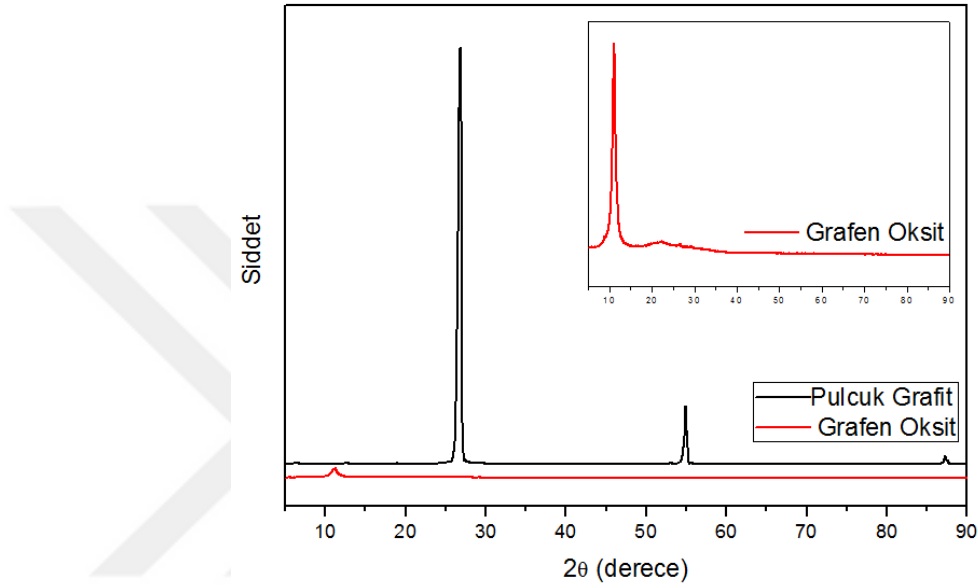
Şekil 5.14. Pil bileşenleri ve eldivenli kutu

Elektrokimyasal performansı test etmek için şarj–deşarj işlemi sabit akım yoğunluğunda MTI BST8–MA Battery Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır. Çevrimsel voltametri eğrileri 0,01 – 3 V aralığında $0,2 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

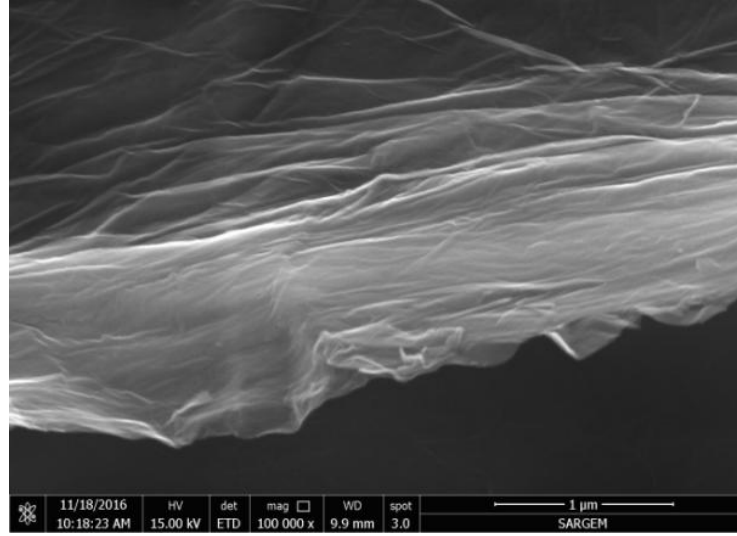
6.1. Grafen Oksit Üretimi

Yapılan çalışmada Grafen oksit Hummer methodu ile üretilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuk grafit ve üretilen grafen okside ait XRD paternleri Şekil 6.1.'de verilmiştir.

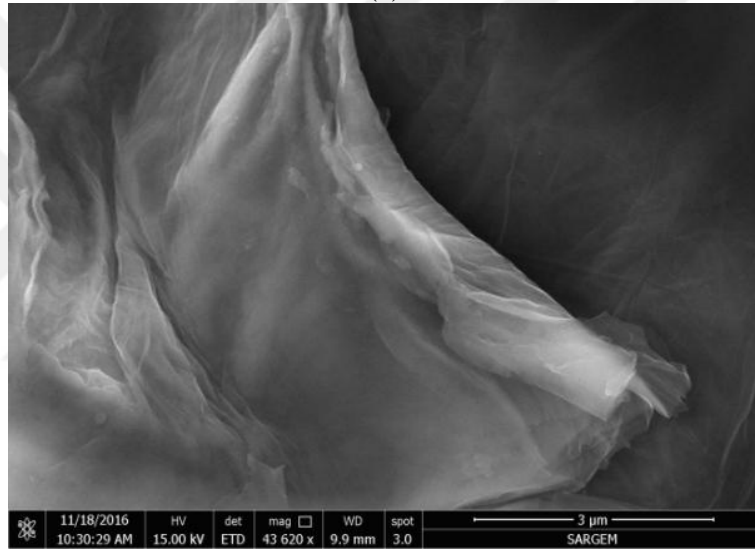


Şekil 6.1. Grafit ve Grafen Oksite ait XRD paternleri

Şekil 6.2.'de üretilen grafen oksitlere ait FESEM görüntüleri verilmektedir. Hummer metodu ile elde edilen grafen oksit yapısının tabakalı halde, transparan ve dalgalı bir yapıda olduğu görüntülerden net bir şekilde anlaşılmaktadır.



(a)

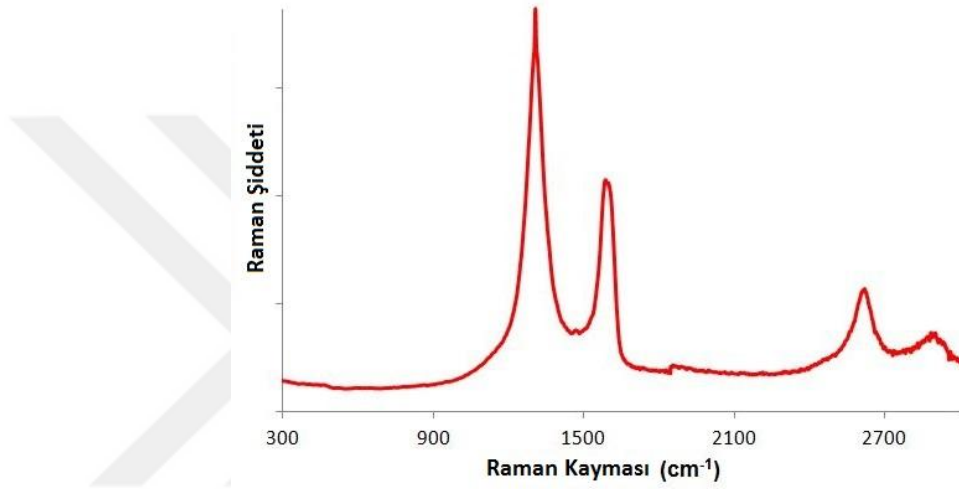


(b)

Şekil 6.2. Grafen Oksitin SEM fotoğrafları

Hummer metodu ile üretilen karbon esaslı malzemeleri karakterize etmek için kullanılan en iyi yöntemlerinden biri Raman Spektroskopisidir. Grafitik karbon esaslı malzemelerin Raman spektrumundaki temel özelliği G ve D pikleridir. sp^2 karbon titreşimleri ile elde edilen birinci derece G ve D pikleri 1580 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} de elde edilir. G piki sp^2 karbon çiftinin bağ esnemeleri sonucu Brillouin bölgesinde oluşan E_{2g} optik fononlarını işaret eder. D piki numunedeki kusur nedeniyle ortaya çıkan aromatik halkalarını temsil eder. D pikinin şiddeti sıklıkla düzensizliğin derecesini hesaplamak için kullanılır. 2680 cm^{-1} deki 2D (veya G^1) piki olarak gösterilen D pikinin kayması ve şekli grafen tabakalarının sayısını da doğrulayabilir. Ayrıca sadece hata varlığında

