



**YÜKSEK PERFORMANSA SAHİP  
KARBON İÇERİKLİ ANOT  
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Doktora Tezi**

**Yağmur GÜNER**

**Eskişehir 2022**

**YÜKSEK PERFORMANSA SAHİP KARBON İÇERİKLİ ANOT  
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Yağmur GÜNER**

**Doktora Tezi**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ağustos 2022**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1709F501 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yağmur GÜNER'in "YÜKSEK PERFORMANSA SAHİP KARBON İÇERİKLİ ANOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı çalışması 25/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. Mustafa ANIK	
Üye	: Prof. Dr. Özgül KELEŞ	
Üye	: Prof. Dr. Feridun AY	
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS	
Üye	: Doç. Dr. Emre BİÇER	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

25/08/2022

## DANIŞMAN ONAYI

DaniŐmanlıđını y¼r¼tt¼đ¼m Doktora ¼đrencisi Yağmur G¼NER, ‘‘Y¼KSEK PERFORMANSA SAHİP KARBON İÇERİKLİ ANOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ’’ başlıklı tez ¼alıŐmasını tamamlamıŐtır. HazırlamıŐ olduğu tez tarafımda incelenmiş ve ¼đrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik a¼ıdan uygun g¼r¼lm¼Őt¼r.

Tez DaniŐmanı  
Prof. Dr. Servet TURAN

## ÖZET

### YÜKSEK PERFORMANSA SAHİP KARBON İÇERİKLİ ANOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Yağmur GÜNER

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2022

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Bu çalışmada katkılandırılmış grafen ve çeşitli gözenekli karbonlar olmak üzere iki farklı karbon anot malzemesi grubunun kimyasal, yapısal, morfolojik özellikleri XPS, Raman, SEM, TEM analizleri ile incelenmiş ve bunların elektrokimyasal performansa etkileri, şarj/deşarj testleri ve çevrimsel voltametri ile belirlenmiştir.

İlk grupta; katkılandırılmış grafen tozlarının sentez parametrelerinden etkilenen fonksiyonel grupların, bağ tiplerinin, kusur oranlarının ve morfoloji değişimlerinin, elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir. XPS analizleri, redoks reaksiyonları arasında farklılıkların olduğunu ve katkı elementlerinin karbon ve oksijenle yaptıkları bağların değiştiğini göstermiştir. Oksijen içerikli grupların artışı ile kusur oranı ve tabakalar arası mesafe artmış ve bunun sonucunda elektrokimyasal performans yükselmiştir. Bu grup içindeki en yüksek performans, N katkılı numunelerden N-GP4'ün gösterdiği, 100 mA/g akım yoğunluğunda, 75. şarj/deşarj çevriminde 430 mAh/g'dır.

İkinci grupta farklı gözenekli karbonların elektrokimyasal performansı ve yüzey aktif maddelerinin etkileri incelenmiştir. Süngerimsi ağ morfolojisinin performansının daha düşük olduğu ve partikül boyutu arttıkça performansın düştüğü görülmüştür. Anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) maddeler ile modifikasyonla gerçekleşen morfolojik ve yapısal değişimler SEM ve Raman analizleri ile incelenmiştir. Bu modifikasyonların morfoloji üzerinde büyük değişimlere neden olarak yüzey alanı ve tabaka dizilimlerini değiştirdiği görülmüştür. Raman analizlerinden hesaplanan  $I_{2D}/I_G$  oranları da bu durumu desteklemiştir. Tek çeşit yüzey aktif maddesi yerine iki maddenin birlikte kullanılması ile yapıdaki değişiklikler daha güçlü şekilde gerçekleşmiştir. SDS ve CTAB'ın sinerjistik etkisinin olduğu, sabit ve değişken akım yoğunluklarında yapılan testlerde kapasitenin yaklaşık 1,5 kat arttığı görülmüştür.

Tüm malzemeler arasında en yüksek kapasite değeri, gözenekli karbonlardan SDS ve CTAB'ın birlikte kullanıldığı P-CY4 numunesinde elde edilmiş olup 200 mA/g akım yoğunluğunda 618 mAh/g olarak ölçülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Lityum iyon pilleri, Anot, Grafen, Gözenekli karbon, Yüzey aktif maddeleri.

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE CARBON ANODE MATERIALS

Yağmur GÜNER

Department of Material Science and Engineering  
Programme in Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2022

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

In this study, the chemical, structural and morphological properties of two different groups of carbon anode materials, doped graphene and porous carbons, were investigated by XPS, Raman, SEM, TEM analyzes and their effects on electrochemical performance were determined by charge/discharge tests and cyclic voltammetry.

In the first group; the effects of functional groups, bond types, defect rates and morphology changes, which are affected by synthesis parameters of doped graphene powders, on electrochemical performance were investigated. XPS analyzes showed different bonds between the additive elements with carbon and oxygen due to redox reactions. With the increase of oxygen-containing groups, the defect ratio and the distance between the layers increased, and as a result, the electrochemical performance increased. The highest performance in this group is 430 mAh/g at the 75th charge/discharge cycle, at a current density of 100 mA/g, demonstrated by N-GP4, one of the N-doped samples.

In the second group, the electrochemical performance of different porous carbons and the effects of surfactants were investigated. It was observed that the performance of the spongy network type morphology was lower and decreased as the particle size increased. Morphological and structural changes that occur with modification with anionic (SDS) and cationic (CTAB) surfactants were investigated by SEM and Raman analyses. It was observed that these modifications led significant changes on the morphology, surface area and layer arrangement.  $I_{2D}/I_G$  ratios also supported this situation. The changes in the structure occurred more remarkably with the use of two surfactants together. It has been observed that SDS and CTAB have a synergistic effect, and the capacity has increased approximately 1.5 times in charge/discharge tests performed at constant and variable current densities.

The highest capacity value among all the materials was obtained in the P-CY4 sample from porous carbons, in which SDS and CTAB were used together, and it was measured as 618 mAh/g at a current density of 200 mA/g.

**Keywords:** Lithium-ion batteries, Anode, Graphene, Porous carbon, Surfactants.

## TEŞEKKÜR

Öğrenim hayatımın büyük bir kısmında beraber çalışma fırsatı bulduğum, malzeme bilimi alanında bana ve öğrencilerine büyük katkılar sağlayan, başarıları ve duruşu ile bizlere rol model olan, bu çalışmanın hayata geçirilmesi sürecinde engin bilgi ve tecrübelerinden fazlaca faydalandığım, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Servet TURAN'a şükran ve teşekkürlerimi sunarım. Doktora sürecim boyunca bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Mustafa ANIK, Doç. Dr. Erhan AYAS ve değerli tez jürisi hocalarım Prof. Dr. Özgül KELEŞ, Prof. Dr. Üyesi Feridun AY ve Doç. Dr. Emre BİÇER'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamı finansal olarak destekleyen Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü ve doktora sürecimde yardımlarını gördüğüm, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün akademik ve idari değerli çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımın başından beri tecrübe ve bilgi birikimi ile bana sürekli olarak destek veren ve yönlendiren Arş. Gör. Dr. Burak DERMENCİ'ye ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Furkan BULUÇ ve Arş. Gör. Dr. Semih ENGÜN'e ve ST-AR grubunda temasta bulunduğum tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca mikroyapı analizlerine katkıda bulunan Dr. Öğr. Üyesi Umut SAVACI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimi görev yaptığım Pamukkale Üniversitesi dışında geçirdiğim için, bu süreçte anlayışlarını esirgemeyen başta bölüm başkanımız Prof. Dr. Ömer Altan DOMBAYCI'ya ve bölümümüzün tüm saygıdeğer hocalarına teşekkür ederim. Hayat boyu benden sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve bana olan güvenlerini kaybetmeyen annem Özen DENİZ, babam İbrahim DENİZ'e ve kardeşim Damla DENİZ TÜRKÖĞLU'na teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Hayatıma girdiği günden beri güzellikleri katlayan, acıları hafifleten, sevgi ve desteğini her an ve her koşulda hissettiğim biricik eşim Dr. Öğr. Üyesi Ali Tekin GÜNER'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yağmur GÜNER

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Yağmur GÜNER

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

BAŞLIK SAYFASI .....	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI .....	III
ÖZET .....	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR .....	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER .....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVIII
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Pil Teknolojisi Tarihi, Gelişimi, Özellikleri ve Problemleri.....	2
1.2. Elektrokimyasal Enerjiyi Depolayan Pil Sistemlerinin Çalışma Prensibi .....	4
1.3. Lityum İyon Pilleri.....	8
1.3.1. Lityum İyon Pillerinin Çalışma Prensibi ve Bileşenleri.....	9
1.3.1.1. Katot .....	11
1.3.1.2. Elektrolit.....	15
1.3.1.3. Seperatör (Ayıraç).....	18
1.3.1.4. Anot .....	19
1.3.2. Karbon İçerikli Anotlar .....	28
1.3.3. Katı Elektrolit Arayüzeyi .....	39
1.3.4. Pil Teknolojisine Ait Terimler .....	41
2. KARBON ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARINI GELİŞTİRME ÇALIŞMALARI VE ÇÖZÜLMESİ GEREKEN PROBLEMLER.....	43

2.1. Morfolojik Özellikler ve Kapasite İlişkisi.....	43
2.2. Çeşitli Modifikasyonlar Sonucu Kapasite Değişimi.....	46
2.2.1. Yüzey Aktif Maddeleri ile Modifikasyon ve Kapasite İlişkisi .....	47
2.3. Çeşitli Katkılama Yöntemleri Sonucu Kapasite Değişimi.....	48
2.4. Karbon İçerikli Kompozit Yapılar ve Kapasite Değişimi .....	56
3. TEZİN AMACI .....	60
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
4.1. Materyal.....	61
4.2. Metot .....	62
4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu .....	62
4.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu .....	62
4.2.3. Raman Analizleri .....	62
4.2.3.1. <i>Fitting ve Dekonvolüsyon</i> .....	62
4.2.4. XPS Analizleri .....	66
4.2.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	66
5. BULGULAR .....	68
5.1. Azot Katkılı Grafen Tozları .....	68
5.2. Sülfür Katkılı Grafen Tozları .....	76
5.3. Klor Katkılı Grafen Tozları .....	82
5.4. Gözenekli Karbon Serisi.....	91
5.4.1. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen gözenekli karbonlar.....	91
5.4.2. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar.....	100
5.4.3. Farklı morfolojiye sahip ticari gözenekli karbonlar.....	105
5.4.4. Yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş gözenekli karbon grubu.....	110
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	120
6.1. Azot Katkılı Grafen Numuneleri .....	120
6.2. Kükürt Katkılı Grafen Numuneleri .....	121
6.3. Klor Katkılı Grafen Numuneleri .....	123
6.4. Gözenekli Karbon Numuneleri.....	124

<b>6.5. Yüzey Aktif Maddeleri ile Modifiye Edilmiş Gözenekli Karbon</b>	
Numuneleri .....	125
<b>6.6. Genel Karşılaştırma.....</b>	<b>127</b>
<b>7. SONUÇLAR .....</b>	<b>129</b>
7.1. Öneriler .....	131
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>132</b>



## TABLOLAR/ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1.</b> Elektrokimyasal hücrelerin keşfinin tarihsel gelişimi .....	3
<b>Tablo 1.2.</b> Pil çeşitlerinin karakteristik özellikleri .....	3
<b>Tablo 1.3.</b> Elementlerin oda sıcaklığında ölçülmüş standart elektrot potansiyelleri .....	6
<b>Tablo 1.4.</b> Lityum iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları .....	8
<b>Tablo 1.5.</b> Katot olarak kullanılan bileşiklerin özellikleri .....	15
<b>Tablo 1.6.</b> Elektrolit çözücülerinin genel özellikleri .....	17
<b>Tablo 1.7.</b> Elektrolit tuzlarının genel özellikleri .....	18
<b>Tablo 1.8.</b> Alaşımlama – dealaşımlama mekanizması ile lityum iyonu depolayan anot malzemeleri .....	22
<b>Tablo 1.9.</b> Dönüşüm (yer değiştirme) mekanizması ile lityum iyonu depolayan anot malzemeleri .....	26
<b>Tablo 4.1.</b> Kullanılan malzemelerin kodları .....	61
<b>Tablo 4.2.</b> Dekonvolüsyon esnasında kullanılan farklı matematiksel modellerin kombinasyon listesi .....	64
<b>Tablo 4.3.</b> Çeşitli karbon (kurum) yapılarında farklı matemaiksel modellerin kombinasyonu ile yapılan dekonvulasyon işlemi sonucu elde edilen $X^2$ değerleri .....	65
<b>Tablo 5.1.</b> Azot katkılı grafen tozlarının kodları .....	68
<b>Tablo 5.2.</b> Azot katkılı grafen tozlarının Raman verileri.....	69
<b>Tablo 5.3.</b> Azot katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimler sonundaki deşarj kapasiteleri .....	71
<b>Tablo 5.4.</b> Azot katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında 10. çevrimin sonundaki deşarj kapasiteleri.....	71
<b>Tablo 5.5.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri .....	76
<b>Tablo 5.6.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının Raman verileri.....	77
<b>Tablo 5.7.</b> Kükürt katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimler sonundaki deşarj kapasiteleri.....	82
<b>Tablo 5.8.</b> Kükürt katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında 10.çevrimin sonundaki deşarj kapasiteleri .....	82
<b>Tablo 5.9.</b> Klor katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri.....	84

<b>Tablo 5.10.</b>	Klor katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri.....	84
<b>Tablo 5.11.</b>	Klor katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimlerdeki 100 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri .....	90
<b>Tablo 5.12.</b>	Klor katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimlerdeki 1000 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri .....	90
<b>Tablo 5.13.</b>	Kükürt katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) 10. çevrim sonunda deşarj kapasiteleri .....	90
<b>Tablo 5.14.</b>	Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen gözenekli karbonlar.....	92
<b>Tablo 5.15.</b>	CMA kodlu gözenekli karbonlara ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler .....	93
<b>Tablo 5.16.</b>	STL kodlu gözenekli karbonlara ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler .....	94
<b>Tablo 5.17.</b>	CMA serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri .....	95
<b>Tablo 5.18.</b>	STL serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri .....	96
<b>Tablo 5.19.</b>	Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar .....	100
<b>Tablo 5.20.</b>	PC1-PC2-PC3 numunelerine ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler .....	101
<b>Tablo 5.21.</b>	PC serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri .....	104
<b>Tablo 5.22.</b>	Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar .....	105
<b>Tablo 5.23.</b>	PC2-PC4-PC5 numunelerine ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler .....	106
<b>Tablo 5.24.</b>	PC serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri .....	106
<b>Tablo 5.25.</b>	Yüzey aktif madde ilaveli karakterizasyon çamurlarının kompozisyonları .....	110
<b>Tablo 5.26.</b>	Yüzey aktif maddeleri ile hazırlanan kompozisyonların Raman sonuçları .....	110
<b>Tablo 5.27.</b>	Elektrot hazırlama aşamasında kullanılan hammadde miktarları.....	113

<b>Tablo 5.28.</b> P-CY serisinin serisinin 200 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri .....	118
<b>Tablo 5.29.</b> P-CY serisinin farklı akım yoğunluklarında (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) 10. çevrim sonunda deşarj kapasiteleri .....	118
<b>Tablo 6.1.</b> Tüm numunelerde değişken akımda elde edilen kapasite değerleri .....	127
<b>Tablo 6.2.</b> Tüm numunelerde sabit akımda elde edilen kapasite değerleri.....	128



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Galvanik Hücre .....	4
Şekil 1.2. Batarya teknolojilerinin karşılaştırması .....	7
Şekil 1.3. Lityum iyon pilleirnde dendrit oluşumu .....	8
Şekil 1.4. Şarj/deşarj esnasında lityum iyonlarının interkalasyonu .....	9
Şekil 1.5. Şarj/deşarj esnasında iyonların hareketi .....	10
Şekil 1.6. İki boyutlu $Li^+$ iyonu taşınımı gerçekleşen tabakalı yapının temsili görüntüsü .....	13
Şekil 1.7. Üç boyutlu $Li^+$ iyonu taşınımı gerçekleşen spinel yapının temsili görüntüsü .....	14
Şekil 1.8. Tek boyutlu $Li^+$ iyonu taşınımı gerçekleşen olivin yapının temsili görüntüsü .....	15
Şekil 1.9. Dendrit oluşumu (a) ve büyüyerek dağılması (b) mekanizmasının temsili görüntüsü .....	20
Şekil 1.10. Kalay ve lityumdan oluşan intermetalik bileşiğin temsili görüntüsü .....	21
Şekil 1.11. Silisyumda lityumlanma esnasında oluşan hacim değişimi .....	21
Şekil 1.12. Silisyumda çevrimler esnasında oluşan kırılmaların temsili görüntüsü .....	23
Şekil 1.13. Kobalt oksitte lityumlama-delityumlama esnasında oluşan reaksiyonlar dizisi .....	25
Şekil 1.14. Dönüşüm-yer değiştirme esnasında mikroyapısal değişimin temsili görüntüsü .....	26
Şekil 1.15. Dönüşüm-yer değiştirme esnasında farklı bileşiklerde oluşan voltaj histerezesi .....	27
Şekil 1.16. Grafit ve elmas yapısı .....	29
Şekil 1.17. Grafitin kristal yapısı .....	30
Şekil 1.18. Lityum iyonlarının araya eklenmesi sırasında gerçekleşen aşamalar .....	30
Şekil 1.19. Araya eklenme esnasında oluşan hücre potansiyelin profili .....	31
Şekil 1.20. Yumuşak (a) ve sert karbonların (b) temsili morfolojik görüntüsü .....	31
Şekil 1.21. Çeşitli karbon türlerinin ısıtma işlem ve kapasite arasındaki ilişki .....	33
Şekil 1.22. Bölge 3'teki karbon çeşitlerine ait tahmin edilen lityum depolama mekanizması .....	33

<b>Şekil 1.23.</b> Farklı karbon çeşitlerini temsil eden bölgelere göre ikinci şarj/deşarj esnasında elde edilen tersinir kapasite grafiği .....	34
<b>Şekil 1.24.</b> R değerinin hesaplanması .....	35
<b>Şekil 1.25.</b> R değeri ve kapasite arasındaki ilişki .....	35
<b>Şekil 1.26.</b> Morfoloji farkı bazal düzlemlerin değişimi .....	36
<b>Şekil 1.27.</b> Grafitin farklı dozlarda oksitlenmesi ile morfolojik değişimin temsili görüntüsü .....	37
<b>Şekil 1.28.</b> Fonksiyonel gruplar ve takalar arası mesafenin değişimi .....	38
<b>Şekil 1.29.</b> Kusurların tersinmez kapasiteye etkisinin temsili görüntüsü .....	39
<b>Şekil 1.30.</b> Katı-elektrolit arayüzeyi oluşumu sonucu gerçekleşen tersinmez kapasite kaybı .....	40
<b>Şekil 1.31.</b> Katı-elektrolit arayüzeyi oluşumu .....	40
<b>Şekil 1.32.</b> Tipik birdeşarj eğrisi .....	42
<b>Şekil 2.1.</b> Azotun karbon ağındaki konaklama konfigürasyonları .....	49
<b>Şekil 2.2.</b> Sülfür atomlarının karbon ağındaki konaklama konfigürasyonları .....	52
<b>Şekil 4.1.</b> Raman spektrumuna yapılan işlemler .....	63
<b>Şekil 4.2.</b> Negatif elektrot hücre bileşenleri .....	67
<b>Şekil 4.3.</b> Elektrot hazırlama aşamaları.....	67
<b>Şekil 5.1.</b> Sırasıyla pirolitik ve pridinik reaksiyonlara ait redoks tepkimeleri .....	68
<b>Şekil 5.2.</b> Azot katkılı grafen numunelerinin temsili Raman spektrumları.....	70
<b>Şekil 5.3.</b> Azot katkılı grafen numunelerinin temsili geçirimli elektron mikroskop görüntüleri.....	72
<b>Şekil 5.4.</b> Azot katkılı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.4(a)), c) Şarj/deşarj eğrisi farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), d) kulombik verimlilik (Şekil 5.4(c)) .....	74
<b>Şekil 5.5.</b> Azot katkılı grafen numunelerinin çevrimsel voltagram eğrileri.....	75
<b>Şekil 5.6.</b> Kükürtün karbon yapısına girerken gerçekleştirdiği redoks tepkimeleri.....	76
<b>Şekil 5.7.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının temsili Raman spektrumları .....	77
<b>Şekil 5.8.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	78
<b>Şekil 5.9.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri a) S-GOP, b) S-GP1, c) S-GP2, d) S-GP3 .....	79

<b>Şekil 5.10.</b> Kükürt katkılı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.10(a)), c) Şarj/deşarj eğrisi farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), d) kulombik verimlilik (Şekil 5.10(c)) .....	81
<b>Şekil 5.11.</b> Sülfür katkılı grafen tozlarının çevrimsel voltaqram eğrileri .....	83
<b>Şekil 5.12.</b> Klor katkılı grafen tozlarının temsili Raman spektrumları .....	84
<b>Şekil 5.13.</b> Klor katkılı grafen tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri .....	85
<b>Şekil 5.14.</b> Klor katkılı grafen tozlarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri .....	86
<b>Şekil 5.15.</b> Klorkatkılı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.15(a)), c) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (1000 mA/g)), (d) kulombik verimlilik (Şekil 5.15(c)) .....	88
<b>Şekil 5.16.</b> Klor katkılı grafen tozlarının a) şarj/deşarj eğrileri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), b) değişken akımlarda kulombik verimlilik grafiği (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) .....	89
<b>Şekil 5.17.</b> Klor katkılı grafen tozlarının çevrimsel voltaqram eğrileri .....	91
<b>Şekil 5.18.</b> CMA kodlu gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları .....	92
<b>Şekil 5.19.</b> STL kodlu gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları .....	93
<b>Şekil 5.20.</b> CMA kodlu gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	95
<b>Şekil 5.21.</b> STL kodlu gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	96
<b>Şekil 5.22.</b> 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj grafikleri a)CMA serisi, b) CMA serisi kulombik verimlilik grafiği, c)STL serisi, d) STL serisi kulombik verimlilik grafiği .....	98
<b>Şekil 5.23.</b> CMA ve STL gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltaqram eğrileri ....	99
<b>Şekil 5.24.</b> Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları .....	100
<b>Şekil 5.25.</b> Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri .....	102
<b>Şekil 5.26.</b> Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının a)100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrileri, b) kulombik verimlilik eğrisi.....	103

<b>Şekil 5.27.</b> Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltaqram eğrileri .....	104
<b>Şekil 5.28.</b> Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları .....	105
<b>Şekil 5.29.</b> Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri .....	107
<b>Şekil 5.30.</b> Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrileri, b) kulombik verimlilik eğrisi.....	108
<b>Şekil 5.31.</b> Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltaqram eğrileri .....	109
<b>Şekil 5.32.</b> Yüzey aktif maddeleri ile hazırlanan kompozisyonların temsili Raman spektrumları .....	111
<b>Şekil 5.33.</b> R <sub>0</sub> numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	111
<b>Şekil 5.34.</b> R <sub>1</sub> numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	112
<b>Şekil 5.35.</b> R <sub>2</sub> numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	112
<b>Şekil 5.36.</b> R <sub>3</sub> numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	112
<b>Şekil 5.37.</b> PVDF etkisi a) sabit akım şarj/deşarj eğrisi (200 mA/g), b) sabit akımda kulombik verimlilik grafiği, c) farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) şarj/deşarj eğrisi, d) değişken akımda kulombik verimlilik eğrisi.....	115
<b>Şekil 5.38.</b> P-CY serisinin a) sabit akım şarj/deşarj eğrisi (200 mA/g), b) sabit akımda kulombik verimlilik eğrisi, c) farklı akım değerlerinde (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) şarj/deşarj eğrileri, d) değişken akımlardaki kulombik verimlilik eğrisi .....	117
<b>Şekil 5.39.</b> P-CY serisinin çevrimsel voltaqram eğrileri.....	119

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi)
CTAB	: Setil Trimetilamonyum Bromür
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
$E^0$	: Standart İndirgenme Potansiyeli
PC	: Propilen Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
DMC	: Dimetil Karbonat
DEC	: Dietil Karbonat
EMC	: Etil Metil Karbonat
$T_e$	: Ergime Sıcaklığı
$T_{\text{kaynama}}$	: Kaynama Sıcaklığı
$\eta(\text{cP}@25^\circ\text{C})$	: Oda Sıcaklığındaki Viskozite Değeri
$\epsilon$	: Dielektrik Sabiti
PVDF	: Polivinil Florür
CMC	: Sodyum Karboksi Metil Selüloz
Li-S	: Lityum Sülfür
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
FWHM	: Full Width Half Maximum (Maksimum Noktasının Yarisındaki Genişlik)
$X^2$	: Goodness of Fit (Uyum Değeri)
NMP	: N-Metil-Pirolidin
CV	: Çevrimsel Voltametri

## 1. GİRİŞ

Günümüzün ve yakın geleceğimizin en büyük endişelerinin temelinde enerji kaynaklarına olan ihtiyacımız ve bu ihtiyacımızı karşılamakta olan doğal enerji kaynaklarımızın (fosil yakıtlar vb.) tükeniyor olması yatmaktadır. Hızla artmakta olan küresel ısınma, insan nüfusu ve çevre kirliliği doğal kaynakların ciddi bir şekilde azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar yeni teknoloji alanları olan güneş, rüzgâr ve nükleer gibi alternatif temiz enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Bir diğer önemli konu elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve taşınabilir bir forma sokularak ihtiyaç durumunda kullanılabilmesidir. Enerjinin depolanıp taşınabilir formda olması haberleşme ve ulaşım ağını geliştirerek insanların hayatını kolaylaştırmaktadır. Enerjinin depolanması fikri çeşitli batarya teknoloji sistemlerinin keşfedilmesi ve geliştirilmesini sağlamıştır [1, 2].

Özellikle son yıllarda gelişen sanayi ve nüfus artışı atmosfere salınan sera gazlarının miktarını artırmış ve bu durumun küresel ısınmayı tırmandırması sonucu elektrikli araçlara olan ilgi bir hayli artmıştır. Bu nedenle şarj edilebilir batarya sistemlerine olan ilgi katlanarak ilerlemektedir. Elektrikli araçların yanı sıra elektrikli bisikletler, taşınabilir elektronik cihazlar ve çeşitli ev araç-gereçleri için şarj edilebilir batarya sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Büyüyen enerji ihtiyacı ve batarya teknolojisinin gelişimi sonucu gözler lityum elementine çevrilmiştir. Lityum ilk olarak 1970 yılında Exxon şirketi tarafından ikincil batarya sistemlerinde (şarj edilebilir) ve 1975 yılında Sanyo Electric şirketi tarafından lityum-mangan hücreleri oluşturularak birincil (şarj edilemez) batarya sistemlerinde kullanılmıştır. Lityum küçük iyon çapı ile en hafif metal olması sonucu yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, bu nedenle lityum iyon bataryalarının keşfi araştırmacıların gözde konularından biri olmuş ve bu bataryaların diğer sistemlerin önüne geçmesini sağlamıştır.

Li-iyon piller ilk olarak 1991 yılında Sony tarafından pazara sunulmuştur ve o günden günümüze birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu pillerde pozitif elektrot (katot) olarak  $\text{LiCoO}_2$  kullanılırken negatif elektrot olarak kok kömürü kullanılmıştır [3]. Bu piller günümüze kadar birçok taşınabilir teknolojik cihazlar, çeşitli elektronik ev eşyalarında yaygın olarak kullanılmasına rağmen elektrikli araçlar gibi yüksek enerji yoğunluğu gerektiren teknolojik uygulamalar için yetersiz kalmaktadır. Şu anda elektrikli araçların kullanımını kısıtlayan başlıca problemler şarj edilmiş pilin yeterli menzile

ulaşamamış olması ve şarj etme süresinin uzun sürelere kadar çıkmasıdır. Menzili belirleyen bir diğer parametre ise pilin kütlesi ve boyutudur. Özetle bir elektrikli aracın pilini yüksek enerji/güç yoğunluğu ile nispeten düşük pil ağırlığı ve düşük maliyetle üretebilmek için arayışlar devam etmektedir. Bu bağlamda lityum iyon pillerinin geliştirilmesi için anot, katot, seperatör ve elektrolit üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir.

### **1.1. Pil Teknolojisi Tarihi, Gelişimi, Özellikleri ve Problemleri**

Pil teknolojisinin geçmişi 1800'de Alexandra Volta'nın voltaik pili keşfetmesiyle başlamıştır. Elektrokimyasal enerjinin depolanmasını sağlayan pil teknolojisinin gelişimi tarihsel olarak ikiye ayrılmaktadır [4]. Volta'nın keşfi ile birincil nesil pil sistemleri tek seferlik bir enerji depolamayı mümkün kılmıştır yani birincil nesil pillerde, depolanan kimyasal enerji elektrik üretir ve pil tamamen boşaldıktan sonra pilin tekrar kullanılması mümkün değildir. 1859'a gelindiğinde ise Raymound Gaston Plante adlı Fransız fizikçinin ikincil nesil pillerin (kurşun asit pilleri) keşfiyle, enerji depolamanın birden fazla kere mümkün olduğu bulunmuş ve tekrar tekrar şarj edilebilir pil sistemleri ortaya çıkmıştır [2]. Birincil ve İkincil elektrokimyasal pil hücrelerinin tarihsel gelişimi Tablo 1.1'de verilmiştir.

Elektrokimyasal enerjiyi depolama sistemlerinin gelişime açık olması ve yıllar içinde performanslarının artması birçok uygulamada (elektronik cihazlar, güç aygıtları, elektrikli araçlar vb.) pil sistemlerinin kullanılmasına olanak sağlamıştır. İlk keşfedilen ikincil pil sistemlerine sahip kurşun-asit pilleri 30-50 Wh/kg gibi düşük bir enerji yoğunluğu sağlarken, tarihsel süreçte akabinde keşfedilen Ni-Cd pilleri 40-50 Wh/kg ve Ni-MH pilleri 50-70 Wh/kg enerji yoğunluğu ile üretilmiştir. Bu pillerin terminolojik bağlamda karşılaştırması Tablo 1.2'de verilmektedir.

Bu süreçte en önemli arayışlardan biri daha düşük ağırlığa sahip sistemlerden daha yüksek enerji yoğunluğu elde edebilmektir. Bu nedenle 1958'de Harris'in lityumu elektrokimyasal pil hücrelerinde kullanması, lityumu çekici hale getirmiştir [6]. Lityum, metallerin içinde en hafif, çok düşük standart indirgenme potansiyeline, en yüksek elektropozitiviteye sahip ve dolayısıyla yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan ilgi çekici bir metaldir.

**Tablo 1.1.** Elektrokimyasal hücrelerin keşfinin tarihsel gelişimi [2]

Tip	Keşif Yılı	Keşfeden	Pil
Birincil piller	1800	A. Volta	Voltaik pil
	1836	J. F. Daniel	Daniel hücresi
	1844	W. R. Grove	Grove hücresi
	1860	Callaud	Gravity hücresi
	1866	G.-L. Leclanché	Leclanché ıslak hücresi
	1888	C. Gassner	Çinko-karbon kuru hücresi
	1955	L. Urry	Alkali piller
	1970	-	Çinko hava pilleri
	1975	Sanyo Elektrik Şirketi	Lityum manganez hücresi
	2004	Panasonic Şirketi	Oksirid pili
İkincil piller	1859	R. G. Planté	Planté kurşun-asit hücresi
	1881	C. A. Faure	Gelişmiş kurşun-asit hücresi
	1899	W. Jungner	Nikel kadmiyum hücresi
	1899	W. Jungner	Nikel demir hücresi
	1946	Karbid Şirket Birliği	Alkali manganez ikincil hücre
	1970	Exxon Laboratuvarı	Lityum Titanyum disülfid
	1980	Moli Enerji	Lityum Molibden Disülfid
	1990	Samsung	Nikel metal hidrid
	1991	Sony	Lityum iyon
	1999	Sony	Liyum polimer

**Tablo 1.2.** Pil çeşitlerinin karakteristik özellikleri [5]

Parametre	Kurşun-asit	NiCd	NiMH	Li-iyon	Şarj Edilebilir Alkalın
Hücre voltajı (V)	2,0	1,2	1,2	3,6	1,5
Maliyet (x=1 birim)	0,6x	x	1,6x	2x	0,5x
Özboşalım ( <i>Self discharge</i> ) (aylık)	%2-%4	%15-%30	%18-%20	%1-%2	%0,3
Çevrimsel ömür	500-2000	500-1000	500-800	1000-1200	<25
Aşırı şarj toleransı	Yüksek	Orta	Düşük	Çok düşük	Orta
Hacimsel enerji (Wh/lt)	70-110	100-120	135-180	230	220
Kütleli enerji (Wh/kg)	30-45	45-50	55-65	90	80

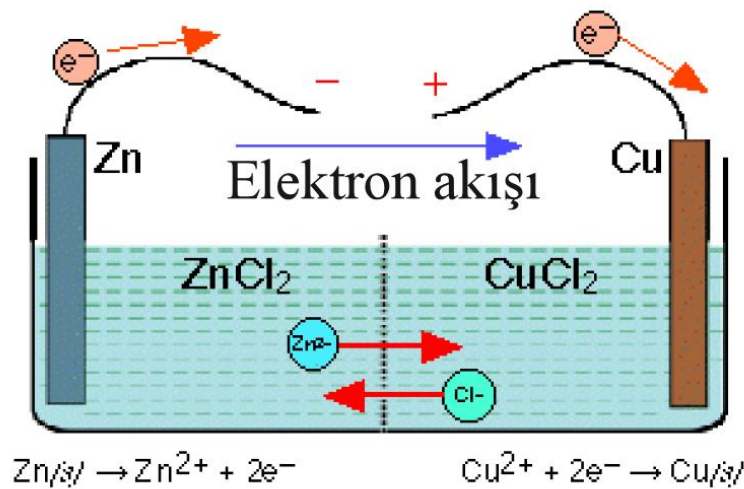
1991’de Sony’nin Li-iyon pilleri piyasaya sürmesi ve günümüze kadar yapılan ve yapılmakta olan çeşitli modifikasyonlarla elde edilebilen enerji yoğunluğu 100-250 Wh/kg gibi değerlere yükselmiştir. Petrol türevi sınırlı kaynakların tükenmesinden dolayı bu gelişmeler, özellikle elektrikli araçlar için ilgi odağı haline gelmiştir. Günümüzde

kullanılan petrol kaynaklı enerji çeşitlerini kullanarak çalışan otomobiller bir depo yakıttan ortalama 1200 Wh/kg özgül enerji elde ederken, lityum pillerde 230 Wh/kg özgül enerji elde edilmektedir [5].

## 1.2. Elektrokimyasal Enerjiyi Depolayan Pil Sistemlerinin Çalışma Prensibi

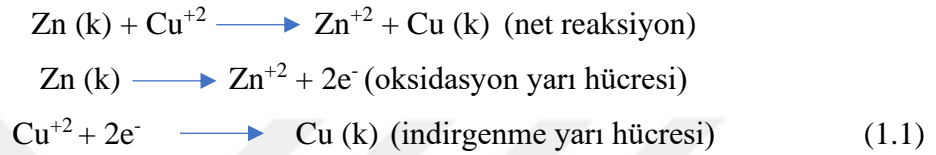
Elektrokimyasal hücre sistemleri, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan sistemlerdir. Bir önceki bölümde de değinildiği üzere birincil ve ikincil olmak üzere iki çeşit pil sistemi vardır. Birincil pillerde kimyasal enerji bir kereye mahsus olmak üzere elektrik enerjisine dönüştürülür ve reaksiyon tersi yönde tekrar gerçekleşemediği için şarj edilemez. İkincil pillerde şarj edilerek birden fazla kez kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü söz konusudur. Temel olarak bir elektrokimyasal güç kaynağı, içinde meydana gelen kimyasal reaksiyonun enerjisini doğrudan elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Bir elektrokimyasal güç kaynağı, bir veya birkaç tek galvanik hücre içerir [7].

Galvanik hücre, elektrik akımı üretmek için kendiliğinden bir kimyasal reaksiyonun kullanıldığı elektrokimyasal bir hücredir. Bir elektrokimyasal hücrede negatif ve pozitif elektrot olmak üzere iki farklı elektrot vardır. Bu iki elektrot gözenekli (poroziteli) bir bariyerle birbirinden ayrılır, bu bariyer iyon geçişine izin verir ve her iki elektrotun bulunduğu elektrolite iyon akışı söz konusudur. İyon geçişi gerçekleşirken aynı zamanda elektron geçişi de iki elektrotun birbirine bağlı olması sayesinde gerçekleşir ve böylece redoks reaksiyonları her iki elektrotta da gerçekleşir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Galvanik Hücre [8]

Bu sistemde bakır ve çinkoyu metalik bir iletken vasıtasıyla bağladığımızda,  $Zn^{+2}$  iyonları çözeltiliye geçerken boşta kalan elektronlar sağ tarafa doğru akacaktır. Yani sol tarafta yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonu gerçekleşirken sağ tarafta indirgenme reaksiyonu gerçekleşecektir (Denklem 1.1). Bu sistemde Zn, anot (negatif elektrot) olarak adlandırılır; Cu, katot (pozitif elektrot) olarak adlandırılır. Bu sistem Alessandro Volta'nın 1800 yılında ürettiği voltaik pille aynı prensibe dayanmakla beraber kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesini sağlayan pillerin temel çalışma prensibini yansıtmaktadır.



Elektronların akış yönünü belirleyen parametre, elementlerin standart elektrot potansiyel ( $E^0$ ) değerleridir (Tablo 1.3). Standart elektrot potansiyeli ne kadar düşükse o elementin o kadar yüksek derecede indirgeyici olduğu, ne kadar yüksekse tam aksi bir şekilde yükseltgeyici olduğu söylenebilir.



Bir pilin standart hücre potansiyel değeri anot ve katotta oluşan reaksiyonların potansiyel değerlerinin farkına eşittir (Denklem 1.2). Bir pil hücresinin  $\Delta G^0$  değeri elektrik enerjisini oluşturan itici güçtür (Denklem 1.3) [10].

$$E^0_{pil} = E^0_{indirgenme\ yarı\ hücresi} - E^0_{yükseltgenme\ yarı\ hücresi} \tag{1.2}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{pil} \tag{1.3}$$

Tarihsel bağlamda pillerin gelişimine ve çalışma prensiplerine bakıldığında birincil nesil pillerin ilki olan çinko ve bakırdan oluşan pil sistemi tipik voltaik pillerdir. Çalışma prensibi galvanik hücre sistemine dayanır. Bu pillerin iki ana probleminden biri,  $H_2$ 'nin yalıtkan bir bariyer oluşturmasına bağlı olarak, bakır elektrotun polarize olması akımın akışını önlemesidir. Diğer problem ise çinko elektrotun sülfürik asit solüsyonundan dolayı zamanla korozyona uğramasıdır.

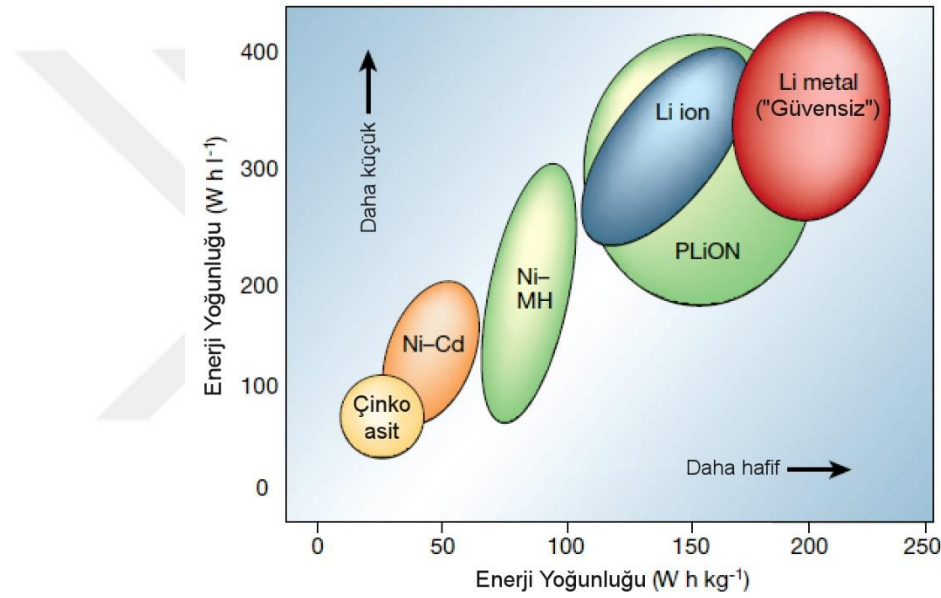
**Tablo 1.3.** Elementlerin oda sıcaklığında ölçülmüş standart elektrot potansiyelleri [9]

	İndirgeme Yarı Reaksiyonu	E°(V)	
Daha güçlü oksitleyici ajan 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F(aq)$	2.87	Daha zayıf indirgeyici ajan 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
Daha zayıf oksitleyici ajan			Daha güçlü indirgeyici ajan
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

1836 yılında voltaik pillerin keşfinin akabinde John F. Daniel tarafından Daniel hücresi keşfedilmiş, bu pillerde de çinko anot ve bakır katot kullanılmıştır. Fakat bu pillerde hidrojen oluşmamasından dolayı polarizasyon söz konusu olmamıştır. 1865 yılında Georges Leclanche, polarizasyon sorununu çözmek için ve dolayısıyla hidrojeni elimine etmek için  $MnO_2$  katot kullanarak çinko-karbon pillerini keşfetmiştir. Bu pillerin ardından lityum, birincil pillerde anot olarak  $MnO_2$  katotla birlikte kullanılmıştır. Bu lityum piller birincil pil endüstrisinde, uzun raf ömrü, yüksek güvenilirlik, yüksek enerji yoğunluğu gibi özelliklerinden dolayı elektrik, askeri telsiz iletişimi, yangın alarmları, petrol çıkarımı gibi birçok sektörde yaygın kullanım alanı bulmuştur [11]. Genel olarak birincil pillerin çeşitleri, gelişimi ve problemleri bu şekilde özetlenebilir. Bu pillerin tekrar şarj edilememesi ve nispeten yüksek teknoloji gerektiren alanlar için sınırlı kalan enerji kapasitesi araştırmacıları yeni arayışlara yöneltmiştir.

Bu arayışlar sonucunda bu sistemlerin tekrar tekrar şarj edilebileceğinin anlaşılmasıyla pil pazarında ikincil pil jenerasyonu başlamıştır. İlk olarak Gaston Plante

kurşun-asit pillerini 1859 yılında keşfetmiş, köpük kurşun anot ve kurşun dioksit katot kullanarak birden fazla kere şarj edilebilen bir pil sistemi kurmuştur. Kurşun-asit pillerinin ardından nikel-kadmiyum pilleri yüksek güç yoğunluğu ve (-20 – (+60) °C) sıcaklık değerleri arasında çalışma imkânı ile ikincil nesil pillerde ilerlemeyi devam ettirmiştir. Fakat Ni-Cd pillerinde hafıza etkisi (*memory effect*) denen bir problem ortaya çıkmıştır, bu problem pil belli bir süre kullanıldıktan sonra hücre voltajının aniden düşmesi şeklinde oluşmuştur. Kadmiyumun yerine hidrojenin geçmesiyle 1986 yılında Akron tarafından nikel metal hidrür (Ni-MH) pilleri keşfedilmiştir. Bu piller aynı boyutta üretilen Ni-Cd pillerine göre 2-3 kat fazla enerji sağlamaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Batarya teknolojilerinin karşılaştırması [12]

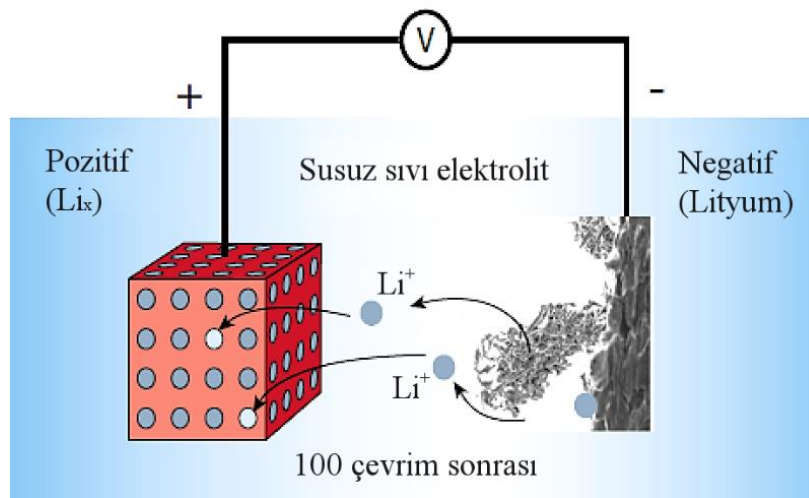
Daha hafif ve enerji yoğunluğu yüksek pil arayışları okları, en düşük ağırlığa sahip olan lityum elementine çevirmiştir. Standart indirgenme tablosuna (Tablo 1.3) bakıldığında en düşük değere (-3,04V) sahip dolayısıyla en elektropozitif metalin lityum olduğu görülmektedir. Lityum bu özellikleri sayesinde yüksek bir gravimetrik enerji kapasitesine sahiptir. İkincil pillerin başlıca problemlerinden olan pilin kendi kendine boşalma (*self discharge*) hızı diğer sistemlere göre düşük olmasının yanında hafıza etkisi gibi aniden voltaj düşme sorunu gibi problemler lityum pillerde görülmemektedir. Lityum iyon pillerinin birçok avantajının yanında dezavantajları da mevcuttur (Tablo 1.4).

**Tablo 1.4.** Lityum iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Yüksek enerji yoğunluğu (Wh/g)	Yüksek maliyet
Düşük ağırlık	Aşırı şarj ve aşırı deşarjı önleyen koruma devresi gereksinimi
Hafıza etkisi gözlenmez	Uzun şarj süresi
Uzun çevrim ömrü	Aşırı şarj ve deşarja intoleransı
Yüksek enerji verimliliği	Termal kaçak problemleri
Yüksek hız kabiliyeti	

### 1.3. Lityum İyon Pilleri

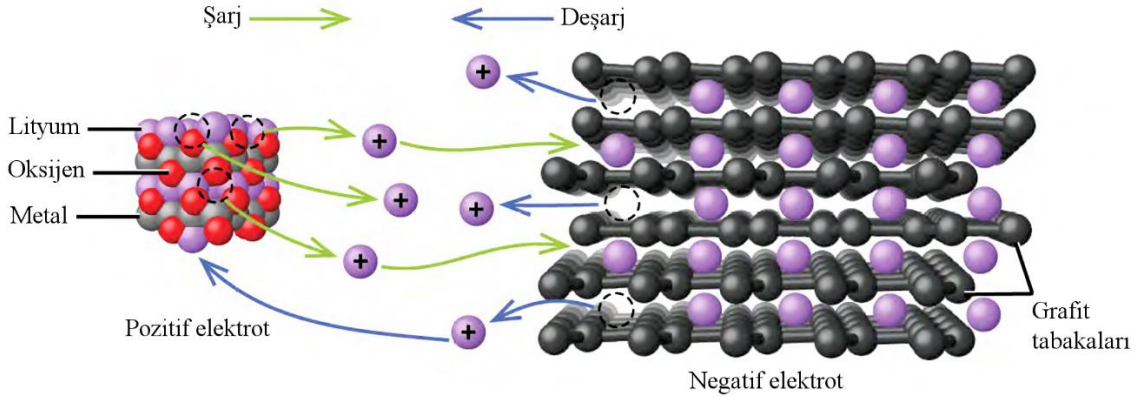
1972 yılında M. S. Whittingham, Exxon şirketinde lityum metalini negatif elektrot ve  $TiS_2$  bileşiğinin ise pozitif elektrot olarak kullanarak bir hücre tasarlamıştır [13]. Böylece M. S. Whittingham, lityum iyonunun interkalasyonunu (araya eklenme, aradan çıkma-deinterkalasyon) mekanizmasını keşfetmiş ve interkalasyon kimyasına ait sistemlerin birçoğunun orijinal patentini almıştır [14].  $TiS_2$  bileşiğinin tabakalı yapısı lityum iyonlarının interkalasyonu için oldukça elverişli bir yapı sağlamıştır. Pozitif elektrotun tabakalı yapısı lityum girişi için uygun ve verimli bir yapı olmasına rağmen ilerleyen şarj/deşarj çevrimleri esnasında negatif elektrot tarafı olan lityum metalinin dendritik bir şekilde büyümesinin sonucunda patlamaların gerçekleşebileceği görülmüştür (Şekil 1.3). Lityum metali negatif elektrot olarak kullanıldığında oldukça yüksek enerji yoğunluğu sunmasına rağmen güvenlik sorunları bu metalin kullanılmasını imkânsız hale gelmiştir.



**Şekil 1.3.** Lityum iyon pillerinde dendrit oluşumu [12, 13]

Lityum metalinin yerine güvenli bir negatif elektrot arayışları devam ederken 1986 yılında Rachid Yazami lityum iyonlarının, şarj/deşarj esnasında grafit tabakalarının arasına eklenme (interkalasyon) mekanizmasını keşfetmiştir [15]. İnterkalasyon, konak yapıda önemli bir değişikliğe neden olmadan metal iyonlarının tersinir bir şekilde araya eklenmesi ya da aradan çıkması şeklindeki yer değiştirme hareketine verilen mekanizmanın adıdır.

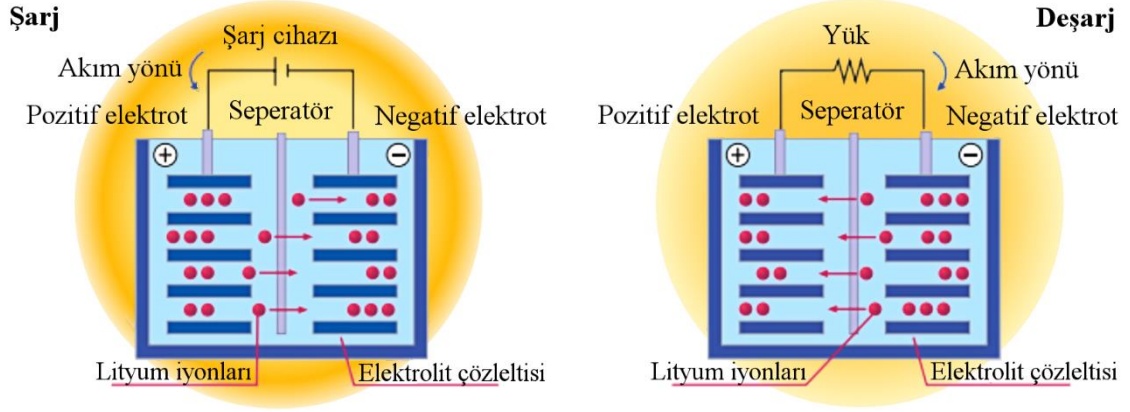
Yazami'nin grafit tabakaları arasında lityum iyonlarının interkalasyonunu göstermesinden birkaç sene sonra, Dr. J. Goodenough'un önerdiği katot bileşikleri ( $\text{Li}_x\text{MCO}_2$  (M = Co, Mn, Ni)) ve kok kömürü anottan oluşan ilk ticari lityum iyon piller, Sony tarafından 1991 yılında piyasaya sunulmuştur (Şekil 1.4) [16].



Şekil 1.4. Şarj/deşarj esnasında lityum iyonlarının interkalasyonu [10]

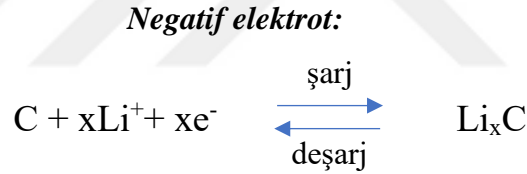
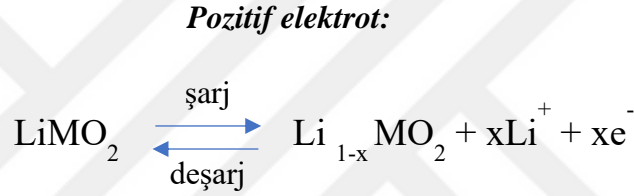
### 1.3.1. Lityum İyon Pillerinin Çalışma Prensibi ve Bileşenleri

Lityum iyon pilleri, lityum iyonlarının redoks tepkimeleri ile pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlar arasında hareketi sayesinde şarj vedeşarj reaksiyonlarını gerçekleştiren bir çalışma mekanizmasına sahiptir. Lityum iyon pilleri dört ana bileşenden oluşur, bunlar: anot, katot, seperatör (ayırıcı) ve elektrolittir. Deşarj sırasında, katot indirgenerek elektronları kabul eden pozitif bir elektrot görevi görürken anot oksitlenir ve elektronları bağışlayan negatif bir elektrot görevi görür. Elektrotların birbiri ile fiziksel teması bulunmaz ve seperatör yalnızca iyon akışına izin verir. Şarj vedeşarj esnasından lityum iyonlarının ve elektronların akışı Şekil 1.5'te şematik olarak gösterilmiştir.

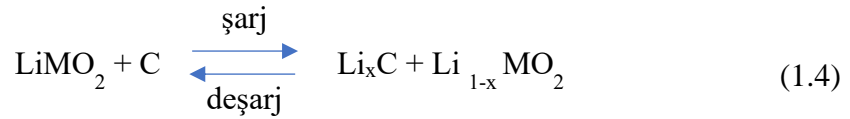


Şekil 1.5. Şarj/deşarj esnasında iyonların hareketi [17]

Deşarj sırasında elektrotlarda oluşan redoks reaksiyonları Denklem 1.4'teki gibi gösterilebilir.



**Net toplam reaksiyon:**



Ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerinin bazı önemli kriterleri sağlamlasını beklenmektedir. Bunlar kısaca şu şekilde özetlenebilir [18]:

- Elektrotların mekanik yapılarının, kimyasal kararlılıklarının, yapısal özelliklerinin, lityum iyonlarının elektrotlara giriş çıkışı esnasında gerçekleşen faz değişimleri sırasında (özellikle elektrolitle oluşabilecek birtakım reaksiyonlar ve korozyon gibi durumlar söz konusu olduğundan) bozunmadan çevrimler boyunca sürdürmesi ve şarj/deşarj esnasında oluşabilecek ısısal ve çevresel sıcaklık değişimlerine karşı kararlılıklarını sürdürmeleri beklenmektedir.

- Hücre potansiyelinin maksimum düzeyde lityum iyon girişini sağlayarak maksimum kapasite sağlayabilmesi istenmektedir.
- Yüksek enerji yoğunluğu elde edebilmek için seçilen anot malzemesinden yüksek kimyasal potansiyel değerine sahip olması beklenirken katottan ise düşük bir kimyasal potansiyel değeri beklenir ve böylece hücre potansiyelinin maksimum değere ulaşması istenir.
- Yüksek akım yoğunluğunda elektrotun yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olarak yüksek güç yoğunluğu sağlaması istenir.
- Hem yaz hem kış hava koşullarında geniş bir sıcaklık aralığında çalışma kabiliyetine sahip olması ve otomotivden askeri uygulamalara ve daha birçok alanda kullanılmaya uygunluk beklenmektedir.
- Yüksek performansı, düşük maliyetlerde elde edebilmek önemli gereksinimlerden biridir.
- Bunun yanında pil hücresinde kullanılan anot, katot, elektrolit ve seperatörün çevreye zararlı etkisinin minimum olması istenir. En önemli kriterlerden bir diğeri de güvenlidir, pilin zararlı atıklara ya da çeşitli patlamalara yol açmaması gerekmektedir.
- Yan reaksiyonların (katı-elektrolit ara yüzeyinde olduğu gibi) gerçekleşmesi istenmez ve her iki elektrotta da gerçekleşen redoks reaksiyonlarının olabildiğince tersinir bir şekilde gerçekleşerek binlerce kez çevrimin gerçekleştirilmesi, yani pilin uzun çevrim ömrüne sahip olması istenir.

Yukarıda listelenen pil performansını belirleyen parametreler (hücre potansiyeli, kapasite, enerji yoğunluğu vb.) pozitif ve negatif elektrotun malzemesinin intrinsik (içsel) özellikleri ile alakalıdır. Çevrim ömrü veya kullanım süresi, elektrotlar ve elektrotların elektrolitle arasında oluşan ara yüzeylerin doğasından etkilenir ve güvenlik problemleri de elektrotların kararlılığı ile birlikte ara yüzeylerin doğası tarafından belirlenir. Bu nedenle bir lityum pil hücresinin bileşenleri olan pozitif-negatif elektrotlar, elektrolit ve seperatör olarak kullanılan malzemelerin özellikleri ve çeşitleri büyük önem arz etmektedir.

### **1.3.1.1. Katot**

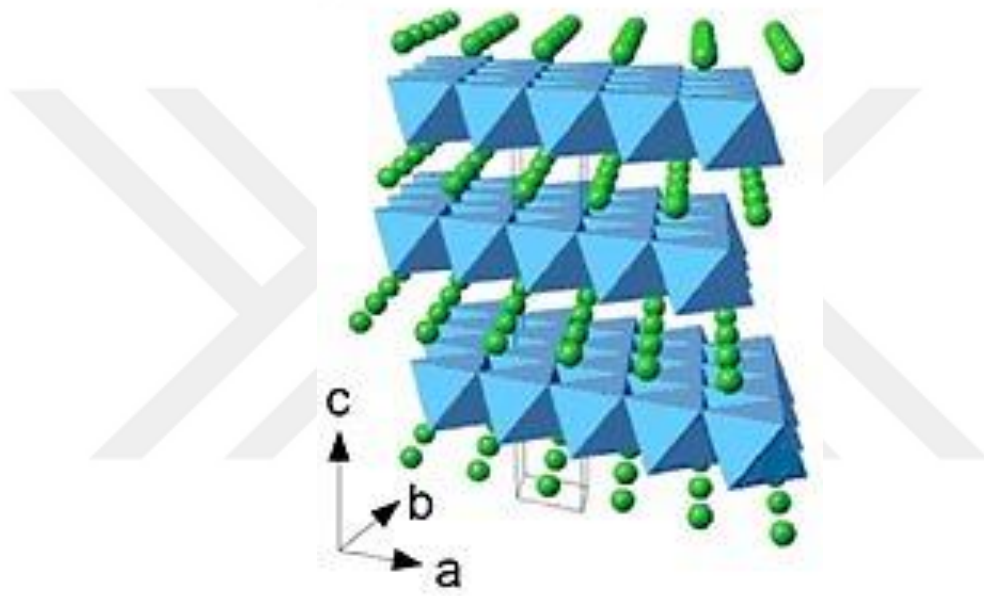
Daha önce değinildiği üzere lityum metalinin anot olarak kullanılması büyük bir güvenlik problemi oluşturduğundan piyasaya sürülen ilk lityum pil, lityum kaynağı

olacak bir katot malzemesi ile lityum içermeyen (güvenlik sorunu yaratmayan) karbon anot içeren bir hücreden oluşmuştur. LiCoO<sub>2</sub> katot malzemesi kullanılmıştır ve bu bileşik pil hücresi için lityum kaynağı gibi davranmıştır. Şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılacak katot malzemelerinden bazı gereksinimleri karşılamaları beklenmektedir [19]. Bunlar;

- Katot malzemesinin geçiş metalleri gibi indirgenebilen ya da yükseltgenebilen iyonlara sahip olmaları beklenmektedir.
- Lityum iyonları ile tersinir bir reaksiyona girerek bu reaksiyonlar esnasında yapısal kararlılıklarını korumaları istenmektedir.
- Katot malzemesinin lityumla reaksiyonun yüksek bir serbest enerjiye sahip olması sayesinde yüksek enerji depolama kabiliyeti istenmektedir.
- Katot malzemesinde lityum girişi ve çıkışı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sonucu yüksek güç yoğunluğuna sahip olması beklenmektedir.
- Katot malzemesinin iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olarak elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında elektronların yapıya hızlıca eklenmesi ya da uzaklaşması istenmektedir. Yapının iletkenliği ne kadar yüksek olursa aktif olmayan (inaktif) katkı maddelerinin oranı düşer ve bu durum enerji yoğunluğu için pozitif katkı sağlar.
- Malzemenin yapısının uzun çevrim sayıları boyunca bozunmadan korunması ve kararlılığının yüksek olması beklenmektedir.
- Düşük maliyetli ve çevreye dost malzemelerden oluşması istenmektedir.

Genel olarak katot malzemeleri yapısal olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, ilk ticarileştirilen lityum iyon pillerde kullanılan LiCoO<sub>2</sub> katot malzemesinin de içinde bulunduğu LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Ni, Mn vb.) şeklinde adlandırılan tabakalı yapılardır. LiCoO<sub>2</sub> bileşiğinin yapısı lityum iyonlarının taşınması için iki boyutlu bir geçiş yolu sağlayarak ortalama bir kapasite değeri sağlar ve çevrim ömrü yüksektir. Ancak  $x < 0,5$  olduğu zaman Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> bileşiğinin kimyasal kararsızlık probleminden dolayı yapısal bir bozunma gerçekleştirilmesi söz konusudur. LiNiO<sub>2</sub> ve LiMnO<sub>2</sub> yapıları ise LiCoO<sub>2</sub>'ye oranla daha kararlı oldukları gibi daha yüksek kapasite imkânı sağlarlar. Fakat bu bileşiklerde, Ni<sup>+3</sup> iyonlarının Ni düzlemlerinin yerine Li düzlemlerinde çökmesi sonucu yapının tabakalıdan spinel yapıya geçişi gibi tersinmez yapısal dönüşümlerin varlığından dolayı hızlı bir kapasite düşüşü gibi sorunların oluşması söz konusudur. Ni yerine Co'nun kısmi ikamesi, katmanlı yapıyı stabilize eder ve katyon

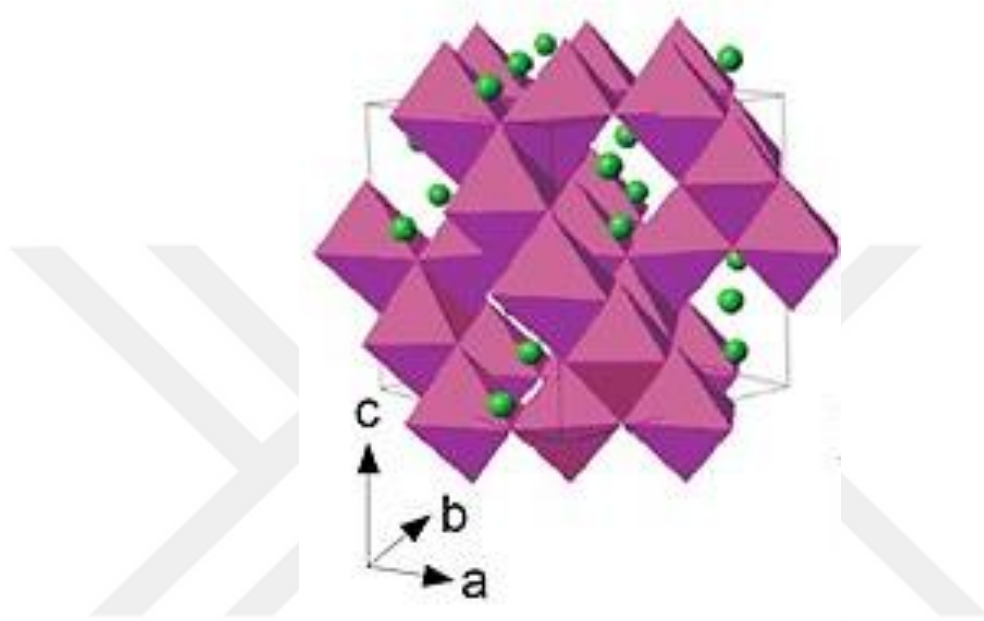
bozukluğunu elimine ederek  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin  $180 \text{ mAh/g}$ 'ye yakın bir tersinir kapasite sunmasını sağlar. Yapının, elektrokimyasal olarak inaktif Al, Mg, Ca veya Ba ile katılanması, faz dönüşümünü engelleyerek döngü stabilitesini artırır. Ayrıca katılandırılmış  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  bileşiğinin termal kararlılığı da daha yüksektir. Co katyonlarının kısmi olarak Ni veya Mn gibi daha çevreye dost katyonlarla yer değiştirerek oluşturduğu  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2\text{Al}_y\text{O}_2$  (NCA) and  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) gibi bileşiklerin katot olarak daha çok tercih edilmesi ile, tabakalı  $\text{LiCoO}_2$ 'nin yüksek maliyet, toksisite ve nispeten zayıf hız kabiliyeti gibi dezavantajları da ortadan kalkmış olur [17].



Şekil 1.6. İki boyutlu  $\text{Li}^+$  iyonu taşınımı gerçekleşen tabakalı yapının temsili görüntüsü [20]

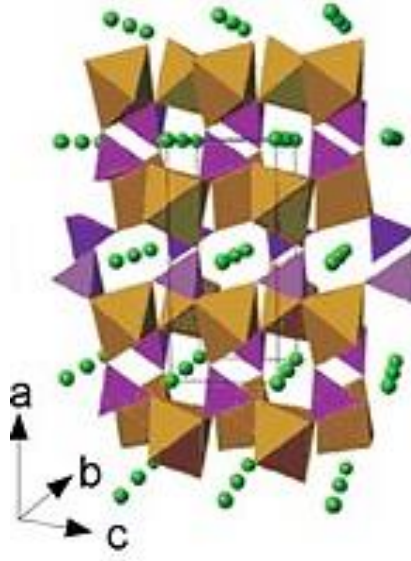
Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısı, lityum iyonları için üç boyutlu bir taşınım yolu sağlayan yapısıyla sınırlı bir kapasite değeri sağlarken ( $120 \text{ mAh/g}$ ) güvenlik açısından oldukça iyidir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiği birim başına 0,8 lityum iyonunun tersinir bir şekilde araya eklenme/aradan (interkalasyon) çıkmasıyla  $120 \text{ mAh/g}$ 'lık bir kapasite sağlar. Daha fazla lityum iyonunun araya eklenmesi kübikten tetragonal yapıya geçişe neden olur ve bunun sonucunda büyük bir hacim değişimi gerçekleşir. Bu da ciddi bir kapasite kaybı ile sonuçlanır. Bu nedenle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'nin çevrimsel kararlılığını koruması için aşırı deşarjdan kaçınılması gerekmektedir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  bileşiğinin yapısal olarak transformasyonundan kaynaklanan çarpılma probleminin yanı sıra bir diğer önemli problemi  $\text{Mn}^{+2}$  iyonlarının çözünmesidir.  $\text{Mn}^{+2}$  iyonlarının çözünerek latisten ayrılması sonrası bu iyonlar grafit anot yüzeyinde çökerek ya metal formuna indirgenir ya da anot yüzeyinde daha dirençli bir

katı-elektrolit ara yüzeyi oluşturarak anodun empedansını yükseltir. Özellikle 50 °C üzerinde bu durum daha ciddi bir hal alır ve önemli bir kapasite kaybıyla sonuçlanır. Yapıdaki iyonların katyonik ya da anyonik iyonlarla yer değiştirmesi gibi modifikasyonlarla yapıdaki çarpılmanın ve  $Mn^{+2}$  iyonlarının çözünmesi engellenebilir ve böylece elektrokimyasal performansa olumlu katkı sağlanabilir [17].



**Şekil 1.7.** Üç boyutlu  $Li^+$  iyonu taşınımı gerçekleşen spinel yapının temsili görüntüsü[20]

Tek boyutlu bir lityum iyon iletim yoluna sahip olan olivin yapısına sahip  $LiFePO_4$  bileşiğinin çalışma potansiyelinin, elektrolit çözücülerinin oksidasyon potansiyelinden daha düşük olması ve kısa devre veya aşırı şarj gibi durumlarda oksijen üretmemesi gibi avantajları sayesinde iyi bir çevrimsel kararlılık ve yüksek güvenilirlik sağlar.  $LiFePO_4$  bileşiği, birim başına tersinir bir şekilde bir lityum iyonunun araya eklenme/aradan çıkmasıyla 170 mAh/g spesifik kapasite sağlar. Bu yapının başlıca dezavantajı düşük elektronik ve iyonik iletkenliğinin yanı sıra olivin yapısının tabakalı ya da spinel yapılara göre daha az yoğun olmasından dolayı düşük bir hacimsel enerji yoğunluğunun olmasıdır.  $LiFePO_4$  yüzeyini iletken karbon kaplayarak ve partikül boyutunu düşürerek dezavantajların üstesinden gelmek mümkün olmasına rağmen bu modifikasyonlar maliyeti de artırmaktadır [17]. Katot olarak kullanılan bileşiklerin genel özellikleri Tablo 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.8. Tek boyutlu Li<sup>+</sup> iyonu taşınımı gerçekleşen olivin yapının temsili görüntüsü[20]

Tablo 1.5. Katot olarak kullanılan bileşiklerin özellikleri [18]

Malzeme	Kapasite (mAh/g)	Hacimsel Enerji Yoğunluğu (mAh/cc)	Güvenlik	Maliyet
LiCoO <sub>2</sub>	160	808	Orta	Yüksek
LiNiO <sub>2</sub>	220	1056	Zayıf	Orta
LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	180	873	Orta	Orta
LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	200	960	Orta	Orta
LiMn <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	160	752	İyi	Düşük
LiMn <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	200		İyi	Düşük
LiMn <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	200			
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	110	462	İyi	Düşük
Li <sub>1,06</sub> Mg <sub>0,06</sub> Mn <sub>1,88</sub> O <sub>4</sub>	100	420	İyi	Düşük
LiFePO <sub>4</sub>	160	592	İyi	Düşük

### 1.3.1.2. Elektrolit

Bir lityum pil hücrelerinin önemli bileşenlerinden biri de elektrolittir. Elektrolitler lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine taşınmasını sağlarken elektron akışına müsaade etmezler. Elektrolitler çeşitli tuzları ve çözücülerini içeren çözeltilerdir ve pil hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonların oluşmasını mümkün kılan bileşenlerdir. Elektrolitler kütleli akışın hızını belirlediklerinden dolayı enerjinin ne kadar hızlı bir şekilde açığa çıkacağını kontrol ederler. Elektrolitlerin çalışma aralığı oksidatif ve indirgeyici bozunma sınırları belirlenerek ölçülür ve buna elektrokimyasal pencere adı verilir. Bu nedenle pil

sisteminde kullanılan elektrot malzemelerinin redoks potansiyellerinin elektrolitin elektrokimyasal pencere sınırları içinde olması gerekir [21]. Elektrolitler genel olarak dört kategoriye ayrılırlar, bunlar; sıvı organik elektrolitler, katı polimerik elektrolitler, polimer jel elektrolitler ve iyonik elektrolitlerdir. Elektrolitlerin en kritik özelliği elektrokimyasal kararlılık aralığıdır ve lityum iyon pillerinin çalışma aralığının sulu elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık aralığından geniş olması nedeniyle sulu elektrolitler bu pillerde kullanılmaz. Yaygın olarak kullanılan elektrolitler sıvı elektrolitlerdir ve çeşitli lityum tuzlarını içeren organik çözeltilerdir. Batarya uygulamaları için elektrolitin iyonik iletkenliğinin  $10^{-2}$  S/cm civarında olması beklenir ve 0 – 4.8 V arasında elektrokimyasal olarak kararlılığını koruması istenir [22]. Kısaca bir elektrolitten beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir;

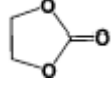
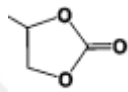
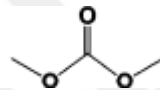
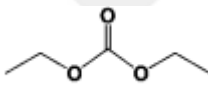
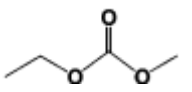
- İyi bir iyonik iletkenliğe sahip olmalı ve bununla birlikte elektronik olarak yalıtkan olmalıdır.
- Hem katot hem de anodun çalışma potansiyelleri aralığında elektrolit bozunmasının meydana gelmemesi için geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olmalıdır.
- Pil hücre bileşenlerine (ayrıcılar, elektrot altlıkları, hücre paketleme bileşenleri vs.) karşı inert olmalıdır.
- Termal olarak kararlı olmalıdır, sıvı elektrolitler için hem erime hem de kaynama noktaları çalışma sıcaklıklarının çok dışında olmalıdır.
- Düşük toksisiteye sahip olmalı ve çevre dostu olmalıdır.
- Üretimleri kolay ve sürdürülebilir sentezlere dayanmalıdır.
- Malzeme ve üretim maliyetleri düşük olmalıdır.

PC (propilen karbonat), EC (etilen karbonat), DMC (dimetil karbonat), DEC (dietyl karbonat), EMC (etil metil karbonat) bileşikleri en bilinen ve yaygın olarak kullanılan çözücülerdir (Tablo 1.6). İyi bir çözücünün sahip olması gereken bazı özellikler vardır, bunlar şu şekilde sıralanabilir [23];

- Çözücü yeterli konsantrasyonu sağlayacak kadar tuz çözebilmelidir yani yüksek dielektrik sabite sahip olmalıdır.
- İyon transferinin kolayca gerçekleşebilmesi için, çözücünün düşük viskozite katsayısı ile akışkan bir yapıda olması gerekir.
- Pil hücre bileşenleri ve elektrot yüzeyleri ile etkileşime girmemelidir.

- Düşük ergime sıcaklığı ve yüksek kaynama sıcaklığı ile geniş bir sıcaklık aralığı boyunca sıvı fazda kalmalıdır.
- Yüksek yanma noktasına sahip olmalı, toksik olmamalı ve ekonomik olmalıdır.

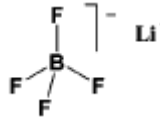


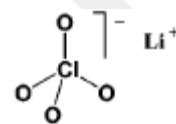
**Tablo 1.6.** Elektrolit çözücülerinin genel özellikleri [21]

Çözücü	Moleküler Yapısı	T <sub>e</sub> (°C)	T <sub>kaynama</sub> (°C)	η (cP @25°C)	ε (@25°C)	T <sub>y</sub> (°C)	d (g/cm <sup>3</sup> )
EC		36,4	248	1,9	89,78	160	1,321
PC		-48,8	242	2,53	64,92	132	1,2
DMC		4,6	91	0,59	3,107	18	1,063
DEC		-74,3	126	0,75	2,805	31	0,969
EMC		-53	110	0,65	2,958	-	1,006

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin bir diğer bileşeni lityum tuzlarıdır (Tablo 1.7) ve bu tuzların belirli gereklilikleri sağlamaları gerekir. Bu gereklilikler şu şekilde sıralanabilir [24];

- Sulu olmayan bir ortamda çözünebilmeli ve ayrışabilmeli, dolayısıyla çözünen iyonlar yüksek bir hareketlilikle ortamda yer değiştirebilmelidir.
- Tuza ait anyonların katotta oluşabilecek oksidatif ayrışmaya karşı kararlı olması gerekir.
- Yine anyonların elektrolit çözücüsü ile etkileşime girmemesi beklenir.
- Hem anyonların hem katyonların pil hücre bileşenlerine (seperatör, elektrot malzemeleri ve hücre paketleme bileşenlerine) karşı kimyasal anlamda inert kalabilmesi gerekmektedir.
- Toksik olmayan bir bileşime sahip olarak çevre dostu olmalıdır.

**Tablo 1.7.** Elektrolit tuzlarının genel özellikleri [21]

Çözücü	Moleküler Yapısı	$T_e$ (°C)	$T_{\text{ayırışma}}$ (°C)	$\sigma/mS\text{cm}^{-1}$ (1.0M, @25°C)	
				@PC	@EC/DMC
LiBF <sub>4</sub>		293	>100	3,4	4,9
LiPF <sub>6</sub>		200	~80	5,8	10,7
LiAsF <sub>6</sub>		340	>100	5,7	11,1
LiClO <sub>4</sub>		236	>100	5,6	8,4

Genellikle lityum pil hücrelerinde LiPF<sub>6</sub> tuzu elektrolit karışımına eklenir. LiPF<sub>6</sub> tuzu seçilmesinin nedenleri kısaca şu şekilde özetlenebilir [25];

- Oda sıcaklığında yüksek bir iyonik iletkenlik sağlar (~10 mS/cm ),
- Grafit anot yüzeyinde kararlı bir katı-elektrolit ara yüzeyi oluşturur,
- Yüksek voltajlarda alüminyum akım toplayıcıyı pasifleştirir,
- Geniş bir elektrokimyasal çalışma aralığı boyunca kararlıdır.

### 1.3.1.3. Seperatör (Ayrıştırıcı)

Seperatör, sıvı elektroliti emen, katot ve anodu elektriksel temastan fiziksel olarak izole eden gözenekli bir membrandır. Pillerin çalışmasında, seperatör herhangi bir elektrokimyasal reaksiyona katılmaz, ancak pilin performansını, özellikle güç kapasitesini ve güvenliğini büyük ölçüde etkiler. Seperatörün temel amacı, iyon taşınmasını sağlamak için elektrolit rezervuarı görevi görmek ve elektrotların fiziksel temasını önlemektir ve özellikle bugünlerde yoğun bir şekilde araştırılmakta olan elektrikli araçlar ve şarj istasyonları gibi yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için seperatörün iyi bir ıslanabilirlik, yüksek mekanik ve termal kararlılık sağlaması gereklidir [26]. Seperatörler yapılarına göre mikro gözenekli, jel polimer elektrolit ve kompozit membranlar gibi çeşitli kategorilere ayrılır. Bunlardan en yaygın kullanılanı

mikro gözenekli seperatörlerdir ve bunlar katman sayısına (tek veya daha fazla), gözenek boyutuna, kalınlığına ve mekanik dayanıklılıklarına göre sınıflandırılırlar.

Seperatörler pil sistemlerinde hayati öneme sahiptir çünkü pilde oluşan kazaların çoğunluğu dolaylı olarak seperatörden kaynaklanır. Örneğin seperatörden kaynaklanan herhangi bir olumsuzlukta iki elektrot birbirine temas eder. Bu nedenle büyük lityum iyon pillerinin güvenle kullanılabilmesi için yüksek sıcaklıklarda dahi mekanik dayanımını koruyacak seperatörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  gibi nano boyutta partiküllerle gözenekli bir seramik kaplama yapılarak seperatörlerin termal ve mekanik dayanımını artırma gibi yöntemler denenmektedir [27].

#### **1.3.1.4. Anot**

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere lityum iyon pillerde yakalanmak istenen performans yüksek kapasite veya enerji yoğunluğu (3820 mAh/g - 1470 Wh/kg) ile lityum metalinin kendisidir. Ancak güvenlik problemlerinin yanı sıra lityum metalinin ticari olarak kullanılmasını engelleyen başka sorunlar da mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan çoğu elektrolit ve lityum metali arasındaki etkileşimlerin sonucu oluşan katı-elektrolit ara yüzeyi, kapasitenin düşmesine ve lityum iyonlarına karşı olan direncin artmasına neden olur [22]. Katı-elektrolit ara yüzeyi oluşumuna ek olarak dendritler, lityum üzerindeki  $Li^+$  iyonlarının indirgenmesi sırasında büyür ve oldukça dallanarak genişler, bunun sonucunda yüksek bir yüzey alanına sahip olur. Bu dendritler elektrolit ya da seperatöre nüfuz ederek hücrenin kısa devre yapmasına veya termal kaçakların oluşmasına neden olabilir (Şekil 1.9) [21].

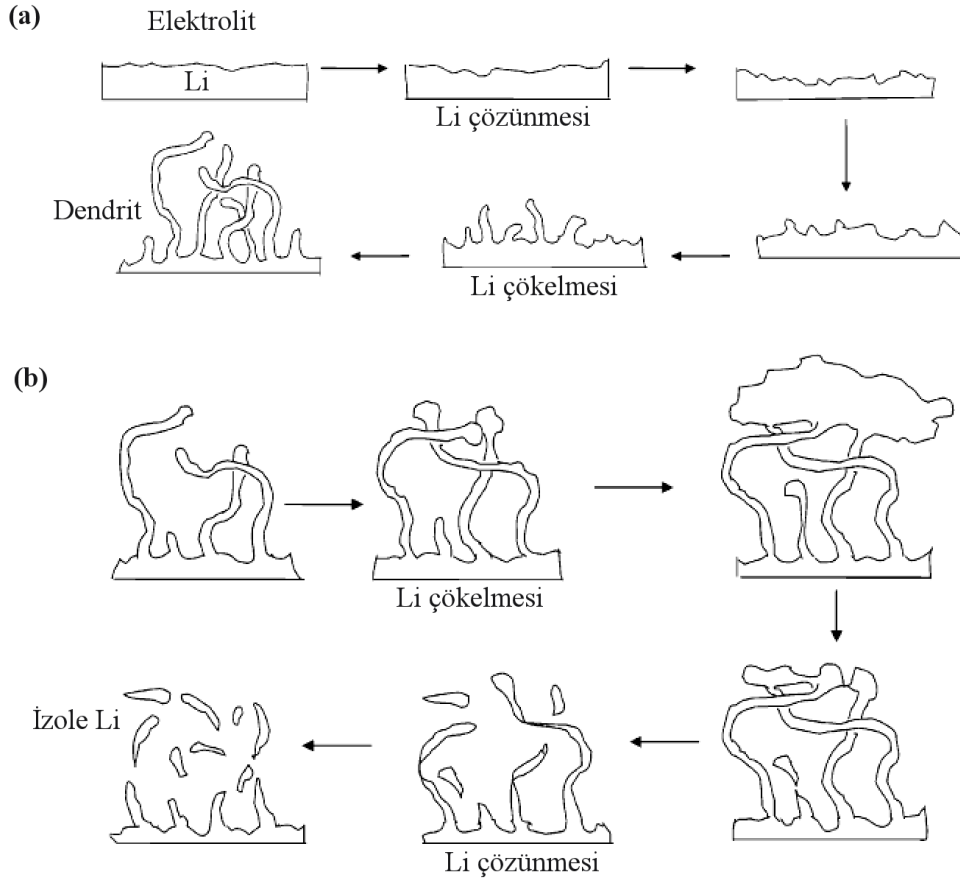
Bu nedenle lityum iyon pillerine uygun anot arayışı halen devam etmektedir ve hem mümkün olduğunca lityum girişine izin verecek (yüksek enerji yoğunluğu) hem de bu giriş esnasında mekanik olarak bütünlüğünü koruyabilecek ideal ve güvenli bir anotta olması gereken özellikleri şu şekilde özetlenebilir [28];

- Düşük atom ağırlığına sahip bir element ya da bileşik olmalı ve birim formülü başına fazla miktarda lityum eklenmesine izin vererek çevrimler sırasında bunu muhafaza etmeli, tersinirliğini çevrimler boyunca sürdürerek kapasitesini ve kararlılığını koruyabilmelidir.
- İdeal bir anot malzemesi mümkün olduğunca lityum metaline yakın bir potansiyel göstermeli ve lityum miktarının değişmesi ile bu potansiyel büyük değişiklikler göstermemelidir,

- Anot malzemesinin elektrolit çözücüsünde çözünürlüğü olmamalı, çözeltildeki tuz ve çözücüyle reaksiyona girmemelidir,
- Anot hem elektron hem de lityum iyonu için iyi bir iletken olmalıdır,
- Anot malzemesi ucuz ve çevre dostu olmalıdır.

Anot olarak kullanılan malzemeleri lityum iyonunun giriş çıkış mekanizmasına göre üç gruba ayırabiliriz. Bunlar;

- Alaşımlama- dealaşımlama mekanizması,
- Dönüşüm (Redoks) reaksiyon mekanizması,
- Araya eklenme – çıkarma (Intercalation – deintercalation) mekanizmasıdır.

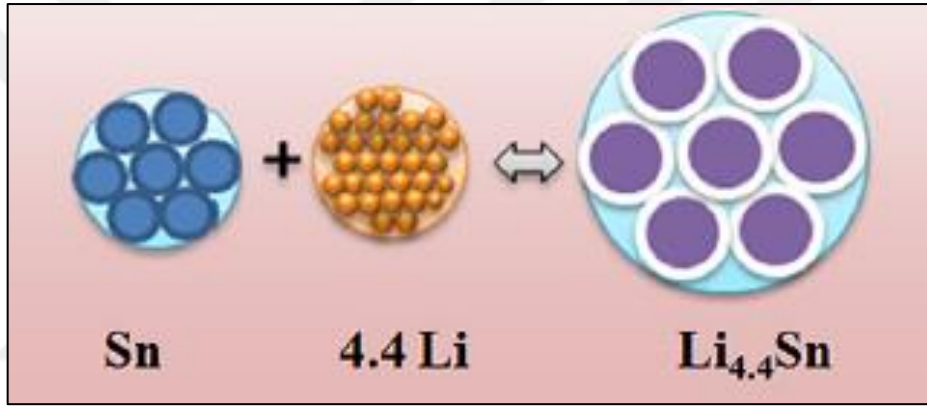


Şekil 1.9. Dendrit oluşumu (a) ve büyüyerek dağılması (b) mekanizmasının temsili görüntüsü [21]

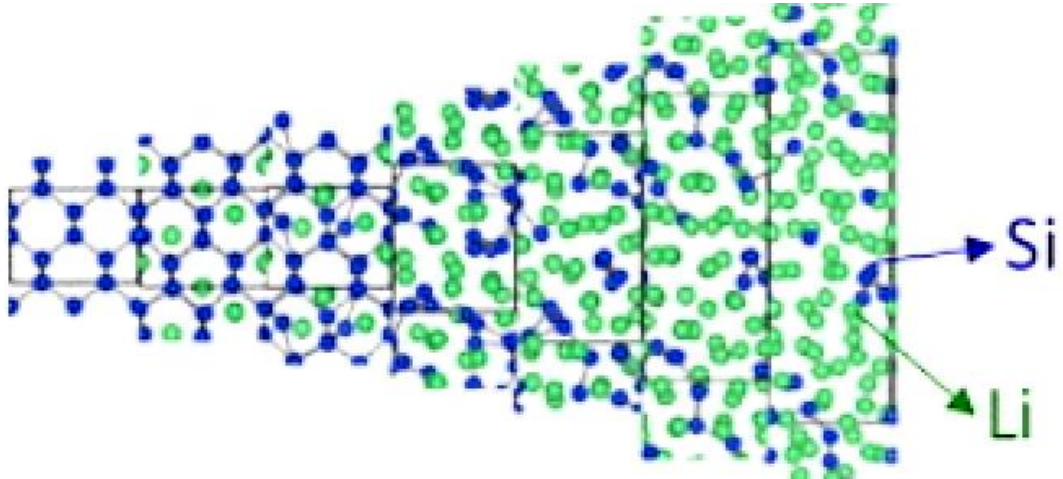
Si, Sb, In, Cd, Sn gibi elementler lityum iyon pil hücrelerinde anot olarak kullanıldığında alaşımlama ve dealaşımlama mekanizması ile lityum iyonlarına ev sahipliği yapar. Bu mekanizmayı Sn elementi ile anlatırsak dizi reaksiyonlar Denklem 1.5'te gösterilen şekilde ilerler.

1. reaksiyon:  $SnO + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow Sn + Li_2O$
2. reaksiyon:  $SnO_2 + 4Li^+ + 4e^- \longrightarrow Sn + 2Li_2O$
3. reaksiyon:  $Sn + 4.4Li \longleftrightarrow Li_{4.4}Sn$
4. reaksiyon:  $Sn + xLi_2O \longleftrightarrow SnO_x + 2xLi^+ + 2xe^- \quad (x \leq 2) \quad (1.5)$

Oksit bileşiği öncelikle 1. reaksiyonda görüldüğü üzere lityum tarafından indirgenir ve lityum alaşımı oluşur. İlk deşarj esnasında lityum ile reaksiyon sonucu oksit bileşiklerinin kristalin yapıları yok olur ve nano boyutlu Sn partikülleri amorf  $Li_2O$  içerisinde dağılır. Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve ilk deşarj/şarj çevrimi esnasında oluşarak tersinmez kapasite kaybına neden olur. Ardından intermetalik alaşımın oluştuğu reaksiyon (4. reaksiyon) gerçekleşir. Bu reaksiyon tersinirdir ve teorik kapasiteyi belirler.



Şekil 1.10. Kalay ve lityumdan oluşan intermetalik bileşiğin temsili görüntüsü [28]



Şekil 1.11. Silisyumda lityumlanma esnasında oluşan hacim değişimi [20, 58]

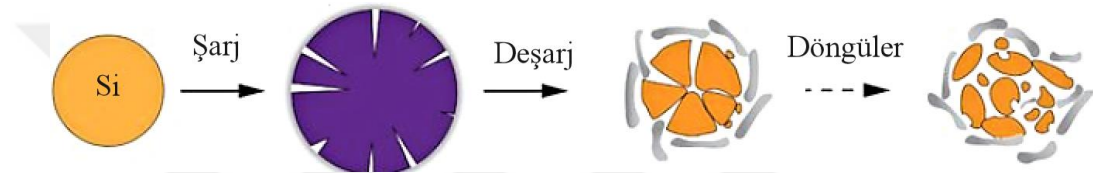
**Tablo 1.8.** *Alaşımlama – dealaşımlama mekanizması ile lityum iyonu depolayan anot malzemeleri [28-32]*

Malzeme	Yapı	Kapasite (mAh/g)	Avantajlar	Dezavantajlar
Si	Mikro [33] – Nano [34] gözenekli, 3 boyutlu gözenekli [35], Si/RGO [36], Si/grafen [37], Si/TiO <sub>2</sub> [38], Al/Na katkılı [39]	700 – 1950		
Ge	Nanotüp [40], mikroküp [41], gözenekli bal peteği [42], 3 boyutlu gözenekli [43], nanotel [44], Ge/grafen [45]	600 – 1400	<ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek özgül kapasite</li><li>• Yüksek enerji yoğunluğu</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek tersinmez kapasite kaybı</li><li>• Büyük bir kapasite düşüşü</li></ul>
SnO	Mikro boyutlu [46], nano partikül [47], nano çiçek [48], SnO/CNT [49], SnO.(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,25</sub> [50]	400 – 950	<ul style="list-style-type: none"><li>• Orta derece güvenlik</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Zayıf çevrimsel özellik</li></ul>
Sb	Sb/C kompozit [51] [52], 3 boyutlu [53], Sb/C gözenekli yapı [54]	450 – 660		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [55], SnO <sub>2</sub> [56], SiO [57] vb.	Çeşitli mikroyapılar	500 – 1000		

Alaşımlama – dealaşımlama ile lityum iyonu depolayan elementler ve bileşikler yüksek kapasiteleri sayesinde lityum iyon pilleri için umut vaat eden malzemeler olmasına rağmen, bu malzemelerin kullanılmasını engelleyen birçok çekince bulunmaktadır. Bunların en önemlisi yapıya lityum girişi esnasında oluşan büyük hacim değişimidir. Bu büyük hacim değişimleri nedeniyle yapıda oluşan kırılmalar, kopmalar elektriksel teması bozar ve sistemin düzgün işlemlerini engellemiş olur. Oluşan devasa hacim değişimi kararlı katı-elektrolit ara yüzeyine de zarar verir, buna bağlı olarak çevrimler boyunca elektrolit bozunumu söz konusu olur. Bu etkileşimler sonucu lityum iyonlarının bir kısmının harcanması dolayısıyla kapasite düşüşü gerçekleşir ve çevrim ömrü kısalmır. Bu nedenle bu malzemelerin deşarj/şarj verimlikleri grafit gibi karbon türevi malzemelere göre daha düşüktür ve tersinirlik oranları sınırlıdır. Tersinmez kapasite

kaybı ve çevrimler boyunca oluşan kapasite kaybının nedenleri şu maddelerle özetlenebilir;

*i. Aktif malzeme kaybı:* Şarj/deşarj çevrimleri esnasında oluşan yüksek hacim değişimi, aktif partiküllerin ve yapıyı çevreleyen matrisin (katı-elektrolit arayüzeyi) kırılmasına ve pulverizasyonuna (Şekil 1.12) neden olarak aktif partiküllerinin bir kısmının iletken karbon ve akım toplayıcı ile bağlantısına zarar verir [59, 60]. Aktif partiküller ve iletken matris arasındaki ağın kopması lityum çıkışı esnasında, anot malzemesinde iç direncinin artmasına yol açar ve lityum iyonlarının tümünün yapıdan ayrılması tamamlanamaz ve bunun sonucunda tersinmez bir kapasite kaybı gerçekleşir [61, 62].



Şekil 1.12. Silisyumda çevrimler esnasında oluşan kırılmaların temsili görüntüsü [63]

*ii. Katı-elektrolit ara yüzeyi:* Bu ara yüzey elektrolit ile anot malzemesi arasında gerçekleşen etkileşimler sonucunda oluşan pasif bir yüzeydir ve tersinmez kapasite kaybına neden olur. Karbon türevi malzemelerde ilk çevrim sırasında 0.5 – 1.0V değerleri arasında bu tabaka kararlı bir yapı olarak oluşur ve sonraki çevrimlerde bu tabaka çok değişmez. Fakat özellikle alaşım mekanizması ile lityum depolayan malzemelerde bu durum biraz farklıdır ve depolama esnasında oluşan hacim değişimlerinden kaynaklanan daha dinamik bir süreçtir. Bu tabakanın kalınlığının ve elektrolit tuzlarının parçalanmasının çevrim sayısı ilerledikçe arttığı gözlemlenmiştir [64]. Bu durum kapasitenin çevrimler boyunca düşmesine veya tersinmez kapasite kaybının sürekli artmasına neden olur [59].

*iii. Ev sahibi malzemede lityum iyonlarının hapsolmesi:* Bazı lityum iyonları 1- yavaş kinetiklerine, 2 - kararlı bir lityumlu bileşik oluşturmalarına, 3 - kusurlu bölgelerle güçlü bağlanma oluşturmalarına bağlı olarak anot malzemesinde kalıcı olarak yer edinirler. Bu durum sonucunda da yüksek bir tersinmez kapasite kaybı gerçekleşir.

*iv. Yüzey oksit tabakası ile reaksiyon:* Lityum metali oksijen veya su ile reaktif olduğundan, malzeme hazırlama sırasında metal veya alaşım partikül yüzeyinde bir pasivasyon oksit tabakası oluşur. Bu reaksiyon yaklaşık 0,8 – 1,6 V potansiyel aralığında

gerçekleşir ve bu tersinmez reaksiyon sonucu  $\text{Li}_2\text{O}$  oluşumu gerçekleşir. Bu nedenle tersinmez bir kapasite düşüşü söz konusu olur.

**v. Kümelenme (Topaklanma):** Çevrimler esnasında özellikle ince taneli alaşım anot malzemelerinde elektrokimyasal kümelenme gözlenmektedir [65-67]. Büyük hacim değişimlerinin yarattığı basınç sonucu oluşan agregasyonlar lityum iyon difüzyon uzunluğunu ve iyonların geri dönmeme olasılığını artırabilir. Bu durumlarda tersinmez bir kapasite kaybı gerçekleşir.

Bu malzemelerin kullanımını mümkün kılmak için çeşitli stratejiler geliştirerek tersinmez kapasite düşüşünün, yüksek hacim değişimlerinin ve elektrolitle olan reaksiyonların önüne geçmeye çalışılmaktadır. Bu stratejiler şu şekilde özetlenebilir;

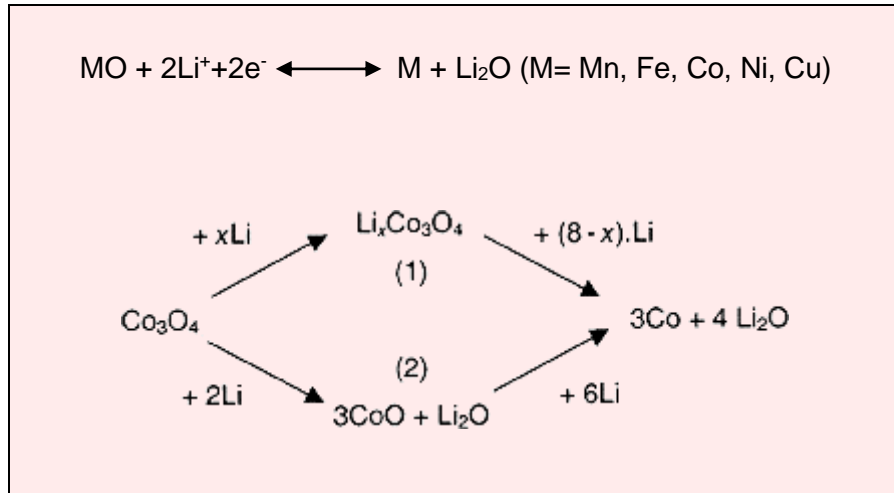
**i. Çok fazlı kompozit yapılar:** Kompozit bir matris yapısı ile aktif alaşım partiküllerini saran bir yapı oluşturarak, aktif partiküllerde lityum girişi esnasında oluşan hacim değişiminin sönümlenmesi ve elektrot bütünlüğünün çevrimler boyunca bozulmaması sayesinde elektronik temasın sürmesi sağlanabilir [68, 69]. Bu amaçla, ana matris elektronların ve lityum iyonlarının hızlı taşınmasına izin vermeli ve tüm anodun mikroyapısal kararlılığını korumalıdır. Konak matris, çevrim esnasında aktif partiküllerin agregasyonunu azaltmak için bir ara bölge oluşturur. Konak fazın tipine bağlı olarak, kompozit anotlar; aktif olmayan matris [70, 71], aktif matris [72-74], karbon matrisli kompozit [75-77] ve gözenekli yapılar [78, 79] şeklinde tanımlanabilir.

**ii. Partikül boyut kontrolü:** Partikül aglomerasyonunun söz konusu olmadığı durumlarda, aktif partikül boyutu nanometre aralığında olduğunda alaşım anot malzemelerinde döngüsel performansın önemli ölçüde arttığı görülmüştür [80, 81]. Nanometre partikül boyutuna sahip metallerin veya alaşımların akma ve kırılma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin, nanometrik ölçekte dislokasyon hareketlerinin sınırlandırılması ve dislokasyon yığılmalarının önüne geçilmesi sayesinde arttığı bilinmektedir. Bu sayede nano partiküllerin lityum iyonu girişi ve konaklaması esnasında oluşan yüksek gerilmeyi partiküllerde kırılma olmaksızın çevrimler boyunca devam ettirebildiği, çevrimsel kararlılığın arttığı görülmüştür [82]. Ayrıca daha küçük partikül boyutu elektronik ve iyonik taşınma mesafesini azaltır [59]. Yüksek yoğunluğa sahip tane sınırları lityum iyonları için hem hızlı bir difüzyon yolu hem de lityum iyonlarının depolanması için fazladan alan sağlamış olur [83]. Tane sınırlarındaki paketleme yoğunluğunun tane içinden %10-%30 oranında daha düşük olduğu ve bu nedenle lityum girişinden kaynaklanan toplam hacim artışının azalacağı görülmüştür [84, 85].

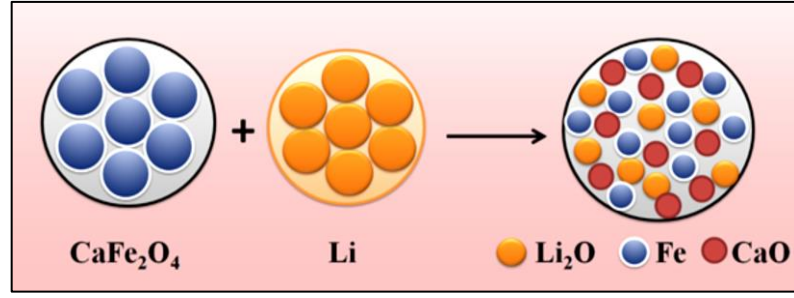
**iii. İntermetalik bileşikler:** Bu bileşiklerin amacı lityum iyonlarının konakçısı olduğu yapıda ana faz, ara faz ve lityumlanmış fazlar arasında güçlü bir yapısal ilişki kurarak, iyon girişi çıkışı esnasında oluşan hacim değişimlerini minimize etmektir [86]. Bu sayede sınırlı hacim değişimi ve hızlı reaksiyon kinetiği ile birlikte iyi bir çevrimsel kararlılık elde edilmiş olur. İntermetalik anotlar bakır, kalay, antimon, indiyum gibi elementlerin çeşitli bileşikleri ile yaygın olarak çalışılmıştır [87-90].

**iv. İnce filmler ve amorf alaşımlar:** İnce filmde üretilen silisyum anot malzemelerinin performansları 1000 çevrime kadar yüksek bir tersinir oranla koruyabildikleri birçok çalışmada gözlemlenmiştir [91, 92]. Performansın bu denli artmasının, ince film anotlarda aktif malzeme ve iletken destek arasında güçlü bir yapışmanın oluşmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir [59]. Tek fazlı ince film anotların yanı sıra iki ya da üç fazlı ince film anotlar da yapılabilmektedir ve burada pilin performansı kompozisyona bağlı olarak değişmektedir [93].