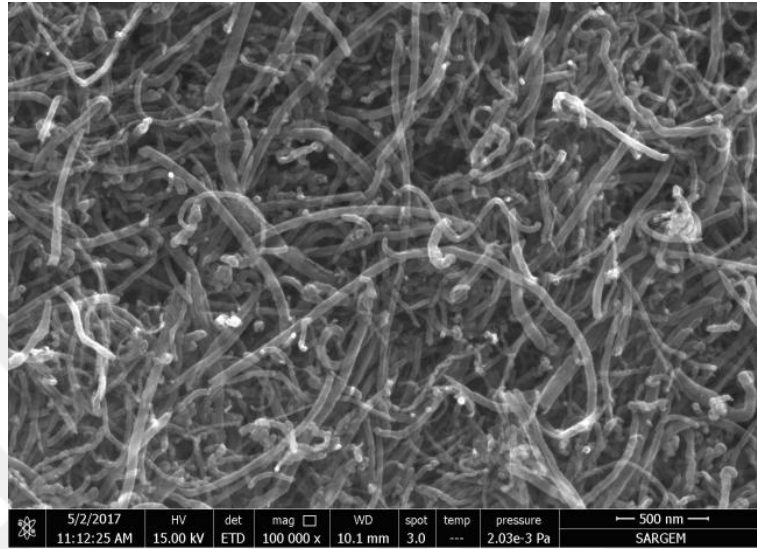
Raman aktif olan D pikinin aksine, 2D piki herhangi bir kusur yokluğunda bile aktif olabilir. Üretilen grafen okside ait Raman spektrumu Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Ön plandaki 1348 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen D piki ile 1592 cm^{-1} dalga boyundaki G piklerinin şiddetlerinin karşılaştırılabilmesi ve geniş bant aralıkları grafen oksidin düzensiz yapıda olduğunu gösterir. 2D pikinin de zayıf ve geniş olması düzensizliği gösteren diğer bir işarettir. D+G piki olarak isimlendirilen hata-aktif piki de 2950 cm^{-1} dalga boyunda vardır(Shahriary and Athawale, 2014).



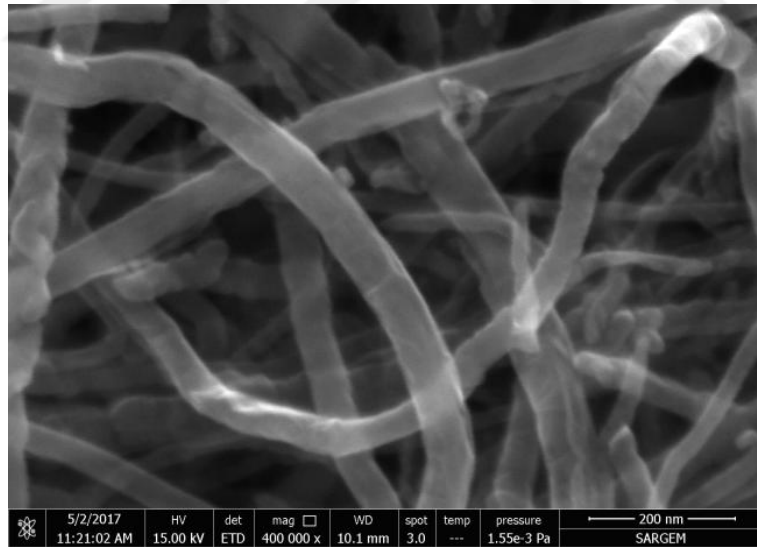
Şekil 6.3. Üretilen Grafen Okside ait raman spektrumu

6.2. Karbon Nano Tüplerin Fonsiyonelleştirilmesi

Asidik işlem yapılarak fonksiyonelleştirilen KNT'lere ait SEM fotoğrafları da Şekil 6.4.'te verilmiştir.



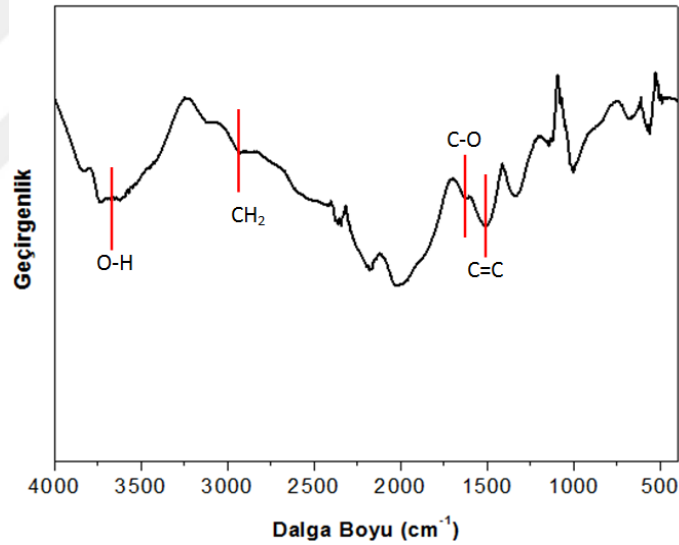
(a)



(b)

Şekil 6.4. Asidik işlem görmüş KNT'lere ait SEM fotoğrafları

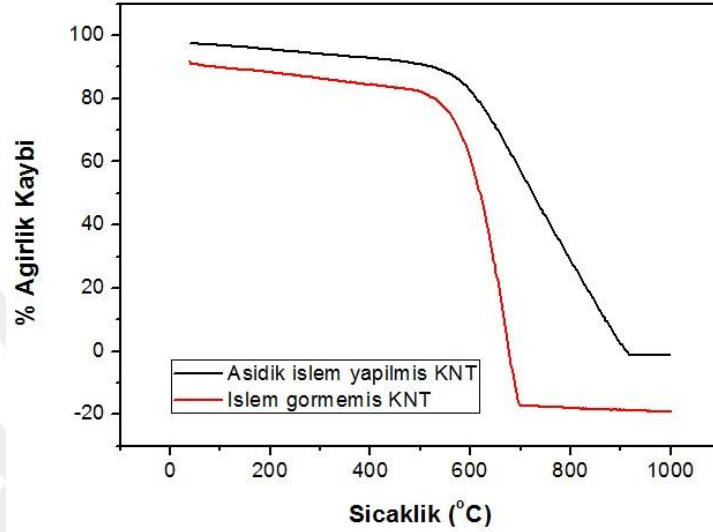
Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kimyasal oksidasyona maruz bırakılmış karbon nano tüpleri karakterize etmek için kullanılan tipik yöntemdir. Karbon nano tüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek için, oksitlenen karbon nano tüpler FTIR yöntemi ile analiz edilmiştir. KNT'lere ait FTIR sonucu Şekil 6.5. 'de sunulmuştur. 3600 cm^{-1} dalga boyundaki pik O-H gruplarından ve 1630 cm^{-1} dalga boyundaki pik de C=C esnemesinden kaynaklanmaktadır(Ferreira *et al.*, 2016). 2950 cm^{-1} dalga boyundaki pik de duvarlara tutunmuş oksijen fonksiyonel gruplarının aromatikliğini kaybetmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. 1735 cm^{-1} dalga boyundaki pik C=O gruplarının varlığından ileri gelmektedir(Hussain *et al.*, 2011). FTIR analizi sonuçları göstermiştir ki kimyasal oksidasyon işlemi sonrasında karbon nano tüp yüzeylerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana geldiğini göstermiştir.



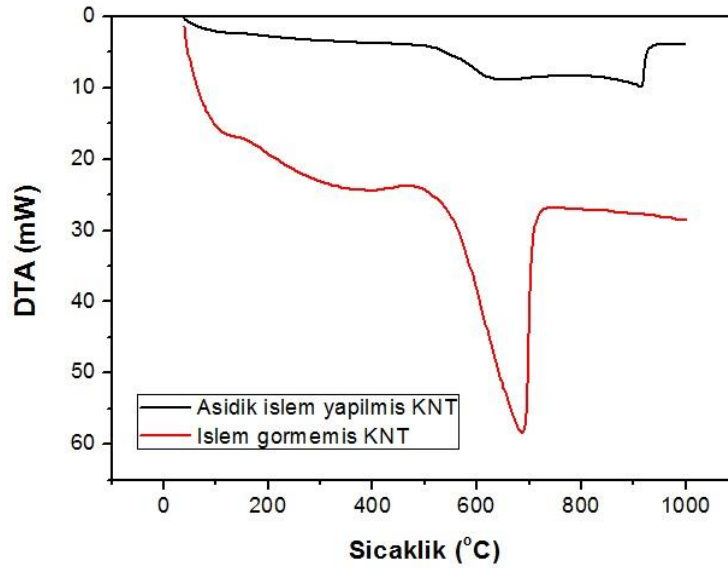
Şekil 6.5. Asidik işlem yapılmış KNT'lerin FTIR spektrumları

Kimyasal oksidasyon yapılmış KNT'lere ve işlem yapılmamış KNT'lere termogravimetrik analiz yapılmıştır. KNT'lere ait TG ve DTA analizleri Şekil 6.6'da verilmiştir. Termal degregasyon beklendiği üzere çok adımlı gerçekleşmiştir. 150 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda yaklaşık % 1 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş olup bunun sebebi karbon nano tüplerce absorbe edilen fiziksel suyun buharlaşmasıdır. Yaklaşık 150 – 400°C sıcaklıkları arasına denk gelen ikinci ağırlık kaybı basamağı, KNT'lerin hatalı bölgelerinde oksidasyon sonucu oluşan karboksil gruplarının

dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır(Datsyuk *et al.*, 2008). Son ağırlık kaybı basamağı yaklaşık 500–650°C arasında meydana gelmiş olup, hidroksil gruplarının dehidroksilasyon sonucu yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