Bir diğer lityum iyon depolama mekanizması dönüşüm reaksiyon mekanizmasıdır ve bu mekanizma çoğu geçiş metalinin oksit bileşiklerinde gözlenir. Bu mekanizmada metal oksitler lityumlama esnasında,  $\text{Li}_2\text{O}$  içine gömülmüş metalik nano partikül kümelerine dönüşür. Metal partiküllerinin indirgenmesi ve oksidasyonu ile paralel  $\text{Li}_2\text{O}$  bileşiğinin oluşumu veya ayrışımı söz konusudur ve bu nedenle bu mekanizma dönüşüm/yer değiştirme şeklinde adlandırılır (Şekil 1.14) [28, 94].



Şekil 1.13. Kobalt oksitte lityumlama-delityumlama esnasında oluşan reaksiyonlar dizisi [95]



Şekil 1.14. Dönüşüm-yer değiştirme esnasında mikroyapısal değişimin temsili görüntüsü [28]

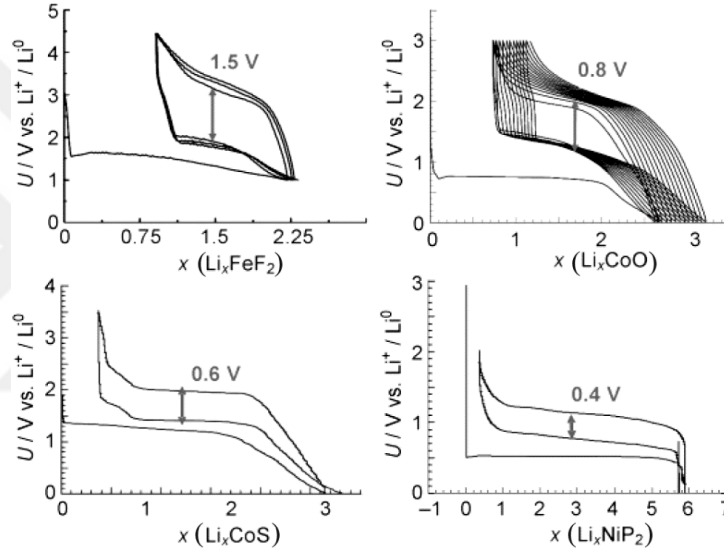
Tablo 1.9. Dönüşüm (yer değiştirme) mekanizması ile lityum iyonu depolayan anot malzemeleri [96]

Malzeme	Kapasite (mAh/g)	Yapı	Avantajlar	Dezavantajlar
Metal oksitler ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{MoO}_3$ vs.)	375-1750	• Nano yapılar [97, 98]	• Yüksek özgül kapasite	• Yüksek tersinmez kapasite kaybı
Metal Nitritler ( $\text{M}_x\text{N}_y$ , M: Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Ti vs.)	400-1300	• Nano kompozit yapılar [99]	• Yüksek enerji yoğunluğu	• Büyük bir kapasite düşüşü
Metal Sülfürler ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , $\text{FeS}_2$ , $\text{MoS}_2$ , $\text{SnS}$ , $\text{SnS}_2$ vs.)	447-1230	• Mikro küre yapılar [100]	• Orta derece güvenlik	• Düşük kulombik verimlilik
Metal Fosforlar $\text{Li}_x\text{M}_y\text{P}_4$ (M: V, Ti, Cu, Fe, Mn, $\text{CoP}_3$ , $\text{NiP}_3$ , $\text{MnP}_4$ vs.)	700-1800	• Gözenekli yapılar [103-105]	• Düşük maliyet	• Yüksek hacim değişimi
				• Zayıf çevrimsel özellik
				• Kararsız katı-elektrolit ara yüzey oluşumu

Dönüşüm mekanizması ile lityum depolayan malzemeler doğada bulunurluğu yüksek oluşu, düşük maliyetleri ve yüksek spesifik kapasiteleri sayesinde ilgi çekici malzemelerdir. Bu malzemelerin olumlu özellikleri yanında bazı önemli problemleri de mevcuttur. Lityumlanma esnasında gerçekleşen dönüşüm sürecinde gerçekleşen büyük yapısal yeniden düzenlenme ve hacimsel değişim partiküllerin izolasyonuna ve çatlaklara neden olarak elektrotun yapısının bozunması sonucunu doğurur. Dolayısıyla birkaç çevrim sonra kapasite düşmesi ve kısa çevrim ömrü söz konusu olur. Bu mekanizmayla ilgili başlıca problemler şu maddelerle özetlenebilir;

1. **Düşük elektronik iletkenlik:** Düşük elektronik iletkenlik elektron transferini sınırladığından dolayı elektrotun yüksek akım yoğunluklarındaki (C rate) performansını kötü etkiler [106].

2. **Yüksek hacim değişimi:** Lityum iyonun yapıya girişi esnasında yapıda oluşan genleşme aktif malzemenin işlevselliğine zarar verir ve çevrimlerin sağlıklı devam etmesini engeller.
3. **Voltaj histerizesi:** Bu mekanizmada en önemli sorunlardan biri de şarj/deşarj çevrimler esnasında oluşan voltaj histerizesidir. Delityumlama esnasında yapısal yer değiştirmelerin sonucunda oluşan yeniden dizilimden kaynaklanan şarj-deşarj profilleri arasındaki voltaj histerizesi, iç yapıda ısı artışına neden olur. Voltaj histerizesinin dönüşüm tipi anot malzemelerindeki anyonik içeriklerin doğasından etkilendiği florürlerden > oksitler > sülfidler > nitritler > fosfatlar ve bu sırayla bu etkinin azaldığı görülmüştür [107, 108].



**Şekil 1.15.** Dönüşüm-yer değiştirme esnasında farklı bileşiklerde oluşan voltaj histerizesi [108]

Bahsedilen problemleri aşmak amacıyla bazı yaklaşımlar söz konusudur [109]. Örneğin elektronik iletkenliği artırmak amacıyla iletken malzemelerle hibrit yapılar oluşturularak elektron transferi geliştirilebilir. Karbon türevi iletken yapılarla [110, 111] ve iletken polimerlerle [112] hibrit yapılar oluşturma, elektron transferini geliştirdiği gibi lityumlama esnasında hacim değişiminden dolayı oluşan gerilimi de rahatlatır.

Aktif elektrot malzemesinin nano boyutta olması elektrot/elektrolit temas alanlarını artırır, lityum iyon difüzyonu için kısa mesafe aralığı sağlar ve elektron transferini kolaylaştırır fakat bu nano partiküller yüksek yüzey enerjileri nedeniyle aglomerasyon gibi istenmeyen durumları da beraberinde getirir. Hiyerarşik mikro/nano yapılar ise düşük boyutlu nano bloklardan meydana gelen mikro yapılardır. Mikro boyuttaki bu yapılar daha kararlı ve yüksek aktiviteye sahip elektrot yapıları oluşturabilir. Nano bloklar

arasındaki hacim değişimini tolere etmek amacıyla tasarlanmış gözenekler sayesinde yapıdaki hacim gerilimi azaltılabilir. Bu amaçla üretilen hiyerarşik yapılar; içi boş yapılar, çekirdek-kabuk [113] ve yumurta sarısı yapıları [114], nanotüpler [115], nanofiberler [116] şeklinde olabilir.

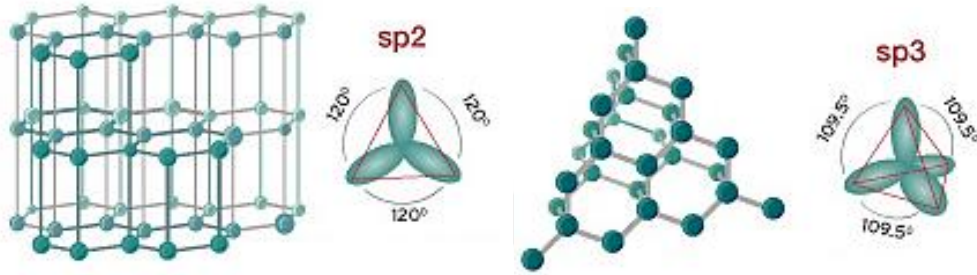
Pil hücrelerini oluşturmak için kullanılacak elektrotların hazırlanmasında, elektrotta bulunan elektroaktif parçacıkların birbirleriyle temasını geliştirerek entegrasyonu sağlamak amacıyla bazı polimer bağlayıcılar (PVDF, CMC) kullanılmaktadır. Bu bağlayıcılar elektrokimyasal olarak inaktif ve yalıtkan olmaları nedeniyle elektrik iletkenliğine olumsuz etkide bulunarak pil hücrelerinin performansını düşürebilmektedir. Bu nedenle bağlayıcı olmadan direk akım toplayıcıya bağlanmış aktif elektrot sistemleri kullanılarak, elektrot ve elektrolit arasında temas geliştirilerek daha fazla aktif alan yaratılır, bu sayede daha yüksek elektrokimyasal performanslar elde edilebilir. Bu yaklaşım sayesinde de elektrot özelliklerinin iyileştirilmesi söz konusudur [117, 118].

Bahsedildiği üzere alaşımlama/dealaşımlama ve dönüşüm reaksiyonları ile lityum iyonu depolayan bileşikler iyi performanslar göstermelerine rağmen çeşitli dezavantajlara da sahiptir. Bu olumsuz durumların üstesinden gelebilmek için değinildiği gibi bazı stratejiler geliştirilmektedir fakat bu yaklaşımlar üretim sürecine ilave basamaklar eklediğinden, başlangıç hammaddelerinin maliyetini artırdığından veya üretim sürecinde gerekli ekipmanların yüksek maliyetleri nedeniyle toplam üretim maliyeti ve zorluğu katlanabilir. Bu nedenle güvenli, düşük maliyetli basit sistemlere karşı arayış devam etmektedir. Bu noktada lityum iyonu için bir diğer depolama mekanizması olan araya eklenme (intercalation) yöntemi ilk ticari ikincil nesil lityum iyon pillerinde kullanılan grafit elektrottan bildiğimiz mekanizmadır. Bu metot ilk keşfinden günümüze dek yoğun bir şekilde araştırılmış ve geliştirilmeye devam etmektedir. Bu bağlamda bu tezin de konusu olan karbon içerikli anotlar, özellikleri ve gelişimi bir sonraki başlıkta detaylı olarak incelenmiştir.

### **1.3.2. Karbon İçerikli Anotlar**

Karbon doğada en bol bulunan malzemelerden biridir, dünyada en çok bulunan 4. element, evrende ise 15. elementtir [119]. Uzun zaman boyunca, sadece iki geleneksel karbon allotropu, grafit (siyah, yumuşak ve iletken) ve elmas (parlak, şeffaf ve aşırı sert) bilinmektedir. Son birkaç on yılda ise karbon nanotüpler, fullerenler (buckminsterfullerene C60, daha küçük ve daha yüksek fullerenler) ve grafen gibi yeni

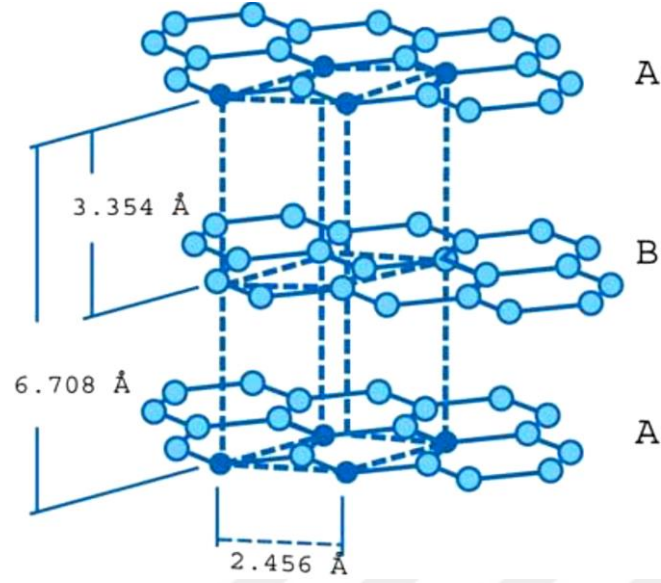
sentetik karbon allotropları keşfedildi [120]. Bu allotroplar hibritleşme ile ilgili kimyasal bağın karakterine ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) bağlı olarak farklı allotrop yapıların oluşmasına neden olur. Bu allotrop yapılar tek boyutlu ( $sp^2$  - fullerenler), iki boyutlu ( $sp^2$ - bal peteği yapılı grafenler), üç boyutlu ( $sp^3$  - elmas) ya da  $sp^2$ - $sp^3$  karışımı gibi amorf olarak farklı düzlemsel formlarda oluşabilirler [121, 122]. Bu hibritleşmelerin tipine bağlı olarak içsel (mekanik, termal, elektronik vs.) özellikler değişmektedir. Örneğin  $sp$ ,  $sp^2$  hibritleşmeleri elektriksel iletkenlik sağlarken,  $sp^3$  hibritleşmesi yalıtkandır [123].



Şekil 1.16. Grafit ve elmas yapısı

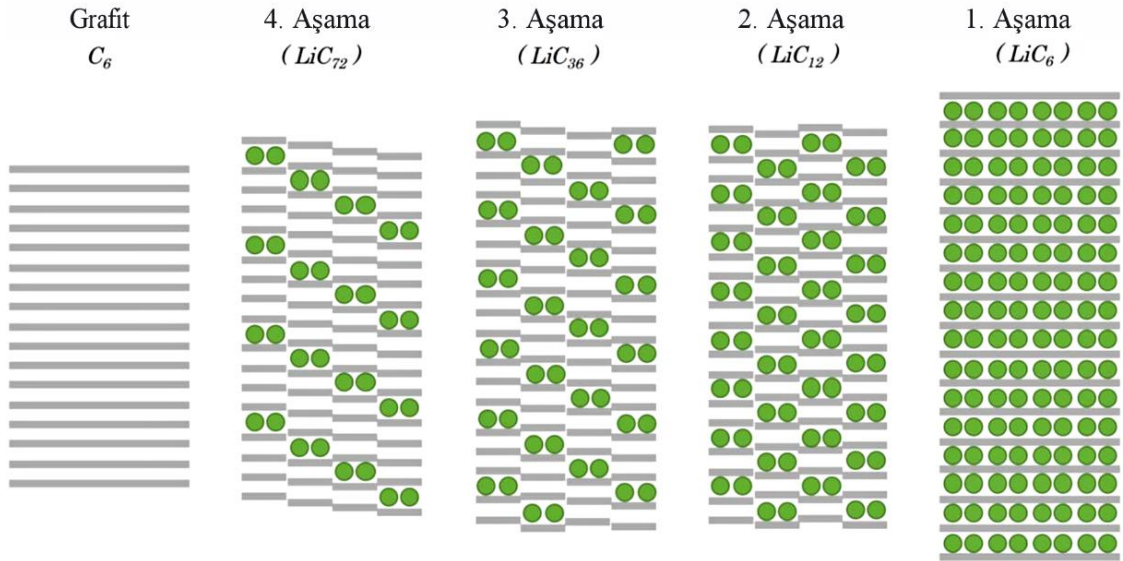
Grafit, karbon atomlarının  $sp^2$  tipi bağlanmasıyla oluşan hegzagonal tabakaların (bu bireysel tabakalar grafen olarak adlandırılır) van der Waals bağları ile ABABAB... dizilimi ile istiflenmiş halidir (Şekil 1.17). Kristalografik eksenlere göre, grafitin  $c$  eksenini dik kesen yüzeyi bazal düzlem olarak adlandırılırken  $c$  eksenine paralel yüzeyi ise prizmatik (kenar) düzlemi olarak adlandırılır. Prizmatik ve bazal düzlemlerin yüzey enerjileri farklı olduğundan elektrokimyasal reaktiviteleri de birbirinden farklıdır. C-C atomları arasındaki bağın uzunluğu 1,42 Å iken düzlemler arası uzaklık 3,354 Å'dur [124]. Grafitin tabaka içinde elektriksel ve termal iletkenliği iyi iken, tabakaların birbirine zayıf van der Waals bağları ile bağlanmasından dolayı, tabakalara dik düzlemde elektriksel ve termal iletkenlik zayıftır ve bu nedenle grafit anizotropik özellik gösterir [125].

Grafit bu tabakalı yapısı sayesinde lityum iyonlarını depolamak için uygun bir malzeme adayı olmuştur. Lityum iyonları, grafit tabakalarının arasına girerek  $LiC_6$  bileşimini oluşturur ve bu sayede iyi dizilmişli hatasız grafit malzemesinden 372 mAh/g'lık bir teorik kapasite elde edilebilir. Araya ekleme, esas olarak prizmatik yüzeyin kenar düzlemleri aracılığıyla gerçekleşir; bazal düzlemler boyunca herhangi bir araya eklenme olmaz ama bu bölgelerde herhangi bir yapısal kusur söz konusu ise bu kusurların lityum iyonları için alan sağlayabildiği görülmüştür [127].

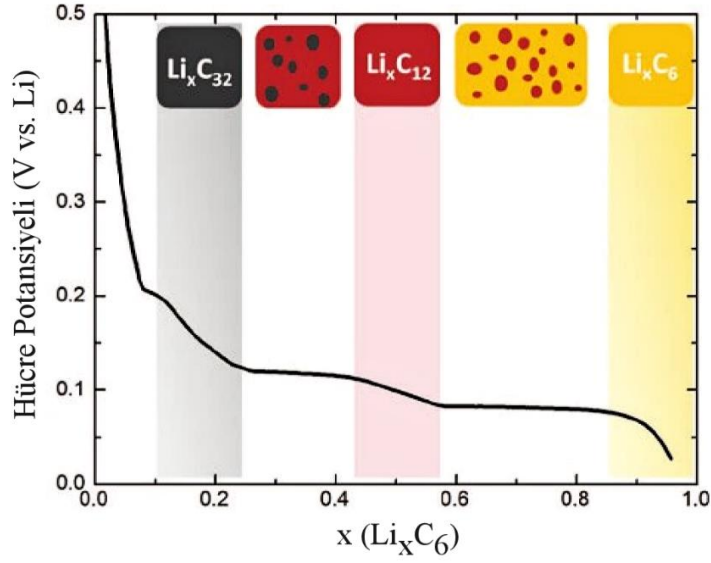


Şekil 1.17. Grafitin kristal yapısı [126]

Araya eklenme işlemi sırasında, daha düşük lityum içeriğine sahip bir dizi ayrı  $\text{Li}_x\text{C}_6$  fazı oluşur. Lityum iyonları rastgele dağılımdan ziyade termodinamik olarak daha düşük enerji durumuna geçebilecekleri konuma kademeli olarak yerleşirler (Şekil 1.18-19) [128]. Yapılan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop ve X-ışını kırınım analizleri lityum iyonlarının araya eklenmesiyle grafitin tabakalar arası mesafesinin 0,34 nm'den 0,37 nm'ye çıktığını yani yapıda %10'luk bir hacim genişlemesinin gerçekleştiğini göstermiştir [129].

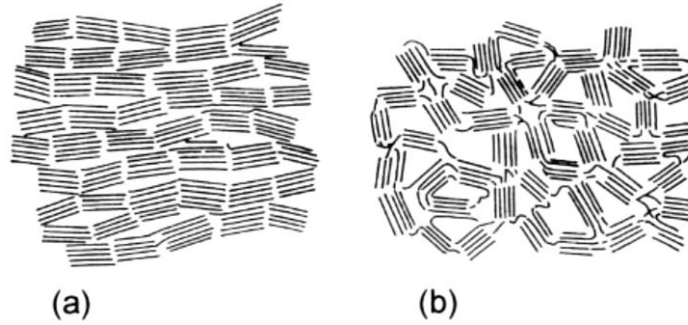


Şekil 1.18. Lityum iyonlarının araya eklenmesi sırasında gerçekleşen aşamalar [130, 131]



Şekil 1.19. Araya eklenme esnasında oluşan hücre potansiyelin profili [132]

Karbon türevi malzemeler, mikroyapısal, kimyasal, morfolojik gibi alt başlıklara göre çeşitli varyasyonlara sahiptir. Bunlardan başlıcası yapının grafitik ya da grafitik olmamasıdır. Bu yapıların her ikisi de aynı bağ yapısına ve grafit dizilimine sahip olmakla birlikte, grafitik karbon daha düzenlidir, yani kristal örgü uzun mesafeler boyunca devam eder. Fakat bunun aksine grafitik olmayan karbon yapılarında kristal örgü uzun mesafeler boyunca kendini tekrar etmez. Grafitik olmayan bu karbonlara tam olarak amorf karbon da diyemeyiz çünkü yapılarında hem kristal örgüyü hem de amorf dizilimi aynı anda ihtiva ederler. Grafitik olmayan karbonlar sert ve yumuşak karbonlar olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 1.20) [133]. Bu ayrımın sebebi ısı işlem esnasında yapının kristallenebilme yeteneğiyle ilişkilidir. Sert karbonlar yapılarındaki çapraz bağlardan dolayı ısı işlem esnasında yeniden dizilimi gerçekleştiremediklerinden ötürü kristal forma geçemezler. Yumuşak karbonlar ise 3000 °C civarında yapılan ısı işlemler sonucu düzenli bir kristal dizilim formuna geçebilirler.

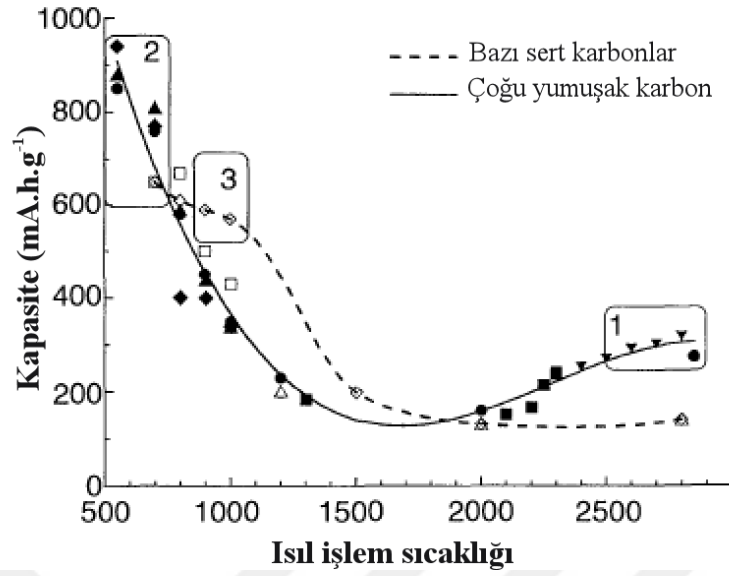


Şekil 1.20. Yumuşak (a) ve sert karbonların (b) temsili morfolojik görüntüsü [133]

Karbon malzemesinin yapısal farklılıklarını veya çeşitliliğini ve bunların elektrokimyasal performansa etkilerini anlayabilmek için sentez esnasında oluşan değişimleri irdelemek gerekebilir. Karbon kaynağı olan hammadde ısıtıldığında, 600–1000 °C arasında yapıdaki hidrojen elimine olur ve düzlemsel grafen tabakaları yanal düzlemde büyümeye başlar. Yumuşak karbonlarda bazı bölgelerde bu tabakaların 3 ile 10 adeti paralel bir biçimde dizilirken bazı bölgelerde ise bükülmüş tek katmanlar ya da tetrahedral bağlanmış karbon tabakalarının organize olamadığı alanlar olabilir. Bu rastgele yönelmiş ve istiflenmiş dizilime turbostratik düzensizlik (turbostratic disorder) adı verilir. Bazı sert karbonlarda grafen tabakaları paralel olmayan bir dizilimle bir araya gelir (bu karbonlar yüksek oranda gözeneklilik içerir) ve bu dizilim literatüre Dahn ve arkadaşlarının kattığı terimle “kağıtların evi (house of cards)” girmiştir [134]. Isıl işlemin 1000 °C’lerin üstüne ısıtılmasıyla yanal düzlemde büyüme devam ederken 50-100 tabaka birbirlerine paralel olarak yönlendirilerek istiflenir fakat turbostratik düzensiz yönelme mevcudiyetini korur yapının grafit istiflenme düzenine geçmesini engeller. Ancak 2000 °C’nin üstünde yeterli termal enerji ortaya çıkar ve bu engel aşılarak grafit dizilimi sağlanabilir [135]. Şekil 1.21’de ısıl işlem ve lityum kapasite grafiğine bakıldığında, düz çizgi yumuşak karbonları temsil ederken kesikli çizgi sert karbonları temsil etmektedir ve 1 numaralı bölgede yumuşak karbon hammaddesinden oluşan başlangıç karbon kaynağı 2400 °C’lerin üstüne iyi organize olmuş grafit malzemesine karşılık gelmektedir. 2 numaralı bölge ise hidrojen içerikli hem yumuşak hem sert karbonlara karşılık gelmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça hidrojen miktarı azalmaktadır. Bölge 3, ağırlıklı olarak yüksek oranda nano gözenek içeren tek tabakalı karbonların oluşturduğu sert karbonları temsil etmektedir [134-136].

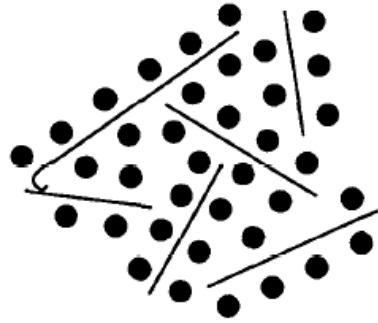
Karbonun yapısal ve kimyasal değişimleri, lityum girişi esnasında oluşan mekanizmaları da etkiler. Grafitik karbona ait olan bölge 1’de, araya eklenme yalnızca tabakalar arasında gerçekleşir, bitişik düzensiz tabakalarda lityum giriş çıkışı olmaz. Grafitik karbonlar fiber, ince tabakalar, kürecikler gibi değişik morfolojide olabilirler ve farklılıklar da elektrokimyasal performansı etkileyebilmektedir.

Bölge 2’de ise eklenebilecek lityum iyon miktarı yapıdaki hidrojen miktarı ile alakalıdır ve bu durum lityumun bir şekilde hidrojen atomlarının yakınında konumlanabildiğini düşündürmektedir.



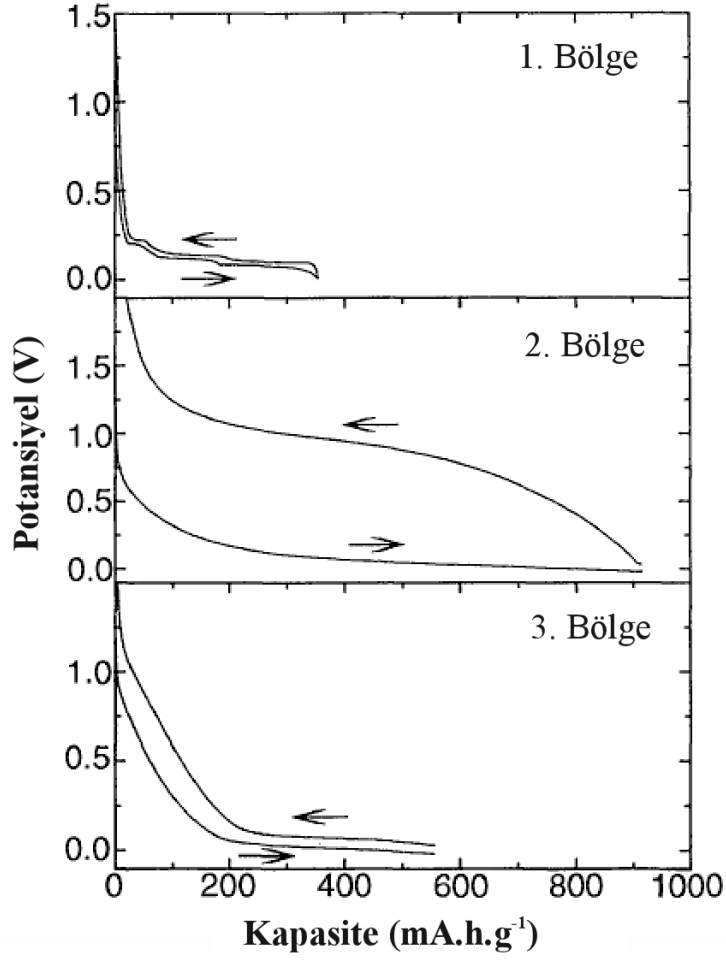
Şekil 1.21. Çeşitli karbon türlerinin ısıtma işlemi ve kapasite arasındaki ilişki [135]

Ağırlıklı olarak tek karbon katmanlarından oluşan ve dolayısıyla doğal olarak nano gözenekler içeren karbon yapılarını temsil eden bölge 3'te ise, lityum karbon katmanlarının her iki tarafında da adsorbe ediliyor gibi görünmektedir (Şekil 1.22). Voltaj-kapasite grafiği incelendiğinde bölge 2'deki özelliklere sahip karbonlar kayda değer bir voltaj histerisi gösterirler (Şekil 1.23).



Şekil 1.22. Bölge 3'teki karbon çeşitlerine ait tahmin edilen lityum depolama mekanizması [134]

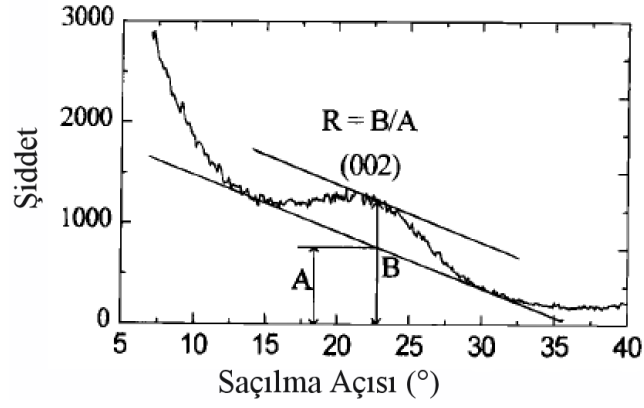
Sert karbonların yapısında ağırlıklı olarak tek tabaka barındırdığı göz önüne alındığında, yapıdaki tek tabakaların miktarının elektrokimyasal performansı büyük ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Bu nedenle yapıdaki tek tabaka miktarı ve lityum iyon depolama arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için R değeri adıyla bir sabit tanımlanmıştır (Şekil 1.24) [134].



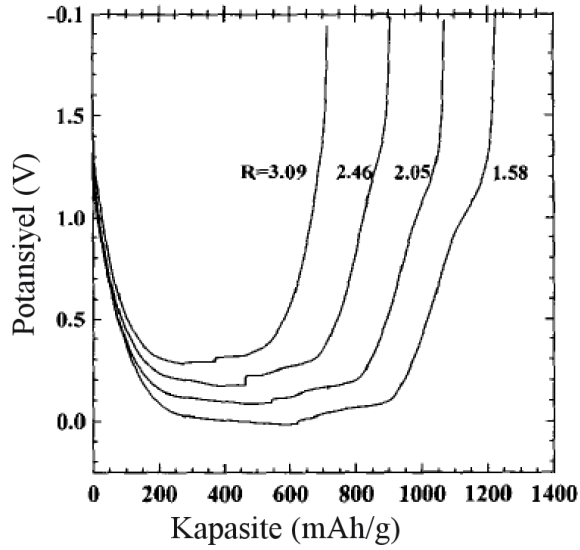
Şekil 1.23. Farklı karbon çeşitlerini temsil eden bölgelere göre ikinci şarj/deşarj esnasında elde edilen tersinir kapasite grafiği [135]

R değeri, X ışınları difraksiyon paternindeki  $d_{(002)}$  düzleminin şiddetinin gürültü şiddetine oranı ile tanımlanmıştır. Düşük R değeri daha fazla tek tabakayı temsil ederken yüksek R değeri tek tabaka miktarının azaldığının göstergesi olarak kabul edilmiştir. Dolayısıyla düşük R değerinin temsil ettiği yüksek tek tabaka miktarının elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

Piroliz sıcaklıklarının tek tabaka miktarını etkilediği ve yüksek sıcaklıkta tabakaların birbirine paralel hale gelebilmesi için gerekli enerjinin sağlanmasından dolayı yüksek piroliz sıcaklıklarında tek tabaka miktarının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle düşük piroliz sıcaklıklarında daha düşük R değeri ile tek tabaka miktarı artmış ve yapıda daha küçük mikro gözeneklerin bulunduğu görülmüştür. Hem tek tabaka miktarının hem küçük mikro gözeneklerin kapasite üzerine olumlu etkisi gözlemlenmiştir. [137].



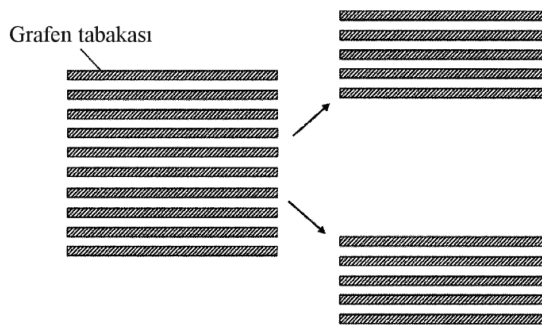
Şekil 1.24.  $R$  değerinin hesaplanması [134]



Şekil 1.25.  $R$  değeri ve kapasite arasındaki ilişki [134]

Bazı sert karbon çeşitlerinde tersinir kapasite değerlerinin 640 mAh/g civarlarına çıkabildiği görülmüştür [137]. Bu bağlamda kapasiteye etki eden bir diğer önemli parametrenin yüzey alanı olduğu gözlemlenmiştir. Sonraki bölümlerde detaylı olarak bahsedilecek olan katı-elektrolit ara yüzeyine (*solid electrolyte interface*) bu aşamada kısaca değinmek gerekebilir. Pil endüstrisinde çözülmeye ve anlaşılmaya en çok uğraşılan konulardan biri olan bu ara yüzey, pilin ömrünü ve performansını belirleyen önemli bir kavramdır. Bu tabaka kabaca tanımıyla negatif elektrot yüzeyinde elektrolitle elektrotun etkileşimi sonucu ortaya çıkar ve lityum iyonlarının bir kısmının da bu tabakada harcanmasıyla oluşur. Eğer ilk çevrim sonrası kararlı bir katı-elektrolit ara yüzeyi oluşursa sonraki çevrimlerde ara yüzeyin kararlılığı sayesinde daha fazla lityum iyonun bu tabakada harcanması söz konusu olmayabilir. Bu tabakanın oluşması, yani bir

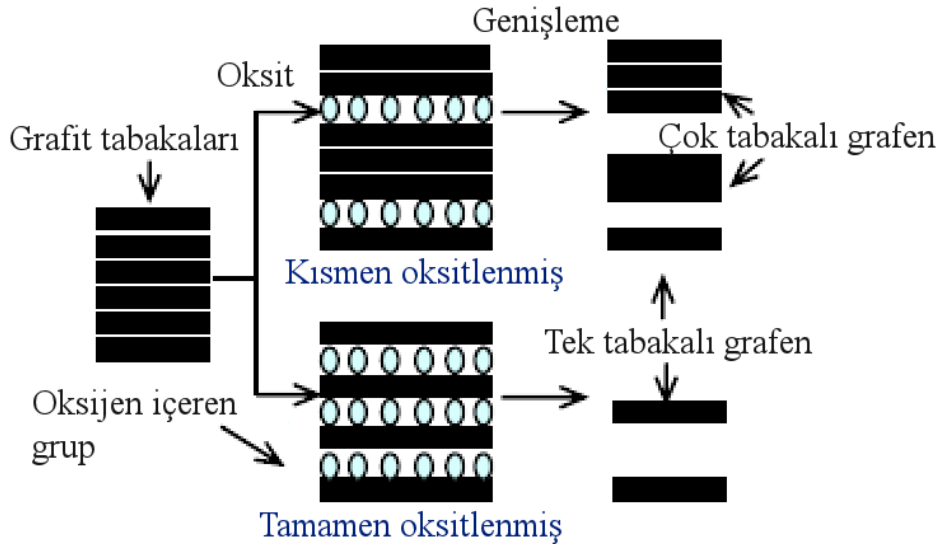
kısım lityum iyonun bu tabakada kalması ve ilerleyen çevrimlere katılamaması nedeniyle, ilk deşarj sırasında elde edilen kapasite değerlerini sonraki çevrimlerde yakalamak mümkün olmamaktadır. Bu bağlamda oluşan kayba tersinmez kapasite kaybı adı verilmektedir. Çevrimler boyunca korunan kapasite değerine ise tersinir kapasite denmektedir. Yüzey alanının kapasiteye etkisinden bahsederken bu ara yüzeyi dikkate almak gerekmektedir. Elektrotun sahip olduğu yüksek yüzey alanı elektrolitle olan teması artırdığı için kapasiteye katkı yapabileceği gibi önemli oranda tersinmez kapasite kaybına da neden olabilmektedir. Bu karışıklık, daha geniş spesifik yüzey alanının, daha yüksek tersinir kapasiteden ziyade daha yüksek tersinmez kapasiteye yol açabileceğini de düşündürmektedir. Aktif elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında katı elektrolit ara yüzey filminin kalınlığı veya miktarının artmasının daha geniş spesifik yüzey alanı kaynaklı olduğu düşünülmektedir [138]. Bu bağlamda yüzey alanını optimum seviyelerde tutmak gerekebilir. Sistematik bir şekilde üretim parametrelerinin oynanması ile elde edilen grafen tabaka kalınlıklarının değişimi ve dolayısıyla yüzey alan farkı ile performans arasındaki ilişki sonucunda düşük tabaka kalınlığı dolayısıyla yüksek yüzey alanı kendi arasındaki en iyi tersinir kapasite değerini vermiştir [139]. Ayrıca yüzey alanı lityum iyonlarının elektrokimyasal adsorbsiyon mekanizmasına da etki ederek, (bu adsorbsiyon yüzeyden ya da içeriden gerçekleşebildiğinden dolayı) tersinir ve tersinmez kapasiteyi değiştirmektedir [140]. Tersinmez kapasite kaybını etkileyen yüzey alanı ile ilintili bir diğer parametrenin ise bazal ve prizmatik yüzeylerin birbirine olan oranı olduğu düşünülmektedir [141]. Grafen tabakalarının, yanal düzlemlerinin yüzey alanının neredeyse aynı olduğu fakat tabaka kalınlığının incilmesi ile bazal düzlemlerinin 2 kat artırılması sonucu yüzey alanı 5 kat kadar artmış ve iki morfolojideki tersinmez kayıpların birbirinden farklı olduğu, ince tabakalı olanda neredeyse 2 kat fazla tersinmez kayıp olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.26) [142].



Şekil 1.26. Morfoloji farkı bazal düzlemlerin değişimi [142]

Araya eklenme mekanizması ile lityum depolayan, karbon yapılarının önemli parametrelerinden biri, eklenme mekanizmasının gerçekleştiği tabakaların arasının birbirine olan uzaklığıdır. Tabakaların birbirlerine olan uzaklığı  $d_0$  sembolü ile ifade edilir, grafit yapısındaki  $d_0$  uzaklığı önceki bölümlerde de değinildiği gibi 0,335 nm'dir. Bu noktada bu uzaklığın artmasıyla depolanabilen lityum arasındaki bir ilişki olup olmadığı ya da bu ilişkinin nasıl değiştiği merak uyandırmaktadır. Her ne kadar bu uzaklığın artmasıyla lityum iyonları için fazladan alan sağlanacağı düşüncesini akıllara getirirse de bu durum bazı çalışmalarla doğrulanırken [143], bazı çalışmalarda doğru bir orantıya rastlanamamıştır [138].

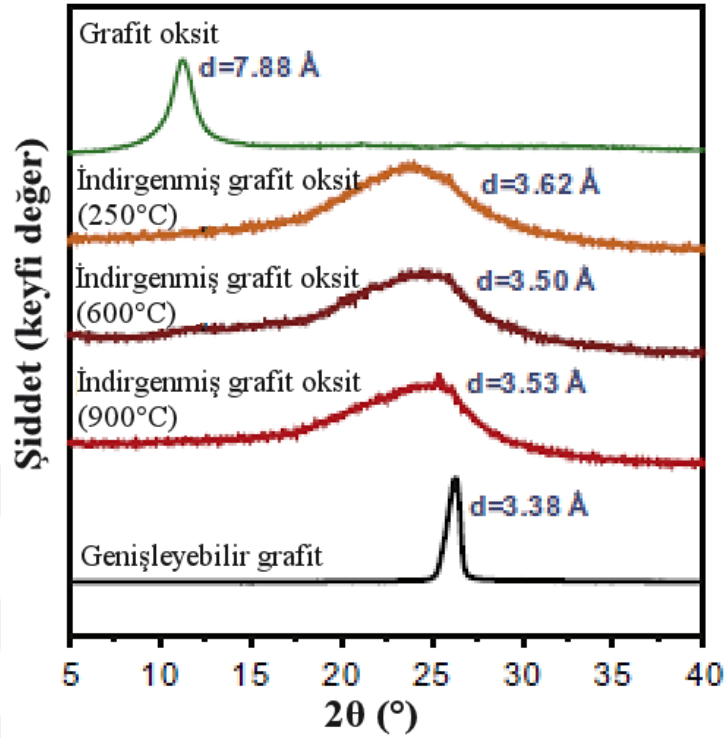
Karbon türevi malzemeler bünyelerinde oksijen ve hidrojen elementlerinden oluşan çeşitli organik bileşikler (fonksiyonel gruplar) bulundurabilirler. Bu fonksiyonel gruplar yapının morfolojisine (kristallik derecesine, tabaka sayısına, tabakalar arası mesafeye), yüzey alanına ve kusur miktarına etki ederek elektrokimyasal performansı da değiştirebilmektedir [144]. Grafitin farklı oranlarda oksitlenmesi ile yapıdaki fonksiyonel grupların değişimi sonucu elde edilen şarj/deşarj eğrilerinde spesifik kapasite değişimlerine rastlanmıştır [145]. Oksijen içerikli fonksiyonel grupların tabakaların arasına girerek, tabakalar arasındaki mesafeyi artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca oksitleyici dozunun artırılması sonucu fonksiyonel grup miktarının artması tek tabaka miktarını da yükseltmiştir (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. Grafitin farklı dozlarda oksitlenmesi ile morfolojik değişimin temsili görüntüsü [145]

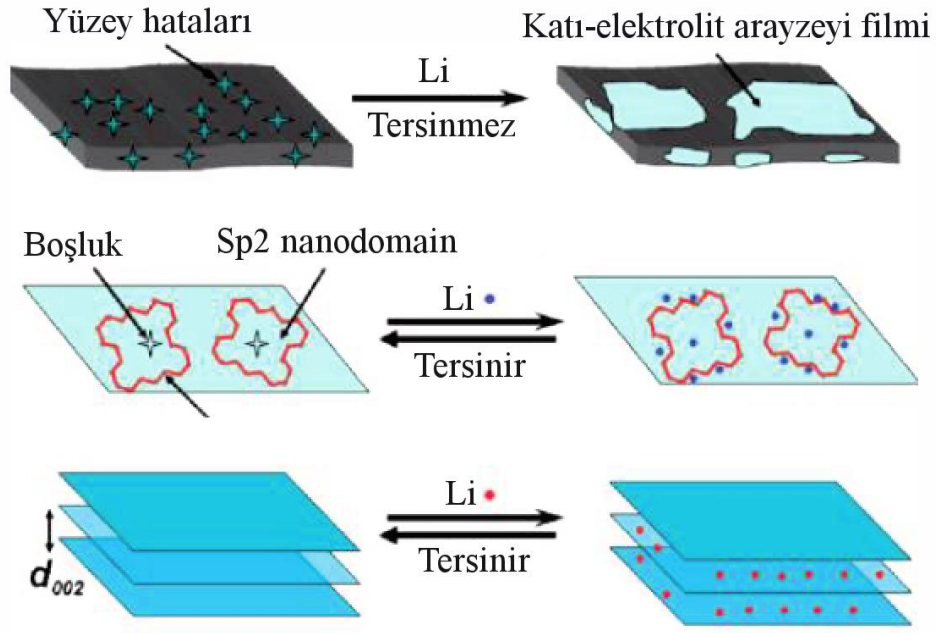
Hummer's yöntemiyle genişletilmiş grafitten elde edilen grafen oksidin morfolojik yapısı incelendiğinde amorf bölgelere rastlanmıştır ve çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem sonucu

fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşması sonucu hem kristalliğin hem de tabakalar arasındaki mesafenin değiştiği görülmüştür (Şekil 1.28) [146].



Şekil 1.28. Fonksiyonel gruplar ve takalar arası mesafenin değişimi [146]

Karbon türevi malzemelerin elektrokimyasal performanslarının değişiminin ilişkilendirilmeye çalışıldığı bir diğer parametre morfolojik yapıdaki kusur oranıdır. Yapıdaki kusur oranı arttıkça yapının düzensizliği de artar bu durumun elektrokimyasal özellikleri de etkilediği düşünülmektedir. Prizmatik ve bazal düzlemlerdeki yüzey enerjilerinin farklı olmasından dolayı yapıdaki kusurların hangi düzlemlerde bulunduğu da önemlidir. Yüzeydeki kusurların tersinmez kapasiteyi artırarak elektrokimyasal performansı olumsuz etkilemesine rağmen bazal düzlemlerdeki kusurların olumlu yönde katkı sağladığı gözlemlenmiştir (Şekil 1.29) [138]. Yapıdaki fonksiyonel grupların artması, tabakalar arası mesafenin artması, tekli tabaka miktarının artması, amorf bölgelerin varlığının artması gibi durumlar kusur miktarını da yükselterek yapının düzensizliğini artıracaktır. Ayrıca tabakaların yanal düzlemdeki ( $L_a$ ) uzunlukları da prizmatik alanların varlığını etkileyeceği için buralarda kümelenebilecek kusur miktarları da değişecektir [147].



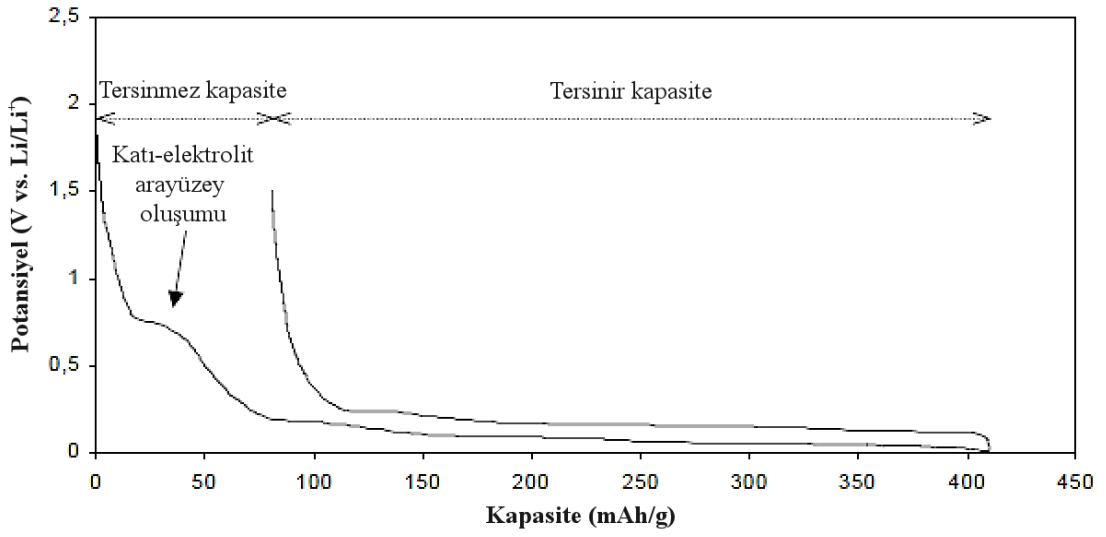
Şekil 1.29. Kusurların tersinmez kapasiteye etkisinin temsili görüntüsü [138]

### 1.3.3. Katı Elektrolit Arayüzeyi

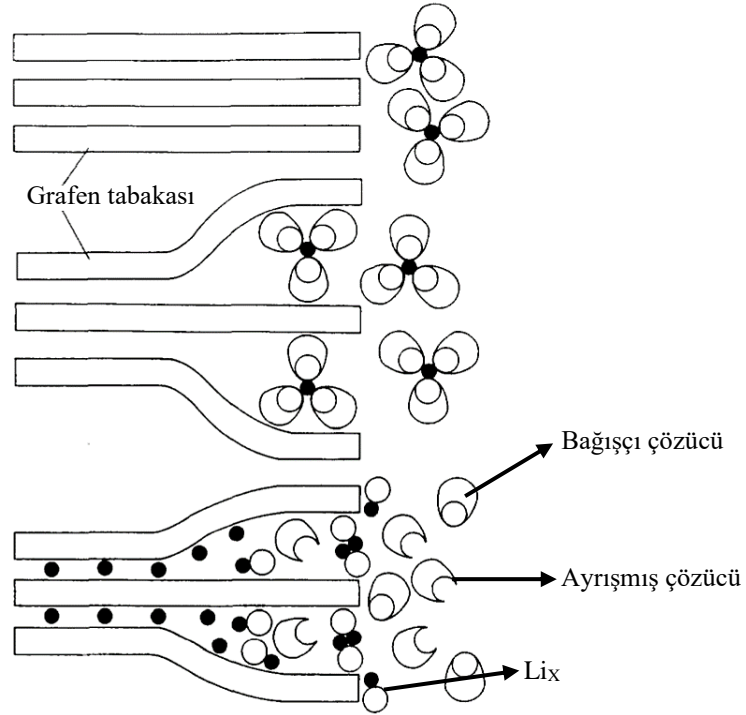
Elektrolit bölümünde bahsedildiği gibi elektrolitlerden beklenen özelliklerin yanı sıra elektrolitin elektrotla reaksiyonu sonucu oluşturduğu katı-elektrolit ara yüzeyi, pilin performansı için kritik bir hadisedir. İlk deşarj esnasında lityum atomlarının bir kısmının çözücü ile reaksiyonu sonucu tersinmez bir kapasite kaybı yaşanır (Şekil 1.30).

Bu reaksiyon sonucu lityum iyonlarını ileten fakat elektronik olarak yalıtkan bir film tabakası oluşur. Bu film tabakası, ayrılmış elektrolitlerin (Şekil 1.31) elektrotla reaksiyonu sonucu oluştuğundan dolayı her ne kadar elektrolitin kimyasal karakterine bağlı olsa da akım yoğunluğu, çalışma sıcaklığı gibi parametrelerle beraber elektrotun yüzey alanı ya da yüzey enerjisine (bazal ve yanal düzlem yüzey enerjisi farkı) gibi faktörlerden de etkilenen çok yönlü karmaşık bir olaydır. Katı-elektrolit ara yüzeyinin artan sıcaklıkla ve akım yoğunluğu ile daha hızlı oluştuğu bilinmektedir.

Elektrotun geniş yüzey alanına sahip olması reaksiyon için daha fazla imkân sağlayacağından tersinmez kapasite kaybının artmasına yol açmaktadır. Prizmatik düzlemler daha kalın ve inorganik bileşeni fazla olan bir film tabakası oluştururken bazal düzlemlerin ince ve inorganik bileşeni nispeten daha az bir tabaka oluşturduğu görülmüştür [148].



Şekil 1.30. Kırtı-elektrolit arayüzeyi oluşumu sonucu gerçekleşen tersinmez kapasite kaybı [1]



Şekil 1.31. Kırtı-elektrolit arayüzeyi oluşumu [149]

Kırtı elektrolit arayüzeyi, inorganik ve organik olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. LiF ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi bileşikler, elektrolitin içindeki LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> ve LiAsF<sub>6</sub> gibi tuzların indirgenmesi sonucu oluşmaktadır. Lityum-alkil karbonatlar ve lityum semi karbonatlar gibi organik bileşikler çözücülerin elektronla indirgenmesi sonucu oluşur. Lityum iletkenliği ve kırtı elektrolit ara yüzeyinin kararlılığı arasında ters orantılı bir ilişki

vardır. Yani yüksek iletkenliğe sahip katı elektrolit ara yüzey tabakasının pasivasyon özelliği, düşük iletkenliğe sahip ara yüzey tabakasından daha düşüktür [150].

#### 1.3.4. Pil Teknolojisine Ait Terimler

Konunun daha iyi irdelenmesi ve anlaşılması için pil teknolojisi ile ilgili sıklıkla kullanılan terimler ifade ettikleri anlamları ile aşağıda listelenerek açıklanmıştır.

**Kapasite:** Bir pilin teorik kapasitesi, elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan elektrik miktarıdır ve birimi Ah/g'dır. Pil endüstrisinde birçok kapasite tanımı vardır, bu tanımlar arasındaki fark, kapasitenin hangi koşullar altında ölçüldüğünü ifade eder.

**Enerji Yoğunluğu:** Pil hücrenin ağırlığının birim hacmi başına elde edilebilecek enerji miktarı hacimsel enerji yoğunluğunu ifade eder ve birimi Wh/dm<sup>3</sup>'tür. Ağırlıkça enerji yoğunluğu ise gravimetrik enerji yoğunluğu terimi ile ifade edilir ve birimi Wh/kg'dır.

**Güç Yoğunluğu:** Bir pil hücrenin birim ağırlığından elde edilebilecek güç miktarıdır, birimi W/kg'dır.

**Çevrim Ömrü:** Kapasite %80'nin altına düşmeden elde edilen deşarj/şarj toplam çevrim sayısı çevrim ömrü ile ifade edilir.

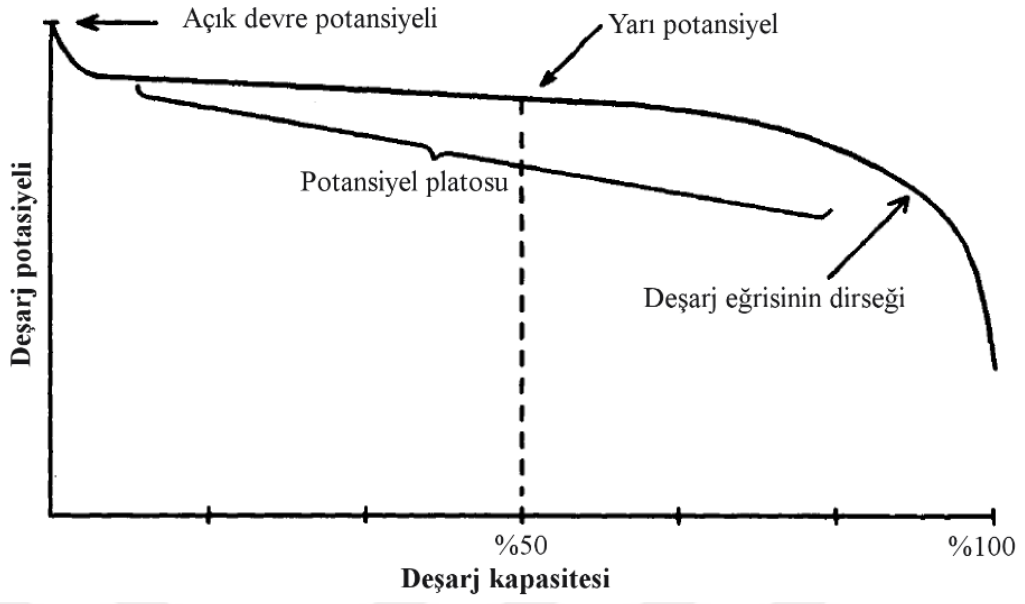
**Raf Ömrü:** Pilin kapasitesi %80'e düşmeden önce inaktif olarak saklanabileceği süreyi ifade eder.

**Servis Ömrü:** Pilin çeşitli yüklerde ve sıcaklıklarda kullanılabilmesi süre servis ömrüne tekabül eder.

**Açık Devre Potansiyeli:** Pilin şarjlı durumunda ve akım uygulanmamış haldeyken sahip olduğu maksimum voltajı açık devre potansiyeli ile ifade edilir ve birimi V'dur (Şekil 1.32).

**Kendi Kendine Deşarj Hızı (Self-discharge Rate):** Kendi kendine deşarj hızı bir pilin gerekli olan minimum kapasite değerini ne kadar süre koruyabileceğinin ölçüsüdür. Genellikle pilleri oda sıcaklığında raf standına yerleştirilerek ve zaman içinde açık devre voltajını izleyerek ölçülür. Kalan kapasiteyi belirlemek için numuneler periyodik aralıklarla boşaltılır ve yeniden şarj edilebilirliği belirlemek için yeniden doldurulur.

**Voltaj Platosu:** Voltaj platosu, bir deşarj başlangıcındaki ilk voltaj düşüşünden deşarj eğrisinin dizine kadar uzanan, çok yavaş azalan voltajın uzun süreli periyodudur (Şekil 1.32). Gerçek kapasitenin %50'sine ulaşılan noktaya orta nokta voltajı denir.



Şekil 1.32. Tipik bir deşarj eğrisi [5]

**Aşırı şarj:** Aşırı şarj, bir pil hücresinin tamamen şarj olduktan sonra sürekli şarj edilmesi olarak tanımlanır. Bir hücre henüz tam olarak şarj edilmediğinde, şarj akımının elektrik enerjisi, şarj reaksiyonları ile pil hücresinde kimyasal enerjiye dönüştürülür. Ancak, mevcut aktif maddenin tamamı şarjlı duruma dönüştürüldüğünde, şarj akımında mevcut olan enerji, hücreden gaz üretmeye veya diğer yararlı olmayan kimyasal reaksiyonları aktive etmeye gider.

## 2. KARBON ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARINI GELİŞTİRME ÇALIŞMALARI VE ÇÖZÜLMESİ GEREKEN PROBLEMLER

### 2.1. Morfolojik Özellikler ve Kapasite İlişkisi

Karbon birbirinden farklı formlara sahip bir malzeme olduğundan dolayı, sahip olduğu çeşitlilikler morfolojik, kimyasal ve yapısal açıdan farklar oluşturarak malzeme için birçok kombinasyon sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan başlıca karbon formlarından olan doğal grafit, genişletilmiş grafit ve grafen yapılarındaki morfolojik, kompozisyonel ve yapısal farkların elektrokimyasal özellikleri de etkilediği rapor edilmiştir. Bu üç farklı karbon yapısı arasındaki lityum iyon depolama kabiliyetini etkileyecek temel farklar önceki bölümlerde de değinildiği üzere tabakalar arası mesafe ( $d_{(002)}$ ), yüzey alanı, yapısal kusur oranı ( $I_D/I_G$ ) ve yapıdaki fonksiyonel gruplarla spesifik kapasite arasındaki ilişkidir. Doğal grafit, genişletilmiş grafit ve grafene ait  $d_{(002)}$  mesafesi sırasıyla 0,336; 0,359; 0,378 nm iken ( $I_D/I_G$ ) oranı ise sırasıyla 0,192; 0,717; 0,721 olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanı ölçümleri ise sırasıyla 4, 121, 487 m<sup>2</sup>/g olarak bildirilmiştir. 70 mAh/g akım uygulanarak yapılmış şarj/deşarj testleri sonrasında elde edilen tersinir kapasite değerlerinin sırasıyla 352, 676, 1130 mAh/g olduğu bildirilmiştir [143].

Piroliz sıcaklığı karbonun kimyasal ve morfolojik özelliklerine etki eden önemli bir parametredir ve dolayısıyla kapasite değerini de etkiler. 300 °C ve 600 °C’da yapılan piroliz sonucu  $d_{(002)}$  uzaklığı, yapısal kusurlar ve kimyasal kompozisyonla birlikte bunlarla paralel etkilenen Raman spektrumlarında da sıcaklığa bağlı olarak ciddi farkların olduğu gözlemlenmiştir. Yapının  $d_{(002)}$  değeri, geçirimli elektron mikroskop tekniği ile düşük piroliz sıcaklığı sonucu 3,65 (Å) olarak saptanırken 600 °C piroliz sıcaklığında 3,52 (Å) olarak saptanmıştır. Ayrıca Raman spektrumunda kusur kaynaklı D pikinin varlığı nispeten düşük piroliz sıcaklığındaki yapıda oldukça baskın olarak ortaya çıkmıştır. Bu iki yapıdan 50 mA/g akım uygulanarak elde edilen tersinir spesifik kapasite değerleri 300 °C ve 600 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla 1013 mAh ve 794 mAh olarak bildirilmiştir [138].

Grafen üretimi esnasında yapının özelliklerini kontrol eden parametrelerin başında eksfoliasyon sıcaklığı gelir. Eksfoliasyonun 300, 600, 800 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yapılmasıyla yapının spesifik yüzey alanının, tabaka sayısının ve kusur kaynaklı D pikinin şiddetinin diğer piklere (G ve alt piklere) oranının değiştiği ve bunun

sonucunda spesifik kapasite değerlerinin farklı olduğu görülmüştür. Eksfoliasyon sıcaklığının artması yüzey alanının düşmesine neden olmuş, 300, 600, 800 °C değerleri için yüzey alanlarının sırasıyla 559,3; 412,1; 380 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Morfolojik yapıya bakıldığında 300 °C’de daha ince ve buruşuk rastgele yönlenmiş grafen tabakalarına rastlanırken, sıcaklığın yükselmesi ile tabakaların kalınlaşarak daha fazla üst üste dizildiği gözlemlenmiştir. Tabaka sayısının 300, 600, 800 °C için sırasıyla 5, 8, 13 iken tabaka kalınlıklarının ise 1,62; 2,70; 4,32 nm olduğu bildirilmiştir. 200 mA/g akım uygulanarak yapılan şarj/deşarj testleri sonucu, 300, 600, 800 °C için ilkdeşarj değerlerinin sırasıyla 994, 720, 444 mAh/g olduğu rapor edilmiştir [139].

Yapıdaki fonksiyonel grupların varlığı morfolojik özelliklere de etki ederek tabaka dizilimini, yapıdaki kusur miktarını ve kimyasal kompozisyonu değiştirerek kapasite değerlerini değiştirir. Grafit farklı konsantrasyona sahip oksitleyici ajanlarla oksitlendirilmiş ve yüksek miktarda oksitleyici ajanlarla oksitlenen yapının tabaka kalınlığı 3,8 nm iken orta miktarda oksitleyici ajanla oksitlenen yapının tabaka kalınlığı 2,8 nm olarak rapor edilmiştir. Yüzey alanının ise oksitleyici ajan miktarının yükselmesiyle arttığı görülmüştür. Gözenek dağılımına bakıldığında mikro gözeneklerin varlığının yüksek miktarda ajanla oksitlendirilen yapıda daha fazla olduğu bildirilmiştir. Hem mikro hem mezo boyutlu gözeneklerin hacimlerinin, yüksek miktarda ajanla oksitlendirilmiş yapıda daha büyük olduğu ölçülerek rapor edilmiştir. Raman spektrumundan elde edilen, yapıdaki kusur miktarı hakkında fikir veren D pikinin G pikine oranına (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) bakıldığında yüksek miktar ajan kullanılan yapıda oran 1,20 iken orta miktarda ajan kullanılan yapıda ise 1,19 olarak saptanmıştır. Bu iki yapı arasındaki tersinir kapasite farkının ise oldukça yüksek olduğu görülmüş ve 50 mA/g’lık akım uygulanarak elde edilmiş şarj/deşarj testlerinde fazla miktarda oksitlenmiş yapı 835 mAh/g tersinir kapasite değerine ulaşırken diğer yapının tersinir kapasite değeri ise 438 mAh/g olarak bildirilmiştir [140].

Bir diğer benzer çalışma oksidasyon dozajının değiştirilmesi ile üretilmiş üç farklı grafenin morfolojik değişimler ve elektrokimyasal testleri arasındaki ilişkiyi rapor etmiştir. Yapıdaki oksijen ve hidrojen içerikli fonksiyonel grupların artmasıyla tabakaların birbirleri üzerinde istiflenme durumunun azaldığı, düşük miktarda fonksiyonel grup içeriğinden yükseğe doğru gidildikçe tabaka kalınlığının azalarak sırasıyla 2,5; 1,8; 0,5 nm olduğu bildirilmiştir. Grafen oksit tabakalarının arasındaki mesafenin ise, düşük miktarda fonksiyonel grup içeriğinden yükseğe doğru arttığı ve

sırasıyla 0,87; 0,879; 0,891 nm olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir. 300 mA/g'lık akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrilerinden okunan tersinir kapasitelerin sırasıyla 842, 1007 ve 1175 mAh/g olduğu görülmüştür [145].

Karbon türevlerinden biri olan grafen oksit malzemesinin kompozisyonunun sentez esnasında seçilen parametrelerden biri olan indirgeme sıcaklığı ile değişerek hem yüzey alanı ve dolayısıyla gözenek hacmi ile boyutunun hem de tabakalar arası uzaklık gibi morfolojik özelliklerinin değiştiği rapor edilmiştir. İndirgenme için üç farklı sıcaklık (250, 600, 900 °C) belirlenmiş ardından yapılan X ışınları kırınım deseninden hesaplanan tabakalar arası mesafe sırasıyla 3,62; 3,50; 3,53 Å olarak saptanmıştır. İndirgenme sıcaklığının yükselmesiyle yüzey alanının ve gözenek boyutunun da arttığı raporlanmıştır. 100 mA/g'lık akım uygulanarak şarj/deşarj testlerinde 5. çevrim sonunda elde edilen kapasite değerlerinin düşük sıcaklıktan yükseğe doğru incelendiğinde grafikten okunan yaklaşık değerler sırasıyla 1000, 750, 500 mAh/g olarak bildirilmiştir [146].

Grafenin tabaka sayısının, kusur oranının ve tabakalar arası mesafesinin yanı sıra yanıl (lateral- $L_a$ ) düzlemdeki boyutunun değişmesi ile değişen spesifik kapasite değerleri incelendiğinde tabaka boyutunun azalmasıyla kenar düzlemlerinin artmasının elektrokimyasal performansa katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. Tabaka sayısı (23, 13, 6) ve tabaka boyutu (7,8; 7,3; 0,4  $\mu$ m) olan üç farklı grafen malzemesinin 100 mAh/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj testlerinde 2. çevrimdeki tersinir kapasite değerleri sırasıyla 407, 723, 1348 mAh/g olarak rapor edilmiştir [147].

Partikül boyutları nanometre ve mikrometre arasında değişen farklı morfolojilere (mikro boncuk, ince tabakalı grafit, grafit nanopartikül, çok tabakalı uzun karbon nanotüp, grafitleşmiş karbon fiber, çok tabakalı kısa karbon nanotüp) sahip altı değişik karbon türevi malzemenin tabakalar arası mesafe ve c düzlemindeki kalınlığının yanı sıra yanıl düzlemdeki boyutu ve kristaliniteye bağlı yönlenme indeksinin (*orientation index*) spesifik kapasite üzerine etkisi rapor edilmiştir. Bu farklı altı mikroyapının tabakalar arası mesafesi ölçüldüğünde yukarıda verilen sırayla her biri için elde edilen değerler 0,3364; 0,3427; 0,3353, 0,3388; 0,3385; 0,3412 nm olarak rapor edilmiştir. Yanıl düzlemdeki ve c düzlemindeki uzunluklar ise sırasıyla 34,9; 7,6; 41,9; 7,7; 11,8; 6,9 ve 57; 10,7, 124 olarak hesaplanırken nano tüpler ve karbon fiber için yanıl düzlemde uzunluk bulunmadığından bu değerler rapor edilmemiştir. Ayrıca yönlenme indeks değerinin kapasite üzerine etkisinin anlaşılması amacıyla bu değerler hesaplanmıştır (bu indeks X ışınları kırınım spektrumundan gözlemlenebilen (002) ve (110) düzlemlerinin

şiddetlerinin birbirine oranlanması ise hesaplanmıştır). Hesaplanan yönelme indeksleri yukarıdaki sırayla 48, 21, 62, 14, 26, 23 olarak verilmiştir. Bu altı farklı yapıya 75 mA/g'lık akım uygulandığında elde edilen tersinir kapasite değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 340, 150, 330, 390, 230, 300 mAh/g olarak rapor edilmiştir [151].

Karbon türevi malzemelerden biri olan karbon nano tüplerin tabaka sayıları, yüzeylerinde barındırdıkları fonksiyonel gruplar ve ayrıca uzunluklarının da elektrokimyasal özellikleri değiştirdiği düşünülmektedir. Bu bağlamda iki farklı uzunluğa sahip karbon nano tüpten, kısa olarak nitelendirilen nano tüpün iç, dış çapı sırasıyla 15-40, 35-65 nm ve 450-400 nm arasında iken, uzun karbon nano tüpün iç, dış çapı sırasıyla 5-10, 15-60 nm ve uzunluğunun birkaç mikrometre seviyesinde olduğu ölçülmüştür. Farklı uzunluktaki bu iki karbon nanotüpe 0,2 mA/cm<sup>2</sup> yoğunluğunda akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrisinde 2. çevrim sonunda elde edilen kapasite değerleri kısa ve uzun için sırasıyla yaklaşık 260, 200 mAh/g olarak rapor edilmiştir [152].

## 2.2. Çeşitli Modifikasyonlar Sonucu Kapasite Değişimi

Lityum iyonlarının karbon içerikli malzemelerde tabakalar arasına eklenerek depolanmasından dolayı, yapılan çalışmaların büyük bir bölümü tabakaların arasına bir şekilde daha fazla lityum iyonu sokabilme motivasyonuna dayanmaktadır. Bu bağlamda düz bir mantıkla tabakaların arasını genişletebilmenin depolanan iyon miktarını artırabileceği düşünülmektedir. Grafenin  $d_{(002)}$  mesafesini artırmaya yönelik yapılan çalışmada, grafendeki istiflenen tabaka sayısı 4, 6, 17 olduğunda  $d_{(002)}$  mesafesinin de sırasıyla 0,39; 0,365; 0,34 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu mesafeyi daha fazla artırabilmek amacıyla yaklaşık 6 tabakadan (0,365 nm) oluşan grafen yapısı karbon nano tüp ve fulleren (C<sub>60</sub>) ile modifiye edilmiştir. Karbon nano tüp ile modifikasyon sonucu mesafe 0,40 nm'ye çıkarken C<sub>60</sub> ile modifikasyon sonucu bu mesafenin 0,42 nm'ye çıktığı rapor edilmiştir. Saf grafen, grafen + karbon nano tüp ve grafen + fulleren yapılarından hazırlanan elektrotlara 500 mA/g akım uygulanarak yapılan şarj/deşarj testleri sonucu elde edilen tersinir kapasite değerleri 540, 730, 784 mAh/g olarak bildirilmiştir [153].

Elektrokimyasal performansı geliştirmek amacıyla yapılan yaklaşımlardan yaygın olarak uygulanan bir diğeri de üç boyutlu çeşitli morfolojik yapılar sentezlemektir. Bu amaçla KOH (potasyum hidroksit) kullanarak rastgele istiflenmiş delikli grafen yapısı sentezlenmiş ve yapıdaki gözeneklerin spesifik kapasiteye etkisi rapor edilmiştir.

Oldukça düşük (18,5 mA/g) akım yoğunluğu uygulanarak yapılan şarj/deşarj testinde 2. çevrim sonundakideşarj kapasite değerinin 1380 mAh/g olduğu bildirilmiştir [154].

Lityum metalinin aşırı yüksek (3842 mAh/g) teorik kapasiteye sahip olmasına rağmen dendritik büyümeden dolayı güvenlik sorunlarına yol açması nedeniyle, metalik lityumu gözenekli bir grafen ağına yerleştirerek oluşturulmuş modifiye yapının elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada grafen ağının, bir kafes yapısı oluşturarak lityumun dendritik büyümesini önlemesiyle uzun çevrimler boyunca güvenlik sorununun üstesinden gelinebildiğini bildirmişlerdir. Bu modifiye yapıdan hazırlanan elektrotlara 372 mAh akım uygulandığında elde edilen spesifik kapasitenin 850 mAh/g olduğu bildirilmiştir [155].

Çeşitli şablonlar kullanarak farklı mikroyapılara sahip karbon yapılarının oluşturmanın da elektrokimyasal performansına olumlu katkılar sağlayabileceği bazı çalışmalara konu edilmiştir. Bu bağlamda SiO<sub>2</sub> şablonu kullanılarak boş küreler halinde grafen yapıları sentezlenerek kapasite değerleri rapor edilmiştir. Grafen oksit tabakaları ve koloidal SiO<sub>2</sub> ultrasonik dağıtma yöntemi ile homojen olarak karıştırılmış ve SiO<sub>2</sub>-grafen oksit çekirdek kabuğu şeklinde bir kompozit yapı sentezlenmiştir. Bu yapıdaki fonksiyonel gruplar ısı ile işleme, SiO<sub>2</sub> bileşiği ise HF asit çözeltisi ile uzaklaştırıldığında, boş küreler halinde grafen yapılarının oluştuğu bildirilmiştir. Bu yapının yüzey alanı 248,3 m<sup>2</sup>/g, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı ise 1,25 olarak rapor edilmiştir. Çok yüksek bir akım yoğunluğu (5000 mA/g) uygulanarak elde edilen tersinir spesifik kapasitenin 249,3 mAh/g olduğu raporlanmıştır [156].

Bir diğer çalışmada azotun (N) şablon olarak kullanılmasıyla elde edilen gözenekli duvar yapısına sahip grafitik nano kafes yapısının lityum iyonu depolama kabiliyeti rapor edilmiştir. 550, 750, 1050 °C arasında azot gazı ortamında yapılan piroliz sonucu azot katkılı grafitik nano kafesler elde edilmiş ve ardından azotu uzaklaştırmak için 300 °C'lik bir sıcaklık ve vakum ortamında tavlama yapıldığı bildirilmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça yapının grafitleşme derecesinin arttığı ve istiflenme kalınlığının arttığı görülmüştür. 100 mA/g akım uygulanarak yapılan şarj/deşarj testlerinde en iyi lityum iyonu depolama performansına, 750 °C'da sentezlenen yapının sahip olduğu ve 850 mAh/g civarı bir kapasite değerine ulaşıldığı diğerleri için ise 1050 ve 550 °C için sırasıyla yaklaşık değerlerin sırasıyla 700, 600 mAh/g olduğu rapor edilmiştir [157].

### **2.2.1. Yüzey Aktif Maddeleri ile Modifikasyon ve Kapasite İlişkisi**

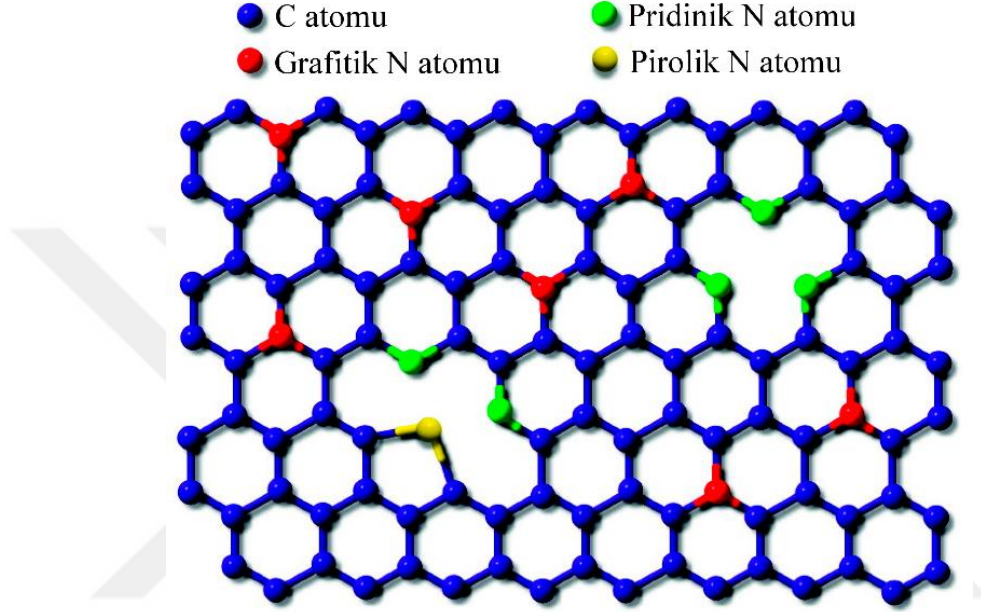
Çeşitli anyonik, katyonik, non-iyonik vb. yüzey aktif maddeleri ile tabakalı yapıya sahip malzemelerin (kil grupları, karbon grupları vb.) modifiye edilmesi sonucu yapısal özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir. Özellikle kil yapılarında bulunan tabakalar arası mesafeyi değiştirmek uygulama alanlarına yönelik iyileştirme sağladığından yüzey aktif maddeleri ile bu tip modifikasyonlar sıkça yapılmaktadır [158-162]. Karbon gruplarında ise çeşitli amaçlar için grafen, karbon nanotüp, gözenekli karbon gibi yapıları sentezlerken anyonik, katyonik, non-iyonik gibi yüzey aktif maddeler üretime yardımcı ajanlar olarak kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak bir sıvı içinde karbon yapılarını homojen bir şekilde dağıtabilmek, tiplerine göre nanotüp ayırıcı [163], eksfoliasyon ajanı [164] olarak kullanılan çalışmalar verilebilir. Ayrıca literatürde, bu tez çalışmasında kullanılan CTAB-SDS yüzey aktif maddelerinin grafen ve karbon nanotüpte dağıtıcı olarak kullanıldığındaki verimliliğini analiz etmek amacıyla simülasyon çalışmaları da bulunmaktadır [165, 166].

Pil uygulamalarından CTAB-SDS kullanımına Li-S bataryalarında rastlanmıştır ve elektrokimyasal performansta bazı iyileştirmeler elde edilmiştir. Detaylı olarak bahsetmek gerekirse, Li-S pillerinde katot üzerine yapılan çalışmalarda CTAB ve SDS yüzey aktif maddeleri özelinde, malzemelerin sentezinin herhangi bir aşamasında CTAB-SDS'nin ayrışma (dekompoze) sıcaklığının üstünde yapılan bir ısı işlemiyle yüzey aktif maddelerinin ayrışması sonucu ve bu ayrışan kısımların yapıda bir şekilde kükürt atomları ile çeşitli bağlanmalar (C-S ya da oksijen içerikli gruplar ile bağlar) gerçekleştirilmesi ile lityum polisülfatların elektrolite geçişinin önüne geçmiş olup, aktif maddelerin çevrimler boyu döngüde kalmasını sağlamış ve çevrim stabilitesinin sürdürülmesini mümkün kılmıştır [167, 168]. Li-ion pilleri için bu alanda yapılmış çalışmalara rastlanmamıştır.

### **2.3. Çeşitli Katkılama Yöntemleri Sonucu Kapasite Değişimi**

Karbon türevi malzemelerin elektrokimyasal performanslarını geliştirmek için sıkça başvurulan yöntemlerden biri de yapıyı çeşitli (N, S, Cl, P gibi) elementlerle katkılandırmaktır. Bu sayede malzemenin bünyesinde bulundurduğu kusur miktarı, fonksiyonel grupların durumu, morfolojisi gibi yapısal özellikleri kontrol ederek ve bu özellikleri değiştirerek lityum iyonu depolama miktarını geliştirebilmek mümkün olabilmektedir. Azotun karbonun yapısal ağında birden fazla konfigürasyonu söz

konusudur. Azot karbonun bal peteğini andıran ağındaki karbon atomları ile yer değiştirirse yani karbonun yerine geçerse bu bağlanma tipi grafitik azot bağlanması olarak adlandırılır. Diğerleri ise piridinik-N ve pirolük-N, grafit matrisin kenarında veya boşluklarında bulunan azot türleridir. Piridinik-N, iki  $sp^2$  hibrit karbon komşusu ile bağlanmış  $sp^2$  hibritleştirilmiş N atomudur. Pirolük-N, beşgen halkaya dahil edilmiş hidrojen sonlu nitrojen atomudur [169] (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Azotun karbon ağındaki konaklama konfigürasyonları [170]

Grafit ve üre hammaddeleri kullanılarak bilyalı öğütme metodu ile üretilen N (azot) katkılı grafit nano tabakalarının spesifik kapasite ve çevrimsel kararlılığının azot katkılama sonucu olumlu yönde etkilendiği bildirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile yapılan analizlerle, sentezlenen N katkılı grafitin yapısında azotun atomik yüzdesinin 3,15 olduğu ve bu miktarın piridinik, pirolük, grafitik oranlarının ise 21,25; 73,14; 5,61 olduğu bildirilmiştir. Başlangıç hammaddesi olan grafit, bilyalı değirmenle öğütülerek elde edilen grafit ve sentezlenen N-katkılı grafit yapılarından hazırlanan elektrotlara 50 mA/g akım uygulandığında 100. çevrimde elde edilen kapasite değerleri sırasıyla 319, 371, 550 mAh/g olarak rapor edilmiştir [171].

Hem morfolojik yapının hem de azot katkısının grafit malzemesindeki elektrokimyasal performansa etkisinin araştırıldığı çalışmada azot katkılı delikli içi boş mikro küre yapısına sahip grafit ile azot katkılı içi boş mikro küre grafit yapısındaki lityum iyon depolama özellikleri rapor edilmiştir. Delikli yapının, grafitin bazal

düzlemlerindeki kusur oranını artırarak elektrokimyasal özellikleri geliştirdiği bildirilmiştir. Ayrıca delikli ve deliksiz yapıya giren azot miktarları sırasıyla 9,63 ve 9,37 olmasına rağmen yapıya bağlanma şekillerinde farklılıklar olduğu raporlanmıştır. Delikli morfoloji için azotun yapıdaki bulunma yerlerine göre pirinidik, pirolük, grafitik için sırasıyla oranların 21,12; 24,95; 25,51 iken deliksiz yapı için bu oranların 15,63; 23,34; 29,42 olduğu bildirilmiştir. Raman spektrumundan elde edilen  $I_D/I_G$  oranları delikli yapı için 1,36, deliksiz yapı için 1,17 olması delikli yapının bazal düzlemlerindeki kusur oranının fazlalığına bağlanmıştır. Daha önceki çalışmalarda raporlanan pirinidik azotun varlığının yüzeye tutunma enerjisini artırarak lityum iyon penetrasyon enerji bariyerini düşürmesi örnek gösterilerek [172, 173] delikli yapıdaki azotun pirinidik yapıda bulunma durumunun artışının elektrokimyasal özellikleri geliştirdiği bildirilmiştir. Farklı akım yoğunlukları uygulanarak yapılan şarj/deşarj testleri sonucunda tüm akım yoğunluklarında delikli yapının diğerine oranla daha iyi kapasite değerleri sunduğu raporlanmıştır [174].

Azot katkısının farklı karbon yapılarındaki lityum iyon depolama özelliğine etkisini gözlemleyebilmek için üç farklı karbon türünün (grafit oksit, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit) elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılarak raporlanmıştır. X ışınları kırınım spektrumundan elde edilen verilerle Bragg kanunu kullanılarak hesaplanan  $d_{(002)}$  değerleri sırasıyla 0,339; 0,342; 0,358 nm olarak hesaplanırken Raman spektrumundan hesaplanan  $I_D/I_G$  oranları ise sırasıyla 1,09; 1,25; 1,7 olarak verilmiştir. Ayrıca bu üç farklı karbon yapısındaki elementel azot miktarı sırasıyla % 11,36; % 12,06; % 7,52 olarak ölçülmüştür. Grafit oksit ve grafen oksitteki yüksek azot yüzdesinin, yapılarında fazlaca buldukları oksijen gruplarından kaynaklandığını, bu oksijen gruplarının azot katkılama esnasında uzaklaşması sonucu azot için daha fazla aktif alan sağlayarak fazlaca azotun ihtiva edilmesinin mümkün olduğunu düşündüklerini belirtmişlerdir. N-katkılı bu üç farklı karbon yapısına 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj testleri sonucu elde edilen tersinir kapasite değerleri sırasıyla 840,4; 951,6; 1250,8 mAh/g olarak rapor edilmiştir [175].

Karbon türevi malzemelerden biri olan karbon nano fiber filmleri, poliakronitril hammaddesinden elektro lif çekimi (*electrospining*) yöntemi ile nano fiber yapısı oluşturulduktan sonra 500, 550, 650, 750, 850, 950 °C sıcaklıklar kullanılarak karbonizasyon işlemi ile sentezlenerek elektrokimyasal performansları karşılaştırılarak raporlanmıştır. Bragg kanunu kullanarak hesaplanan  $d_{(002)}$  mesafesinin değişiminin,

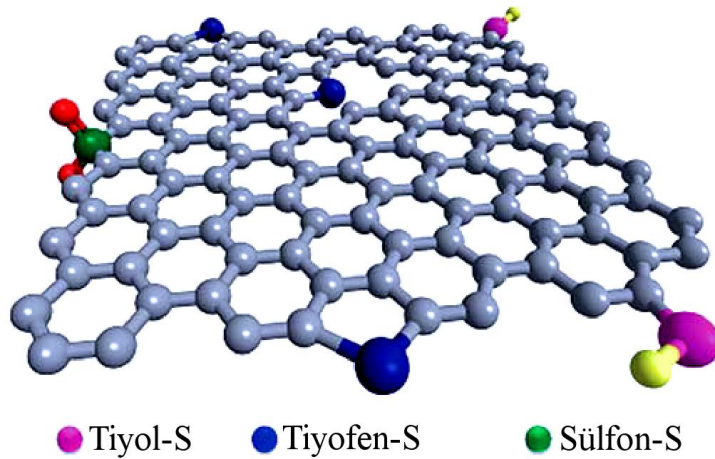
karbonizasyon sıcaklığının grafitizasyon derecesini etkilemesinden dolayı gerçekleştiği bildirilmiştir. Yapılan kimyasal analizlerle, karbonizasyon sıcaklığının artmasının grafitleşmeyi destekleyerek azot içerikli grupların yapıdan uzaklaşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. 100-2000 mA/g akım uygulanarak yapılan şarj/deşarj testlerinde karbonizasyon sıcaklığının artması sonucu kapasitenin ters yönde etkilendiği rapor edilmiştir. Yalnız bu eğilime karbonizasyon sıcaklığının 500 °C olduğu karbon nano fiberde rastlanmadığını ve en düşük kapasite değerinin bu numunede olduğuna bunun nedeninin yapıdaki grafitleşmenin yetersiz kalması sonucu oluşan düşük elektronik iletkenlik olabileceğine dikkat çekmişlerdir [176].

Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları; yüksek yüzey reaktiviteleri; çeşitli gözenek dağılımları ile endüstride (gıda, eczacılık, kimya, maden vb.) birçok kullanım alanına (adsorbant, diş macunlarında, arıtma, döküm, yağlayıcılar vb.) sahip yaygın olarak kullanılan gözenekli karbon türevi malzemelerdir. Çeşitli biyokütle malzemelerinin hammadde olarak kullanılmasıyla ekonomik, çevre dostu, sürdürülebilir aktif karbon üretimi sağlanabilmektedir. Bu konuya örnek olarak verilebilecek bir çalışmada sodyum aljinat hammaddesinden azot katkılı gözenekli karbon aerogeller sentezlenmiş ve elektrokimyasal performansı raporlanmıştır. Sodyum aljinatın jelleştirme, karbonizasyon ve ardından aktivasyon işleminden sonra elde edilen azot katkılı aktif karbon malzemesinin yüzey alanının oldukça yüksek ( $2136 \text{ m}^2/\text{g}$ ) olduğu belirtilmiştir. Yapıda makro-mezo düzeyde birçok gözenekğin bulunduğu ve gözeneklerin aktivasyon esnasında yapıdaki karbondioksitin salınımı esnasında oluştuğu raporlanmıştır. 372 mA/g uygulanarak yapılan şarj/deşarj testlerinde 550 mAh/g'lık bir kapasite değeri elde edilmiştir. Kapasiteye yapıdaki gözeneklerin varlığının ve azot eklentisinin, elektrotla elektrolit arasındaki ara yüzey temasını artırması sonucu lityum iyonları için fazladan depolanma alanı sunmasının katkı sağladığı bildirilmiştir [177].

Çevre dostu uygulamalara örnek olarak verilebilecek bir diğer çalışmada atık çaylardan gözenekli ve azot katkılı negatif elektrotlar hazırlanmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenerek raporlanmıştır. Atık çay örneklerinin,  $\text{N}_2$  gaz akışı ortamında üç farklı sıcaklıkta (800, 900, 1000 °C) karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının yükselmesiyle azot miktarının da düştüğü, düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru atomik azot miktarının 2,55; 2,10; 1,8 olduğu rapor edilmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda pirolitik azotun kararlı olmamasından dolayı, sıcaklığın yükselmesiyle pirolitik azot miktarının düştüğü belirtilmiştir. 100 çevrim boyunca, sabit

akım (40 mA/g) uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrisinde 100. çevrimdeki kapasite değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 500, 300, 250 mAh/g olarak bildirilmiştir [178].

Karbon türevi malzemeleri katkılamak için kullanılan bir diğer element sülfürdür (S). Karbonun tabakalı yapısında katkılanma esnasında gerçekleşen oksidasyon veya indirgenme reaksiyonları sonucunda yapıda oksijen ve heteroatom içerikli birçok bileşik, nano ölçekli boşluk ve  $sp^2$  bağlanma tipindeki kusurlu restorasyon sonucu kusur içeren yapılar oluşur. Sülfür atomları karbon yapısına girdiklerinde bağlandıkları elementle oluşturdukları farklı bağ enerjilerine sahip (tiyol-S, tiyofen-S, sülfon-S) üç bağ tipi oluştururlar. Sülfür atomları köşelerdeki hidrojenle bağ yapılarında (-S-H) tiyol-S bağ tipi olarak adlandırılırken, karbon atomları ile kovalent (C-S) bağlandıklarında tiyofen-S olarak adlandırılır. Oksitlenmiş sülfür grupları ise sülfon (-C-SO<sub>2</sub>-C-) adını almıştır (Şekil 2.2) [179].



Şekil 2.2. Sülfür atomlarının karbon ağındaki konaklama konfigürasyonları [179]

Grafen oksit ve elementel sülfür karışımının 600 °C’de ısıtılması sonucu elde edilen sülfür katkılı grafen oksit tozu ile katkısız grafen oksit tozunun özellikleri ile lityum iyon depolama kabiliyeti karşılaştırılarak rapor edilmiştir. Katkısız yapıdaki  $I_D/I_G$  oranı 0,78 iken sülfür katkılı yapıda bu oranın 1,19’a çıktığı bildirilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj/deşarj testlerinden elde edilen sonuçlara göre 372 mAh/g ve 1160 mAh/g akım yoğunluklarında sırasıyla sülfür katkılı yapıda üç kat ve iki kat fazla kapasite değerine ulaşıldığı raporlanmıştır [180].

PEDOT:PSS polimer zincirleri ve grafen oksitten türetilen sülfür katkılı grafen köpük yapısı yüksek yüzey alanı ve katkılı yapısı sayesinde fazlaca elektro aktif alan sağlaması ile enerji depolama kabiliyetinin artışı raporlanmıştır. Yüksek çözünürlüklü

geçirimli elektron mikroskop analizleri ile PEDOT:PSS polimer zincirlerinin yapıdaki varlığı sayesinde grafen tabakalarının termal işlemler sonrasında bile ayrılmış tabakalar halinde kalabildiğini bildirmişlerdir. Grafen köpük, indirgenmiş grafen köpük ve sülfür katkılı grafen köpük yapılarının  $I_D/I_G$  oranları sırasıyla 1,07; 1,09 ve 1,28 olarak rapor edilmiştir. XPS analizleri ile yapıdaki tiyofen tipi ve oksitlenmiş sülfür gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Sentezlenen sülfür katkılı grafen köpük malzemesinden hazırlanan elektrotun 100 mA/g akım uygulanarak elde edilmiş şarj/deşarj grafiğinde elde edilen spesifik kapasite değeri 1697 mAh/g olarak raporlanmıştır [181].

Hem gözenekli bir yapı elde etmek hem de sülfür katkılama için kaynak olarak kullanılmak üzere seçilen magnezyum sülfat ile ziftin karbonize edilmesiyle üretilen sülfür katkılı gözenekli karbon malzemesinin elektrokimyasal özellikleri incelenerek rapor edilmiştir. Yapıdaki sülfür miktarı farklı karbonizasyon sıcaklıklarında XPS tekniği ile incelendiğinde sülfür içeriği 700, 900, 1000 °C için sırasıyla atomik yüzde olarak 10,1; 8,2; 3,3 olarak bildirilmiştir. Yüksek karbonizasyon sıcaklığında sülfür gruplarının ( $SO_4^{2-}$ ) oksidasyonuna bağlı olarak karbon atomlarının gazlaşması sonucu yapıdaki sülfür miktarının azaldığı bildirilmiştir. Sülfür atomlarının yapıya girişi ile n tipi bir katkılama gerçekleşmiş olur ve katkılama miktarının artışı ile Raman spektrumunda D bandının yukarı doğru G bandının ise aşağı doğru kaydığı rapor edilmiştir. Sülfür katkısının spesifik kapasiteye etkisi incelendiğinde 500 mA/g akım uygulanarak kıyaslanan şarj/deşarj eğrilerinde, yaklaşık olarak elde edilen kapasite değerleri katkısız yapı ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları (1000, 900, 700 °C) için sırasıyla 400, 420, 550, 800 mAh/g olarak rapor edilmiştir [182].

Karbon türevi malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmede kullanılan bir diğer yaygın yaklaşım katkılama için kullanılan hetero atomların birden fazlasını beraber kullanarak sinerjetik bir etki yaratmayı amaçlamaktadır. Çevre dostu ve düşük maliyetli bir sentezi hedeflemiş çalışmada, doğası gereği azot ve kükürt bakımından zengin olan hanımeli, başlangıç karbon hammaddesi olarak seçilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen hiyerarşik (dizisel) gözenekli karbonun tabakalar arası mesafesi 0,379 ve  $I_D/I_G$  oranı ise 1,01 iken yapıdaki mikro ve mezo gözeneklerin varlığı bildirilmiştir. XPS ölçümlerinde pirinidik, pirolitik, grafitik azot varlığının yanı sıra sülfürün karbon ağında C-S-C- ve (-C-SO<sub>x</sub>-C-) formlarında bulunduğu ve yapıdaki miktarlarının azot için %1,55 sülfür için %0,54 olduğu raporlanmıştır. Farklı akım

yoğunlukları uygulanarak elde edilen tersinir kapasite değerleri 100 ve 1000 mA/g için sırasıyla 1230 ve 834 mAh/g olarak bildirilmiştir [183].

Azot ve sülfür atomlarının birlikte kullanıldığı başka bir çalışmada, azot ve sülfür kaynağı olarak seçilen DMCt monomerinin polimerize edilmesiyle elde edilmiş PDMctT polimeri ile işlevselleştirilmiş grafen oksitlerin karbonizasyonu sonucu N-S katkılı grafen tabakaları sentezlenmiştir. XPS analizleri azot atomlarının pirinidik, pirolik, grafitik olarak bağlandığını gösterirken sülfür atomlarının ise tiyofen tipinde ve sülfon gruplarının içinde yer aldığı raporlanmıştır. Ayrıca dört farklı (0,05; 0,3; 0,6; 1,0 molar konsantrasyonunda) monomer konsantrasyonunun spesifik kapasiteye olan etkisini rapor edilmiştir. Konsantrasyonun 0,3'ün üzerine çıkmasının yapıdaki elementel azotun ve sülfürün miktarını artırmadığı (ilave katkı atomları için daha fazla yüzeyin kalmaması nedeniyle) raporlanmıştır. Başlangıç malzemesi olan grafit oksit ve sentezlenen (0,3 monomer konsantrasyona sahip) N-S katkılı grafen yapısının  $I_D/I_G$  oranları ise sırasıyla 0,85 ve 1,00 olarak bildirilmiştir. Saf grafen ile birlikte monomer konsantrasyonu 0,05; 0,3; 0,6 ile sentezlenen grafen tabakalarından elde edilen dört elektrotta, 100 mAh/g akım uygulanarak elde edilmiş şarj/deşarj eğrilerinden 60 çevrim sonra sırasıyla elde edilen yaklaşık kapasite değerleri 200, 300, 510, 500 mAh/g olarak bildirilmiştir [184].

Azot ve sülfür katkı atomlarının birlikte kullanıldığı bir diğer çalışmada katkılı karbon yapısı film şeklinde üretilmiş ve böylece herhangi bir elektrot hazırlama aşamasına tabii tutulmadan film direkt elektrot olarak kullanılmış ve elektrokimyasal özellikleri raporlanmıştır. Polipirol (PPy) malzemesi azot içeren karbon film için öncü malzeme olarak seçilmiş ve sülfür kaynağı ile birlikte kalsine edildikten sonra kalan sülfür ve diğer kalıntılardan arındırmak için yıkandıktan sonra NS-C (katkılı karbon) filmlerinin sentezlendiği raporlanmıştır. PPy film ve NS-C filmin Raman spektrumlarından elde edilen  $I_D/I_G$  oranları arasındaki farkın (sırasıyla 0,732 ve 1,053) N ve S atomlarının yapıya girmesinden kaynaklandığını ve böylece karbon ağındaki kusur sayısında hatırı sayılır bir artışın gerçekleştiği raporlanmıştır. XPS analizleri ile atomal N ve S yüzdelerinin sırasıyla %7,46; ve %9,37 olduğu bildirilmiştir. Üretilmiş esnek NS-C filminin uygun boyutlarda kesilerek elektrot olarak kesilmesinin ardından 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen tersinir kapasitenin 965,7 mAh/g olduğu raporlanmıştır [185].

Sinerjetik etki için birlikte kullanılan diğer iki katkı elementi azotla beraber fosfor elementidir. Fosfor da karbon yapısına ilave edildiğinde azotta olduğu gibi n tipi

katkılama gerçekleşmiş olur. Fosfor azotla aynı valans elektron sayısına sahip olmasına rağmen fosforun atomik çapı daha büyük olduğundan elektron donörü olma kabiliyeti azota göre daha yüksektir. Fosfor katkılı karbon yapıları incelendiğinde, fosforun karbon ağına P-C ve P-O tipi kimyasal bağlanmalarla dahil olduğu görülmüştür [186]. MgO bileşiğinin şablon olarak kullanılması ile kimyasal buhar biriktirme yönetimi kullanılarak üretilen birkaç tabakalı gözenekli grafen, azot ve fosfor kaynağı olarak seçilen  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  bileşiği kullanılarak N ve P elementleri ile katkılandırılmış yapısal ve elektrokimyasal özellikleri raporlanmıştır. Katkı atomları için kullanılan  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  bileşiği ile MgO farklı oranlarda (sırasıyla 1:1, 2:1) karıştırılarak sonuçlar kıyaslanmış ve rapor edilmiştir. XPS tekniği ile yapılan kimyasal analizler sonucu, (2:1) oran kullanılarak yapılan sentezde fosfora ait P-O ve P-C bağlarının varlığı tespit edilirken azotun da pirinidik, pirolük, grafitik bağlanma tipinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca azot ve fosforun yüzde miktarlarının sırasıyla 2,6 ve 0,6 olduğu bildirilmiştir. (1:1) oranla sentezlenen yapıda çok küçük bir miktarda P-N konsantrasyonun bulunduğunu bildirmişlerdir. Raman spektrumundan elde edilen  $I_D/I_G$  oranları katkısız grafen, (1:1) ve (2:1) oranları ile sentezlenen yapılar için sırasıyla 1,76; 1,77; 1,83 olarak rapor edilmiştir. Sentezlenen yapılardan hazırlanan elektrotlara 50 mA/g akım uygulanarak elde edilen tersinir kapasite değerlerinin yaklaşık olarak (yukarıdaki sırayla) 1150, 2000, 2250 mAh/g olduğu ve özellikle yüksek akım yoğunluklarında (2:1) olarak sentezlenen katkılı gözenekli grafen yapısının diğerlerine göre yüksek kapasite değerlerine ulaştığı bildirilmiştir [187].

Küspe (karbon kaynağı) ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (N-P katkı kaynağı) ile hidrotermal aktivasyon yöntemi kullanılarak N-P katkılı mezo gözenekli karbon yapısının sentezlendiği çalışmada, kimyasal ve morfolojik özellikleri ile elektrokimyasal performansı arasındaki ilişki raporlanmıştır. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop analizleri katkısız yapıdaki 0,34 nm olan tabakalar arası mesafenin, yapının katkılanması ile 0,385 nm'ye genişlediğini göstermiştir. Ayrıca katkılama sonucu yapıdaki kusurların artmasıyla  $I_D/I_G$  oranının, 0,872'den 1,14'e yükseldiği bildirilmiştir. XPS analizleri sonucu yapıdaki azot (1,87%) kaynaklı bağlar; oksitlenmiş N, grafitik N, pirolük N, pirinidik N olarak belirlenirken, fosfor kaynaklı bağlar (%1,03) ise P=O, P-O ve P-C olarak rapor edilmiştir. 50 mA/g akım yoğunluğu uygulanarak yapılan şarj/deşarj testi sonrası tersinir kapasitenin 1186,59'den 2347, 56'ya çıkarak iki kattan daha fazla arttığı bildirilmiştir [188].