(a)



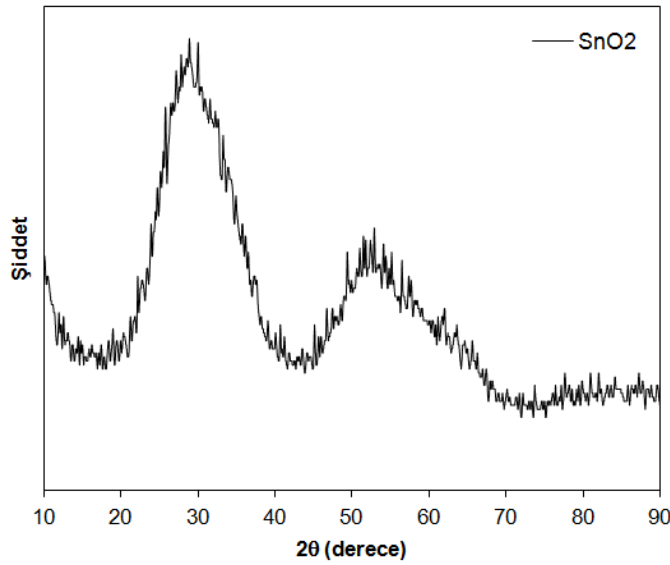
(b)

Şekil 6.6. Asidik işlem yapılmış ve işlem görmemiş KNT'lere ait (a) TG ve (b) DTA eğrileri

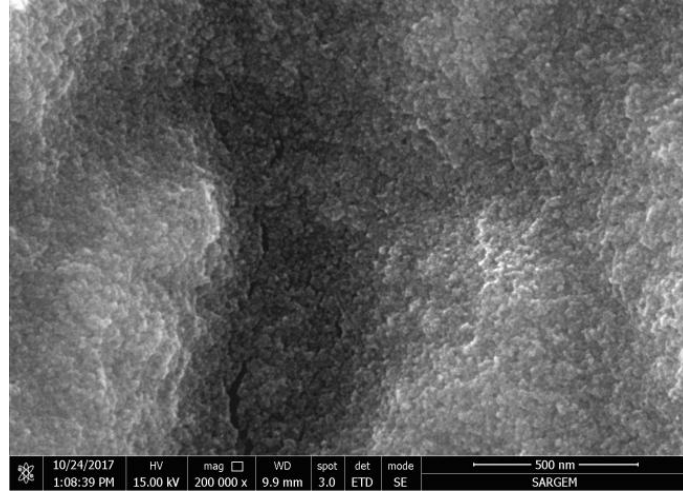
6.3. SnO₂ Elektrot

Çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile üretilen SnO₂ nano tozlara ait XRD paterni Şekil 6.7.'de verilmiştir. XRD paternindeki pikler kristalin rutil tetragonal yapıdaki SnO₂ (JCPDS No. 00-041-1445) fazına aittir. Piklerin şiddetleri nispeten düşük ve geniş olmalarının sebebi Kim ve çalışma arkadaşlarının da belirttiği üzere düşük kristalinite ve çok düşük tane boyutu ile ilgilidir(Kim, Choi and Choi, 2016).

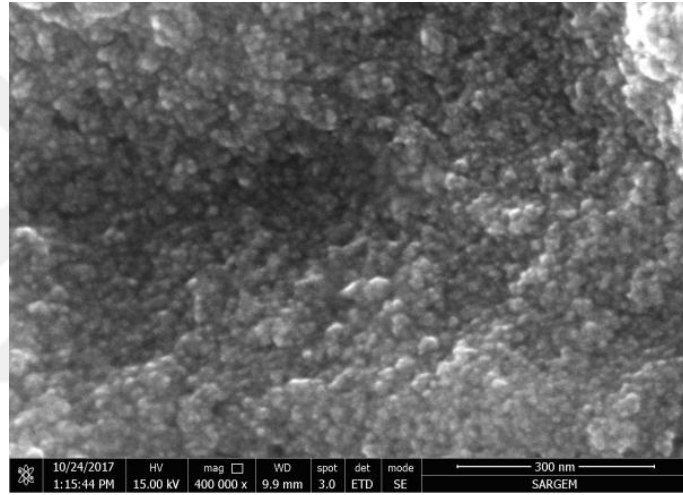
Saf SnO₂ tozlarına ait SEM fotoğrafları Şekil 6.8'de sunulmuştur. 200.000 ve 400.000 büyütmelede alınan fotoğraflardan SnO₂ yapısının homojen, küresel ve çok ince boyutlu olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.7. Saf SnO₂ tozlarına ait XRD paterni



(a)

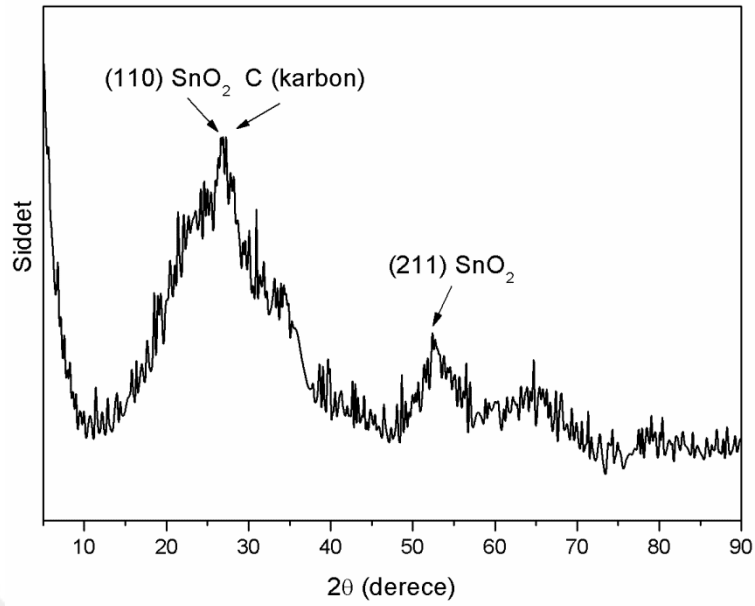


(b)

Şekil 6.8. Saf SnO₂ tozlarına ait SEM fotoğrafları

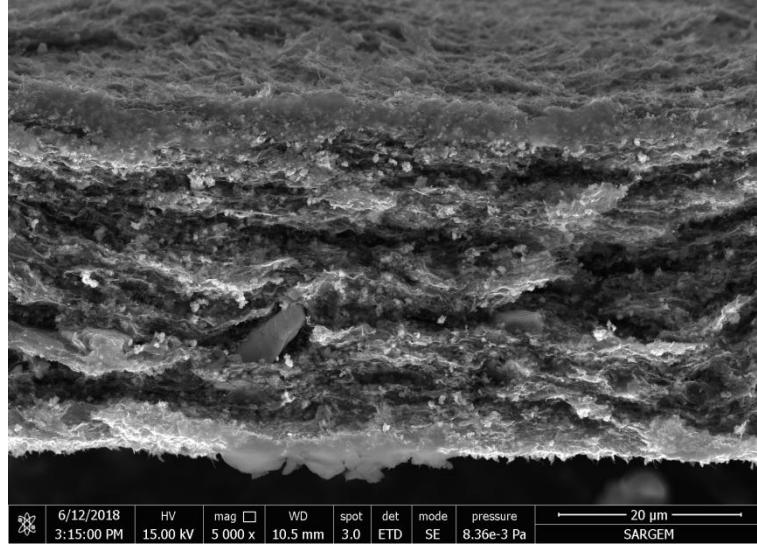
6.4. SnO₂/KNT/Grafen Kompozit Elektrot

Üretilen SnO₂ tozları, grafen ve KNT'lerin kompozit oluşturmasıyla hazırlanmış elektrotlardır. SnO₂ tozları, grafen oksit ve KNT'ler ile birlikte saf su içinde ultrasonikatör yardımıyla homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Daha sonra elde edilen çözelti vakum filtrasyon tekniği ile membran üzerinde süzülerek hazırlanan elektrotun XRD paterni Şekil 6.9.'da verilmiştir. Pikler kalayoksit (SnO₂) ve karbon (C) fazlarına aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur (SnO₂:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). (110) yönündeki SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde çakışma söz konusudur(Han and Zettl, 2003).