N ve P atomlarının sinerjetik etkisinin hedeflendiği diğerk bir çalışmada Hummer's metodu ile sentezlenen grafen oksit, P kaynağı olarak fitik asit ( $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ) ve N kaynağı melamin ( $C_3H_6N_6$ ) ile karıştırılarak katkılılandırıldıktan sonra santrifüj edilmiş ve sonrasında yıkanan karışıma  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ısı işlem uygulanması sonucu NP-C (N-P katkılı) karbon sentezlenmiştir. TEM analizleri tabakalar arası mesafenin  $0,42\text{ nm}$ 'ye genişlediğini gösterirken,  $I_D/I_G$  oranının ise  $1,2$ 'den  $1,4$ 'e çıkarak kusur miktarının artışı raporlanmıştır. XPS analizleri yapıda N ve P atomlarının oranının sırasıyla  $\%15,8$  ve  $\%9,33$  olduğunu göstermiştir. Ayrıca XPS spektrumundaki piklerin dekonvolüsyonu sonucu, bağ tiplerinin N için pirinidik, pirolik ve oksitlenmiş gruplarından oluştuğunu P içinse P-C ve P-O gruplarından oluştuğu bildirilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında ( $500, 1000, 2000, 3000, 5000, 8000\text{ mA/g}$ ) için elde edilen tersinir kapasite değerlerini  $946, 812, 790, 743, 702, 612$  olarak raporlamışlardır [189].

#### **2.4. Karbon İçerikli Kompozit Yapılar ve Kapasite Değişimi**

Önceki bölümlerde değinildiği üzere bazı anot malzemelerinin negatif yönlerini (büyük hacim değişimi, pulverizasyon, düşük iletkenlik, maliyet vs.) karbon gibi birçok farklı morfoloji sunabilen, doğada fazlaca bulunan, nispeten zararsız ve çevre dostu sentez imkanları sunan bir malzeme ile tolere edebilmek mümkün olabilmektedir. Bu nedenle literatürde birçok karbon formu (grafit, grafen, karbon nanotüpler, gözenekli karbonlar, katkılı karbon yapıları vs.) çeşitli malzemelerle (metaller, polimerler) bir araya getirilerek kompozit anot malzemeleri üretilerek elektrokimyasal özellikleri araştırılmaktadır.

$MoS_2$  (molibden disülfid) bileşiği iki boyutlu bir tabakalı yapıdır ve enerji depolama, dönüştürme malzemeleri arasında dikkat çekici bir bileşiktir fakat çevrimler esnasında oluşan kapasite düşüşü ve zayıf hız performansı nedeniyle kullanımı sınırlanmaktadır. İnce tabakalı  $MoS_2$  nano tabakaları ve S-N katkılı karbon nano tüpler ile oluşturulan kompozit yapının elektrokimyasal özellikleri incelenerek rapor edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ( $400, 600, 700, 800, 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) yapılan tavlama ve kalsinasyon işlemlerinin yapıdaki tabaka sayısını ve N-S atomlarının miktarını etkilediği bildirilmiştir. Tavlama ve kalsinasyon işlemleri için  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık seçilerek sentezlenen kompozit yapıdan hazırlanan elektroda  $50\text{ mA/g}$  akım yoğunluğu uygulandığında  $1500\text{ mAh/g}$  spesifik kapasite elde edildiği ve  $1000\text{ mA/g}$  akım yoğunluğu ile  $750$  çevrim boyunca iyi bir çevrimsel kararlılığın elde edildiği raporlanmıştır [190].

Silisyum (Si) önceki bölümlerde de değinildiği üzere teoride aşırı yüksek kapasite (4200 mAh/g) gibi bir değere sahip olmasına rağmen düşük iletkenliği ve lityum girişi esnasında oluşan yüksek hacim değişimi (%400) kullanımını sınırlandırmaktadır. Karbonun hem iletken bir ortam sağlaması hem de hacim değişimini tolere etmesi amacıyla sentezlenen sülfür katkılı karbon ve silisyumdan oluşan kompozit bir yapı sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri rapor edilmiştir. XRD ve Raman analizleri karbondaki bir miktar amorflaşmanın varlığını göstermiştir. Si nano partiküllerinin (30-80 nm) kükürt katkılı karbon kabukla çevrelenmiş küresel bir şekilde olduğu bildirilmiştir. Sentezlenen kompozit yapıdaki S miktarının ağırlıkça %2 olduğu tespit edilirken XPS analizleri ile bağlanma tipleri ise  $-C-S-C-$  ve  $-C-SO_2-C-$  olarak raporlanmıştır. Kükürt katkısının etkisini görmek amacıyla S katkılı ve katkısız iki yapı sentezlenmiş ve 400 mA/g akım uygulanarak elde edilen kapasite değerleri katkılı ve katkısız iki yapı için ulaşılan ilk çevrim deşarj değerleri sırasıyla 1793 ve 1339 mAh/g olarak rapor edilmiştir [191].

Silisyum ve N katkılı grafenden oluşan hibrit kompozit yapının kullanıldığı diğer bir çalışmada silisyum miktarının elektrokimyasal özelliklere etkisi incelenerek raporlanmıştır. Değişken Si oranının (57,5; 70,3; 83,9; 89,2) kullanıldığı dört farklı hibrit yapı çözelti karıştırma ve karbonizasyon yöntemleri ile sentezlenmiştir. HRTEM görüntüleri Si/NC nano partiküllerinin etrafının karbon kabukla sarılmış halde olduğu bir mikroyapının varlığını göstermiş ve karbon kabuk kalınlığının Si miktarı ile değişerek, artan Si miktarına göre sırasıyla kabuk kalınlıklarının 10, 7, 5, 3 nm olduğu tespit edilmiştir. Sabit akım yoğunluğunda (500 mA/g) yapılan şarj/deşarj testleri sonucunda en kötü çevrimsel kararlılık, en yüksek Si içeriğine sahip (Si/NC/NG-4) yapıda görülmüştür. Bunun olası nedenlerinin ise yapıda grafenle sarılmamış Si/NC partiküllerinin bulunması sonucu elektrokimyasal reaksiyonlara bu partiküllerin aktif olarak katılamaması (nanopartiküllerin akım toplayıcıyla iletişimini grafen tabakaları ile yapmasından dolayı) ve karbondan oluşan kabuk kısmının fazlaca incelmesinin Si nano partiküllerinin yüksek hacim değişimini tolere edememesinden kaynaklandığını raporlamışlardır. Optimum Si miktarının (Si/NC/NG-3)'te olduğunu, (Si/NC/NG-4)'e göre düşük bir ilk deşarj kapasite değerine ulaşmasına rağmen, bu değer daha fazlasını çevrimler boyunca koruyabildiğini bildirmişlerdir. Si miktarına göre artan sırayla 2000 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen kapasite değerleri sırasıyla 674, 975, 912 ve 240 mAh/g olarak rapor edilmiştir [192].

Metal kalkojenit ( $M_xS_y$ , M: Co, Zn, Ni, Mo, Fe vs.) bileşikleri mevcut ticari anot malzemelerine nazaran 2-3 kat daha fazla lityum iyon depolama kabiliyetine sahip olmalarına rağmen bu bileşiklerden hazırlanan elektrotların çevrimler esnasında kararsız bir davranış göstermesi, elektronik ve iyonik iletkenliklerinin düşük olması kullanım durumlarını sınırlayan etmenlerdir. Karbon nano tüp köklü gözenekli üçlü metal sülfid (Co-Zn-S) ile N-S katkılı karbondan oluşan kompozit yapının elektrokimyasal özellikleri rapor edilmiştir. Elde edilen gözenekli kompozit yapının, kısa difüzyon mesafesi sağlayarak lityum iyonlarının giriş/çıkışı esnasında kinetik hızı geliştirerek hızlı şarj/deşarj imkânı sunduğu bildirilmiştir. Sentezlenen kompozit yapıya, 100 mA/g akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj testiyle 250 çevrim sonra elde edilen kapasitenin 941 mAh/g olduğu bildirilmiştir [193].

Karbon bazlı hibrit malzemelerin sentezinde metal organik çerçevelerin kullanılması yaygın bir yöntem haline gelmiştir, bu yöntemin morfoloji ve boyut kontrolüne imkân sağlaması lityum iyon pil uygulamaları için ilgi çekici olmuştur. Kobalt içerikli (Co) zeolitik çerçeve ile farklı miktarlarda tiyoasetamid (TAA-  $C_2H_5NS$ ) kullanılarak piroliz yöntemi ile Co gömülü N, S içerikli CNSCo kompozit yapıları sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri raporlanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu ile alınan görüntüler, TAA miktarının (0,5; 1; 2 mmol) artmasıyla nano boyuttaki levha görünümünün artan TAA miktarı ile kaybolduğunu, levhaların bir araya gelerek yığınlar oluşturarak aglomere haline geldiğini göstermiştir. Raman analizlerinden elde edilen  $I_D/I_G$  oranı, TAA miktarının artmasıyla sırasıyla 1,08; 1,12; 0,908 olarak raporlanmıştır. XPS analizleri yapıdaki elementel N, S, Co miktarının TAA miktarının artmasıyla arttığını elementel karbon oranının ise düştüğünü göstermiştir. Elektrokimyasal testler sonucunda CNSCo-0.5 olarak adlandırılan yapıda en iyi hız kabiliyetine ve çevrim kararlılığına ulaşıldığını ve 1000 mA/g akım yoğunluğunda 400. çevrimde 647,9 mAh/g kapasite değerinin elde edildiğini raporlamışlardır [194].

Mangan oksit (MnO), doğada bulunabilirlik ve çevre kirliliğine neden olmayan bir malzeme olarak, nispeten yüksek (~756 mAh/g) teorik kapasiteye sahip fakat yüksek hacim değişimi ve düşük elektronik iletkenlik problemleri dolayısıyla lityum iyon pil uygulamalarında sınırlı kullanıma sahip bir bileşiktir. Küresel MnO ile S katkılı karbondan oluşan gözenekli kompozit yapının elektrokimyasal özellikleri incelenerek raporlanmıştır. Mikroskop görüntüleri (TEM), küresel MnO partiküllerinin karbon tabakalara sabitlendiğini ve MnO/SC kompozit yapısının dış kısmının da karbon bir

tabaka ile çevrelendiğini, partiküller arasında karbondan oluşan bir ağın varlığını göstermiştir. Raman spektrumunda karbona ait D ve G piklerinin oranının 0,849 olması dolayısıyla karbon yapısının kristalleşme durumunun yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Kapasite artışının gözlemleyebilmek için kullanılan karbondan, MnO bileşiğinden ve sentezlenen MnO/SC kompozit yapısından üç elektrot hazırlanarak farklı akım yoğunluğunda şarj/deşarj testlerinin sonucu raporlanmıştır. Elde edilen şarj/deşarj eğrileri kompozit yapının özellikle yüksek akım yoğunluklarında diğer iki yapıya 2-3 kata kadar fark atabildiğini ve MnO bileşiğinde ilerleyen çevrimlerde çevrim kararlılığının bozulduğunu göstermiştir. Kompozit yapıda 2000 mA/g akım yoğunluğunda 1000 çevrim sonra elde edilen kapasite değeri 507 mAh/g olarak rapor edilmiştir [195].

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşiği de doğada bulunabilirliği yüksek, yüksek elektronik iletkenliğe sahip, çevreye zararsız ve ucuz olması gibi avantajları ile lityum iyon pilleri için ilgi çeken geçiş metal oksitlerinden biridir. Fakat uygulamada bu bileşiğin, zayıf çevrim kararlılığının yanı sıra aglomerasyona meyilli olması ve lityum giriş çıkışı esnasında oluşan hacim değişiminin ciddi kapasite kayıplarına neden olduğu bilinmektedir. N/S katkılı grafen tabakalarına kapsüllenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinden oluşan kompozit yapı hidrotermal işlem ve karbonizasyon işlemi kullanılarak sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri ile yapılan analizler sonucu birbirine komşu kübik spinel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> düzlemlerine (111) ait düzlemler arası mesafe 0,480 nm olarak rapor edilmiştir. Kimyasal analizlerle yapıdaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ağırlıkça %14,39 olarak belirlenirken N miktarı ise %7,64 olarak (büyük çoğunluğunun pirinidik formda olduğu) raporlanmıştır. Sabit akım yoğunluğunda (100 mA/g) yapılan şarj/deşarj testleri sonucunda 100 çevrim sonunda elde edilen kapasite değerleri saf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve kompozit N-S-G/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için sırasıyla 148,38 ve 1055,20 mAh/g olarak bildirilmiştir [196].

### 3. TEZİN AMACI

Günümüzde temiz enerjiye duyulan ihtiyacın giderek artması ve Li-iyon pillerinin başlıca temiz enerji kaynaklarından biri olması dolayısıyla pil bileşenlerine ait çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Negatif elektrot olarak kullanılan alaşımlar, geçiş metal oksitleri, silisyum gibi malzemelerin karbona kıyasla sundukları daha yüksek kapasitelere rağmen, çevrim devamlılığı ve güvenlik konusunda eksikleri bulunmaktadır. Karbon, sınırlı kapasitesine rağmen kararlı bir katı-elektrolit ara yüzeyi oluşumundan sonra uzun çevrim sayıları boyunca stabil ve güvenli bir elektrokimyasal performans sunar. Bu nedenle, karbon yapıları halen iyi bir negatif elektrot malzemesi adayı olmaya devam etmektedir. Karbon negatif elektrotları üzerine yapılan çalışmaların genel amacı özgül kapasite değerlerini olabildiğince artırarak uzun çevrim sayıları boyunca koruyabilmektir. Karbon birbirinden farklı birçok formu olan bir malzemedir ve bu farklı formların elektrokimyasal özellikleri de birbirinden oldukça farklıdır. Ayrıca çeşitli hiyerarşik yapılar ya da kompozit yapılar oluşturma esnekliğinin yanında doğada bol bulunması ve ekonomik bir kaynak olması nedeniyle avantajlıdır.

Bu nedenle li-iyon pillerinde negatif elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon türevi malzemelerin düşük elektrokimyasal performans probleminin çözümü üzerine birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir. Bu çalışmada ise, grafit çubuktan elde edilen N, S, Cl katkılı grafen yapılarında, katkı elementleri ile oluşturulan farklı fonksiyonel gruplar vasıtasıyla hem kusur oranlarının hem de tabakalar arası mesafenin artırılması hedeflenerek; dizilimsel, morfolojik ve kimyasal özelliklerin değiştirilmesi ile daha fazla lityum iyonunun depolanabilmesi için aktif alanların yaratılması amaçlanmıştır. Karbonun yaygın formlarından biri de gözenekli karbonlardır ve bu malzemelerde gözenek tipi (açık, kapalı), boyutu (nano, mikro, mezo, makro) ya da miktarlarına bağlı olarak özellikler değişmektedir. Bu gözeneklerin lityum iyonlarının depolanması için alanlar sağlayacağı düşünüldüğünden çeşitli gözenekli karbon gruplarının da yapısal, kimyasal, morfolojik vb. açılardan birbirinden farklı özelliklerinin elektrokimyasal performansa etkileri anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca gözenekli karbonlar yapısında bulundurdukları gözenekler sayesinde yüzey alanları yüksek malzemelerdir. Gözenekli karbondan elde edilen elektrotların çeşitli yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmesinin elektrotların ıslanma özelliğini geliştirerek elektrokimyasal performansa katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Böylece ulaşılması zor olan gözeneklerin de iyonların depolanması açısından aktif rol oynaması amaçlanmıştır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Materyal

Yıldız Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Yücel ŞAHİN ve ekibinin sentezini gerçekleştirdiği malzeme grubu azot katkılı grafen [197], kükürt katkılı grafen [198], klor katkılı grafen [199] numunelerinin yapısal, kimyasal özellikleri ve bunların elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir (Tablo 4.1).

**Tablo 4.1.** Kullanılan malzemelerin kodları

Numune Kodu	Ürün Adı	Üretici
N-GOP	-	Yücel Şahin Ekibi [197]
N-GP1	-	Yücel Şahin Ekibi [197]
N-GP2	-	Yücel Şahin Ekibi [197]
N-GP3	-	Yücel Şahin Ekibi [197]
S-GOP	-	Yücel Şahin Ekibi [198]
S-GP1	-	Yücel Şahin Ekibi [198]
S-GP2	-	Yücel Şahin Ekibi [198]
S-GP3	-	Yücel Şahin Ekibi [198]
Cl-GOP	-	Yücel Şahin Ekibi [199]
Cl-GP1	-	Yücel Şahin Ekibi [199]
Cl-GP2	-	Yücel Şahin Ekibi[199]
CMA serisi	-	Murat Kılıç ve Ekibi
STL serisi	-	Murat Kılıç ve Ekibi
PC1	US1077	US Research Nanomaterials, ABD
PC2	US1074	US Research Nanomaterials, ABD
PC3	US1078	US Research Nanomaterials, ABD
PC4	231-153-3	Merck KGaA, Almanya
PC5	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD
P-CY0	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD
P-CY1	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD
P-CY2	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD
P-CY3	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD
P-CY4	Norit CGP Super	Cabot Corporation, ABD

Elektrokimyasal özellikleri araştırılan bir diğer malzeme grubu ise gözenekli karbon grubudur. Farklı morfolojik ve yapısal özelliklere sahip gözenekli karbon gruplarının kodları ve tedarik edildikleri firmalar Tablo 4.1'de verilmiştir. Ayrıca PC5 kodlu gözenekli karbon anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) yüzey aktif maddeleri ile

modifiye edilerek değişen yapısal, kimyasal ve morfolojik özelliklerin elektrokimyasal testlere etkisi araştırılmıştır (Tablo 4.1).

## **4.2. Metot**

### **4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu**

Kullanılan malzemelere ait taramalı elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Zeiss SUPRA 50VP cihazı ile alınmıştır. Her numune için farklı büyütmelemlerde görüntüler alınarak morfolojik bilgiler elde edilmiştir.

### **4.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu**

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan JEOL-JEM2100F (200 keV) model kodlu cihazla alınmıştır. Görüntüler Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskop (HRTEM) tekniği ile alınarak tabaka kalınlığı ve tabakalar arası mesafe belirlenmiştir.

### **4.2.3. Raman Analizleri**

Raman spektrumları Eskişehir Teknik Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümünde bulunan Witec Alpha300R (532 nm) cihazından alınan veriler kullanılarak oluşturulmuştur. Raman spektrumundan alınan bilgilerin doğru bir şekilde değerlendirilmesi için optimizasyon, fitting ve dekonvolüsyon işlemleri yapılması ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu doğrultuda kapsamlı bir literatür araştırması yapılmış ve bu kapsamda yapılan çalışmalar alt başlıkta ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

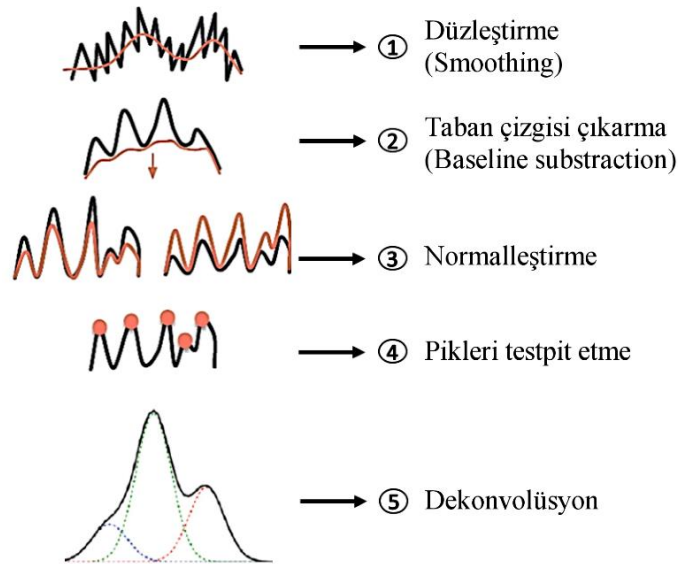
#### **4.2.3.1. Fitting ve Dekonvolüsyon**

Raman analizleri karbon gibi malzemelerin yapısal durumu hakkında faydalı bilgiler veren güçlü ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Raman analizlerinde lazer kaynağından çıkan ve numune ile etkileşerek saçılan ışın malzemeye ait karakteristik bir spektrum oluşturur. Lazer ışını ve numune etkileşimi esnasında elastik ve elastik olmayan saçılımlar gerçekleşir. Spektrum ise elastik olarak saçılmayan Anti-Stokes saçılımlarının toplanmasıyla oluşur. Bu noktada ışın numune etkileşimlerinden elastik saçılmalardan biri olan floresans emisyonu Raman spektrumunda oluşan pikleri maskeleyerek spektrumun doğruluğunu negatif etkileyebilmektedir. Daha spesifik olarak

detaylandırmak gerekirse Raman saçılımı ve floransans emisyonu birbiriyle yarışan ve benzeşen iki olaydır. Lazer ışının numune ile etkileşiminden sonra enerjisinin bir kısmının kaybetmesi sonucunda molekülün titreşimine neden olmasıyla Stokes süreci oluşur. Bu nedenle saçılan fotonun enerjisi daha düşüktür. Farklı moleküler titreşimler sayesinde spesifik bir malzemeye ait karakteristik bir spektrum elde edilir. Floransans emisyonu ise bir adsorbsiyon sürecidir. Floransans emisyonu olduğu takdirde genellikle Raman saçılımından daha yoğun bir şekilde oluşur ve spektrumu maskeler. Bu nedenle kaçınılması gereken bir süreçtir [200].

Elektrokimyasal özellikleri incelenen karbon türevlerinde özellikle aktif karbon gruplarında Raman analizleri esnasında floransans emisyonunun etkisi görülmüştür. Bu nedenle bu etkinin yoğun olarak hissedildiği bir aktif karbon çeşidi ile cihaz parametreleri; lazer gücü, maruz kalma süresi (*exposure time*), toplama süresi (*accumulation*) değiştirilerek ölçümler yapılmıştır ve parametreler optimize edilerek diğer analizlerde uygulanmıştır.

Bununla birlikte alınan spektrumların daha doğru değerlendirilebilmesi ve çekimlerde oluşabilen gürültülerin etkisini azaltılabilmek için pikler matematiksel modellerle fit edilerek sonrasında dekonvolüsyon işlemine tabii tutulmuştur. Raman spektrumuna sırasıyla yapılan işlemleri içeren iş akış şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Raman spektrumuna yapılan işlemler [201]

Düzleştirme işlemi spektrumu yumuşatarak daha düzgün bir çizgi haline getirme işlemi yaparken taban çizgisi çıkartma ise piklerin yataya paralel şeklinde hizalanmasını sağlar. Bu işlem esnasında seçilen fonksiyonun (linear, spline, bspline, polynomial vs.)

sonuçlara etkisi büyüktür, farklı fonksiyonlar denenerek her seferinde birbirine en yakın sonuçları veren fonksiyon seçilmiş ve analizlerde belirlenen fonksiyon kullanılmıştır. Normalizasyon aşamasında piklerin şiddeti 0-1 arasına çekilir ve ardından pikler tespit edilir. Buraya kadar sayılan işlemler dekonvolüsyon işleminde hata payını azaltmak ve işlemin doğruluğunu artırmak için yapılmaktadır. Dekonvolüsyon işlemi, spektrumda oluşan görülmeyen alt pikleri ve tüm piklerin oranlarını doğru ve kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlar.

Özellikle düzensiz dizilime sahip ve bünyelerinde yüksek hata barındıran karbon malzemelerin piklerinde geniş FWHM (*Full Width Half Maximum* - pik şiddetinin yarı yüksekliğindeki genişlik) karakteri gözlemlenir. Karbona ait yaygın olarak görülen D, G ve 2D piklerinin yanı sıra amorf ve poliyene yapılarının varlığını işaret eden alt pikler, (I, D<sup>II</sup>, D<sup>I</sup>) geniş FWHM karakterli ana pikler tarafından maskelenir. Dekonvolüsyon işlemi, çeşitli matematiksel modellerin gözlemlenen spektruma uygulanması sonucu spektrumda toplu halde bulunan piklerin bireysel piklere indirgenmesi işlemidir. Dekonvolüsyon esnasında sıkça kullanılan matematiksel modeller; Lorentz, Gaussian, Breight-Wigner-Fano, Voight ya da bunların kombinasyonlarından oluşabilir.

Bu matematiksel modellerden hangisinin uygulanarak güvenilir sonuçlar verdiğine dair birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların arasında dikkat çekici ve kapsamlı bir araştırmayı Sadezky ve arkadaşları yapmıştır. Çalışmada karbon türevi malzemelerde sıklıkla kullanılan Lorentz ve Gaussian matematiksel modelleri ile bunların çeşitli kombinasyonları karbon türevi bir malzeme olan sekiz farklı kurum (*soot*) numunesinde dokuz farklı kombinasyon türetilerek yapılmış ve sonuçlar raporlanmıştır. Kullanılan kombinasyonlar her bir pik için kullanılan matematiksel model ile birlikte Tablo 4.2’de verilmiştir [202].

**Tablo 4.2.** Dekonvolüsyon esnasında kullanılan farklı matematiksel modellerin kombinasyon listesi [202]

Pik	Pozisyon (cm <sup>-1</sup> )	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
G	1580	L	L	L	L	L	L	L	L	L
D	1360	L	L	L	L	L	L	L	L	L
D <sup>I</sup>	1620	-	-	-	L	-	-	L	L	L
D <sup>II</sup>	1500	L	G	-	-	L	G	-	L	G
I	1180	-	-	L	-	L	L	L	L	L

Spektrumun 1000-1750 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında olan kısmı, karbon gruplarının yapısal durumu ve bünyelerinde barındırdıkları kusurlar hakkında bilgiler için önemli bir

aralıktır. Bu aralıkta gözlemlenen pikler D, G, I, D<sup>I</sup>, D<sup>II</sup> ve spektrumda buldukları pozisyonlar yaklaşık olarak sırasıyla 1360, 1580, 1180, 1620, 1500 cm<sup>-1</sup> civarlarıdır. G piki düzlem için titreşimler sonucu oluşurken D piki yapıdaki kusurların düzensizliklerin sonucu oluşmaktadır. I piki sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> düzensizlikleri ya da polien yapılarından ötürü oluşurken D<sup>II</sup> yapıdaki amorf karakteri işaret eder. G bandının gölgesinde oluşan D<sup>I</sup> piki ise grafitik düzlemdeki kusurlardan dolayı oluşmaktadır [203]. Tablo 4.2’de bulunan kombinasyonlarla bu piklere dekonvolüsyon işlemi ile uygulanmış ve “uygunluk iyiliği X<sup>2</sup> (*goodness of fit*)” değerlerinin sonuçları Tablo 4.3’te verilmiştir. Bu değer yapılan dekonvolüsyon işleminin güvenilirliğini gösterir ve gözlemlenen spektrum ile dekonvole olmuş spektrumunun birbirine yakınsama (*convergence*) durumunu göstermektedir. Çalışmada, belirlenen matematiksel modellerin kombinasyonlarıyla dekonvole edilen spektrumların X<sup>2</sup> belirlenerek raporlanmıştır. Bu değer (X<sup>2</sup>) üçten küçük olursa model ve gözlemlenen spektrumun birbirine yakınsandığı, üçten büyükse yakınsanmadığı eğer bire eşit olursa ideal bir fit (uyumun) gerçekleştiği kabul edilmiştir. Farklı karbon kurumlarında yapılan dekonvolüsyon işlemi sonunda elde edilen X<sup>2</sup> değerleri 1,12 ile 23,32 arasında değişim göstermiştir. Kimi karbon yapılarında bazı kombinasyonlar 3’ten küçük X<sup>2</sup> değer şartını sağlasa da IX ile adlandırılan model kombinasyonu dışındakiler tüm karbon kurum yapıları için yakınsama (X<sup>2</sup> <3) şartını sağlayamamıştır. IX numaralı kombinasyonunda D, G, I, D<sup>I</sup> pikleri için Lorentz modeli, D<sup>II</sup> piki için Gaussian modeli uygulanmış ve tüm karbon yapılarında X<sup>2</sup> değerinin 1,12-1,66 aralığında olduğu raporlanmıştır.

**Tablo 4.3.** Çeşitli karbon (kurum) yapılarında farklı matemaiksel modellerin kombinasyonu ile yapılan dekonvolüsyon işlemi sonucu elde edilen X<sup>2</sup> değerleri [202]

Numune Adı	$\lambda_0$	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
SRM 1650	514	2,46	2,02	11,49	12,62	1,77	1,41	2,46	1,25	1,12
Printex XE2	514	23,32	19,89	16,73	23,32	7,22	4,28	9,68	2,99	1,58
Printex XE2	633	9,05	7,94	11,81	9,05	-	-	3,71	2,34	1,66
Diesel A	633	9,57	7,2	13,73	19,65	1,95	2,11	7,21	1,33	1,24
Diesel B	633	-	-	-	-	1,77	1,49	-	1,34	1,28
Diesel C	633	-	-	-	-	1,71	1,9	-	1,6	1,51
Monarch 77	633	6,7	4,49	6,7	6,7	1,96	3,95	6,26	1,62	1,32
Monarch 120	633	-	-	-	-	1,58	2,93	-	1,33	1,18
GfG 1000	633	6,96	5,73	18,6	-	2,68	2,46	6,98	1,93	1,53

Bu bağlamda yapılan Raman analizleri ile elde edilen spektrumlara anlatılan basamaklar baz alınarak gerekli işlemler yapılmış elde edilen veriler sonuçlar kısmında sunulularak tartışılmıştır.

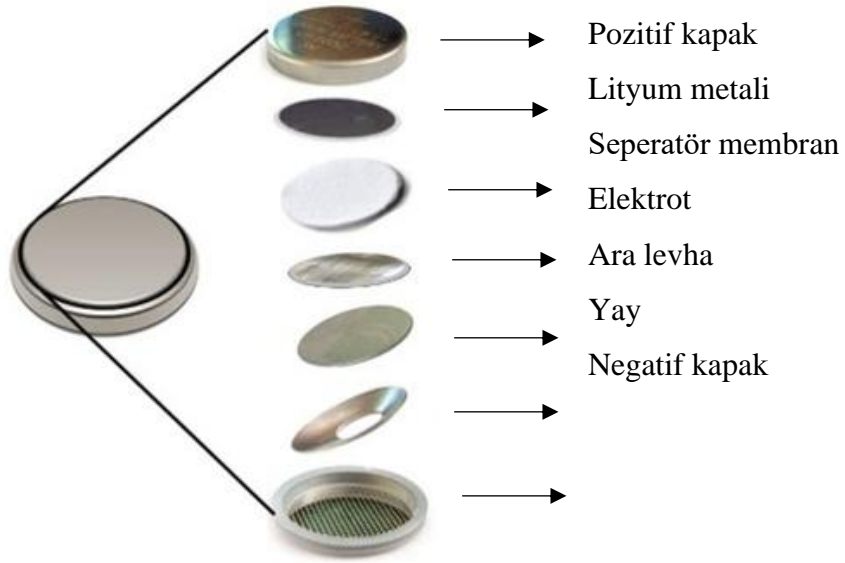
#### 4.2.4. XPS Analizleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri Yıldız Teknik Üniversitesinde bulunan Thermo Scientific K-Alpha model (Al Anot, Al Ka=1468,3 eV) kodlu cihazla yapılmıştır. Kullanılan elektrot malzemelerindeki kimyasal grupların analizi için C1s, N1s, S2p vs. spektrumları elde edilerek sonuçlar raporlanmıştır.

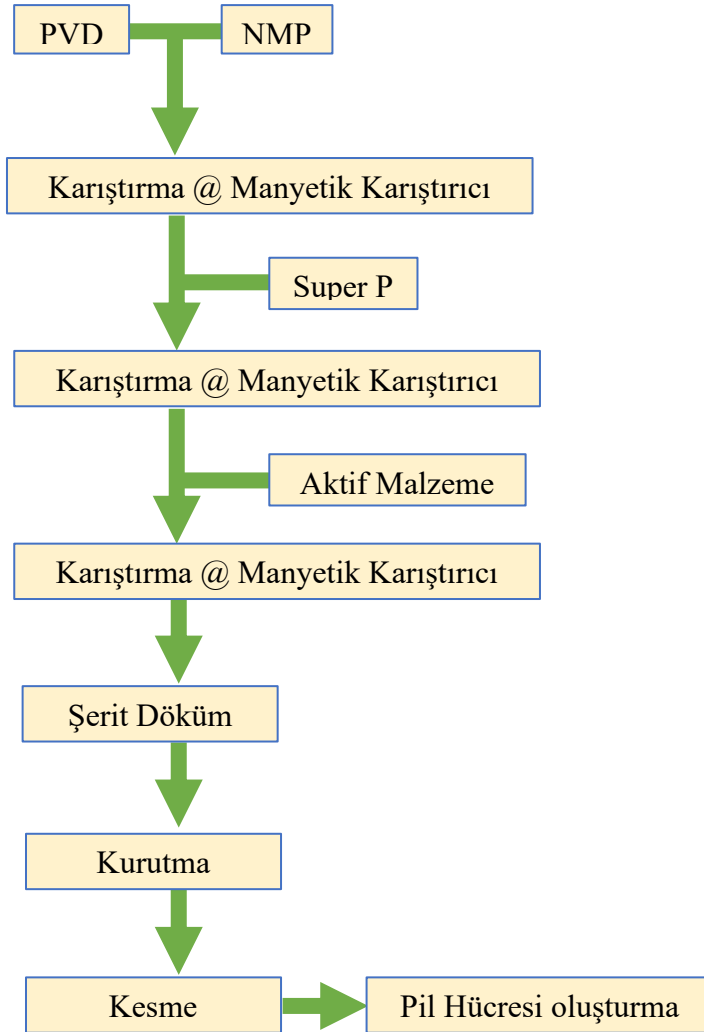
#### 4.2.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal veriler Eskişehir Teknik Üniversitesinde bulunan BasyTec model cihaz kullanılarak alınmıştır. Kullanılan elektrot malzemelerinden hazırlanan pil hücrelerine, galvanostatik testler 0,02-3,00 V arasında sabit ve farklı akım yoğunlukları uygulanarak elde edilmiştir. Çevrimsel voltametri analizleri ise 0,02-3,00 V arasında ve 0,5 mV/s tarama hızı kullanılarak elde edilmiştir.

Pil hücresi hazırlama aşamalarında öncelikle belirlenen miktarda bağlayıcı olarak kullanılan PVDF (polivinidilin florür) tozunun NMP (N-metil-2-pirrolidon) ortamında çözülmesi sağlanır. Ardından iletkenlik artırıcı Super P çözeltiye eklenir ve homojen bir şekilde dağılması için manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen homojen karışıma belirlenen orada aktif malzeme eklendikten sonra manyetik karıştırıcıda yüksek hızda belirlenen süre boyunca karışmaya bırakılır. Karıştırma süresi tamamlanan çamur karışımı “Doktor Blade” tekniği (şerit döküm) ile bakır folyo üzerine kaplanır ve sonrasında 100 °C’lik fırında bir gece boyunca kurumaya bırakılır. Kuruyan bakır folyo 16 mm çapındaki disk kesici kullanılarak kesilir ve kesilen elektrotlar “Glove Box’a” yerleştirilir. Elektrokimyasal testler için CR2032 (*coin*) hücre tipi ekipmanlarla birlikte lityum metali, membran ve elektrolit bir araya getirilerek kapatılmıştır (Şekil 4.4). Bu aşamalara ait akış şeması Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Negatif elektrot hücre bileşenleri



Şekil 4.3. Elektrot hazırlama aşamaları

## 5. BULGULAR

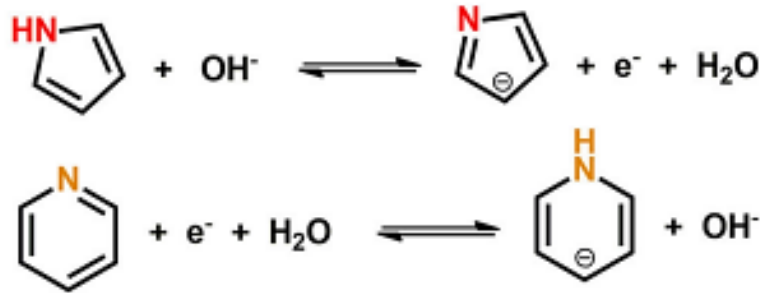
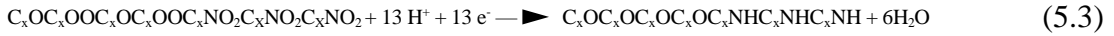
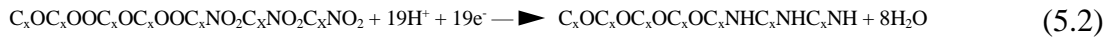
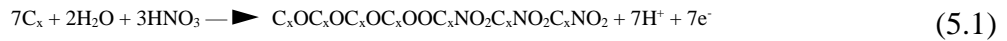
### 5.1. Azot Katkılı Grafen Tozları

Azot katkılı grafen tozları, çevrimsel voltametri yöntemi ile grafit çubuklarından üretilmiştir. Bu yöntemde tarama potansiyel aralıklarının değişimi sayesinde yapıdaki azot gruplarının değiştirilebilmesi söz konusudur. Pirolik, piridik, grafitik azot gibi azot fonksiyonel gruplarının oluşumu ve değişimi, bahsi geçen üretim yöntemi ile ucuz ve basit bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Sentez sırasında kullanılan potansiyel aralıklar Tablo 5.1’de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Azot katkılı grafen tozlarının kodları [197]

Kod	Üretim Metodu	Potansiyel Aralık Değerleri
N-GOP	Kronoamperometri	2,3V (sabit potansiyel)
N-GP1	Çevrimsel voltametri	(-1,0V)- (+2,3V)
N-GP2	Çevrimsel voltametri	(-0,7V)- (+2,3V)
N-GP3	Çevrimsel voltametri	(0V)- (+2,3V)
N-GP4	Çevrimsel voltametri	(1,2V)- (+2,3V)

Sentez esnasında seçilen potansiyel aralıkta potansiyel değeri yükselirken grafit çubuk oksitlenir (Eşitlik 5.1, 5.2 ve 5.3 [197]), maksimum potansiyel değerine ulaşıldıktan sonra potansiyel değer düşerken oluşan hidroksil, epoksil, karboksil ve benzeri gruplar indirgenerek azotun karbona pirolük ve piridük bağlanma tipleri ile bağlanması gerçekleşir (Şekil 5.1).



**Şekil 5.1.** Sırasıyla pirolük ve pridük reaksiyonlara ait redoks tepkimeleri [204]

Fonksiyonel grupların analizi için XPS analizleri yapılmıştır (XPS tekniği ile yapılan kimyasal analizler, ilgili makalede yer almaktadır [197, 205]). En geniş potansiyel aralıkta ((-1,0)-(+2,3)V) sentezlenen N-GP1 numunesinin XPS analizleri, grafen yüzeyinde yalnızca pirolük N tipinde grupların oluştuğunu göstermiştir. XPS analizlerinden potansiyel aralığın biraz daraltılması ((-0,7)-(+2,3)V) ile sentezlenen N-GP2 numunesinde de yalnızca pirolük N grupların oluştuğu görülmektedir. N-GP3 ((0-2,3V)) ve N-GP4 ((1.2-2.3)V) numunelerinde ise bazı grupların oksidasyon sürecinde tam olarak indirgenemediği gözlenmiştir. Bu nedenle N-GP3 ve N-GP4 numunelerinde yapılan XPS analizleri pirinidik, pirolük azot ve NO<sub>2</sub> gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Sabit potansiyelde sentezlenen N-GOP numunesinde de pirinidik, pirolük azot ve NO<sub>2</sub> gruplarına ait pikler görülmüştür.

Azot katkılı beş grafen tozunun beş farklı noktasına yapılan Raman analizleri sonucu elde edilen temsili Raman spektrumları Şekil 5.2’te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların ortalaması Tablo 5.2’de verilmiştir.

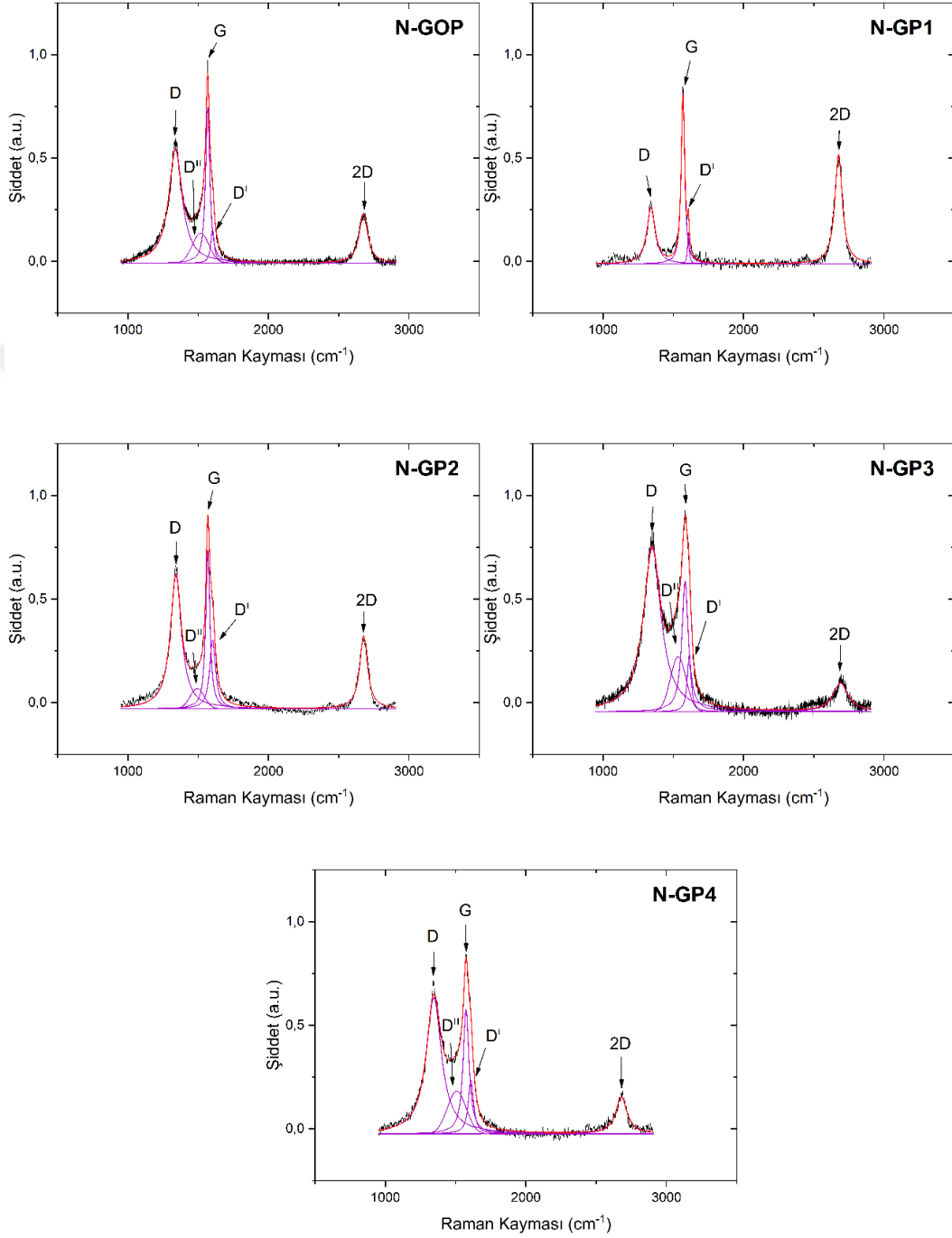
**Tablo 5.2.** Azot katkılı grafen tozlarının Raman verileri

Kod	D band (cm <sup>-1</sup> )	G band (cm <sup>-1</sup> )	2D band (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> <sup>2</sup> /I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>1</sup> /I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
N-GOP	1337	1567	2674	0,20	0,25	0,76	0,37
N-GP1	1341	1569	2678	-	0,17	0,33	0,57
N-GP2	1346	1577	2685	0,13	0,48	0,88	0,42
N-GP3	1351	1583	2685	0,42	0,47	1,32	0,19
N-GP4	1345	1574	2683	0,31	0,4	1,01	0,28

Raman analizleri sonucu elde edilen veriler incelendiğinde değişken potansiyel aralıklarda sentezlenen N-GP1, N-GP2-N-GP3, N-GP4 numunelerinin I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranlarının sırasıyla 0,76; 0,33; 0,88; 1,32; 1,01 olduğu ve genel olarak bir artış eğiliminin olduğu görülmektedir. Azot gruplarının artmasının yapıdaki kusur oranını artırdığı düşünülmektedir.

Azot katkılı tozların mikroyapısı geçirimli elektron mikroskop tekniği ile incelenmiştir (Şekil 5.3). Mikroyapı görüntüleri tüm numunelerin birden fazla nano tabakadan oluştuğunu ve bu tabakaların bir araya gelerek topaklanma eğiliminde olduklarını göstermiştir. Bu tabakaların dalgalı, transparan ve buruşuk bir görünüme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde azotun grafen yapısına girdiğinde pentagonal kusurlar yarattığı ve bu durumun yapıda çarpılma ya da bükülme gibi durumlara neden

olması sonucu kıvrımlı morfolojiyi artırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle sentezlenen azot katkılı grafen numunelerinde de benzer morfolojilerin ortaya çıktığı görülmüştür.



Şekil 5.2. Azot katkılı grafen numunelerinin temsili Raman spektrumları

Elektrokimyasal testler için, azot katkılı beş numunenin hepsinde aktif malzeme, PVDF, Super P oranları sırasıyla yüzde 80:10:10 olarak karıştırılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlara sabit akım yoğunluğunda ve farklı akım

yoğunluklarında yapılan şarj/deşarj eğrileri ve bu testlere ait kulombik verimlilik ile çevrimsel voltametri eğrileri Şekil 5.4-5.5'te verilmiştir. Grafiklere ait sayısal veriler Tablo 5.3-5.4'te verilmektedir.

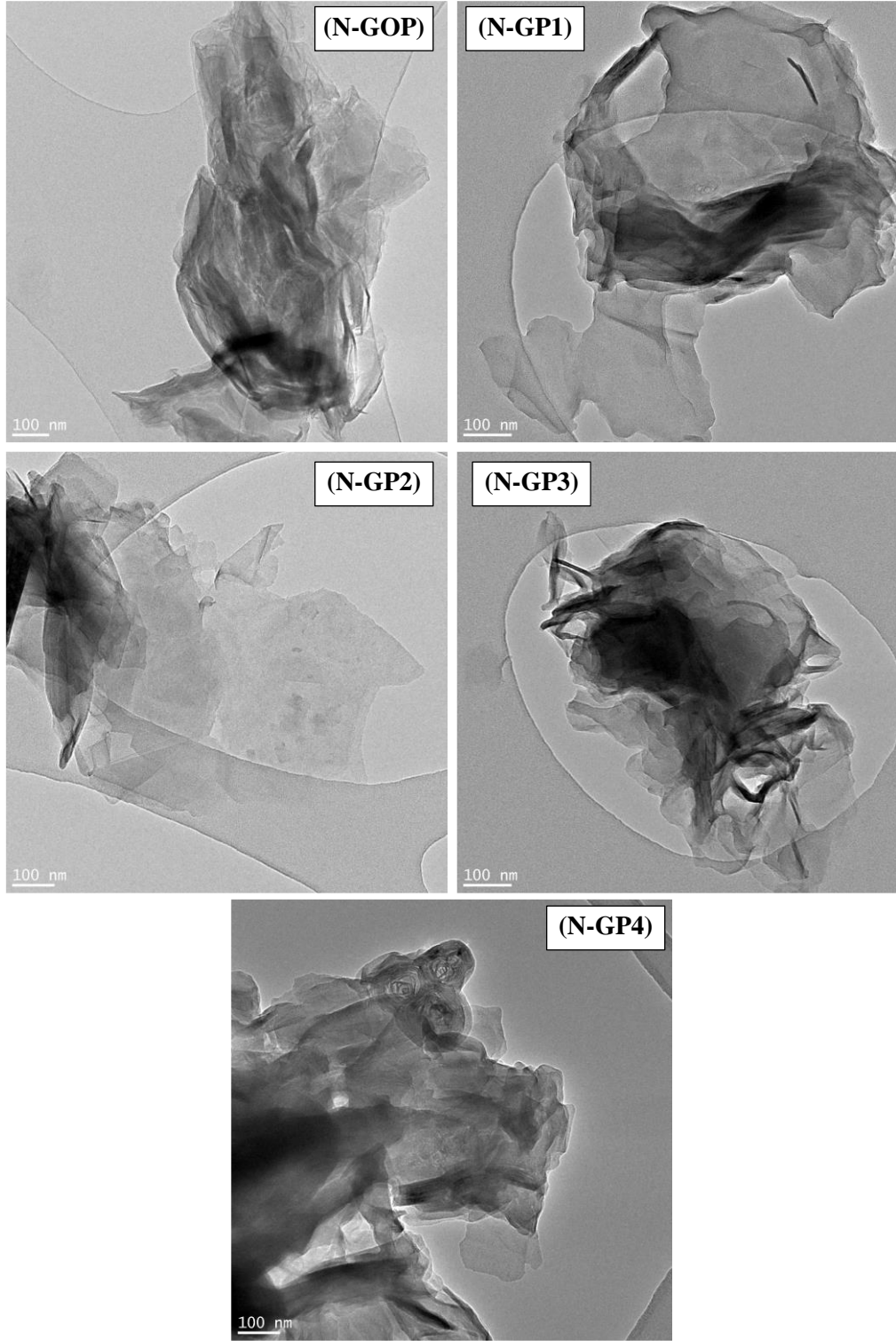
Hem sabit akım yoğunluğunda hem de değişken akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj eğrilerinde numunelerin aynı sıralama ile kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür. İlk çevrimde katı-elektrolit ara yüzeyine bağlı olarak yüksek bir kapasite kaybı tüm numunelerde görülmektedir. N-GP4 numunesi en yüksek kapasite değerini tüm akım değerlerinde gösterirken en düşük kapasite değeri N-GP2 ile N-GP3 numunelerinde yaklaşık aynı değerlerle eğrilerde gözlemlenmiştir.