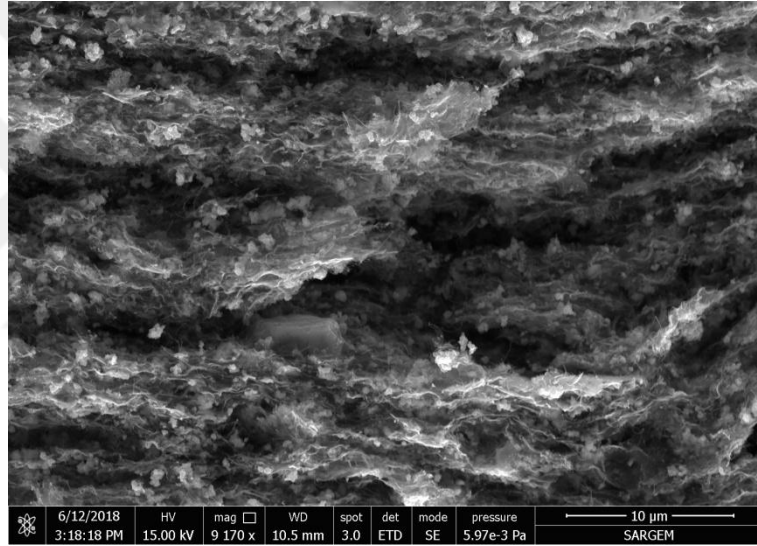


Şekil 6.9. SnO₂/KNT/Grafen kompozit elektrotunun XRD paterni

SnO₂/KNT/Grafen kompozit elektrotlar vakum filtrasyon tekniği ile membran üzerinde süzülerek kağıt halinde üretilmişlerdir. Daha sonra bu membran üzerinden soyularak elde edilen serbest ve esnek elektrotun SEM görüntüsü Şekil 6.10'da sunulmuştur. Grafen tabakaları arasında homojen bir şekilde dağılan SnO₂ tozları resimlerden açıkça görülmektedir. Yaklaşık 35µm kalınlığında olan elektrotun daha yüksek büyütmedeki kesit görüntüsü de Şekil 6.10b'de gösterilmektedir.



(a)

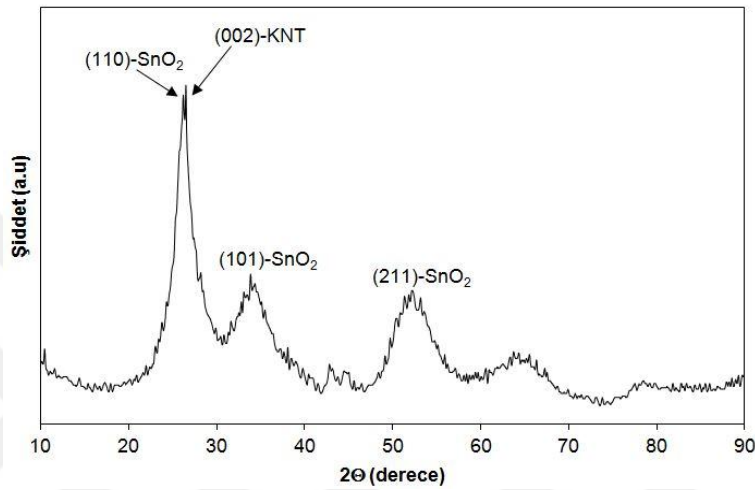


(b)

Şekil 6.10. SnO₂/KNT/Grafen kompozit elektrotlarının kesitten SEM görüntüleri

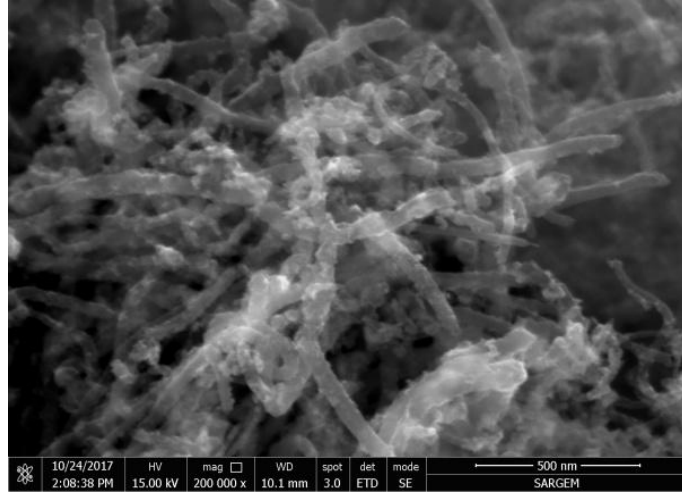
6.5. SnO₂@KNT/Grafen Kompozit Elektrotlarının Üretimi

Yüzeylerinde SnO₂ biriktirilmiş karbon nanotüplere (KNT@SnO₂) ait XRD paterni Şekil 6.11' de gösterilmiştir. Pikler kalayoksit (SnO₂) ve karbon (C) fazlarına aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur (SnO₂:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). (110) yönündeki SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde çakışma söz konusudur(Han and Zettl, 2003).

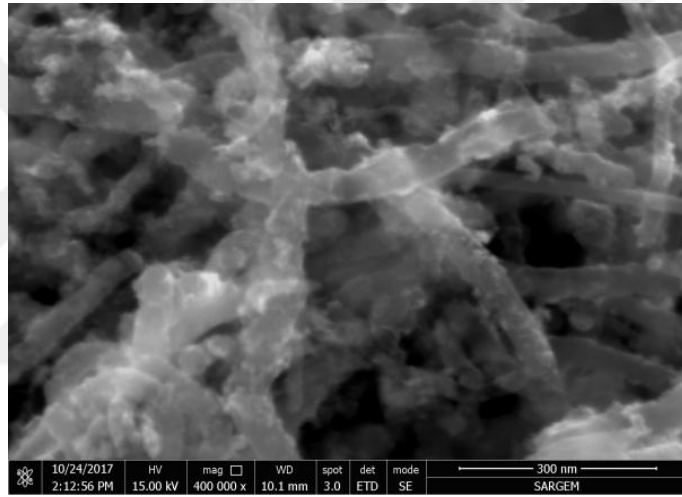


Şekil 6.11 KNT@SnO₂ kompozitlerinin XRD paterni

Üretilen KNT@SnO₂ kompozitlerinin morfolojileri SEM fotoğrafları ile Şekil 6.12 'da sunulmuştur.



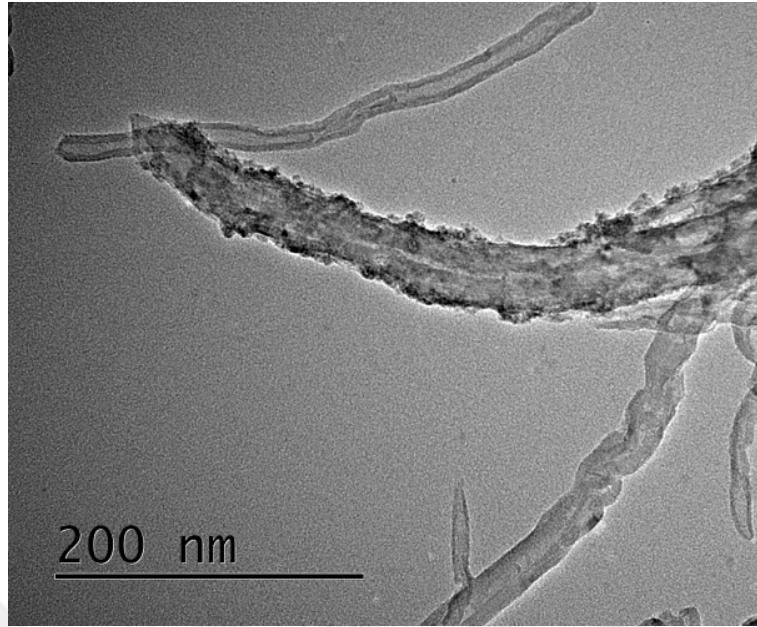
(a)