**Tablo 5.3.** Azot katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimler sonundakideşarj kapasiteleri

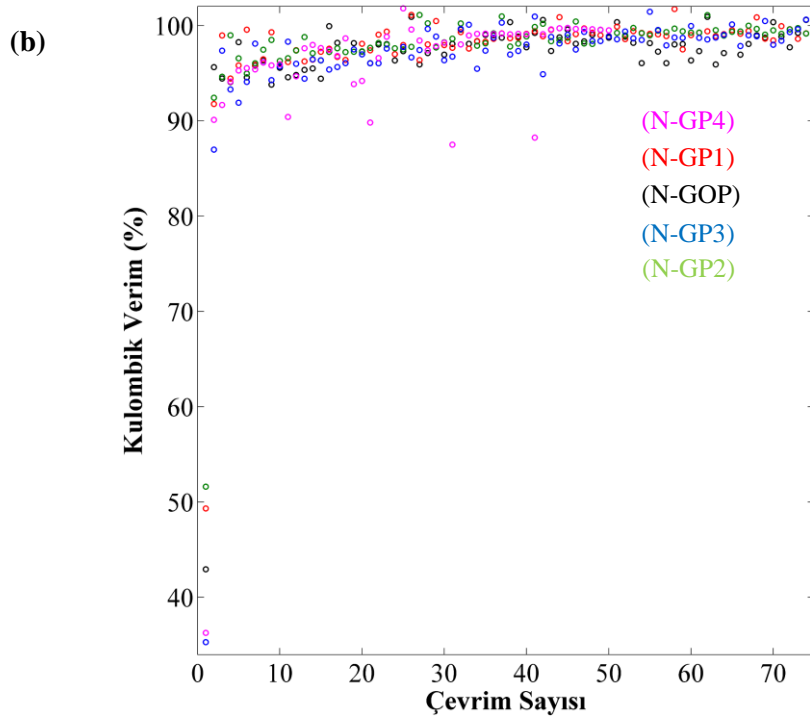
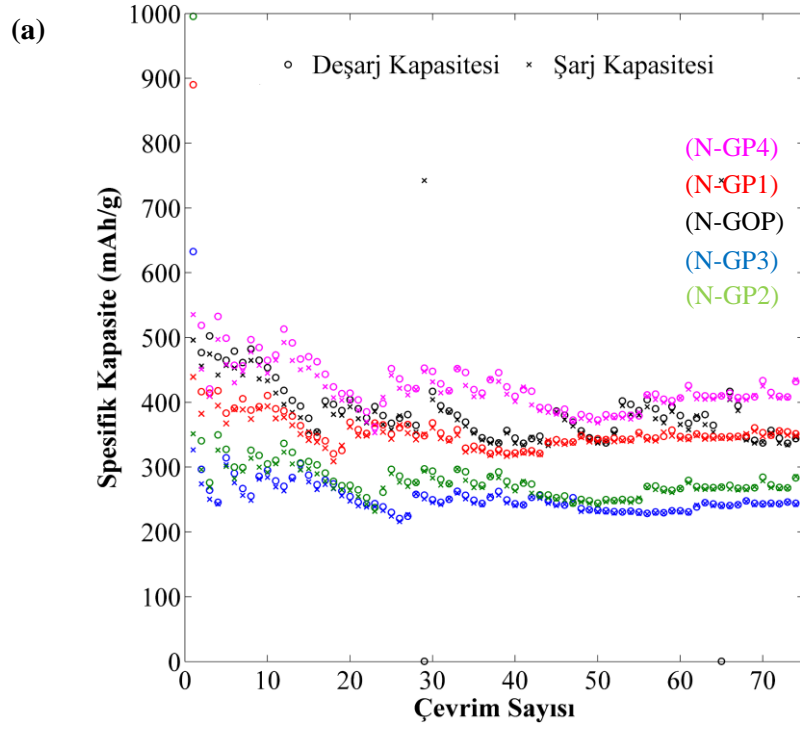
Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	25. Çevrim	50. Çevrim	75. Çevrim
N-GOP	1155	453	368	342	348
N-GP1	890	411	351	344	351
N-GP2	633	295	230	234	244
N-GP3	996	305	297	245	282
N-GP4	1517	465	452	373	430

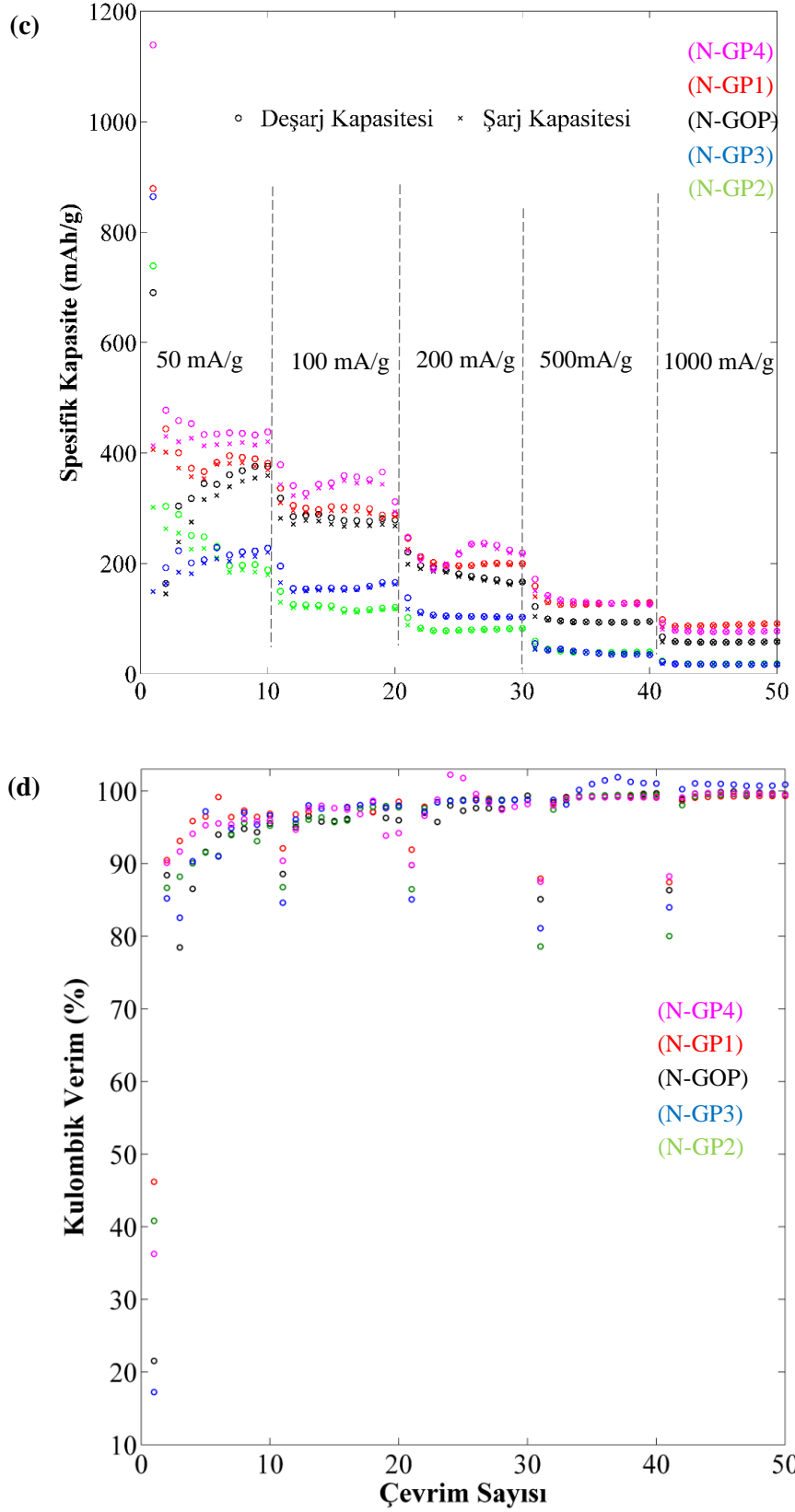
**Tablo 5.4.** Azot katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında 10. çevrimin sonundakideşarj kapasiteleri

Akım Yoğunluğu (mAh)	Kalan Kapasite (mAh/g) (10.çevrim sonunda)				
	N-GOP	N-GP1	N-GP2	N-GP3	N-GP4
50	376	381	188	228	438
100	279	289	120	165	312
200	166	200	82	103	219
500	95	129	39	35	127
1000	58	91	18	17	77

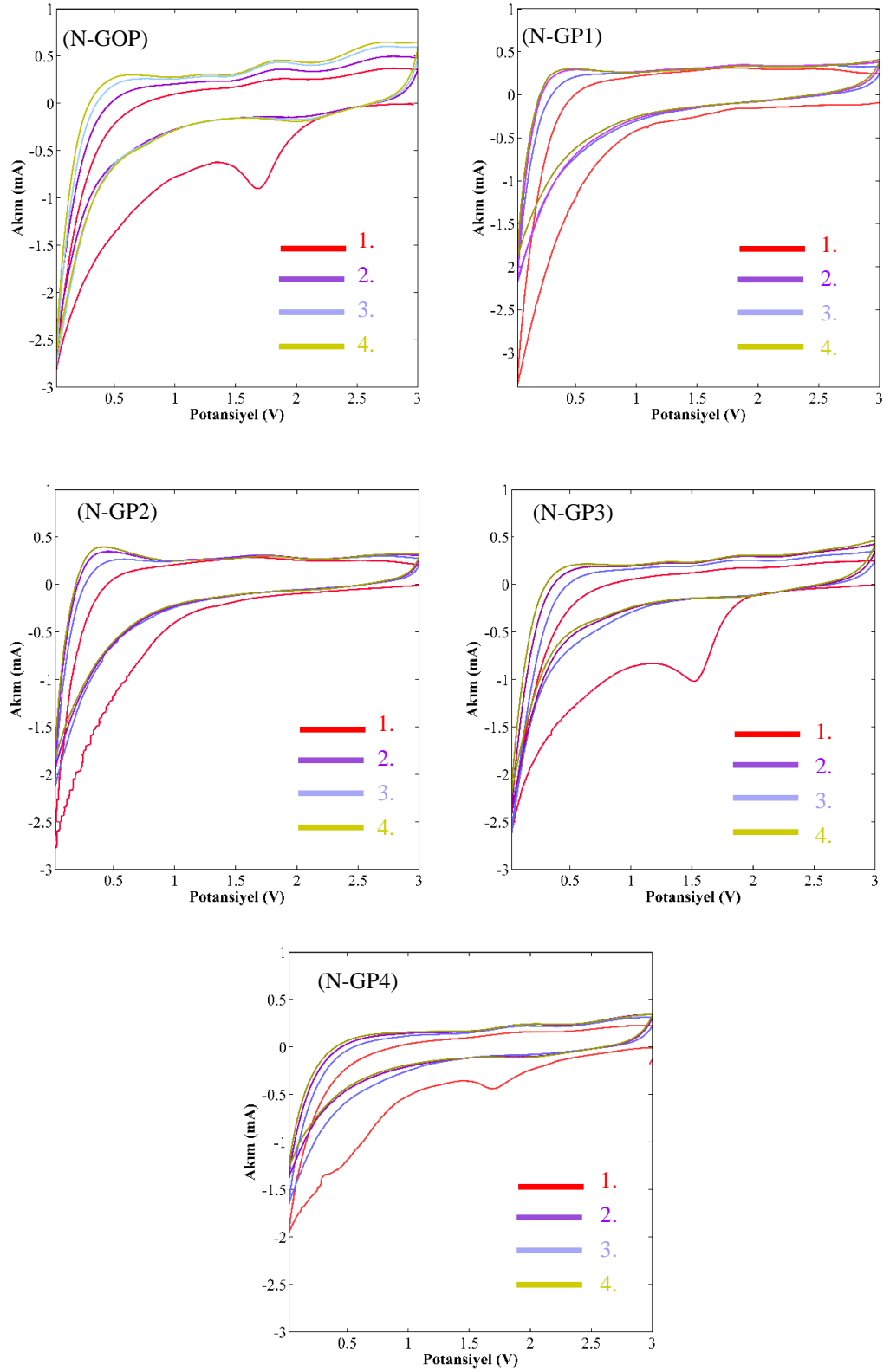


**Şekil 5.3.** Azot katkılı grafen numunelerinin temsili geçirimli elektron mikroskop görüntüleri





**Şekil 5.4.** Azot katkılı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.4(a)), c) Şarj/deşarj eğrisi farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), d) kulombik verimlilik (Şekil 5.4(c))



Şekil 5.5. Azot katkılı grafen numunelerinin çevrimsel voltametri eğrileri

## 5.2. Sülfür Katkılı Grafen Tozları

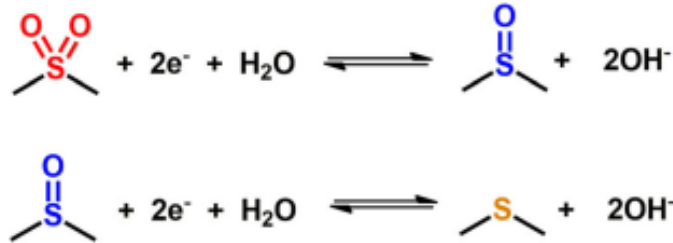
Azot katkılı grafen tozlarının üretiminde olduğu gibi sülfür katkılı grafen tozları da Tablo 5.5'te belirtilen potansiyel aralıklarda sentezlenmiştir. Potansiyel aralıkların değişimi sonucu yapıdaki sülfür gruplarının durumu XPS tekniği ile irdelenmiştir. (XPS tekniği ile yapılan kimyasal analizler ilgili makalede yer almaktadır [198]).

**Tablo 5.5.** Sülfür katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri

Kod	Üretim Metodu	Potansiyel Aralık Değerleri
S-GOP	Kronoamperometri	2,5V (sabit potansiyel)
S-GP1	Çevrimsel voltametri (Yücel Yöntemi)	(-1V)- (+2,5V)
S-GP2	Çevrimsel voltametri (Yücel Yöntemi)	(+0,6V)- (+2,5V)
S-GP3	Çevrimsel voltametri (Yücel Yöntemi)	(+1,5V)- (+2,5V)

Seçilen potansiyel aralık değerleri arasında potansiyel değeri artarken grafit çubuk oksitlenerek çeşitli hidroksil, epoksil gibi gruplar oluşurken bu gruplar maksimum potansiyele ulaşıp potansiyel değeri düşerken indirgenirler (Şekil 5.6) ve kükürt karbona çeşitli bağ tipleri ile bağlanır.

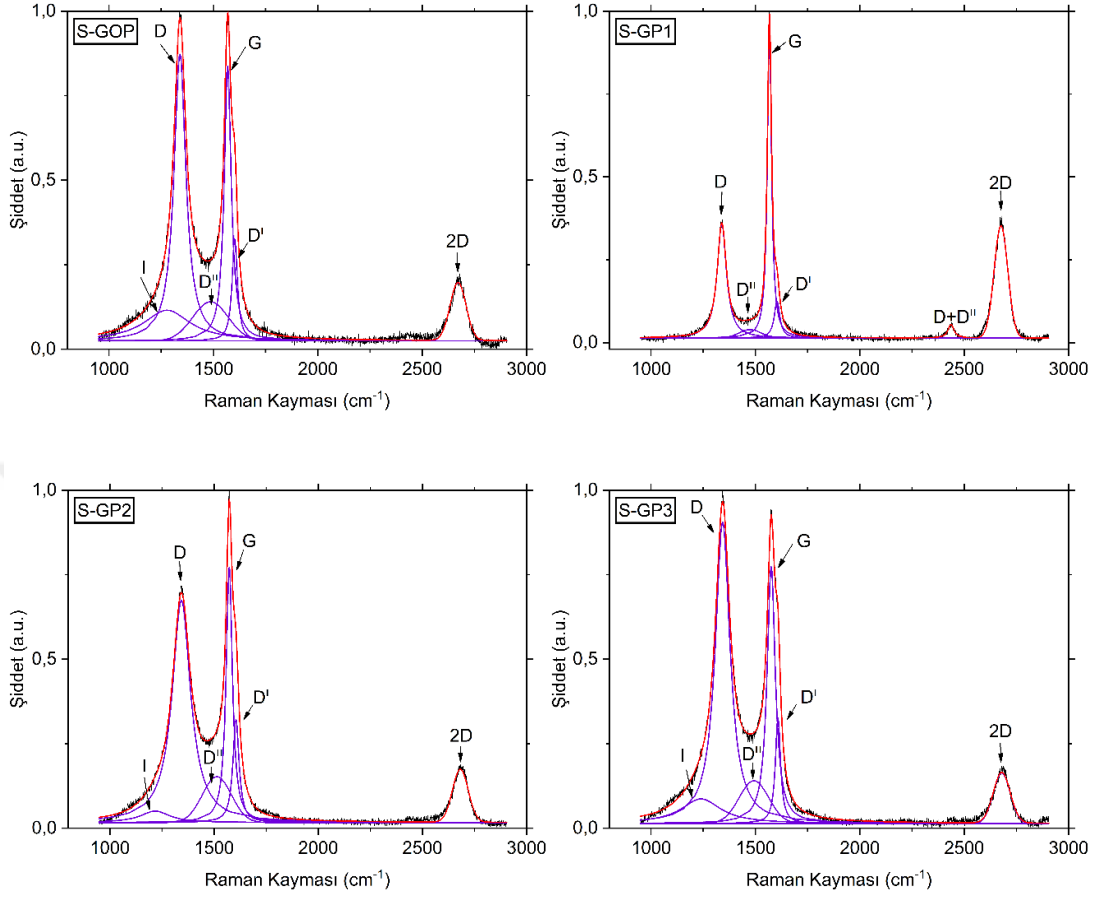
XPS analizleri, tarama potansiyelinin değişimi ile kimyasal yapının nasıl etkilendiğini göstermiştir. S-GP1'in en geniş potansiyel aralıkla sentezlendiği sırasıyla S-GP3'e doğru bu potansiyel aralığın daralması yapıdaki kimyasal bağları değiştirmiştir. Tüm numunelerin kükürt ile katkılanırılmasına rağmen, kükürt bağlarının karbon ve oksijen ile bağlanma durumlarının değiştiği gözlemlenmiştir. S-GP1'de oluşan -C-S-C- pikinin şiddetinin S-GP3'e doğru azaldığı görülürken -C-SO<sub>x</sub>-C- pikinin şiddetinin ise arttığı görülmüştür. Sabit potansiyelde sentezlenen S-GOP numunesinde ise oksijen içerikli fonksiyonel grupların ve -C-SO<sub>x</sub>-C- miktarının en yüksek olduğu bulunmuştur.



**Şekil 5.6.** Kükürtün karbon yapısına girerken gerçekleştirdiği redoks tepkimeleri [204]

Sentezlenen sülfür katkılı grafen numunelerinin her birinin en az beş noktasından Raman ölçümleri yapılmış bu spektrumlara dekonvolüsyon işlemi uygulandıktan sonra

bu ölçümlere ait temsili Raman spektrumları elde edilmiştir (Şekil 5.5). Alınan ölçümlerin ortalaması alındıktan sonra elde edilen veriler ile Tablo 5.6 oluşturulmuştur.



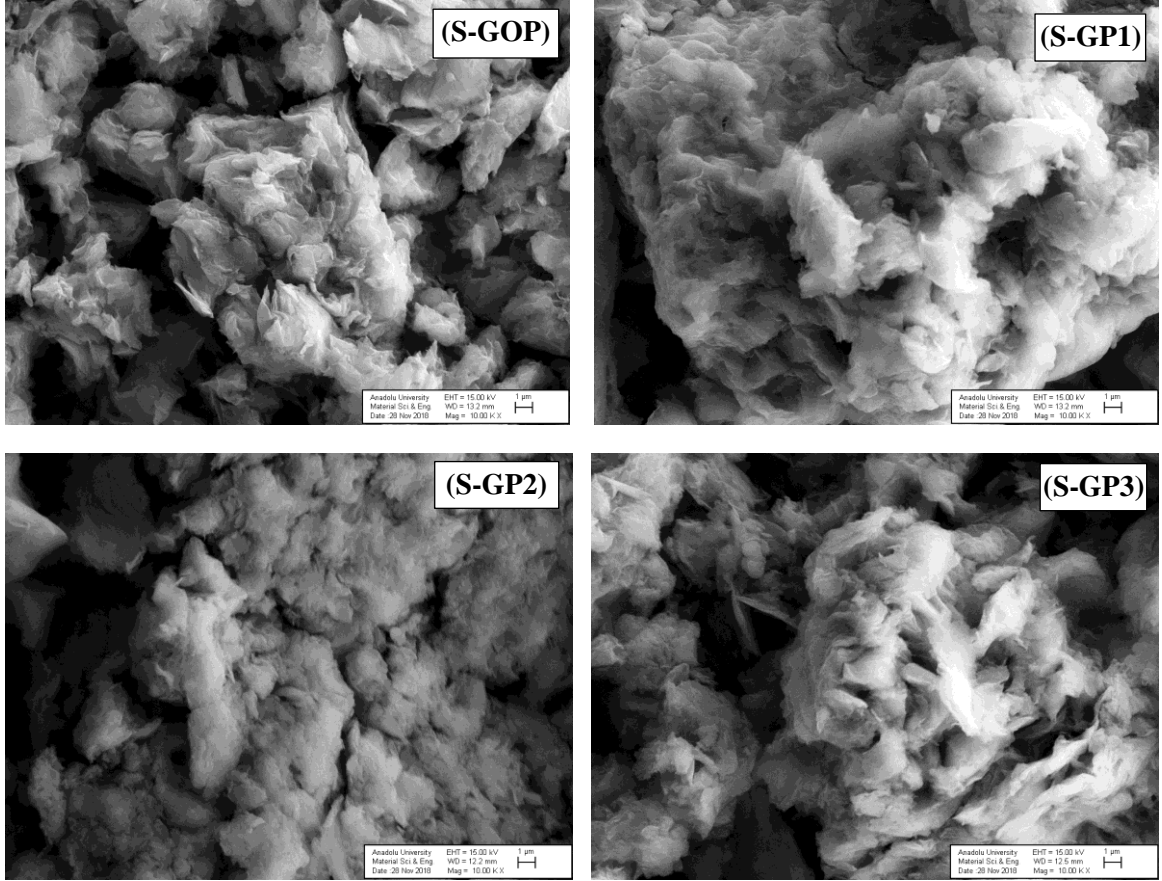
Şekil 5.7. Sülfür katkı grafen tozlarının temsili Raman spektrumları

Tablo 5.6. Sülfür katkı grafen tozlarının Raman verileri

Kod	D band (cm <sup>-1</sup> )	G band (cm <sup>-1</sup> )	2D band (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> <sup>0</sup> /I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>1</sup> /I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
S-GOP	1340	1569	2672	0,13	0,36	1,1	0,36
S-GP1	1344	1572	2687	0,05	0,17	0,36	0,35
S-GP2	1344	1575	2685	0,16	0,40	0,85	0,25
S-GP3	1342	1573	2679	0,15	0,39	1,05	0,21

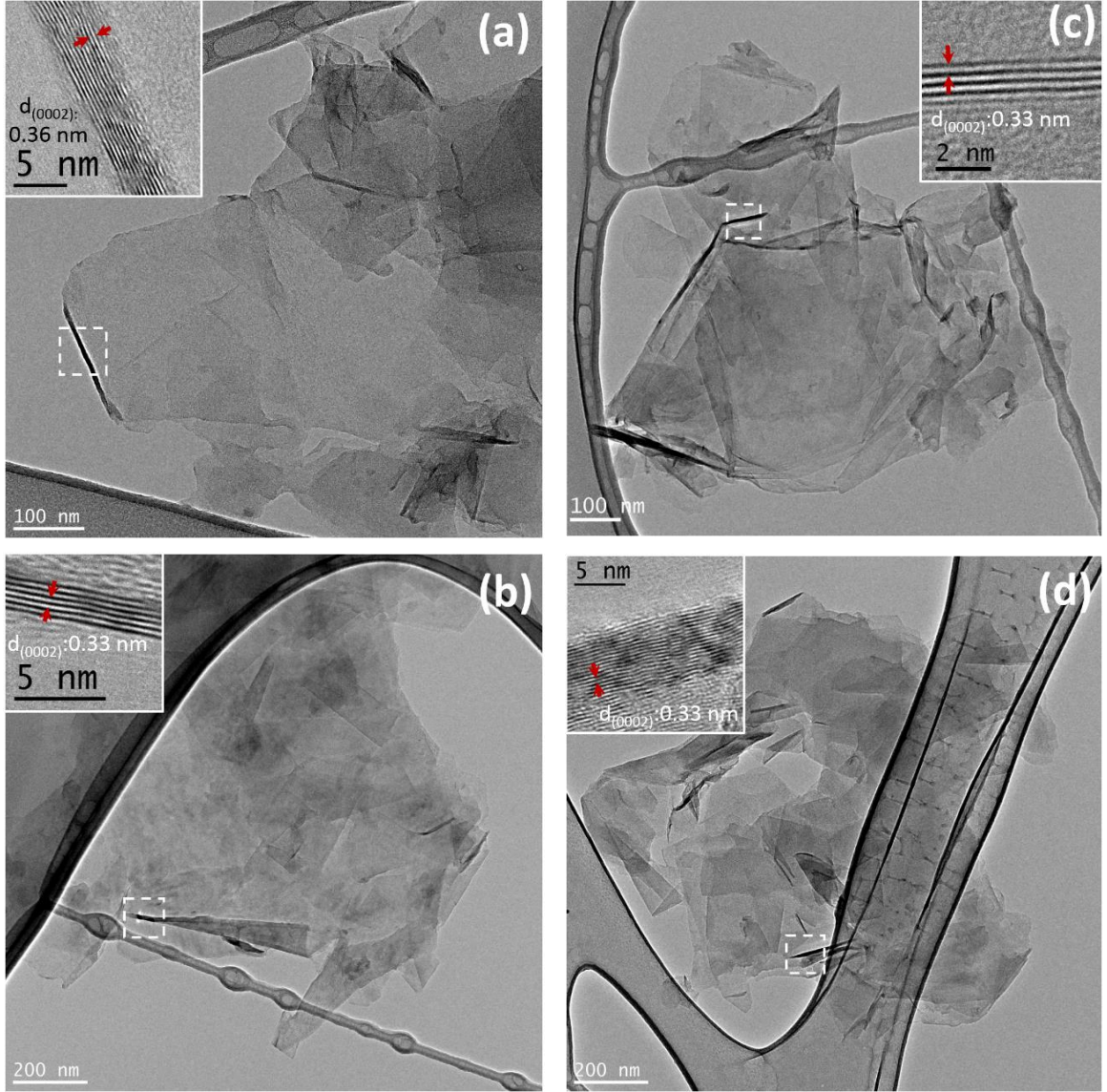
Raman spektrumlarının ortalamasından elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranının S-GOP ve S-GP3 numunesinde olmasından dolayı bu tozun diğerlerine göre yapısında yüksek oranda kusur ihtiva ettiği düşünülmektedir. S-GP1 numunesinde ise I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı oldukça düşük olmasından dolayı dizilimsel ve yapısal kusurların daha az miktarda olduğu sonucuna varılabilir.

Sülfür katkılı dört numuneye ait toz örnekler, taramalı elektron mikroskop analizleri için izopropil alkol içinde dağıtılarak lamel üzerine damlatılmış ve kurutulmuştur. Ardından Au-Pd kaplanarak mikroyapı incelemeleri yapılmıştır (Şekil 5.8).



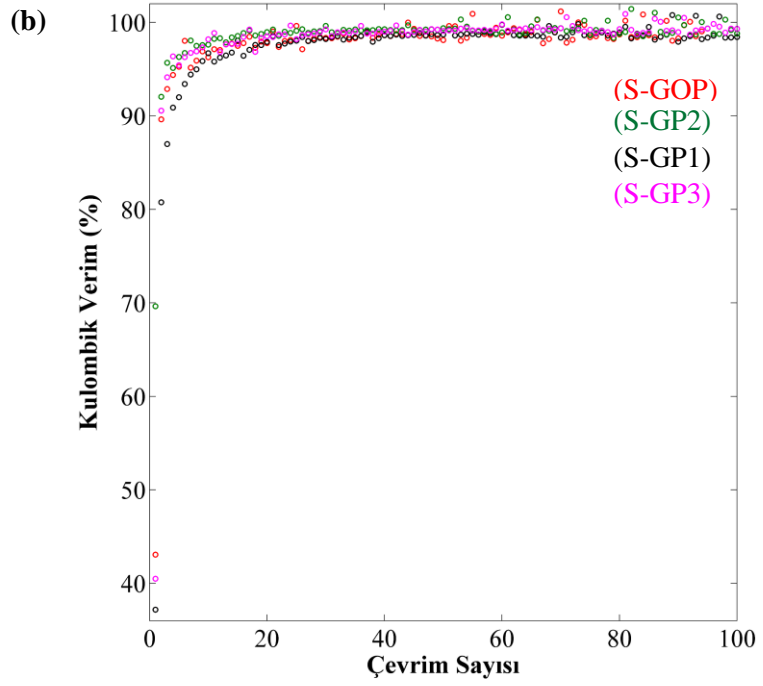
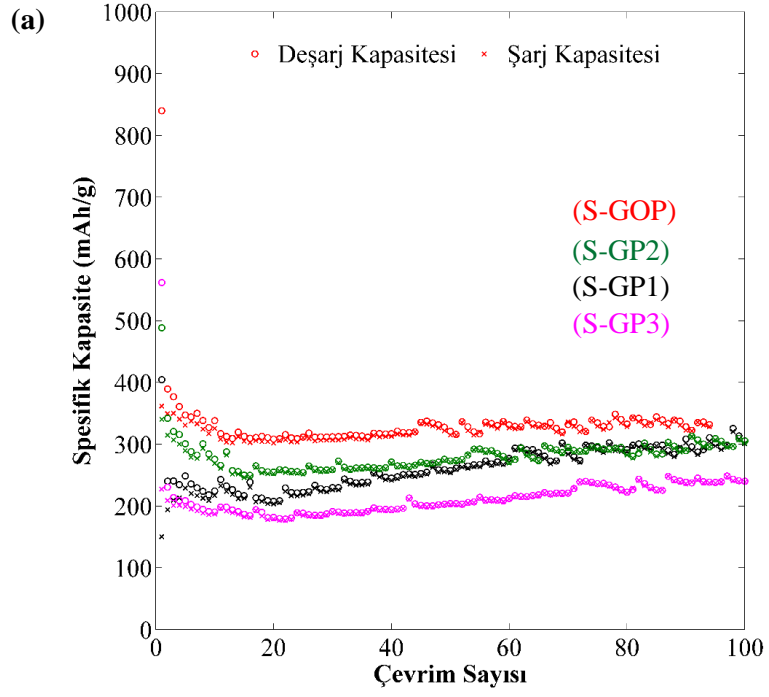
Şekil 5.8. Sülfür katkılı grafen tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri

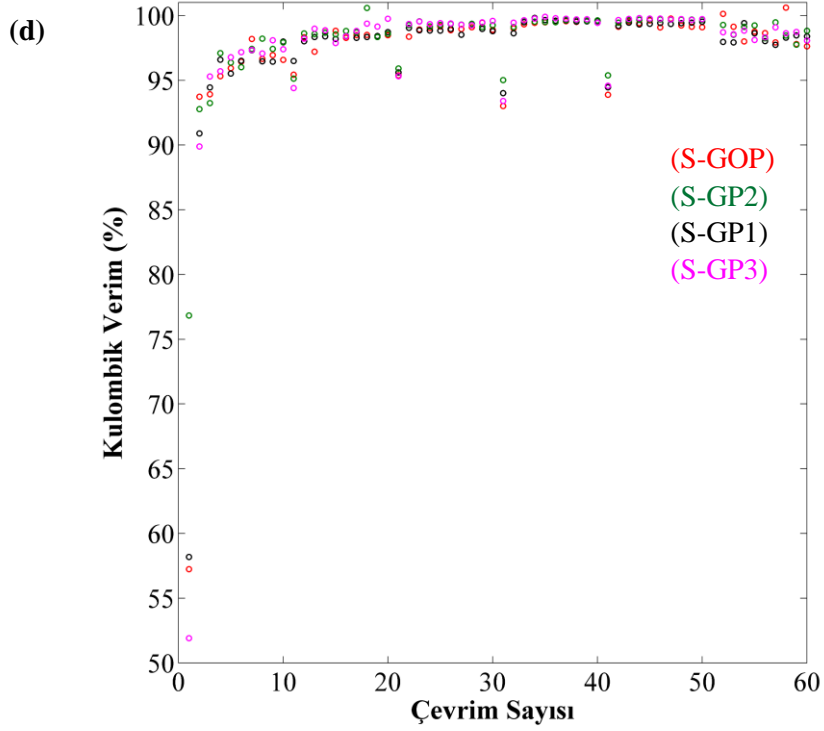
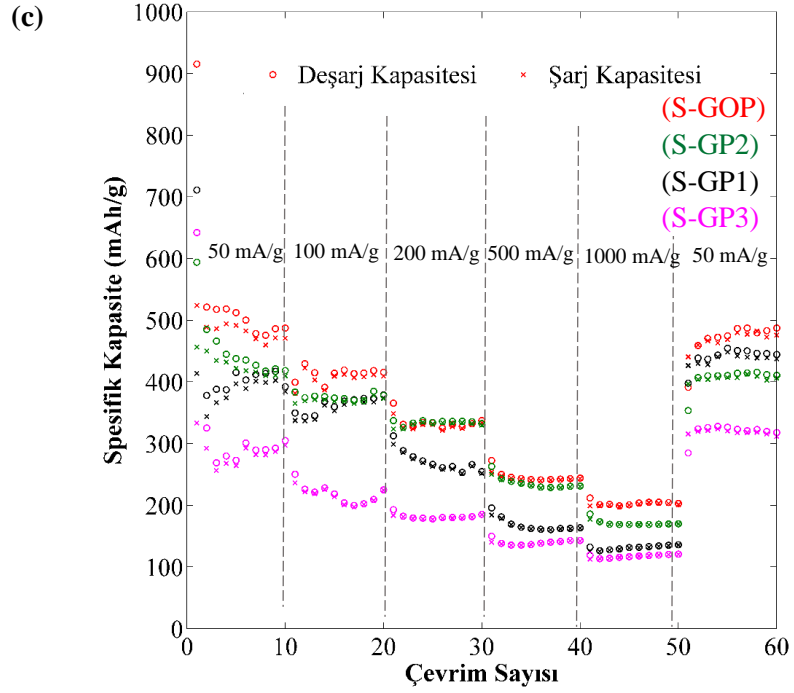
Taramalı elektron mikroskop görüntüleri çok katmanlı grafen tabakalarının varlığını ve özellikle S-GP1 ve S-GP2’de topaklanma eğiliminden dolayı büyük kümelerden oluşan bir morfolojinin varlığını göstermiştir. Geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri transparan bir görüntüye sahip ince grafen tabakalarının varlığını göstermiştir. Kırıksık bir morfolojiye sahip tabakaların sayısının 6 ile 18 arasında olduğu bu tabakaların arasındaki mesafe  $d(0002)$ ’nin S-GOP için 0,36 nm iken S-GP1, S-GP2 ve S-GP3 için 0,33 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.9).



**Şekil 5.9.** Sülfür katkılı grafen tozlarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri a) S-GOP, b) S-GP1, c) S-GP2, d) S-GP3

Kükürt katkılı dört numunenin de elektrokimyasal testler için aktif malzeme, PVDF, Super P oranı sırasıyla yüzdece 80:10:10 olarak belirlenmiş ve elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlara sabit akım yoğunluğunda ve farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj/deşarj eğrileri ve kulombik verimlilik ile çevrimsel voltametri eğrileri Şekil 5.10-5.11’de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen sayısal veriler 5.7-5.8’de verilmiştir.





**Şekil 5.10.** Kükürt katkılı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.10(a)), c) Şarj/deşarj eğrisi farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), d) kulombik verimlilik (Şekil 5.10(c))

**Tablo 5.7.** Kükürt katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimler sonundaki deşarj kapasiteleri

Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	80. Çevrim	100. Çevrim
S-GOP	840	338	321	333	331
S-GP1	405	225	258	291	306
S-GP2	489	276	273	286	306
S-GP3	562	191	204	223	240

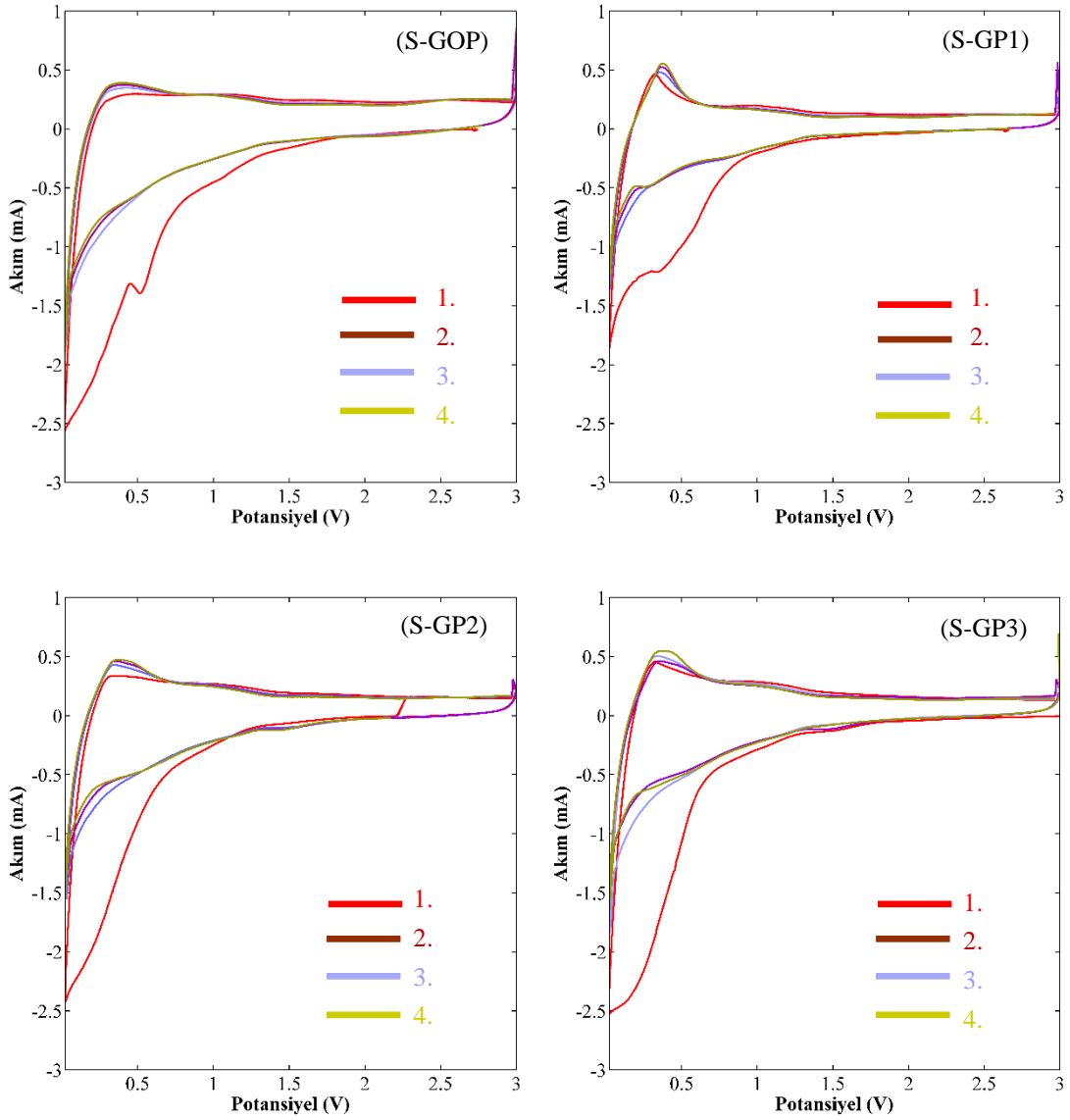
**Tablo 5.8.** Kükürt katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında 10. çevrimin sonundaki deşarj kapasiteleri

Akım Yoğunluğu (mAh)	Kalan Kapasite (mAh/g) (10. çevrim sonunda)			
	S-GOP	S-GP1	S-GP2	S-GP3
50	487	392	418	305
100	415	379	378	225
200	337	255	333	185
500	244	164	231	143
1000	203	136	170	121
50	487	444	411	318

Sabit akım yoğunluğunda (100 mA/g) ile yapılan şarj/deşarj sabit potansiyelde sentezlenen S-GOP numunesinin kapasite değerleri 100 çevrim boyunca diğerlerine nispeten daha yüksek çıkmıştır. S-GOP, S-GP1, S-GP2 ve S-GP3 numunelerinin 100 çevrim sonunda geriye kalan kapasite değerleri sırasıyla 331, 305, 305 ve 240 mAh/g olarak belirlenmiştir. Değişken akım yoğunluğunda yapılan testler kapasite sıralamasını değiştirmemiştir ve en yüksek kapasite S-GOP’de iken en düşük kapasite değeri S-GP3’tedir.

### 5.3. Klor Katkılı Grafen Tozları

Klor katkılı grafen tozları N, S katkılı grafen tozlarının sentezinde olduğu gibi Tablo 5.9’da belirtilen potansiyel aralıklarda sentezlenmiştir. Potansiyel aralıkların değişimi sonucu yapıdaki klor gruplarının durumu XPS tekniği ile irdelenmiştir (XPS tekniği ile yapılan kimyasal analizler ilgili makalede yer almaktadır [199]). Üç numunenin de XPS spektrumlarında görünen C-Cl bağlarına ait pikler klorun grafenin kafes yapısına girdiğini göstermektedir. Karbon klor bağlarına ek olarak klor ve oksijen bağlarına (-ClO<sub>2</sub>, -ClO<sub>3</sub>, -ClO<sub>4</sub>) ait pikler üç spektrumda da gözlemlenmiştir.



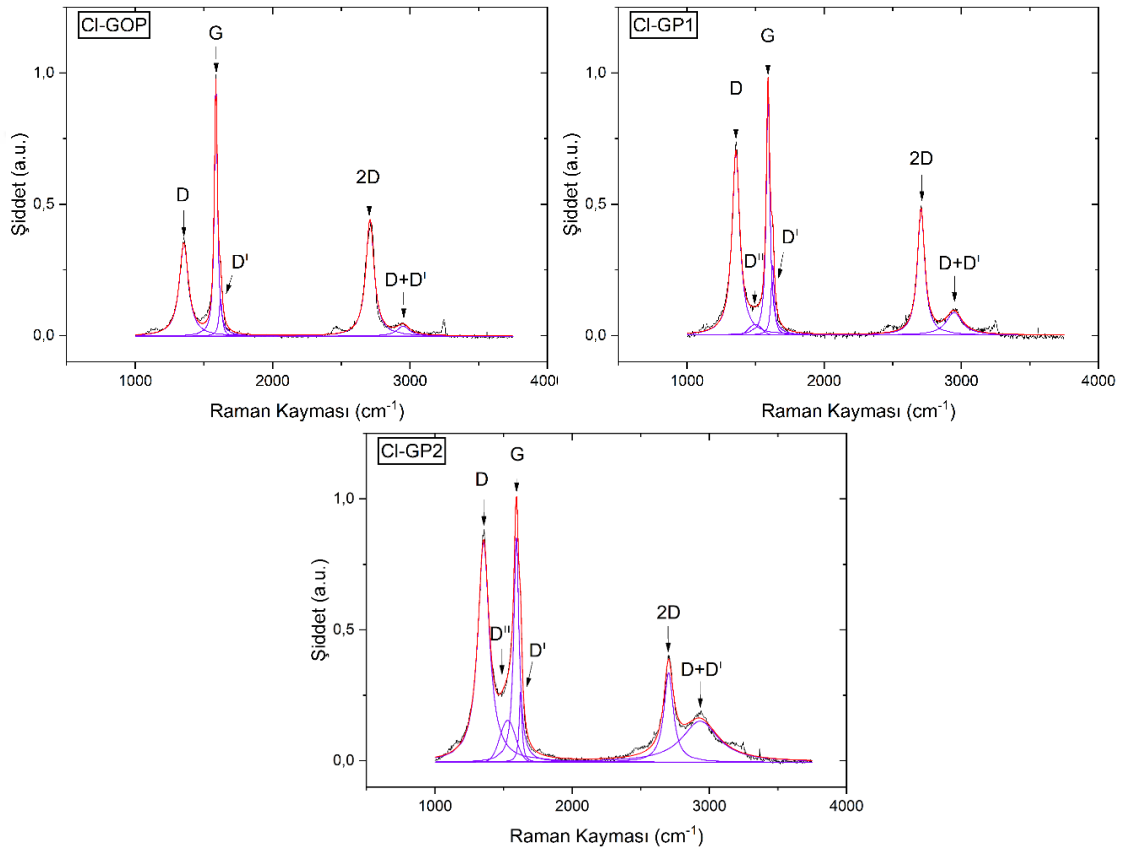
Şekil 5.11. Sülfür katkılı grafen tozlarının çevrimsel voltametri eğrileri

$-\text{ClO}_2$ ,  $-\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  piklerinin şiddetlerinin Cl-GP2 numunesinde daha yoğun olması klor içerikli oksijen grupların fazla olmasına işaret etmektedir. Cl-GOP numunesinin kronoamperometri yöntemi ile sentezlenmesinden dolayı zengin oksijen içerikli grupların indirgenmesinin mümkün olamaması nedeniyle indirgenmemiş halde yüzeyde kaldığı görülmüştür.

**Tablo 5.9.** Klor katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri

Kod	Üretim Metodu	Potansiyel Aralık Değerleri
Cl-GOP	Kronoamperometri	2,5V (sabit potansiyel)
Cl-GP1	Çevrimsel voltametri (Yücel Yöntemi)	(-1,3V) – (+2,5V)
Cl-GP2	Çevrimsel voltametri (Yücel Yöntemi)	(0V) – (+2,5V)

Sentezlenen klor katkılı grafen numunelerinin her birinin en az beş noktasından Raman ölçümleri yapılmış ve bu ölçümlere ait temsili Raman spektrumları elde edilmiştir (Şekil 5.12). Alınan ölçümlerin ortalaması Tablo 5.10’da verilmiştir.



**Şekil 5.12.** Klor katkılı grafen tozlarının temsili Raman spektrumları

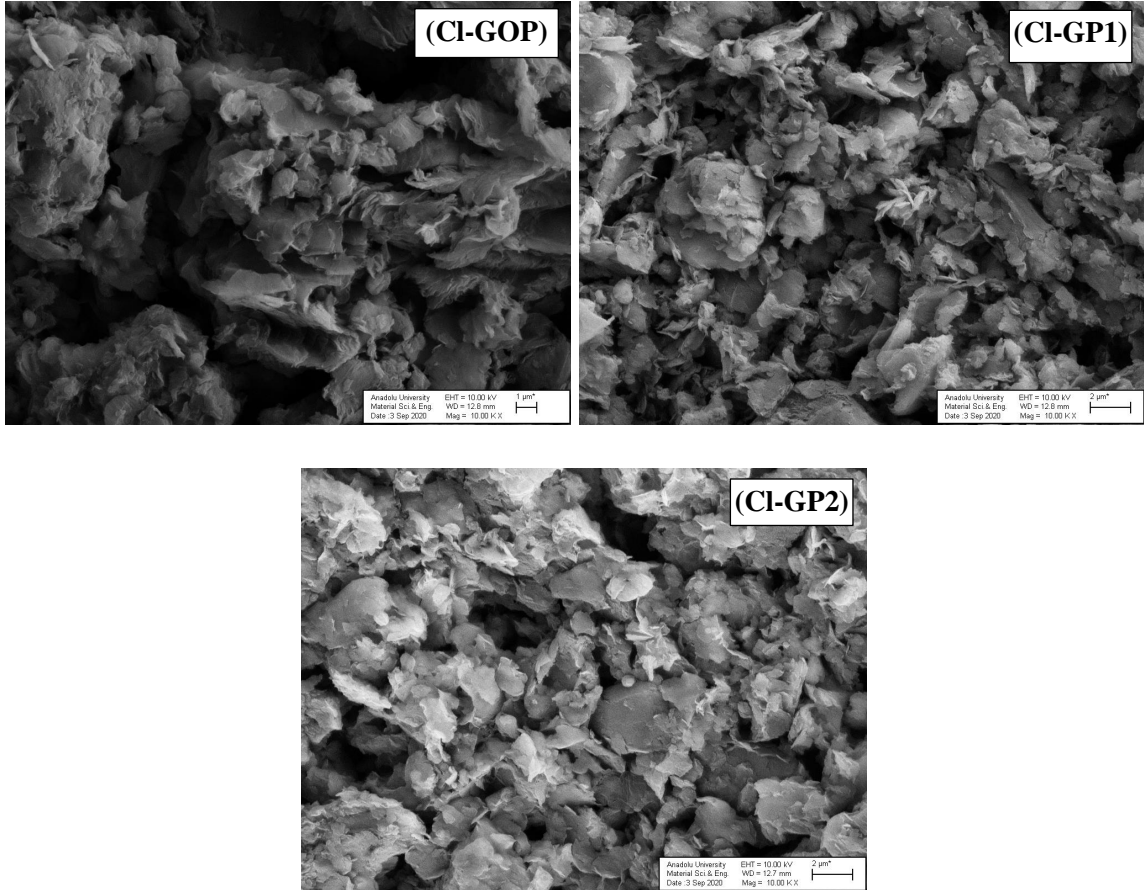
**Tablo 5.10.** Klor katkılı grafen tozlarının sentez parametreleri

Kod	D Piki (cm <sup>-1</sup> )	G Piki (cm <sup>-1</sup> )	2D Piki (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>D'</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
Cl-GOP	1358	1590	2710	0,21	0,47	0,49
Cl-GP1	1356	1593	2706	0,33	0,81	0,47
Cl-GP2	1355	1593	2703	0,29	0,90	0,42

Cl-GP2 numunesinin en yüksek I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranına sahip olduğu Cl-GOP numunesinin ise en düşük I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranına sahip olduğu görülmüştür. Kusur kaynaklı piklerden D<sup>II</sup> pikinin Cl-GOP numunesinde oluşmadığı, D<sup>I</sup> pikinin ise diğerlerine göre daha düşük olduğu

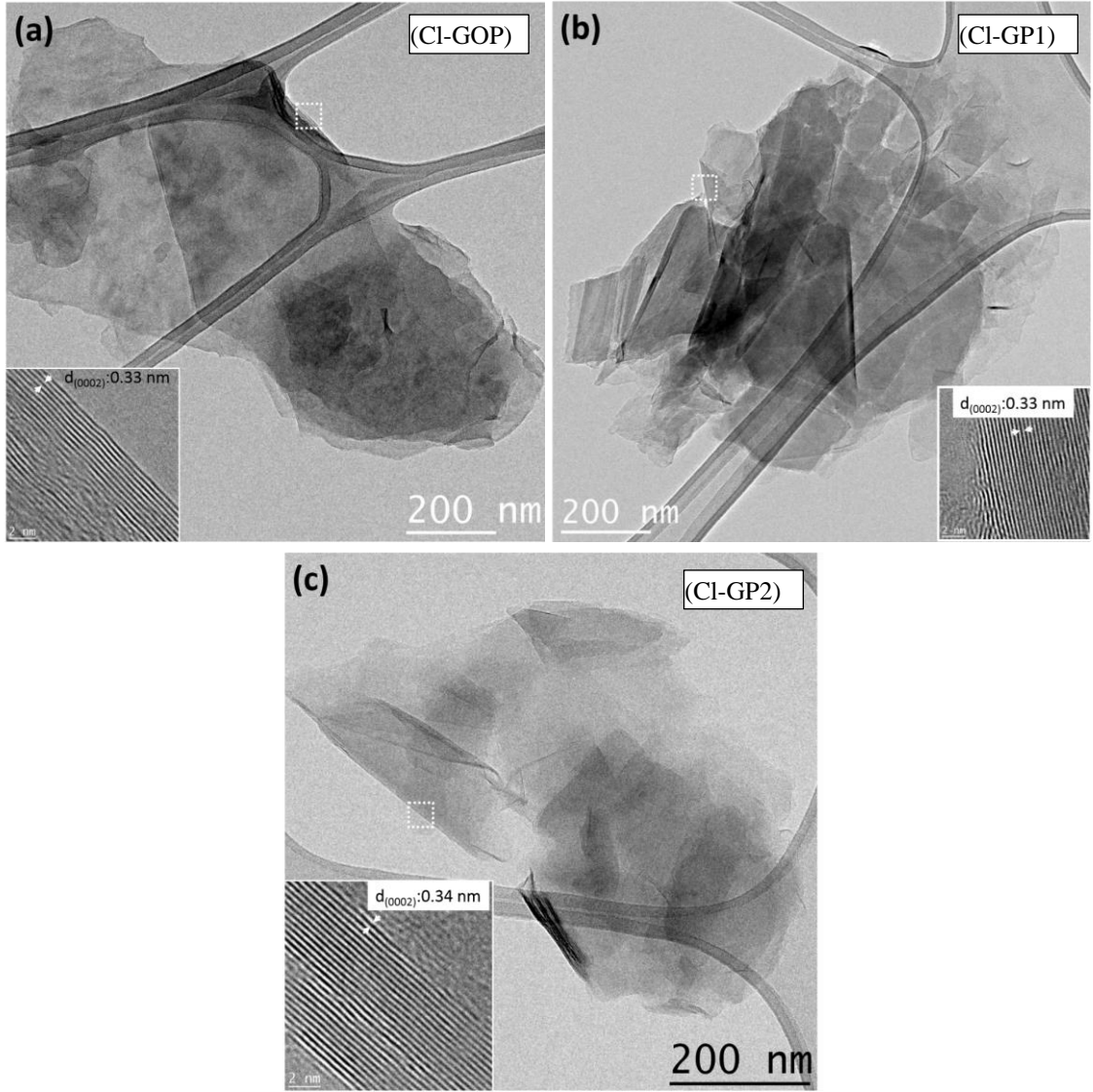
belirlenmiştir. Bu durum dizilimsel ve yapısal kusurların bu numunede daha az olduğunu düşündürmektedir.

Klor katkılı üç numuneye ait tozlar, mikroyapı analizleri için izopropil alkolde dağıtma işleminden sonra kurutulmuş ve Au-Pd kaplanarak taramalı elektron mikroskop tekniği ile incelenmiştir (Şekil 5.13). Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop tekniği ile alınan görüntüler Şekil 5.14'te verilmiştir.



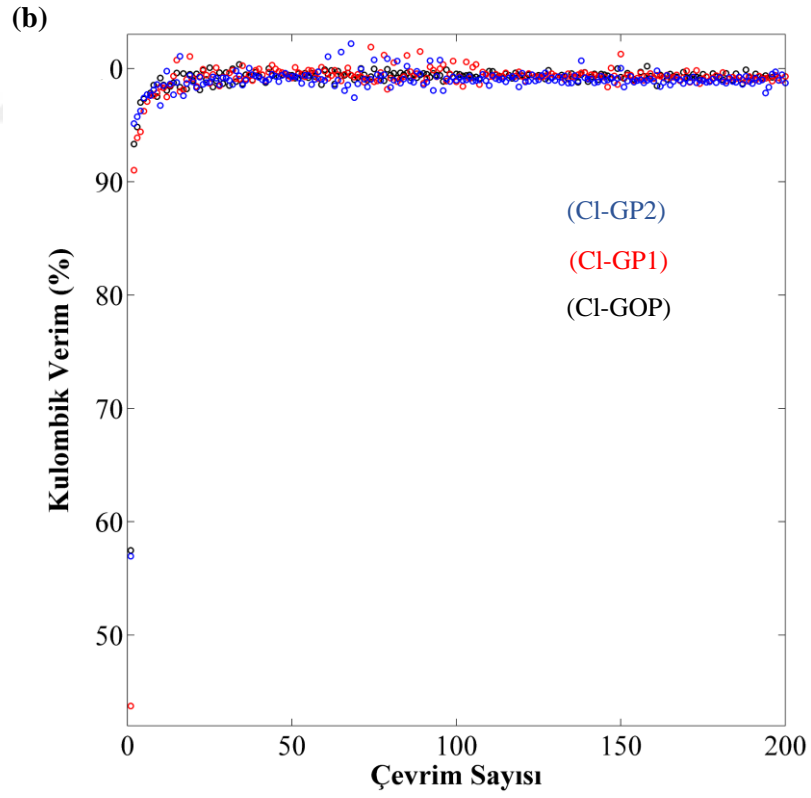
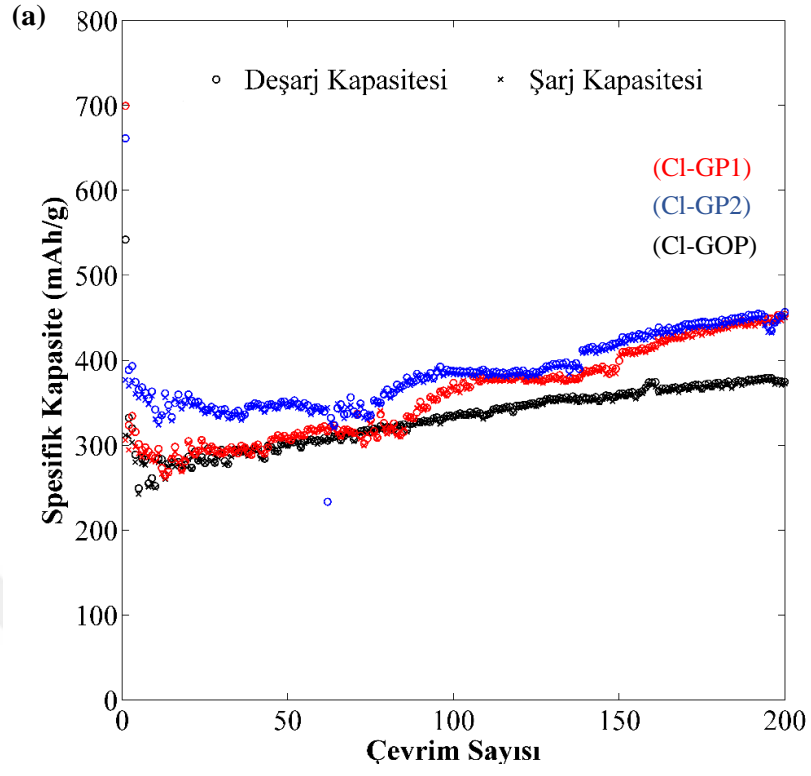
Şekil 5.13. Klor katkılı grafen tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri

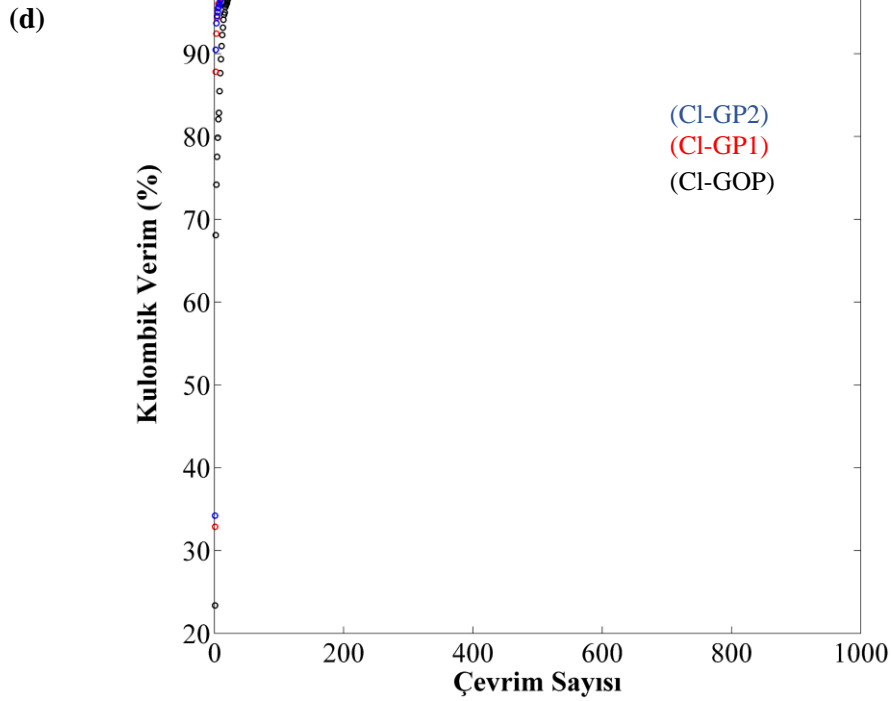
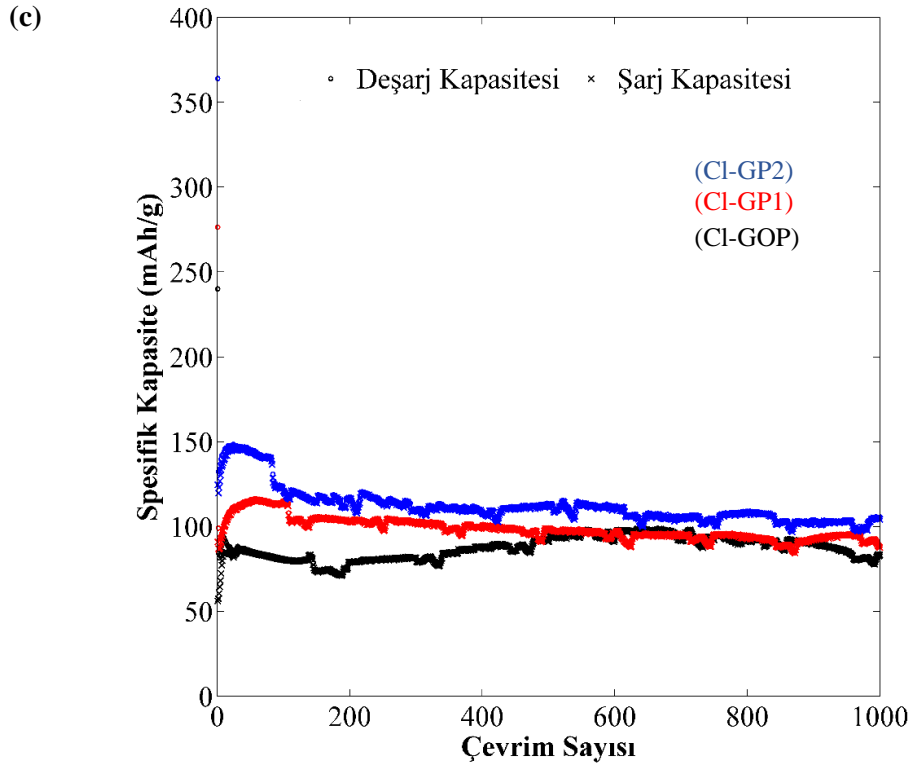
Klor katkılı grafen tozlarının mikroyapı görüntüleri birçok tabakanın bir araya geldiğini ve bazı bölgelerde topaklanmaların olduğunu göstermiştir. Cl-GOP numunesinin Cl-GP1 ve Cl-GP2'ye göre daha büyük kümelere sahip olduğu görülmüştür. Geçirimli elektron mikroskop görüntüleri tabakalar arası mesafenin Cl-GOP ve Cl-GP2 için 0,33 C-GP1 için ise 0,34 olduğunu göstermiştir.



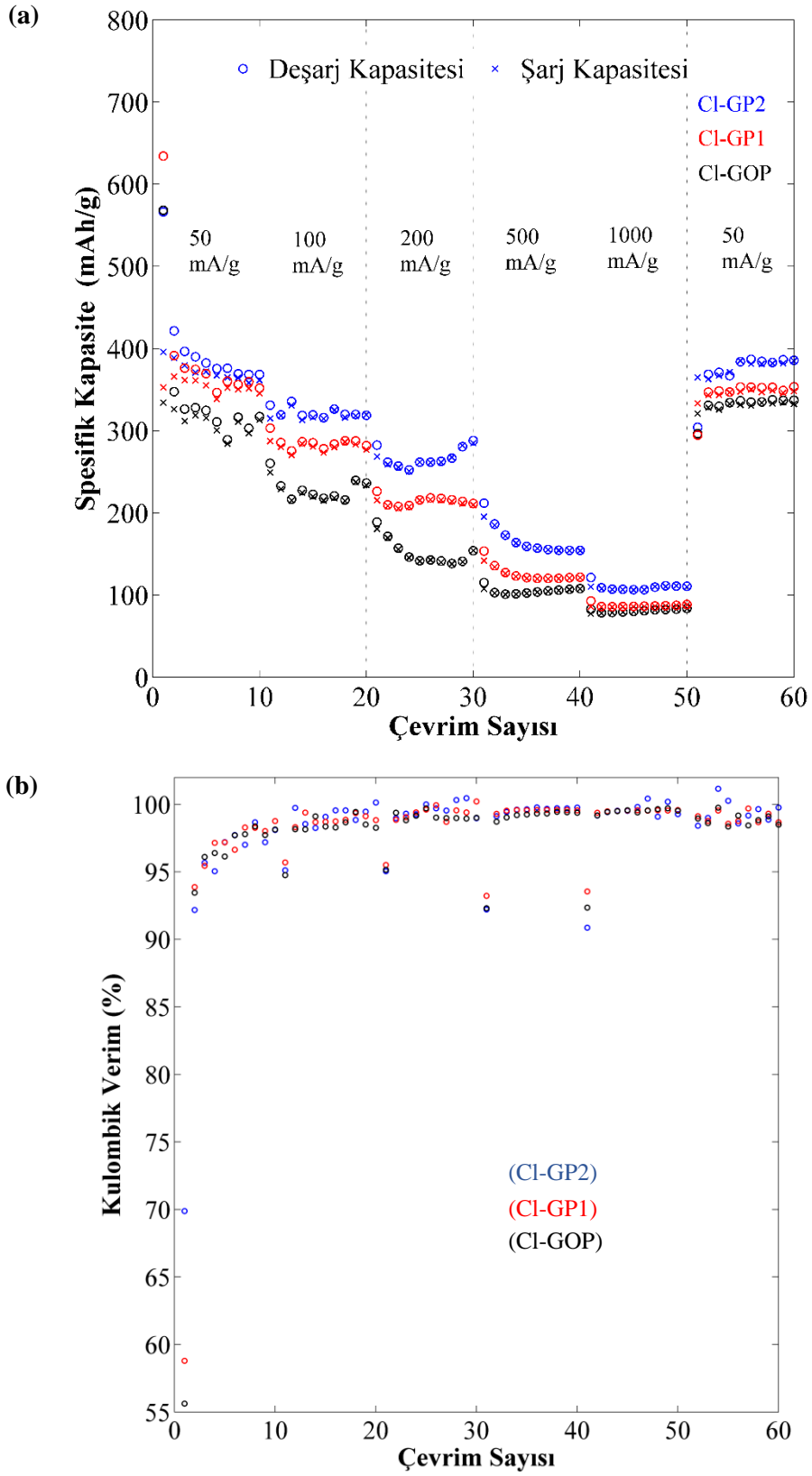
**Şekil 5.14.** Klor katkılı grafen tozlarının geçirimli elektron mikroskop görüntüleri

Klor katkılı üç numuneden de elektrokimyasal testler için aktif malzeme oranı, PVDF, Super P oranı sırasıyla yüzdece 80:10:10 olarak karıştırılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlara sabit akım yoğunluğunda ve farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj/deşarj eğrileri ve kulombik verimlilik grafikleri ile çevrimsel voltametri eğrileri Şekil 5.15-5.16'da verilmiştir. Sabit akımda ve değişken akımlarda yapılan şarj/deşarj eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 5.11-5.12'de verilmiştir.





**Şekil 5.15.** Klorkatklı grafen numunelerinin a) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (100 mA/g)), b) kulombik verimlilik (Şekil 5.15(a)), c) şarj/deşarj eğrisi ((sabit akım (1000 mA/g)), d) kulombik verimlilik (Şekil 5.15(c))



Şekil 5.16. Klor katkılı grafen tozlarının a) şarj/deşarj eğrileri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g), b) değişken akımlarda kulombik verimlilik grafiği (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g)

**Tablo 5.11.** Klor katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimlerdeki 100 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri

Kod	1.	10.	50.	80.	100.	150.	200.
	Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim
Cl-GOP	542	252	301	322	334	361	375
Cl-GP1	700	285	308	316	373	400	454
Cl-GP2	661	342	347	366	388	421	457

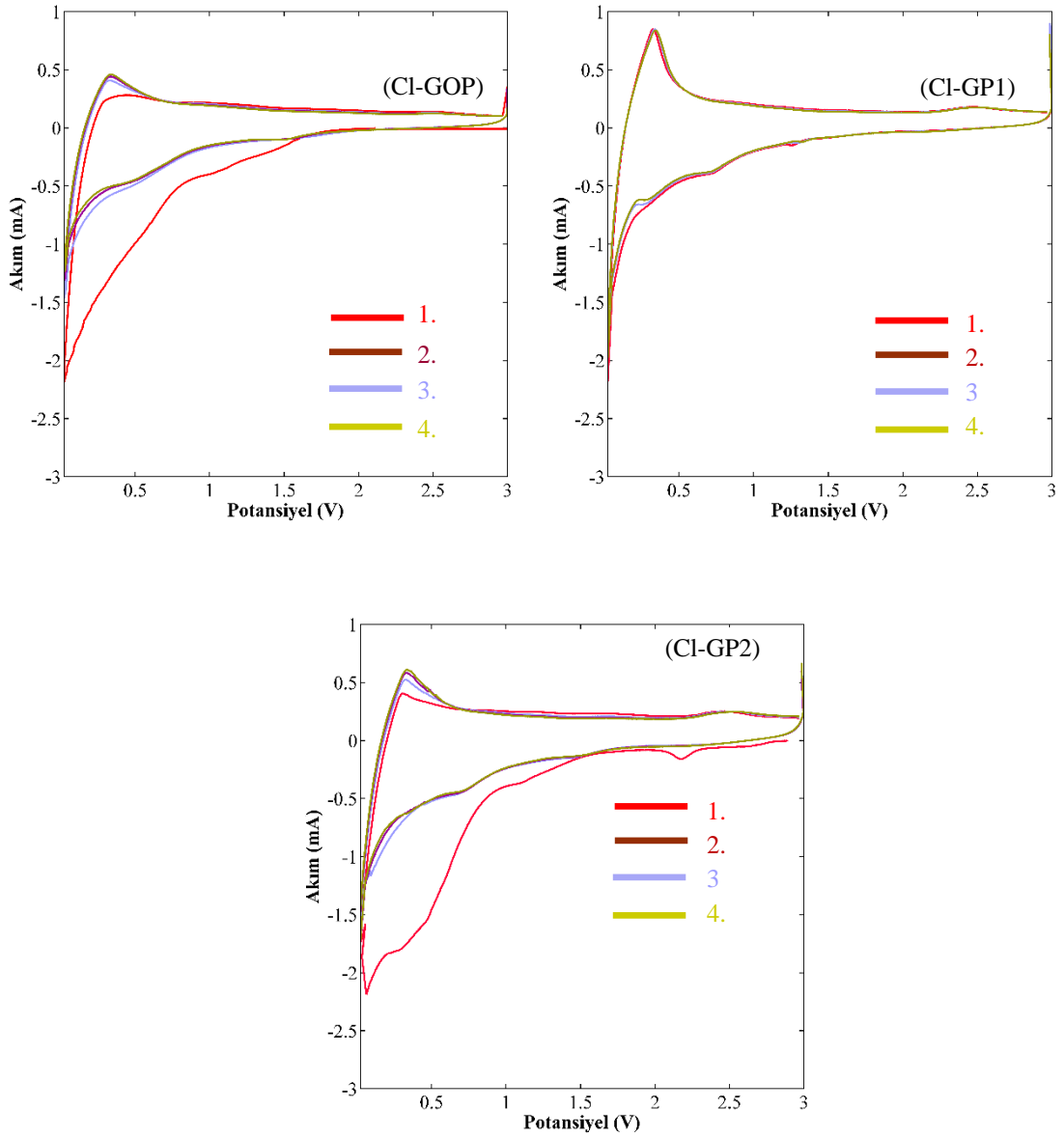
**Tablo 5.12.** Klor katkılı grafen tozlarının tabloda belirtilen çevrimlerdeki 1000 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri

Kod	1. Çevrim	100.	300.	500.	800.	1000.
		Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim	Çevrim
Cl-GOP	240	81	82	92	92	84
Cl-GP1	276	115	103	99	93	88
Cl-GP2	364	122	110	113	109	105

**Tablo 5.13.** Kükürt katkılı grafen tozlarının farklı akım yoğunluklarında (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) 10. çevrim sonunda deşarj kapasiteleri

Akım Yoğunluğu (mAh)	Kalan Kapasite (mAh/g) (10. çevrim sonunda)		
	Cl-GOP	Cl-GP1	Cl-GP2
50	317	351	369
100	236	282	318
200	154	212	287
500	108	122	154
1000	84	86	111
50	337	354	386

Sabit akım yoğunluğunda (100 mAh/g) yapılan şarj/deşarj grafiğinde ilk çevrim sonrası tersinmez bir kapasite kaybının yaşandığı görülmektedir. İlerleyen çevrimlerde ve 200 çevrim tamamlandığında kapasite değerlerinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeninin ıslanma problemlerinin çevrimler arttıkça azaldığını gösterdiği düşünülmektedir. Cl-GP2 numunesinin diğerlerine göre elektrokimyasal performansının bir nebze daha iyi olduğu özellikle farklı akım yoğunluklarında bu farkın biraz daha arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.17. Klor katkılı grafen tozlarının çevrimsel voltametri eğrileri

## 5.4. Gözenekli Karbon Serisi

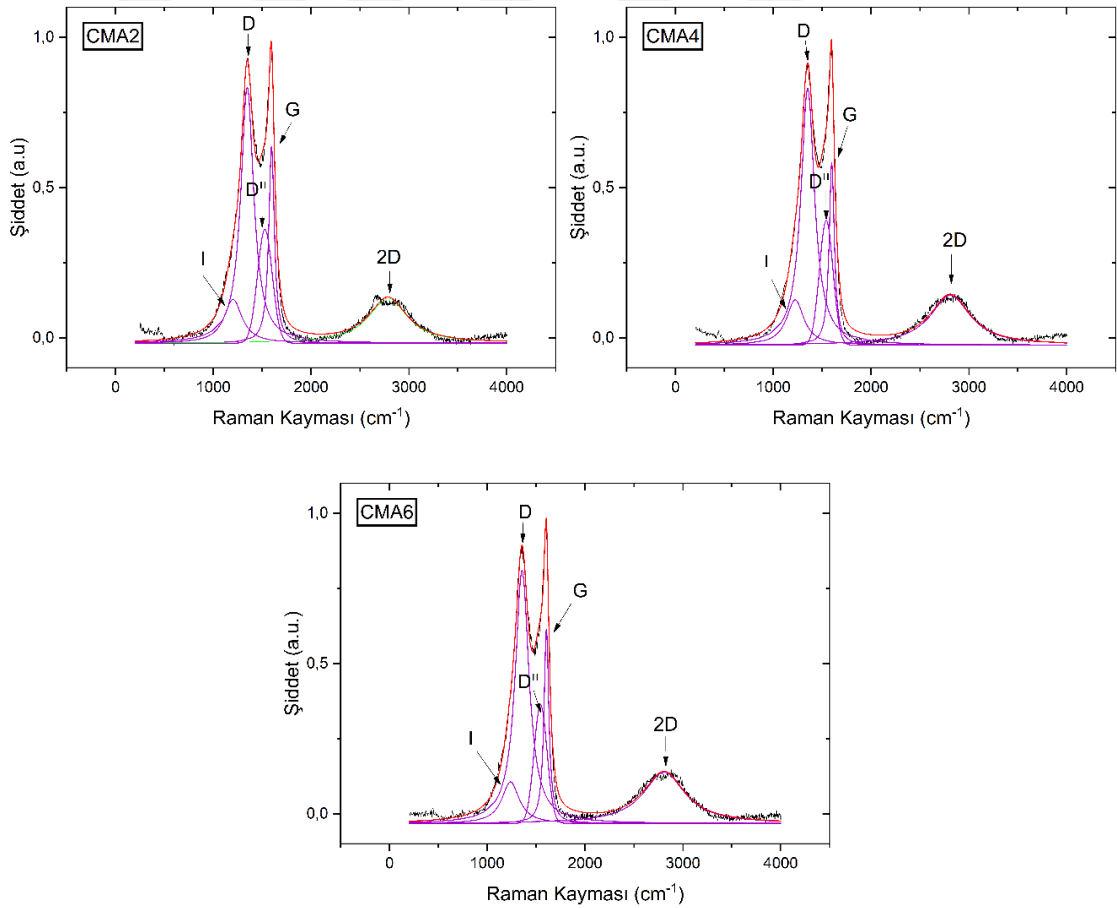
### 5.4.1. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen gözenekli karbonlar

İlk olarak meşe ve çam ağaçlarından atık olarak çıkan talaşların hammadde olarak kullanılmasıyla elde edilen gözenekli karbonların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Gözenekli karbon tozları, hammaddelerin değirmende öğütülerek parçacık boyutuna göre ayrılması sonrası, KOH bileşiği kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Dr. Öğr. Ü. Murat KILIÇ ve ekibi tarafından sentezlenmiştir (Tablo 5.14).

**Tablo 5.14.** Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen gözenekli karbonlar

Kod	Hammadde	Partikül Boyutu	Yüzey Alanı	Sentez Yöntemi
CMA2	Meşe ağacı atıkları	0.112-0.224	1210,17	KOH kimyasal aktivasyon
CMA4	Meşe ağacı atıkları	0.224-0.425	942,28	KOH kimyasal aktivasyon
CMA6	Meşe ağacı atıkları	0.425-0.6	901,34	KOH kimyasal aktivasyon
STL2	Çam ağacı atıkları	0.112-0.224	1010,06	KOH kimyasal aktivasyon
STL4	Çam ağacı atıkları	0.224-0.425	1191,44	KOH kimyasal aktivasyon
STL7	Çam ağacı atıkları	0.425-0.6	1050,36	KOH kimyasal aktivasyon

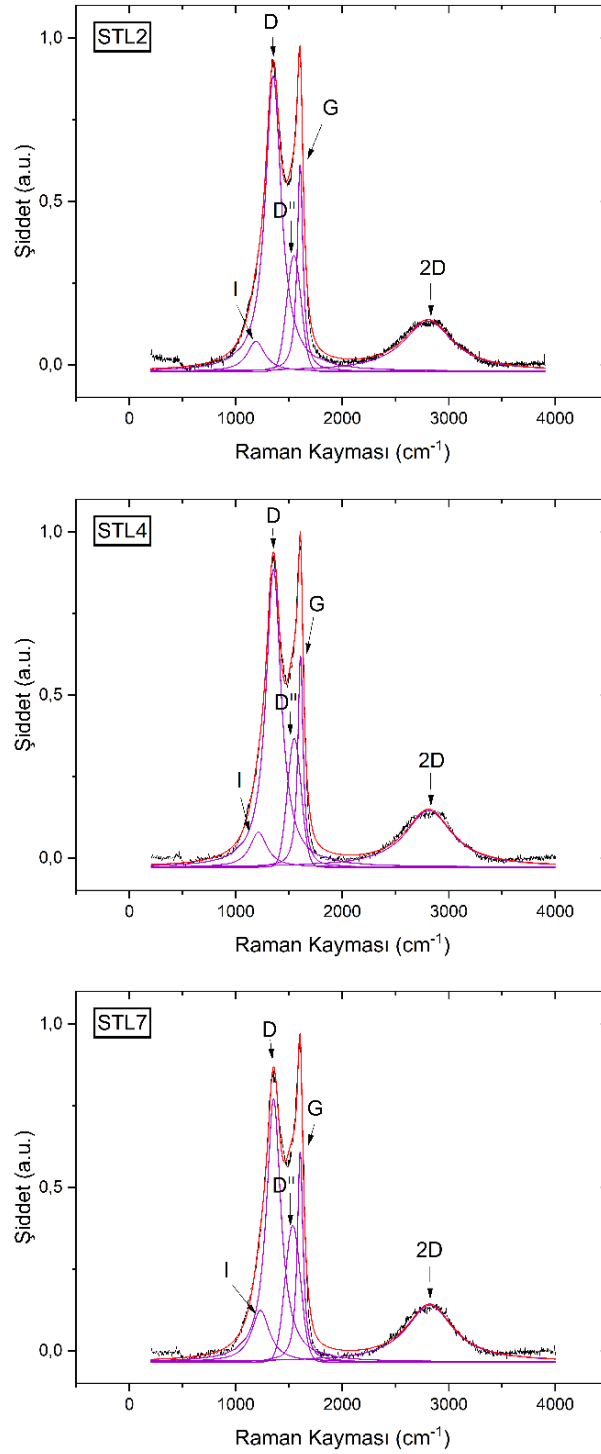
Sentezlenen gözenekli karbon toz numunelerinin her birinin en az beş noktasından Raman ölçümleri yapılmış ve bu ölçümlere ait temsili Raman spektrumları elde edilmiştir (Şekil 5.18-19). Dekonvole edilen tüm Raman spektrumlarından elde edilen verilerinin ortalaması alınarak Tablo 5.15 ve 5.16 oluşturulmuştur.



**Şekil 5.18.** CMA kodlu gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları

**Tablo 5.15.** CMA kodlu gözenekli karbonlara ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler

Kod	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$	$I_{D''}/I_G$	$A_{D''}/A_G$	$I_{2D}/I_G$
CMA2	1,37	3,38	0,62	1,1	0,26
CMA4	1,33	3,42	0,59	1,03	0,27
CMA6	1,40	3,76	0,61	1,1	0,33



**Şekil 5.19.** STL kodlu gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları

**Tablo 5.16.** STL kodlu gözenekli karbonlara ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler

Kod	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>2</sup> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> <sup>2</sup> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
STL2	1,36	3,89	0,64	1,13	0,25
STL4	1,36	3,99	0,58	0,99	0,26
STL7	1,30	3,22	0,63	1,15	0,26

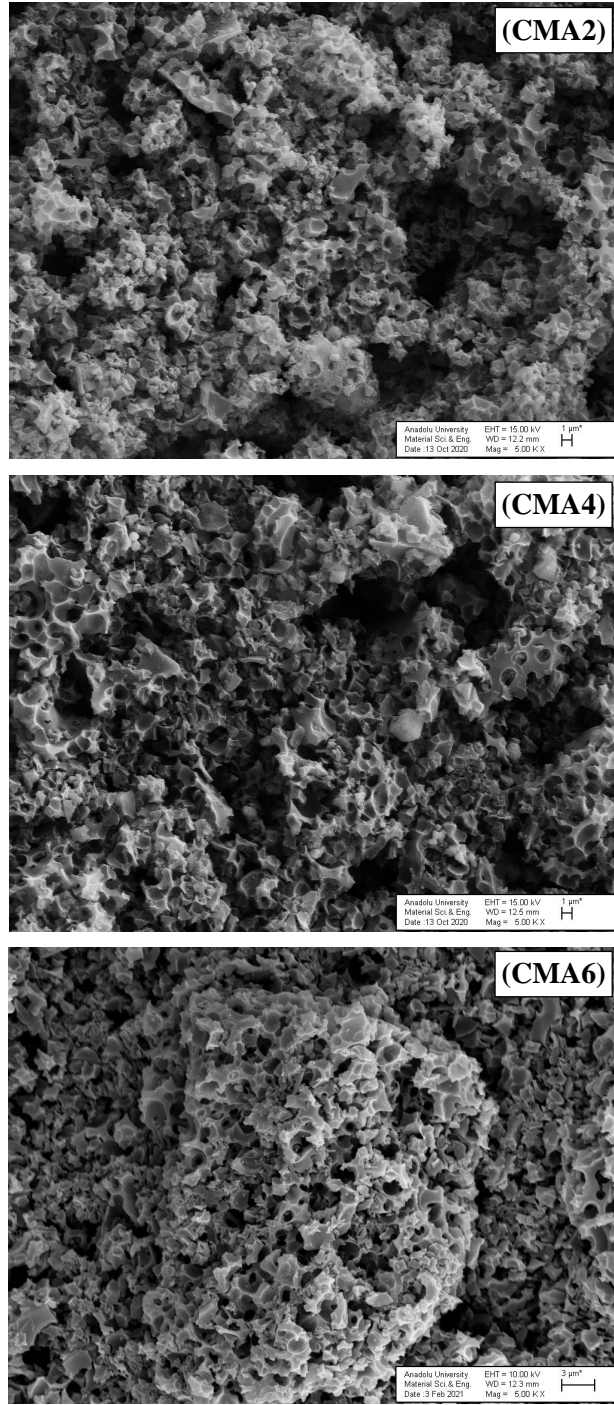
CMA ve STL serilerinin Raman spektrumları ve bu spektrumlarının ortalamalarının verildiği tablolar incelendiğinde birbirine yakın spektrumların ve verilerin varlığı görülmektedir. Başlangıç hammaddelerinin partikül boyutunun yapısal değişikliklere neden olmadığı ve benzer yapısal özelliklerin varlığından bahsedilebilir.

CMA ve STL kodlu tozlar izopropil alkol içinde dağıtılmış ve ardından cam lamele damlatılarak mikroskop numuneleri hazırlanmıştır. Numuneler mikroskopta incelenmeden önce Au-Pd ile (30 s) kaplanmıştır. Bu karbon gruplarına ait taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.20-5.21’de verilmiştir.

CMA ve STL kodlu numunelerin mikroyapı görüntüleri yapıda mikro ve makro ölçüde birçok gözenegin mevcudiyetini göstermektedir. Başlangıç partikül boyutunun sentez sonrası partikül boyutuna kayda değer bir etki yapmadığını yorumlamak mümkündür.

CMA ve STL kodlu tozların elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla her birinden çamur hazırlanmıştır. Bağlayıcı olarak kullanılan PVDF maddesinden 0,1 g tartılarak NMP içerisinde çözdürüldükten sonra iletkenlik artırıcı Super P’den 0,1 g ve 0,8 g aktif malzeme (CMA ve STL) tozları ilave edildikten sonra 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakılmıştır. Elektrot çamurları bakır folyo üzerine kaplandıktan sonra kurutulmuş ve 80:10:10 (AM:SuperP:PVDF) içerikli elektrotlar hazır hale gelmiştir. Bu elektrotlardan hazırlanan pil hücrelerine sabit akım (100 mA/g) uygulanarak şarj/deşarj grafikleri ve kulombik verimlilik eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.22 (a,b,c,d)). Çevrimsel voltametri eğrileri ise (0,02-3V) Şekil 5.23’te verilmiştir. Şarj/deşarj eğrilerine ait (Şekil 5.22) sayısal veriler Tablo 5.17-Tablo 5.18’te verilmiştir.

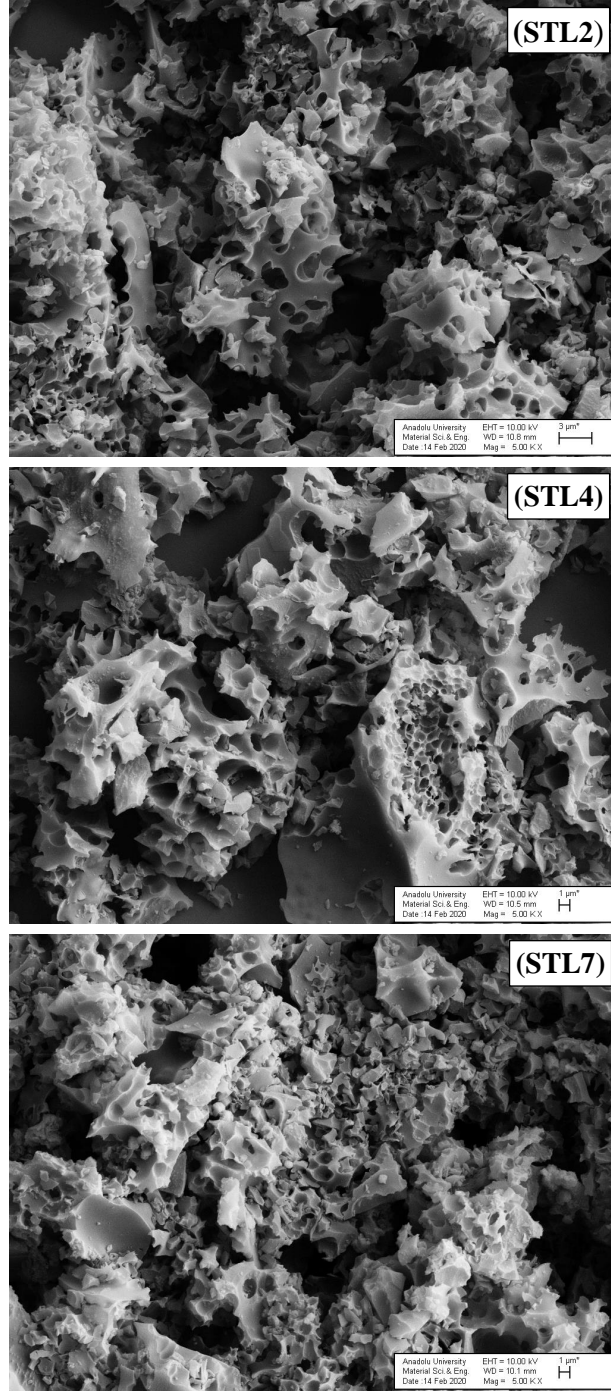
Sabit akımla yapılan şarj/deşarj eğrileri incelendiğinde başlangıç partikül boyutunun kapasite değerlerine kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bunun yanında farklı başlangıç hammaddelerinin ise daha fazla etkisinin olduğu gözlemlenmektedir. Çevrimsel voltametri eğrileri ilk çevrimde katı-elektrolit ara yüzey reaksiyonlarının gerçekleştiği noktaları göstermektedir.



**Şekil 5.20.** CMA kodlu gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri

**Tablo 5.17.** CMA serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri

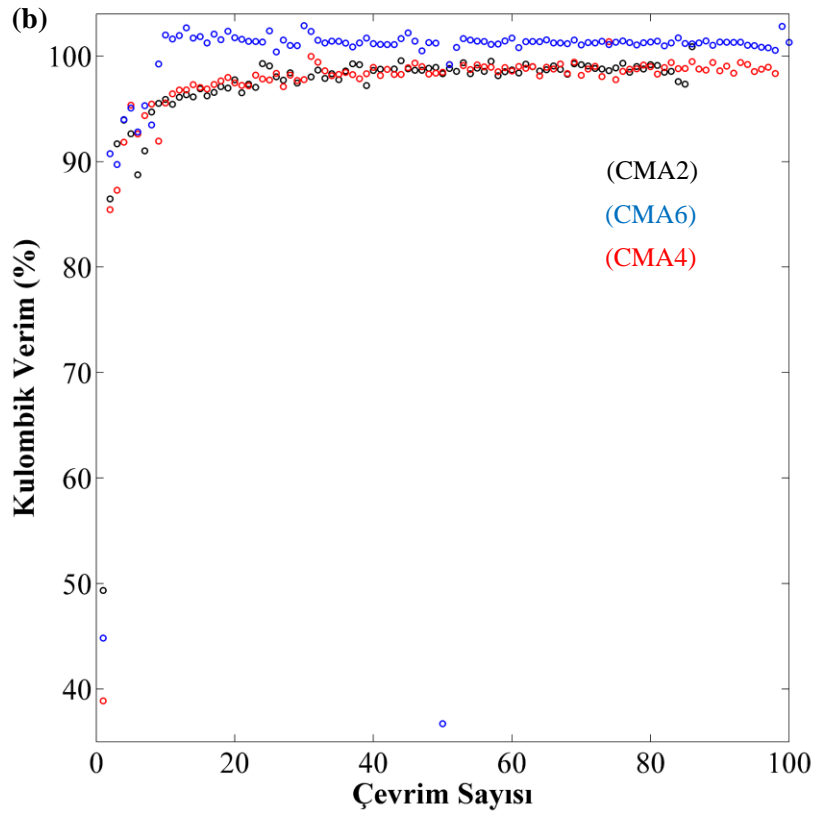
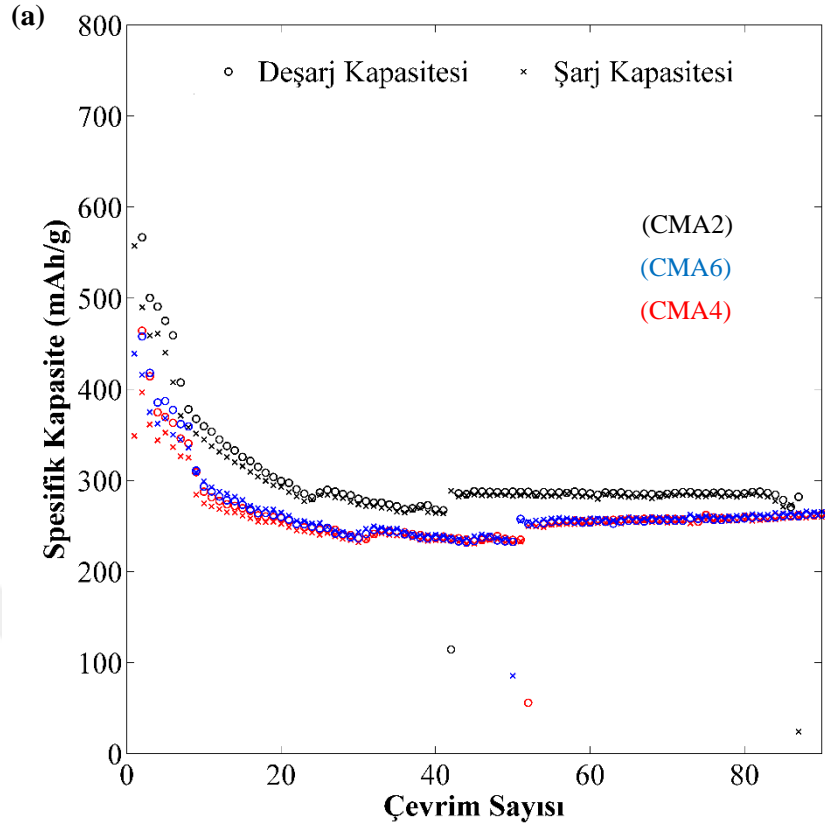
Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	80. Çevrim	100. Çevrim
CMA2	1130	360	288	286	282
CMA4	898	288	235	260	262
CMA6	980	293	232	258	261

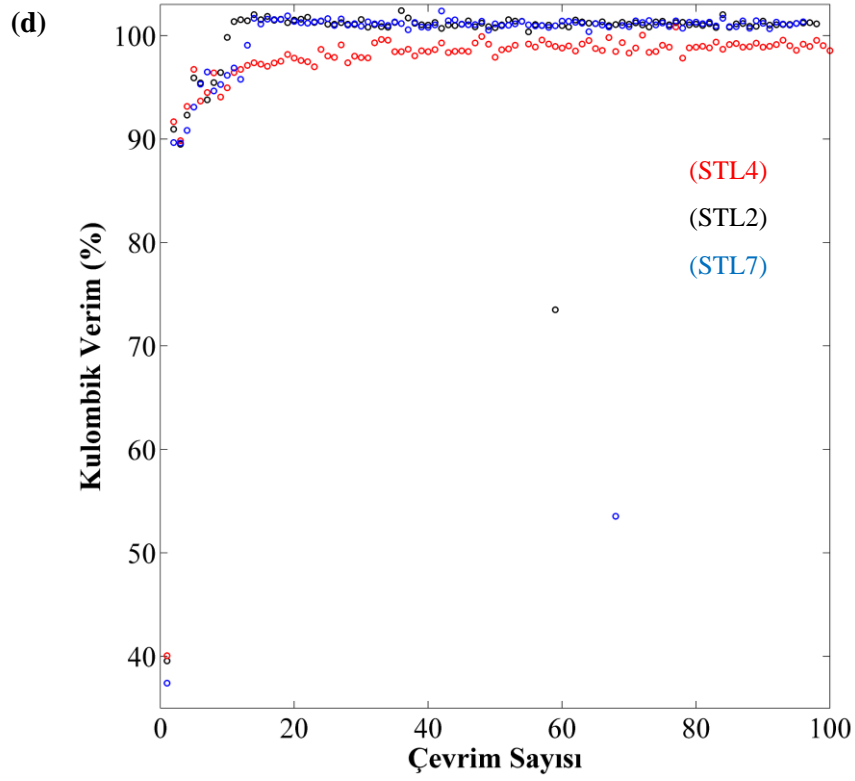
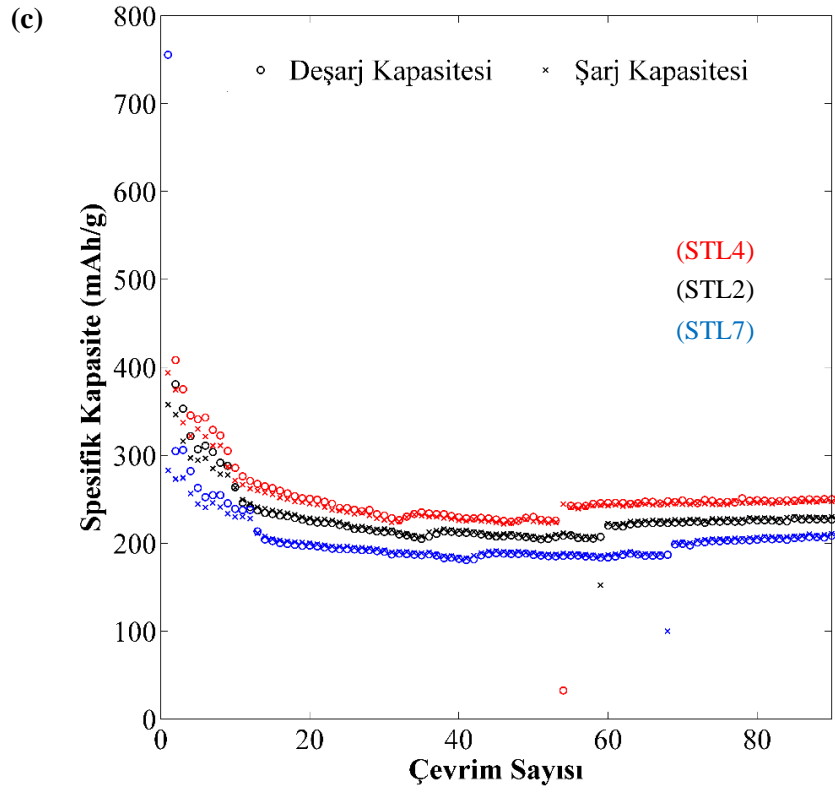


Şekil 5.21. STL kodlu gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri

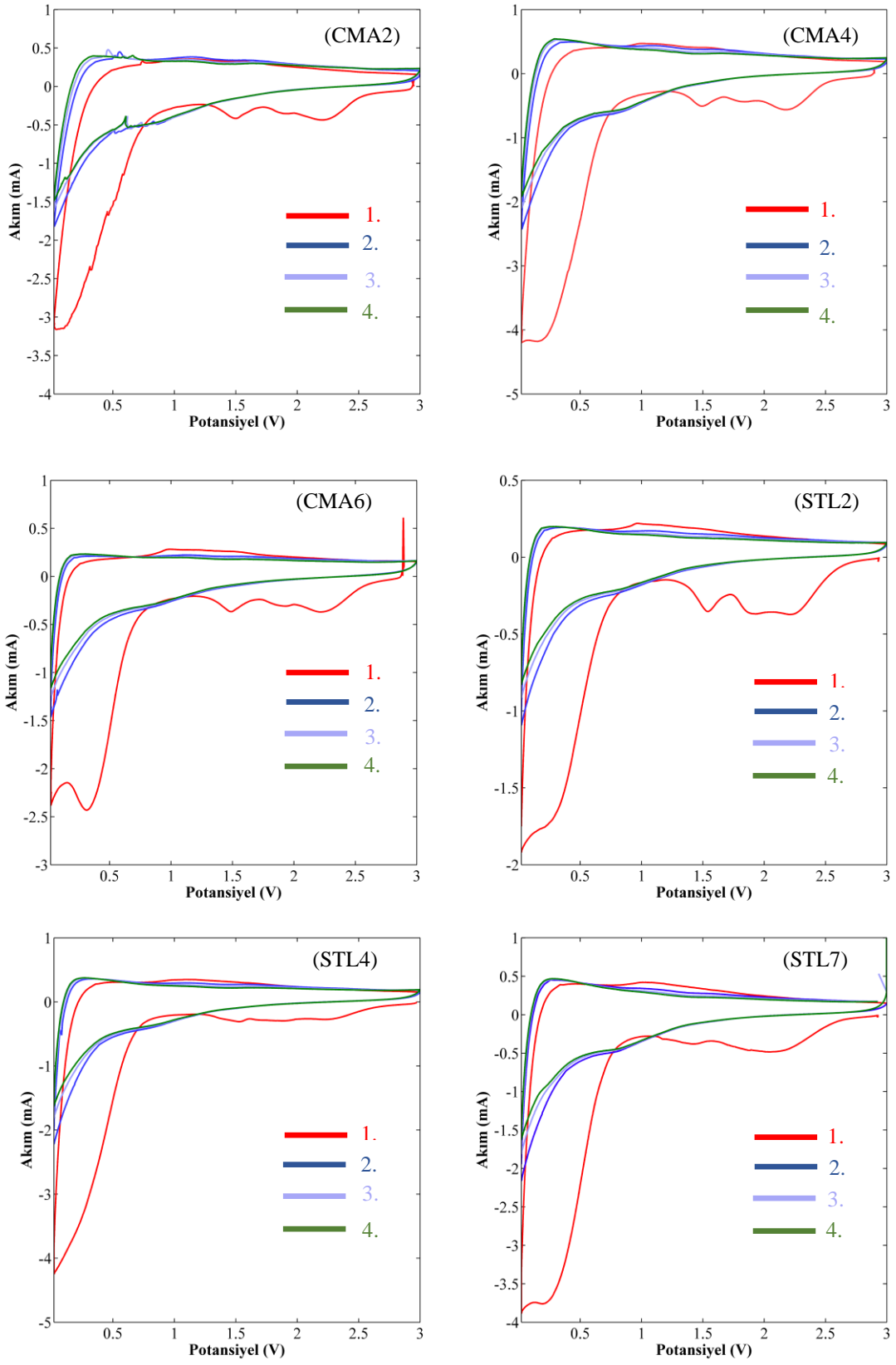
Tablo 5.18. STL serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri

Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	80. Çevrim	100. Çevrim
STL2	904	264	206	226	232
STL4	983	286	230	249	249
STL7	756	239	187	204	213





Şekil 5.22. 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj grafikleri a) CMA serisi, b) CMA serisi kulombik verimlilik grafiği, c) STL serisi, d) STL serisi kulombik verimlilik grafiği



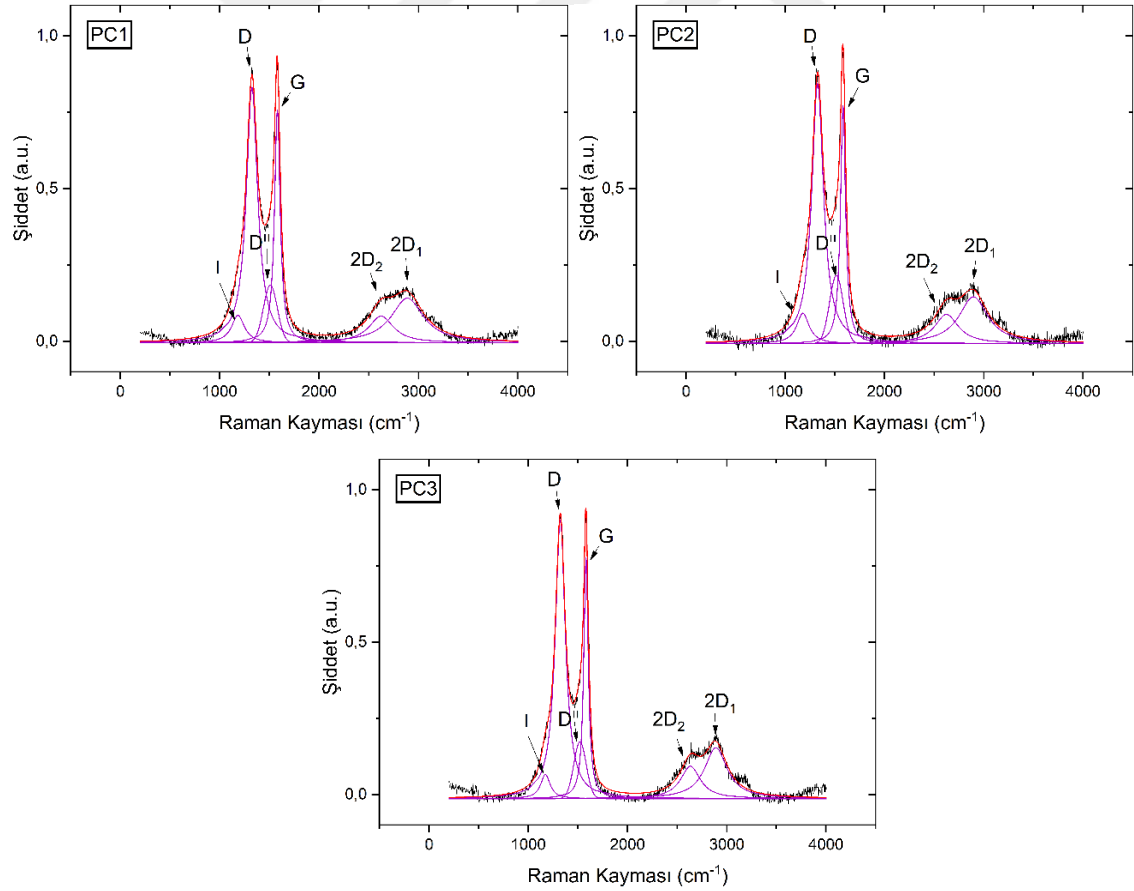
Şekil 5.23. CMA ve STL gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltametri eğrileri

#### 5.4.2. Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar

Ticari olarak satın alınmış bambu, bitki (*plant*), kömür bazlı gözenekli karbonlar fiziksel aktivasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Üç gözenekli karbonun partikül boyutları ve yüzey alanlarına ait bilgiler Tablo 5.19’da verilmiştir. Bahsi geçen gözenekli karbonların yapısal ve kimyasal özellikleri için Raman analizleri yapılmıştır (Şekil 5.24). Gözenekli karbon toz numunelerinin her birinin en az beş noktasından Raman ölçümleri yapılmış ve bu ölçümlere ait dekonvole edilen tüm Raman spektrumlarından elde edilen verilerinin ortalaması alınarak Tablo 5.20 oluşturulmuştur.