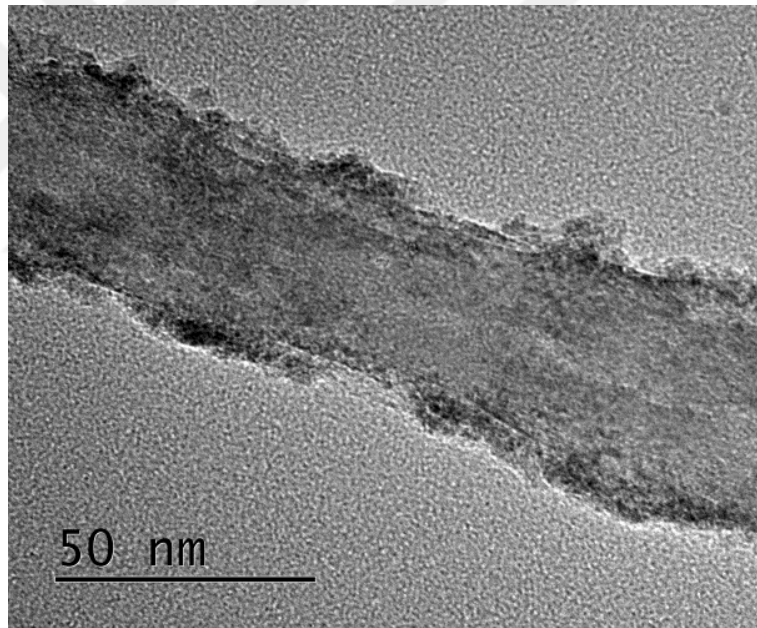
(b)

Şekil 6.12. KNT@SnO₂ kompozitlerinin düşük ve yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları

Yüzeylerinde çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile SnO₂ biriktirilmiş karbon nanotüplerin (KNT@SnO₂) geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yüzey morfolojileri daha ayrıntılı incelenmiştir. Şekil 6.13.a'da gösterilen TEM görüntüsünde yüzeyinde SnO₂ nanoparçacıkları birikmiş bir KNT ile yüzeyinde kaplama olmayan bir KNT görülmektedir. Aynı KNT'ye daha yüksek büyütmelerde bakıldığında (Şekil 6.13.b) yüzeye birikmiş SnO₂ nanoparçacıkları net bir şekilde görülmektedir.



(a)

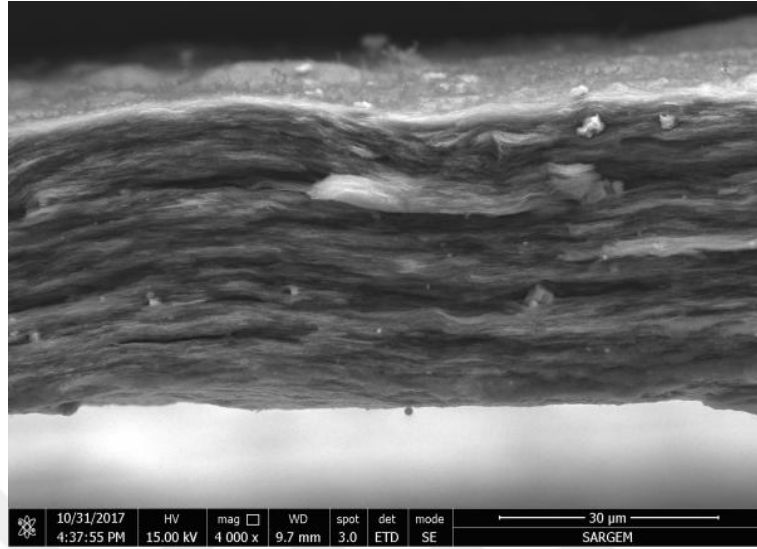


(b)

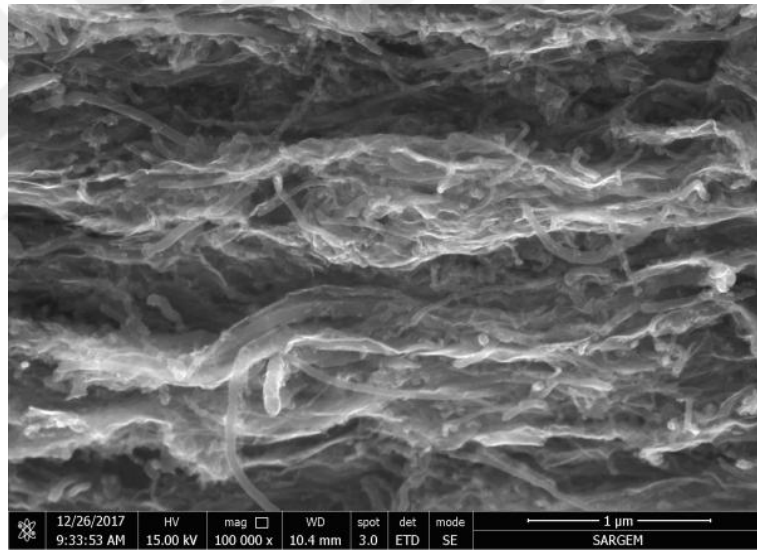
Şekil 6.13. KNT@SnO₂ kompozitlerinin (a) Düşük ve (b) Yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafları

Free-standing ve esnek kağıtlar halinde üretilen KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait kesit SEM görüntüleri Şekil 6.14'de ki gibidir. Yaklaşık 40 µm kalınlığında olan elektrotlarda düzgün bir şekilde dizilmiş grafen tabakaları Şekil 6.14

a'da net bir şekilde görülmektedir. Daha yüksek büyütmeyle çıktığında ise grafen tabakaları arasında yerleşmiş KNT@SnO₂ yapısı görülmektedir.



(a)



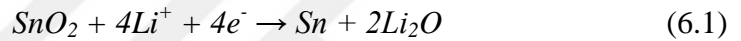
(b)

Şekil 6.14. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının kesitten (a) Düşük, (b) Yüksek Büyütmedeki SEM görüntüleri

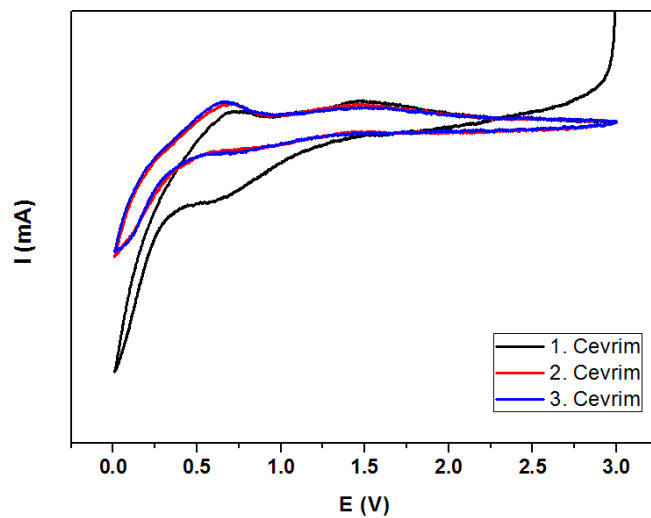
6.6. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Üretilen SnO₂ tozlarından geleneksel elektrot hazırlama yöntemi olan çamur tekniği ile bakır folyo üzerinde elektrotlar üretilmiştir. %80 aktif madde+%10 PVDF+%10 Karbon karası NMP içinde çözülerek çamur haline getirilmiş ve Dr.Blade

yardımıyla bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra uygun bir kalıpla CR2016 elektrot boyutunda kesilmiştir. Hazırlanan SnO₂ elektrota ait çevrimsel voltametri eğrisi Şekil 6.15'de gösterilmiştir. 0,6 V değerinde olan katodik pik, Eşitlik 6.1'deki reaksiyonda gösterildiği gibi geri dönüşümsüz olan SnO₂'nin Sn metaline redüksiyonu ve katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumunu gösterir. SEI oluşumu elektrot yüzeyinde lityum tuzlarının ve elektrolitin dekompozisyonu sonucu oluşur ve her iki pik de ilk çevrimden sonra kaybolmaya başlar. Li₂O ve SEI oluşumunun geri dönüşümsüz reaksiyonlar olduğu bilinmektedir. Dongjoon ve çalışma arkadaşlarının da rapor ettiği gibi reaksiyon sadece sonraki lityum ekleme reaksiyonu için geri dönüşümlü olduğu kabul edilen lityumun kalay ile alaşımına karşılık gelir(Ahn *et al.*, 2012). 1,3 V değerinde olan diğer katodik pik Eşitlik 6.2'deki reaksiyonda belirtilen Li_χSn alaşımının oluşumunu işaret eder.

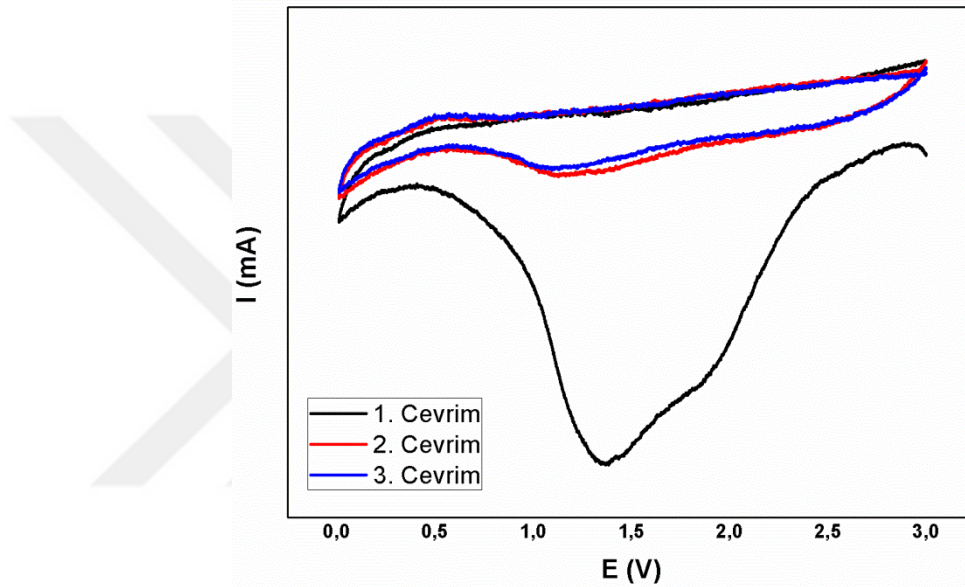


0,65 değerinde olan anodik pik Li_χSn'nin de-alaşımını göstermektedir. 1,4V'da olan diğer anodik pik ise Sn'nin SnO₂'ye oksidasyonunu göstermektedir. Literatürde nadiren görülen bu oksidasyon piki daha yüksek spesifik kapasiteye işaret etmektedir(Srinivasan and Bandyopadhyaya, 2014).



Şekil 6.15. Saf SnO₂ elektrota ait CV eğrisi

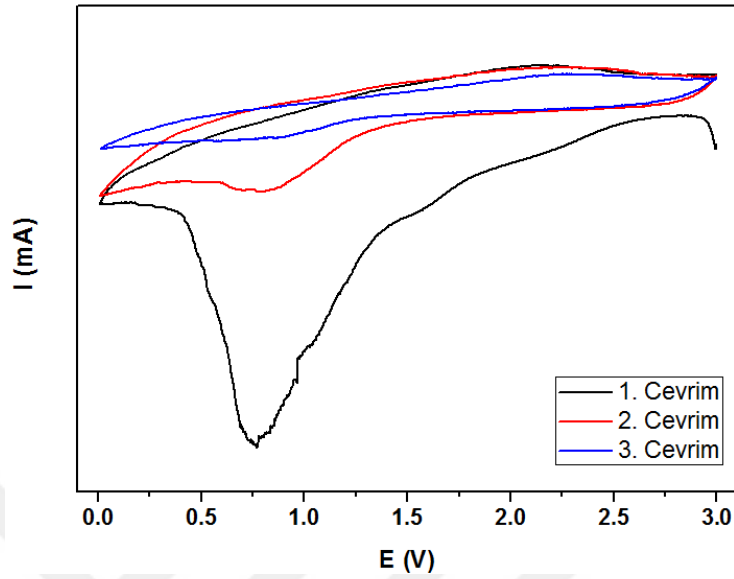
Üretilen SnO₂ tozlarının grafen ve KNT'ler ile kompozit oluşturulması ile üretilen SnO₂/KNT/Grafen elektrotlarına ait ilk 3 çevrim için CV eğrisi Şekil 6.16'da verilmiştir. 1,3 V değerinde elde edilen katodik pik yalnızca 1. çevrimde görülmüştür. Bu pik SnO₂'nin Sn'ye redüklenme reaksiyonunu ve katı elektrolit arayüzeyinin (SEI) oluşumunu göstermektedir. 0,55 V değerindeki anodik pik Li_xSn'nin Sn'ye oksidasyonunu ve 1,1 V değerindeki katodik piki de bu reaksiyonun tersinirini işaret etmektedir(Li *et al.*, 2015).



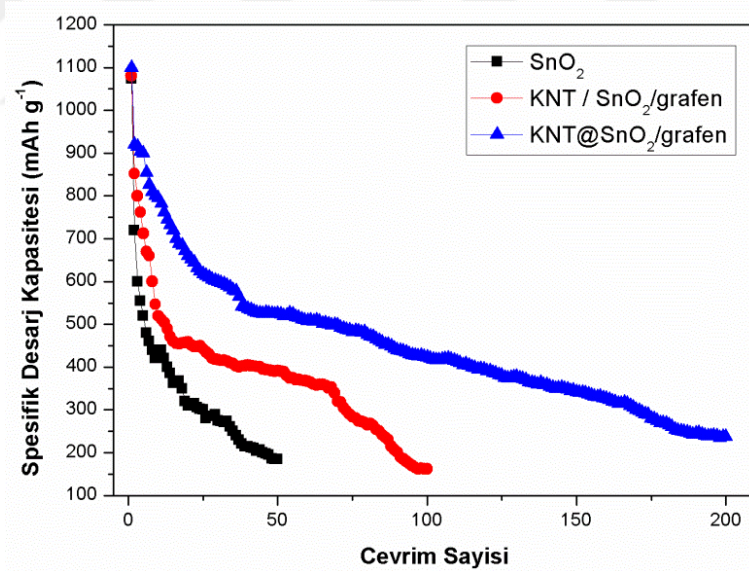
Şekil 6.16. SnO₂/KNT/Grafen elektrotlarına ait CV eğrisi

Yüzeyi SnO₂ ile kaplanmış KNT'lerin grafen tabakaları arasında dekore edilerek elde edildiği serbest (free-standing) ve esnek elektrotlar direkt olarak CR2016 hücresi içine yerleştirilmiştir. Çamur hazırlama tekniğinin sahip olduğu dezavantajlar bu tür elektrotlarda bulunmamaktadır. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi Şekil 6.17'de sunulmuştur. İlk deşarj esnasında 0,7 V'da belirgin bir pik vardır ve katı elektrolit ara yüzey fazının (SEI) oluşumuna karşılık gelir. Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen SnO₂/KNT çekirdek-kabuk yapısında bu pikin ilk katodik taramada olduğu ve sonraki çevrimlerde yok olduğu rapor edilmiştir. Bu özellik KNT'lerin ve grafenin yüzeyinde elektrolitin dekompozisyonu ve sonuç olarak bir katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumuna bağlanmıştır(Zhang *et al.*, 2012). 6 V aralığındaki redüksiyon piki ise sadece ilk çevrimde olan SnO₂'nin Sn'ye dekompozisyonu (Eşitlik 6.1) ile açıklanır.

0.6 V'da ki oksidasyon piki de Li_xSn alaşımlarının oluşumunu gstermektedir (Eşitlik 6.2).



Şekil 6.17. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi



Şekil 6.18. Saf SnO₂, KNT/SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait Kapasite-Çevrim sayısı grafiği

Saf SnO₂, KNT/SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@ SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 6.18'te gösterilmiştir. SnO₂ tozlarından geleneksel çamur hazırlama tekniği ile üretilen SnO₂ elektrot ilk çevrimde 1074 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu

değer 185 mAhg⁻¹ değerlerine kadar düşmüştür. Kapasite korunumu 50. çevrim sonunda %17 değerlerindedir. SnO₂ tozlarının grafen ve KNT'lere karıştırılması ile elde edilen KNT/SnO₂/Grafen kompozit elektrotu ilk çevrimde 1081 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 392 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçülmüş kapasite korunumu ise %36 değerindedir. 100. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 162 mAhg⁻¹ değerlerindedir. Yüzeyi SnO₂ kaplanmış KNT'lerin grafen tabakaları arasına dekore edilerek üretilen serbest ve esnek elektrot olan KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotu ilk çevrimde 1100 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 525 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçülmüş kapasite korunumu ise %47 değerindedir. 200. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 237 mAhg⁻¹ değerlerindedir. 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %21 değerindedir.

Tüm metal ve alaşım esaslı elektrotlar gibi Sn esaslı elektrotların Li-iyon pillerde şarj/deşarj esnasında hacimsel genleşme gösterdikleri literatürde açık bir şekilde belirtilmektedir (Mukherjee *et al.*, 2012). Bu problemi aşmaya yönelik yaklaşımların biri karbon esaslı kompozitler üreterek yapıyı hacim genleşmelerine karşı dirençli hale getirmektir. SnO₂ yapısı ise lityum iyonlarına karşı aktiftir ve bu da küçük ve aktif Sn partiküllerinin oluşmasına ve daha büyük kalay adaları içinde kolay agrege olmasını sağlar(Nazri and Pistoia, 2009). Kalay esaslı elektrotun üstün özellikteki karbon nano tüplerle ve grafenle mekanik anlamda desteklenmesi elektrotun maruz kaldığı hacimsel genleşmeyi de azaltıcı etki sağlamıştır. Ayrıca bu KNT@SnO₂ yapısının grafen tabakaları arasına dekore edilmesiyle elde edilen yapı da SnO₂'nin hacim genleşmesine destek olarak yapıyı hem içten hem dıştan mekanik anlamda desteklemektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Li-iyon piller için elektrot malzemelerinden kalay oksit (SnO_2), düşük maliyeti, çevreye duyarlılığı, yüksek teorik spesifik kapasitesi, yüksek kolombik verimliliği, iyi çevrim yeteneği ve düşük çalışma voltajına sahip olduğundan dolayı en çok gelecek vaat edendir. Ancak SnO_2 esaslı elektrot malzemelerinin ticari olarak kullanılmasının önünde olan en büyük engel şarj/deşarj sürecinde meydana gelen hacim değişimlerinin pulverizasyona sebep olmasıdır. Bu tez kapsamında SnO_2 elektrot malzemesinin bu probleminin aşılmasına yönelik bir yaklaşım geliştirilmiş ve performansı artırılmıştır.

Grafen oksit üretimi pulcuk grafit kullanılarak Hummer methodu ile Grafen oksit üretilmiştir. Grafen oksit ince tabakalar halinde ve literatür verileri ile uyumlu olacak şekilde başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Kompozit üretimi için kullanılan çok duvarlı karbon nano tüplere saflaştırma işleminin ardından fonksiyonelleştirmek için $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ karışımında işlem yapılmıştır. FTIR ve TG sonuçları ile karbon nano tüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlıkları kanıtlanmıştır.

CR2016 düğme tipi Li-iyon pil hücreler için SnO_2 esaslı elektrotlar hazırlanmıştır. Tez çalışması kapsamında i) SnO_2 Elektrot ii) $\text{SnO}_2/\text{KNT}/\text{Grafen}$ Kompozit Elektrot iii) $\text{KNT}@/\text{SnO}_2 / \text{Grafen}$ Kompozit Elektrot olmak üzere 3 çeşit elektrot üretilmiş ve Li-iyon hücreleri için elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

Çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile üretilen SnO_2 nano tozları homojen, küresel ve çok ince boyutlu morfolojide ve rutil tetragonal yapıda üretilmiştir.

Üretilen SnO_2 tozları, grafen ve KNT'lerin ile kompozit oluşturarak vakum filtrasyon tekniği ile membran üzerinde serbest ve esnek elektrotlar üretilmiştir. Grafen oksitin indirgenmesi hidrazin hidrat ile sağlanmıştır. Yaklaşık $35\mu\text{m}$ kalınlığında olan elektrotun için SnO_2 tozlarının homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır.

Üretilen diğer tip elektrot yüzeyine SnO_2 biriken KNT'lerin ($\text{KNT}@/\text{SnO}_2$ yapısı) grafen tabakaları arasına yerleştirilmesi şeklinde yapılmıştır. SEM ve TEM sonuçlarının da gösterdiği üzere $\text{KNT}@/\text{SnO}_2$ yapısı homojen bir şekilde başarılı ile yapılmış ve yine serbest ve esnek elektrotlar haline getirilmiştir.

Hazırlanan elektrotlar Li-iyon pil hücresi içine yerleştirildikten sonra ilk olarak çevrimsel voltametri testleri yapılmıştır. Bu test ile elde edilen CV eğrileri ile hücre içinde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir.

Elektrotların Şarj-deşarj testleri yapılarak spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı ($\text{mAhg}^{-1}/\text{N}$) eğrileri elde edilmiştir. SnO_2 elektrot ilk çevrimde 1074 mAhg^{-1} spesifikdeşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 185 mAhg^{-1} değerlerine kadar düşmüştür ve kapasite korunumu 50. çevrim sonunda %17 değerlerindedir. KNT/ SnO_2 /Grafen kompozit elektrotu ilk çevrimde 1081 mAhg^{-1} spesifikdeşarj kapasitesi gösterirken 100. çevrimde spesifikdeşarj kapasite değeri ise 162 mAhg^{-1} değerlerindedir ve kapasite korunumu 100. çevrim sonunda % 14,9 dur. KNT@ SnO_2 /Grafen kompozit elektrotu ilk çevrimde 1100 mAhg^{-1} spesifikdeşarj kapasitesi 200. çevrimde spesifikdeşarj kapasite değeri ise 237 mAhg^{-1} değerlerindedir ve 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %21 değerindedir.

KNT@ SnO_2 yapısının grafen tabakaları arasına dekore edilmesiyle elde edilen elektrotta SnO_2 'nin hacim genişmesine destek olarak yapıyı hem içten hem dıştan mekanik anlamda desteklemektedir. Bu mekanizma da pilin performansına yansımış daha uzun ömürlü ve daha yüksek kapasiteli pil elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

Üretilen elektrotlarda iyon geçişlerinin görülebilmesi için İmpedans ölçümleri yapılabilir. Ayrıca Raman spektroskopisi, X-ışınları difraksiyonu ve elektron mikroskobu kullanılarak elektrotlarda elektrokimyasal çevrimler sonrası lityum ile yaptığı alaşımlama ve dealaşımlamanın etkisi incelenebilir.

KNT'lerin yüzeyine küresel yapıdaki SnO_2 ile kaplanması yerine pulcuk, nanoçubuk veya nanotel yapıdaki SnO_2 kaplanması yapılarak da yüzey alanı arttırmanı etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abouali, S., Akbari Garakani, M. and Kim, J. K. ‘Ultrafine SnO₂nanoparticles encapsulated in ordered mesoporous carbon framework for Li-ion battery anodes’, *Electrochimica Acta*, 284, 436–443 (2018).
- Ahn, D. *et al.* ‘Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery’, *Journal of Power Sources*, 212, pp. 66–72 (2012).
- ALAF, M. ‘Lityum İyon Piller İçin Sn / SnO₂ / Knt Komp Ozit Anotlarının Geliştirilmesi’, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi (2014).
- Alaf, M. and Akbulut, H. ‘Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO₂ double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries’, *Journal of Power Sources.*, 247, 692–702 (2014).
- Alaf, M., Gultekin, D. and Akbulut, H. ‘Double phase tin oxide/tin/MWCNT nanocomposite negative electrodes for lithium microbatteries’, *Microelectronic Engineering*, 126, 143–147 (2014).
- Ashby, M. F., Ferreira, P. J. and Schodek, D. L. ‘Nanomaterials, Nanotechnologies and Design’, *Oxford*, (2009).
- BEDELOĞLU, A. and TAŞ, M. ‘Graphene And Its Production Methods’, *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 16(3), 544–554 (2016).
- BİLİCİ, B. ‘Sn Esaslı Anotların Elektrokimyasal Yöntemlerle Üretilmesi Ve Lityum İyon Bataryalarda Kullanımlarının Değerlendirilmesi’, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, (2017)
- BULUN, G. ‘3d-Geçiş Metali Ni Katkılı Zn_{1-x}Ni_x Ve 4f-Lântanit Gd Katkılı Zn_{1-x}Gd_x Bileşiklerinin Yapısal Ve Manyetik Özellikleri’, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, (2010).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Büyüksırt, T. and Kuleaşan, H. ‘Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı’, *Gıda*, 39(4), 235–241 (2014).
- Cao, K. *et al.* ‘In situ tem investigation on ultrafast reversible lithiation and delithiation cycling of Sn@C yolk-shell nanoparticles as anodes for lithium ion batteries’, *Nano Energy*, 187–194 (2017).
- Capsoni, D. *et al.* ‘Recent advances in the development of Li-air batteries’, *Journal of Power Sources*, 220, 253–263 (2012).
- ÇETİNKAYA, T. ‘Lityum iyon piller için aktif ve inaktif bileşenli silisyum esaslı nanokompozit anotlar’, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, (2015).
- Choudhury, S. P. *et al.* ‘Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties’, *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1609–1619 (2016).
- Cui, J. *et al.* ‘Sb-doped SnO₂/graphene-CNT aerogels for high performance Li-ion and Na-ion battery anodes’, *Energy Storage Materials*, 9(June), 85–95 (2017).
- Datsyuk, V. *et al.* ‘Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes’, *Carbon*, 46(6), 833–840 (2008).
- Dimitrov, M. *et al.* ‘Novel preparation of nanosized mesoporous SnO₂ powders: Physicochemical and catalytic properties’, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(1–2), 158–165 (2010).
- Ding, M. *et al.* ‘Constructing of hierarchical yolk-shell structure Li₄Ti₅O₁₂-SnO₂ composites for high rate lithium ion batteries’, *Applied Surface Science* (2018).
- Du, D. *et al.* ‘Ultrathin NiO/NiFe₂O₄ Nanoplates Decorated Graphene Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties’, *Electrochimica Acta*, 194, pp. 17–25 (2016).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Erdal Topaç ‘İyileştirilmiş Hummers Metodu ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi’, *Gebze Yüksek Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 198–199 (2014).
- ERİKLİ, E. ‘Grafen Oksit/Aramid Ve Grafen/Aramid Kompozitlerinin Geliştirilmesi’, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, (2014).
- Ferreira, F. V. *et al.* (2016) ‘Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites’, *Applied Surface Science*, 389, 921–929.
- Ferreira, M. *et al.* ‘SnO₂ thin Film Oxides Produced by rf Sputtering for Transparent Thermoelectric Devices’, *Materials Today: Proceedings*, 2(2), 647–653 (2015).
- Hamd, W. *et al.* (2009) ‘Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol-gel dip-coating’, *Thin Solid Films.*, 518(1), 1–5.
- Han, W.-Q. and Zettl, A. ‘Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Tin Oxide’, *Nano Letters*, 3(5), 681–683 (2003).
- Hussain, S. *et al.* ‘Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT)’, *Journal of Modern Physics*, 02(06), 538–543 (2011).
- Jin, R., Meng, Y. and Li, G. ‘Multiwalled carbon nanotubes@C@SnO₂ quantum dots and SnO₂ quantum dots@C as high rate anode materials for lithium-ion batteries’, *Applied Surface Science*, 423, 476–483 (2017).
- Karakoç, Z., Ketanî, M. A. and Ketanî, Ş. ‘Mikroskopların Çalışma Mekanizması ve Çeşitleri Working Mechanism and Types of Microscopes’, *Dicle Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 1(1), 1–6 (2016).
- Keleş, D. Ö., Polat, B. D. and Sezgin, N. ‘İkincil Lityum İyon Piller İçin Elektron Demeti Yöntemi İle Cusn Ve Cusi Alaşımlı Düzenli Nano Gözeneklere Sahip Anotların Üretimi Ve Karakterizasyonu’, *Proje No: 110M148* (2013).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Khan, A. F. *et al.* ‘Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air’, *Applied Surface Science*, 256(7), 2252–2258 (2010).
- Kiew, S. F. *et al.* ‘Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: A review’, *Journal of Controlled Release*, 226, 217–228 (2016).
- Kim, S. P., Choi, M. Y. and Choi, H. C. ‘Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation’, *Materials Research Bulletin*, 74, 85–89 (2016).
- Kim, Y. S. *et al.* ‘A simple method to deposit palladium doped SnO₂ thin films using plasma enhanced chemical vapor deposition technique’, *Review of Scientific Instruments*, 81(11), 1–5 (2010).
- Köse, H. ‘Lityum İyon Piller İçin Sol- Jel Yöntemiyle SnO₂/Çdknt Nanokompozit Anot Üretimi’, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Doktora Tezi, (2014)
- Köse, H. ‘Kalay dioksit nano ince filmlerin üretimi ve morfolojik karakterizasyonu Production and morphological characterization of tin dioxide nano thin films’, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(6), 1613–1619 (2017).
- Köse, H., Aydın, a O. and Akbulut, H. ‘Sol – Gel Synthesis of Nanostructured SnO₂ Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries’, *Acta Physica Polonica a*, 121(1), 227–229 (2012).
- Krivetsky, V. *et al.* ‘Selective modified SnO₂-based materials for gas sensors arrays’, *Procedia Chemistry*, 1(1), 204–207 (2009).
- Li, H. *et al.* ‘Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery’, *Materials Letters*, 217, 276–280 (2018).
- Li, L. *et al.* ‘Electrospun porous SnO₂ nanotubes as high capacity anode materials for lithium ion batteries’, *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1383–1386 (2010).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Li, W. *et al.* ‘One-pot route to synthesize SnO₂-Reduced graphene oxide composites and their enhanced electrochemical performance as anodes in lithium-ion batteries’, *Journal of Power Sources*, 293, 1024–1031 (2015).
- Luo, G. *et al.* ‘Hierarchal mesoporous SnO₂@C@TiO₂nanochains for anode material of lithium-ion batteries with excellent cycling stability’, *Electrochimica Acta*, 184, 219–225 (2015).
- Mukherjee, R. *et al.* ‘Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries’, *Nano Energy*, 1(4), 518–533 (2012).
- Nazri, G.-A. and Pistoia, G. *Lithium Batteries: Science and Technology*, Rome, ITALY, (2009)
- Nitta, N. *et al.* ‘Li-ion battery materials: Present and future’, *Materials Today*, 18(5), pp. 252–264 (2015).
- Noerochim, L. *et al.* ‘SnO₂-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries’, *Electrochimica Acta*, 56(1), 314–320 (2010).
- Park, J. *et al.* ‘Charge-discharge properties of tin dioxide for sodium-ion battery’, *Materials Research Bulletin*, 58, 186–189 (2014).
- Peng, P. *et al.* ‘Synthesis and performance of apple-like tin oxide as anode for Li-ion batteries’, *Solid State Ionics*, 262, 61–65 (2014).
- Pınar, Ö. T. ‘Embriyo Atık Kültür Sıvısının Raman Spektroskopisi İle Analizi’, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, (2015).
- Robert A. Huggins Energy Storage, *California, USA*, 71-75 (2010).
- Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*, New York, 185-233 (2002).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Shahriary, L. and Athawale, A. a. 'Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach', *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01), 58–63 (2014).
- Spreafico, M. A. *et al.* 'PVDF latex as a binder for positive electrodes in lithium-ion batteries', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 9094–9100 (2014).
- Srinivasan, N. R. and Bandyopadhyaya, R. 'Supporting information Improved electrochemical performance of SnO₂ - mesoporous carbon hybrid as a negative electrode for lithium ion battery', *The Royal Society of Chemistry*, 91(22) (2014).
- Supriyono *et al.* 'Preparation and Characterization of Transparent Conductive SnO₂-F Thin Film Deposited by Spray Pyrolysis: Relationship between Loading Level and Some Physical Properties', *Procedia Environmental Sciences*, 28(Sustain 2014), 242–251 (2015).
- Tiyek, İ. *et al.* 'Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu', *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 349 (2016).
- Wang, L. *et al.* 'Rate mechanism of vanadium oxide coated tin dioxide nanowire electrode for lithium ion battery', *Nano Energy*, 42(August), 294–299 (2017).
- Wang, R. *et al.* 'Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries', *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017).
- Woo, H. *et al.* 'Complementary surface modification by disordered carbon and reduced graphene oxide on SnO₂ hollow spheres as an anode for Li-ion battery', *Carbon*, 129, 342–348 (2018).
- Xin, T. *et al.* 'Synergistic effect of hierarchical SnO₂nanorods/Fe₂O₃hexahedrons with enhanced performance as lithium ion battery anodes', *Materials Research Bulletin*, 99(July 2017), 196–203 (2018).

KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

Yorulmaz, E. ‘Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesi’, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, (2005)

Zhang, H. *et al.* ‘Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries’, *Electrochimica Acta*, 59, 160–167 (2012).



ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Vildan ÖNCEL
Doğum Yeri ve Tarihi : SAKARYA / 11.03.1994

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİ./KİMYA
MÜHENDİSLİĞİ
Bildiği Yabancı Diller : İNGİLİZCE

İş Deneyimi

Stajlar : NEUTEC İLAÇ SANAYİ TİC. A.Ş. – GİZEM FRİT
A.Ş.
Projeler : TÜBİTAK Projesi - 116M997 SnO₂ Esaslı Li-Iyon Pil
Elektrotların Hacim Genleşmesi Problemini Aşmaya
Yönelik Yeni Bir Yaklaşım 01.03.2018-01.06.2018
Projedeki Görevi: Araştırmacı/Bursiyer
Çalıştığı Kurumlar : ADA ÖZNUR YEMEK LTD.ŞTİ

İletişim

Adres : Dağdibi Mah. Müjde Sok. No: 24
ADAPAZARI/SAKARYA
E-Posta Adresi : vildanoncel@gmail.com

Akademik Çalışmaları

- M.Alaf, V.Oncel, U.Tocoglu, N.Ozbay H.Akbulut; MWCNT@SnO₂ Decorated Graphene Electrodes for Li-ion Batteries; CCYS-2018 Chemistry Conference for Young Scientists; Poster Bildiri; 21-23 Şubat 2018 Blankenberge BELÇİKA
- M.Alaf, V.Oncel, U.Tocoglu, N.Ozbay H.Akbulut; Graphene Based SnO₂ with CNT Core Electrodes for Li-ion Batteries; 6. . World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science; 16-18 Nisan 2018 Valensiya İSPANYA

Tarih:...../...../.....