**Tablo 5.19.** Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar

Kod	Hammadde	Partikül Boyutu (nm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Sentez Yöntemi
PC1	Bamboo	<100	1000	Fiziksel Aktivasyon
PC2	Plant	20-40	1400	Fiziksel Aktivasyon
PC3	Charcoal	<100	300	Fiziksel Aktivasyon



**Şekil 5.24.** Farklı hammaddelerden türetilmiş ticari gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları

**Tablo 5.20.** PC1-PC2-PC3 numunelerine ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler

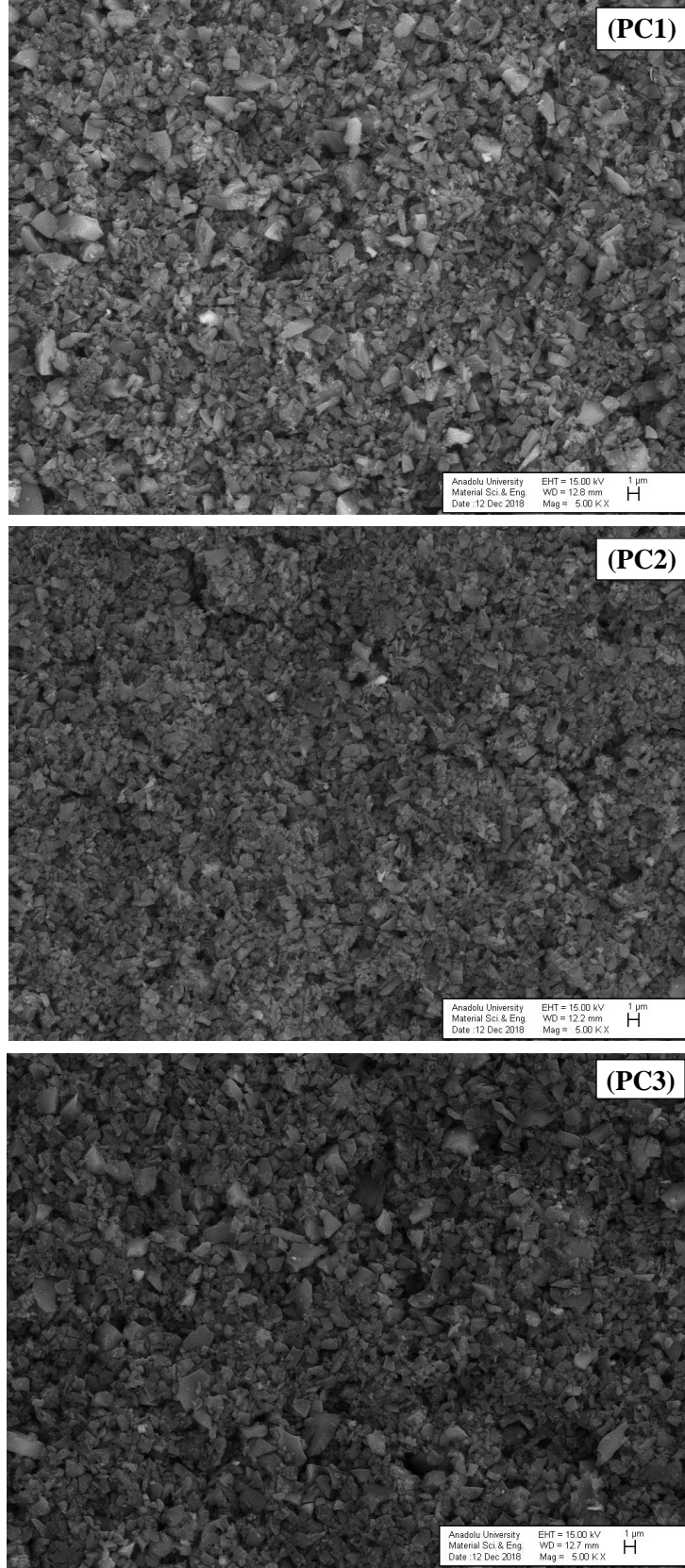
Kod	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>2</sup> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> <sup>2</sup> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D1</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D1</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D2</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D2</sub> /A <sub>G</sub>
PC1	1,07	2,36	0,27	0,48	0,20	1,07	0,13	0,54
PC2	1,11	2,50	0,28	0,47	0,19	1,03	0,12	0,61
PC3	1,16	2,54	0,26	0,47	0,21	1,07	0,13	0,52

Raman spektrumları tipik düzensiz karbon gruplarına ait spektrumların benzeri şekilde oluşmuştur. Partikül boyutundan dolayı yapısal özelliklerde herhangi bir fark oluşmamış ve bu nedenle spektrumların ve alınan ortalamaların benzer olduğu görülmektedir.

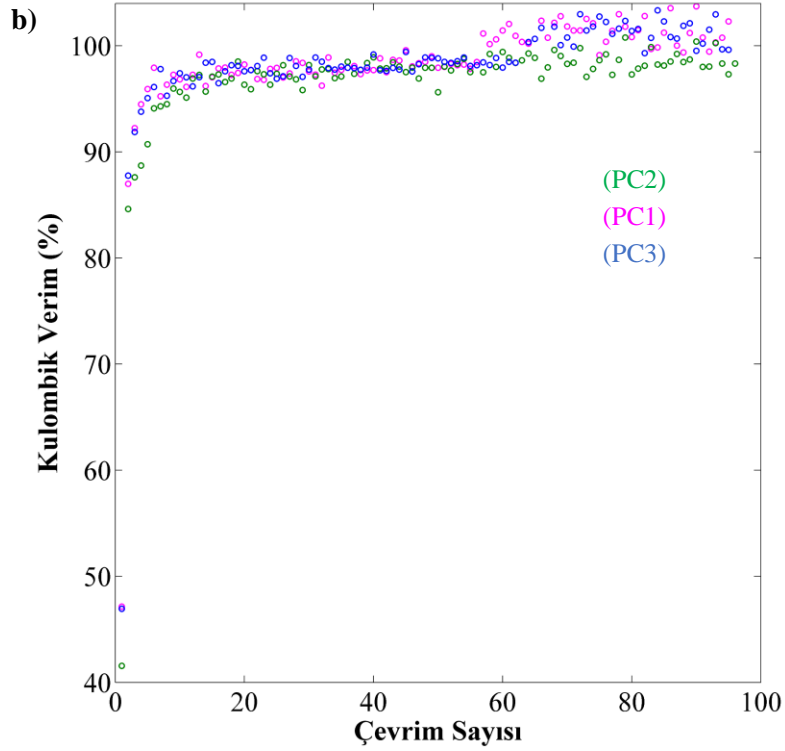
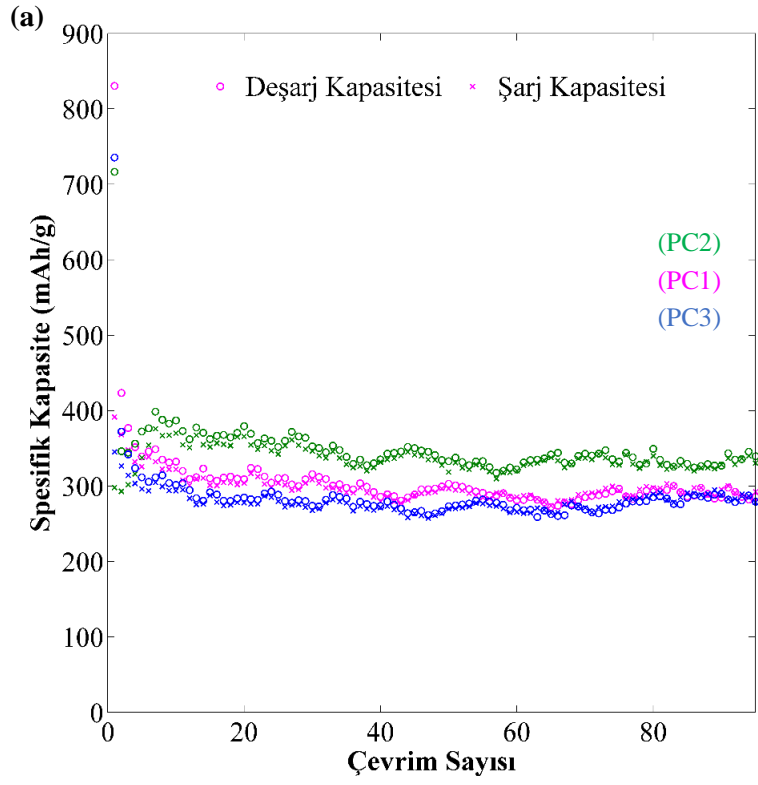
PC1, PC2 ve PC3 kodlu tozlar izopropil alkol içinde dağıtılmış ve ardından cam lamele damlatılarak mikroskop numuneleri hazırlanmıştır. Numuneler mikroskopta incelenmeden önce Au-Pd ile (30 s) kaplanmıştır. Bu karbon gruplarına ait taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.25'te verilmiştir.

Mikroyapı görüntüleri farklı partikül boyutunu gösterirken partikül şekillerinin benzer bir morfolojide olduğunu göstermektedir. En büyük partikül boyutunun PC1 numunesinde olduğu en küçük partikül boyutunun PC2'de olduğu görülmektedir.

Benzer morfolojide olan bu 3 gözenekli karbonun elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrot çamurları 80:10:10 (AM:SuperP:PVDF) oranıyla karıştırılmıştır. Bu elektrotlardan hazırlanan pil hücrelerine sabit akım (100 mA/g) uygulanarak şarj/deşarj ve bunların kulombik verimlilik grafikleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Çevrimsel voltametri eğrileri ise (0,02-3V) Şekil 5.27'de verilmiştir.



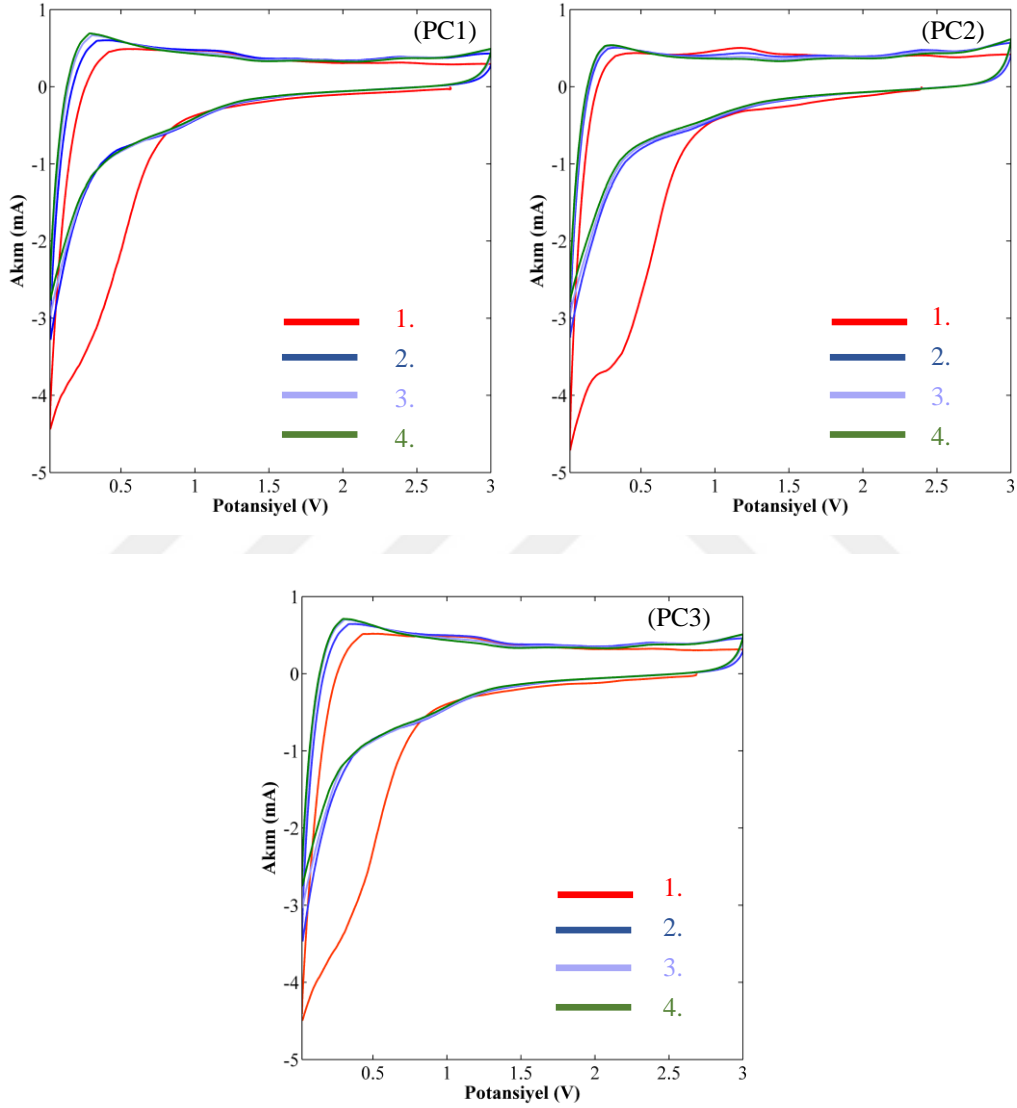
**Şekil 5.25.** Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 5.26. Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının a)100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrileri, b) kulombik verimlilik eğrisi

**Tablo 5.21.** PC serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri

Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	80. Çevrim	100. Çevrim
PC1	831	332	303	295	286
PC2	717	387	332	349	339
PC3	736	301	273	286	279



**Şekil 5.27.** Farklı hammaddelerden türemiş ticari gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltametri eğrileri

Partikül boyutu ve yüzey alanı arasındaki farkların elektrokimyasal performansa etkisi incelendiğinde, PC2 numunesinin kapasitesinin bir miktar iyi olmasının partikül boyutunun en küçük ve yüzey alanının en geniş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

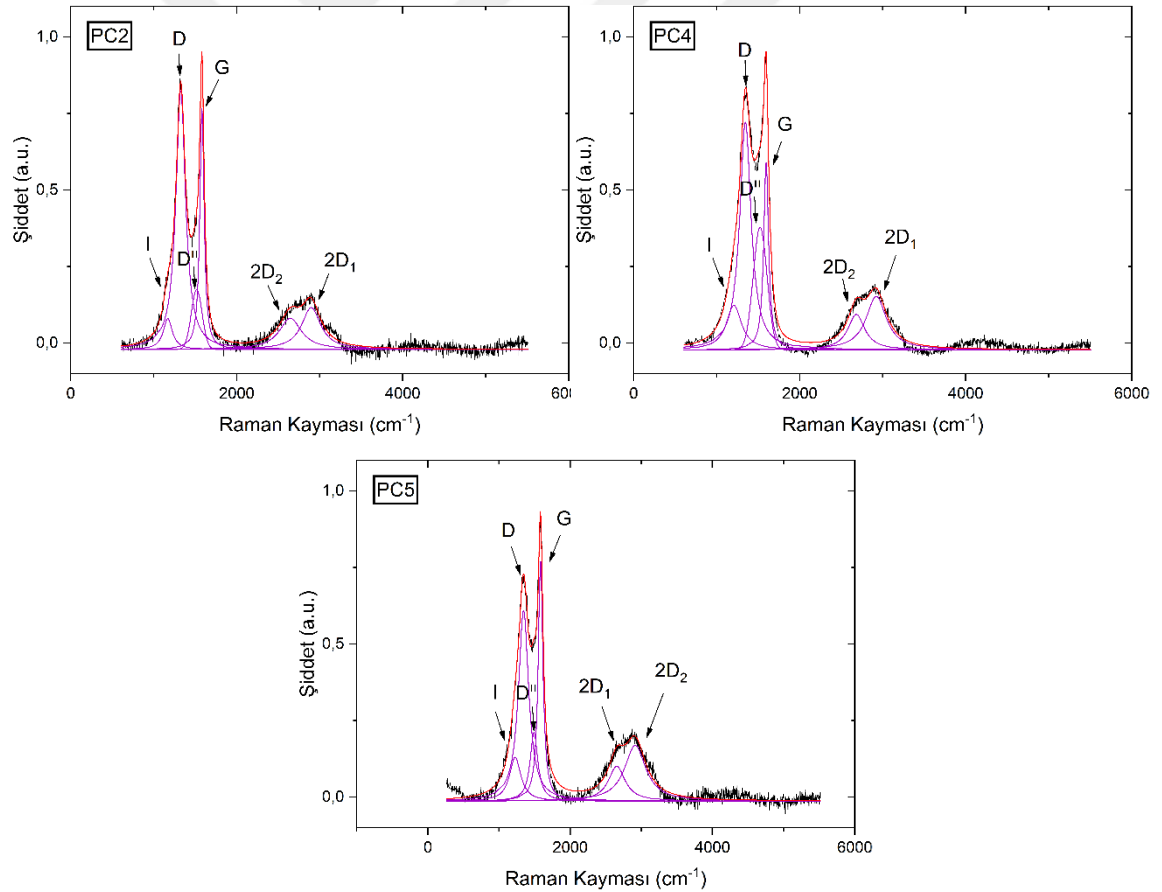
### 5.4.3. Farklı morfolojiye sahip ticari gözenekli karbonlar

Bir diğer gözenekli karbon grubu birbirinden farklı morfolojilere sahip üç farklı ticari gözenekli karbonun karşılaştırılmasını içermektedir (Tablo 5.22).

**Tablo 5.22.** Farklı başlangıç hammaddelerinden elde edilen ticari gözenekli karbonlar

Kod	Hammadde	Partikül Boyutu (nm)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Sentez Yöntemi
PC2	Plant	<100	1000	Fiziksel Aktivasyon
PC4	Kabuk	10-40 µm	1000	Kimyasal Aktivasyon
PC5	Charcoal	<70 µm	1700	Kimyasal Aktivasyon

Bahsi geçen gözenekli karbonların yapısal ve kimyasal özellikleri için en beş noktadan Raman analizleri yapılmıştır (Şekil 5.28). Elde edilen sonuçları doğru bir şekilde değerlendirmek için dekonvolüsyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.23'te verilmiştir.



**Şekil 5.28.** Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının temsili Raman spektrumları

**Tablo 5.23.** PC2-PC4-PC5 numunelerine ait Raman spektrumlarından elde edilen veriler

Kod	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>2</sup> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> <sup>2</sup> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D1</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D1</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D2</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D2</sub> /A <sub>G</sub>
PC2	1,11	2,50	0,28	0,47	0,19	1,03	0,12	0,61
PC4	1,26	3,06	0,60	1,1	0,27	1,11	0,19	0,69
PC5	0,80	1,69	0,29	0,47	0,23	1,02	0,15	0,51

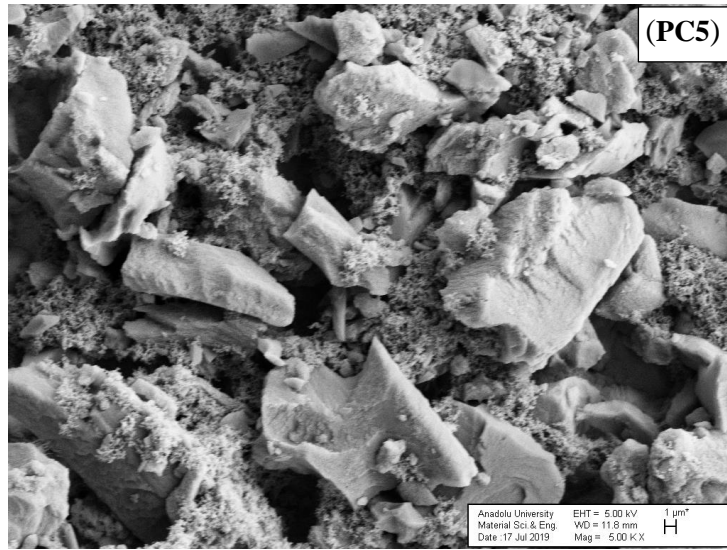
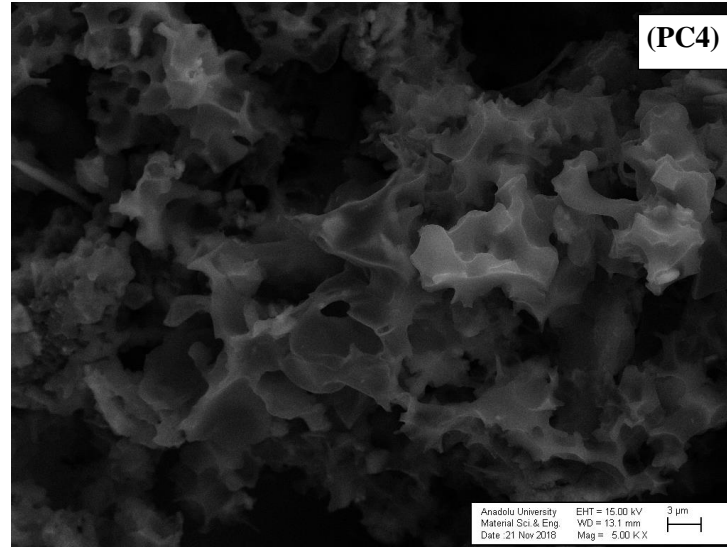
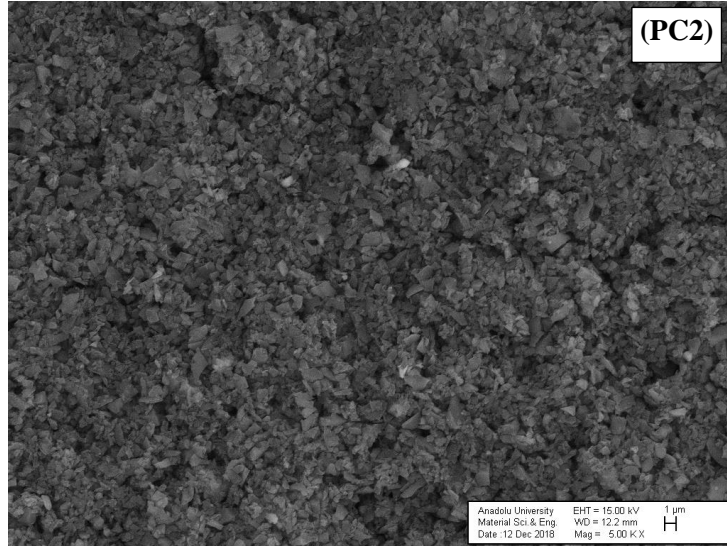
Üç numunede de tipik düzensiz karbon Raman spektrumlarında gözlemlenen D, G, I, D<sup>1</sup>, 2D<sub>1</sub> ve 2D<sub>2</sub> piklerinin oluştuğu görülmektedir. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranının birbirinden epeyce farklı olduğu ve en düşük oranın PC5 numunesinde en yüksek oranın ise PC4 numunesinden olduğu ortaya çıkmıştır.

PC5 numunesinin partikül dağılımının oldukça geniş bir aralığa sahip olduğu görülürken PC2 benzer boyutta partiküllerden oluşmaktadır. PC4 ise süngerimsi bir morfolojiye sahiptir. Üç gözenekli karbonun hem yapısal hem de morfolojik özelliklerinin birbirinden önemli ölçüde farklı olduğu gözlemlenmektedir.

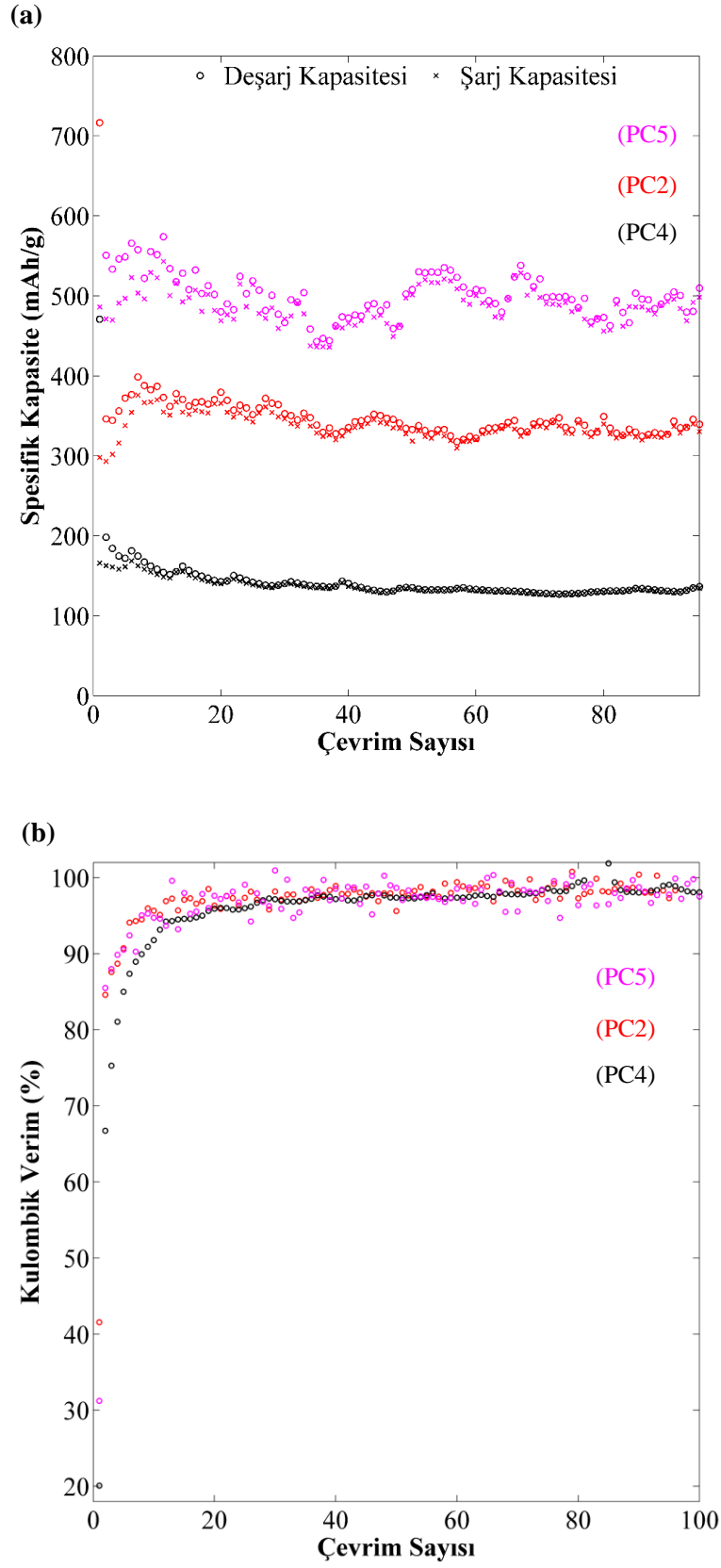
Bu farklılıkların elektrokimyasal performansa etkilerini anlayabilmek amacıyla her birinden 80:10:10 (AM:SuperP:PVDF) oranla hazırlanmış elektrotların şarj-deşarj testleri (100 mA/g) uygulanarak kulombik verimlilik grafikleri verilmiştir (Şekil 5.29). Çevrimsel voltametri eğrileri ise (0,02-3 V) Şekil 5.30'da verilmiştir.

**Tablo 5.24.** PC serisinin 100 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdekideşarj kapasiteleri

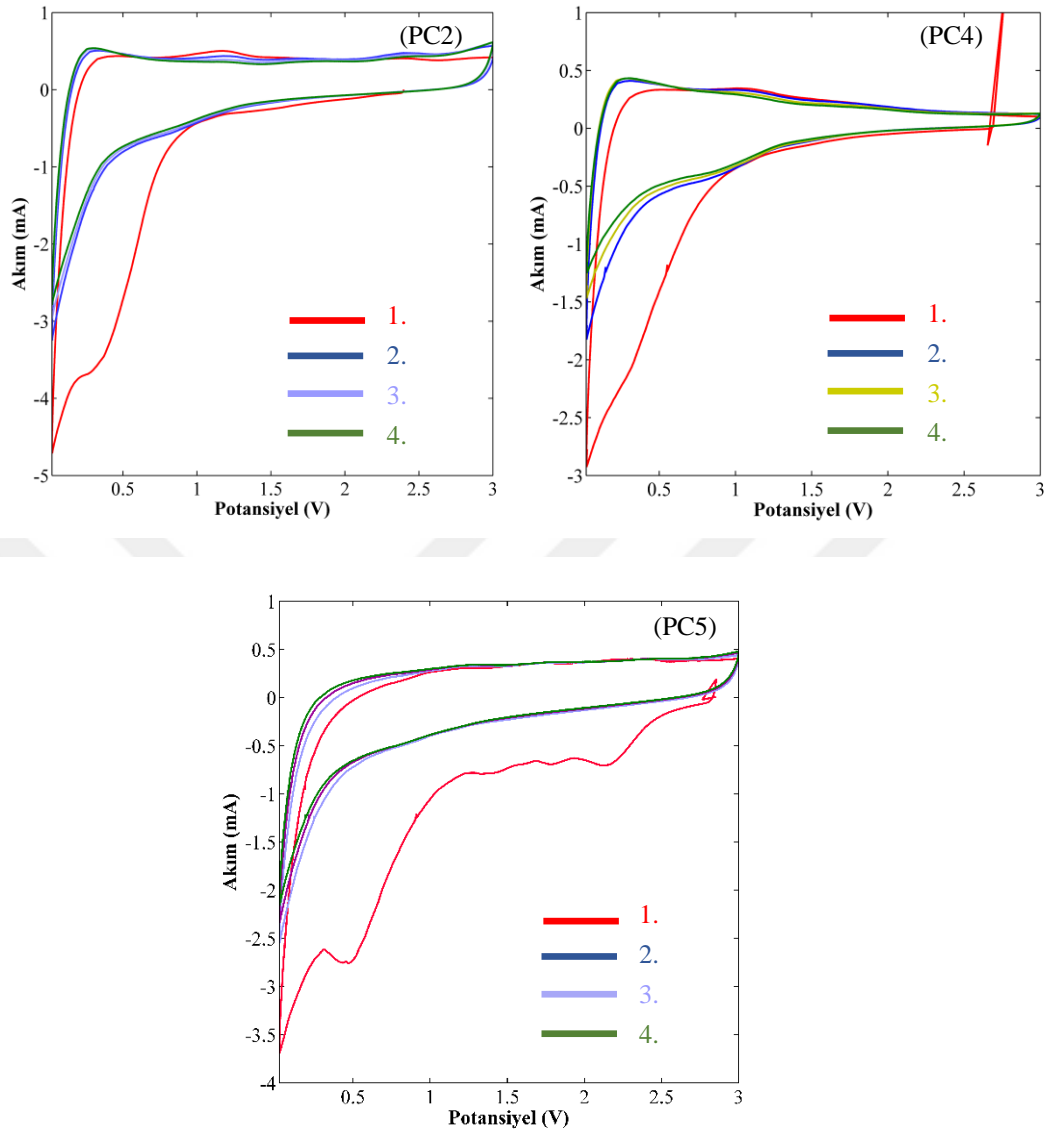
Kod	1. Çevrim	10. Çevrim	50. Çevrim	80. Çevrim	100. Çevrim
PC2	717	387	332	349	339
PC4	474	159	136	131	135
PC5	1557	551	508	473	531



**Şekil 5.29.** Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 5.30. Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının 100 mA/g akım uygulanarak elde edilen şarj/deşarj eğrileri, b) kulombik verimlilik eğrisi



**Şekil 5.31.** Farklı morfolojik özelliklere sahip ticari gözenekli karbon tozlarının çevrimsel voltametri eğrileri

Sabit akımda yapılan şarj/deşarj testleri sonucunda en yüksek kapasite değeri PC5 numunesinde görülürken en düşük kapasite değeri PC4 görülmüştür ve aradaki farkın yaklaşık üç kat olduğu gözlemlenmektedir. PC2 numunesinin ise kapasite değerinin iki numunenin ortalarında olduğu söylenebilir.

#### 5.4.4. Yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş gözenekli karbon grubu

PC5 kodlu gözenekli karbon tozlarının anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmesiyle yapısal ve elektrokimyasal değişimler incelenmiştir. Modifiye edilen karbon numuneleri öncelikle Raman cihazı ile incelenmiştir. Yüzey aktif maddelerinin gözenekli karbon yapısına etkisini detaylı olarak inceleyebilmek için yarı yarıya gözenekli karbon ile karıştırılmıştır (Tablo 5.25). Numuneler hazırlanırken pil çamuruna benzer bir süreç uygulanmıştır. Bu süreçte karbon tozu ile yüzey aktif maddeleri NMP ortamında manyetik karıştırıcı üzerinde 1 gün boyunca karıştırılarak karakterizasyon numuneleri (hem Raman hem de SEM için) hazırlanmıştır.

**Tablo 5.25.** Yüzey aktif madde ilaveli karakterizasyon çamurlarının kompozisyonları

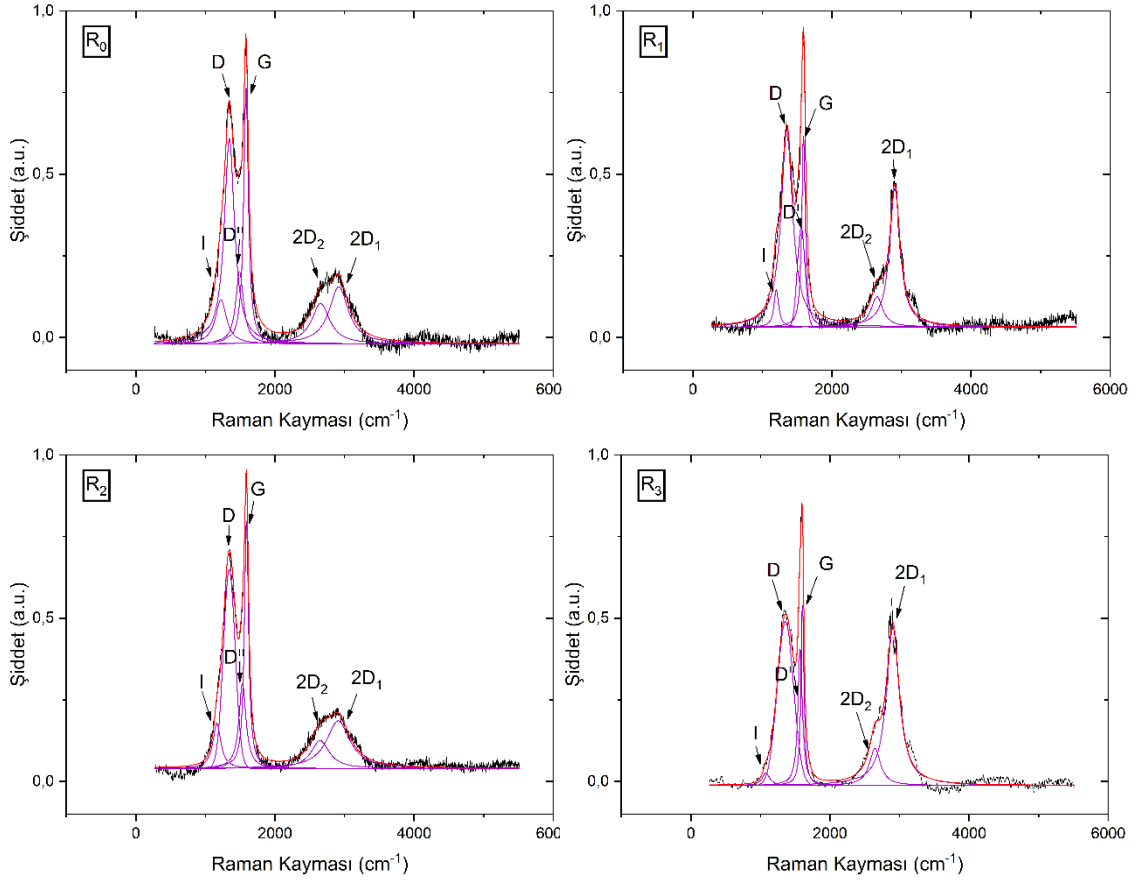
Kod	PC5 (gr)	CTAB (gr)	SDS (gr)
R0	0,1	-	-
R1	0,1	0,1	-
R2	0,1	-	0,1
R3	0,1	0,05	0,05

Belirlenen oranlarla (Tablo 5.25) hazırlanan çamurlar lamel üzerine damlatıldıktan sonra NMP'nin uçması için etüvde kurutulmuştur. Sonrasında her numunenin beş noktasından Raman tekniği ile ölçümler alınmıştır (Şekil 5.32). Bu ölçümlere ait sonuçların ortalaması Tablo 5.26'da verilmiştir.

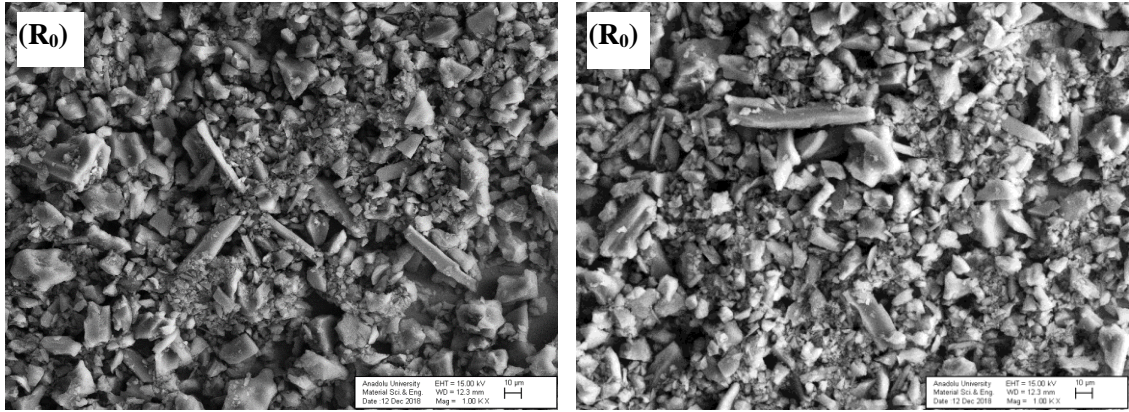
**Tablo 5.26.** Yüzey aktif maddeleri ile hazırlanan kompozisyonların Raman sonuçları

Kod	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> <sup>II</sup> /I <sub>G</sub>	A <sub>D</sub> <sup>II</sup> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D1</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D1</sub> /A <sub>G</sub>	I <sub>2D2</sub> /I <sub>G</sub>	A <sub>2D2</sub> /A <sub>G</sub>
R <sub>0</sub>	0,83	1,63	0,37	0,53	0,21	0,81	0,16	0,57
R <sub>1</sub>	1,00	3,01	0,58	0,89	0,54	2,09	0,16	0,61
R <sub>2</sub>	0,80	1,55	0,34	0,59	0,19	1,06	0,11	0,49
R <sub>3</sub>	0,96	2,93	0,65	1,03	0,93	3,20	0,24	0,84

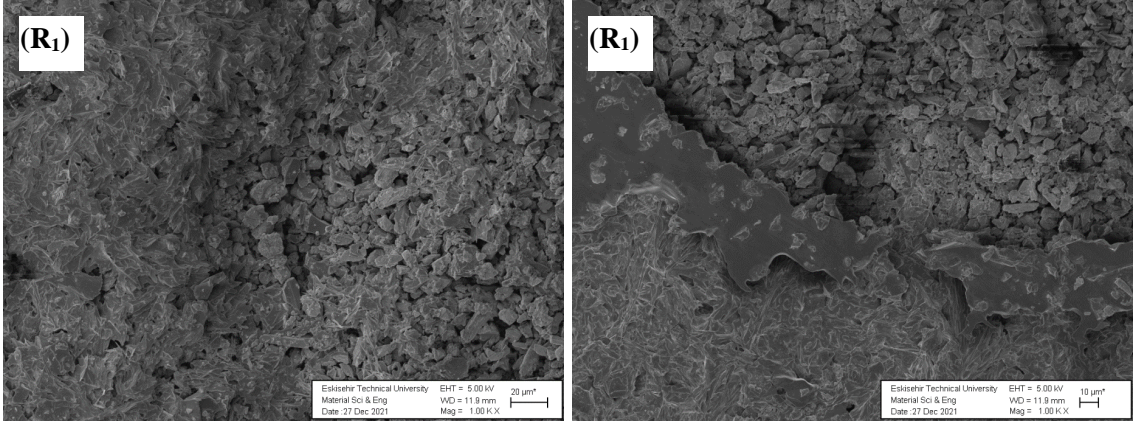
Bu numunelere Au-Pd kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır (Şekil 5.33-37).



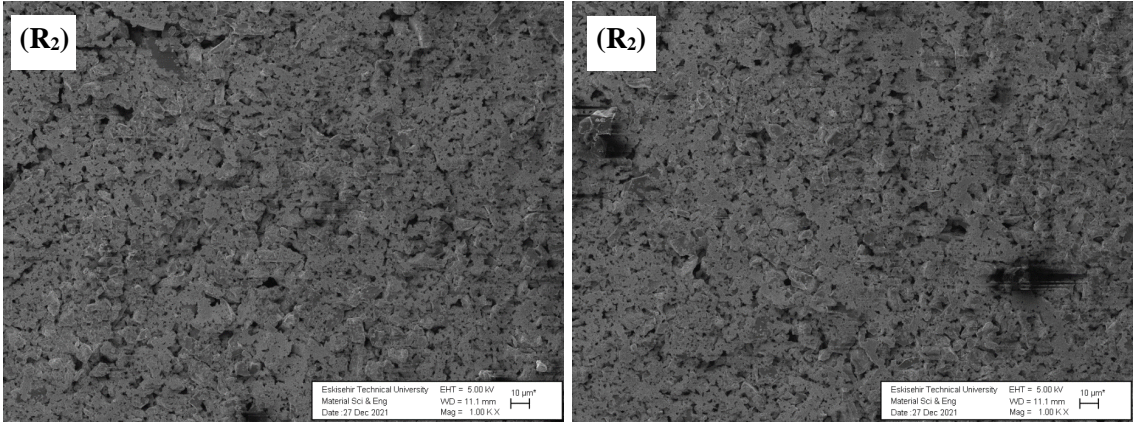
Şekil 5.32. Yüzey aktif maddeleri ile hazırlanan kompozisyonların temsili Raman spektrumları



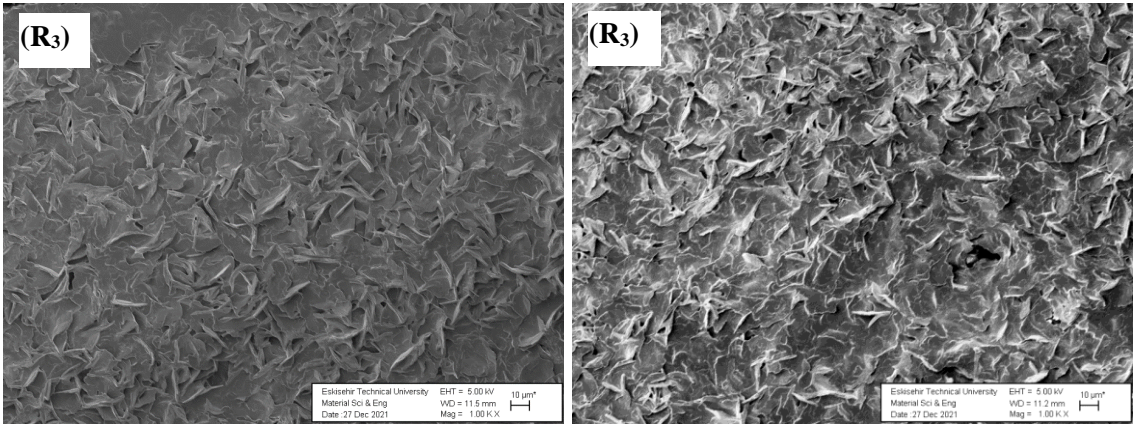
Şekil 5.33.  $R_0$  numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 5.34.  $R_1$  numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 5.35.  $R_2$  numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 5.36.  $R_3$  numunesinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yalnızca CTAB eklenmiş yapıda homojen olmayan bir morfolojinin varlığı ve bölgesel farkların olduğu bir mikroyapı gözlemlenmektedir. Yalnızca SDS eklenmiş yapıda ise homojen bir mikroyapı söz konusudur. CTAB-SDS ikilisinin birlikte olduğu yapıda (Şekil 5.36) yüzey alanının

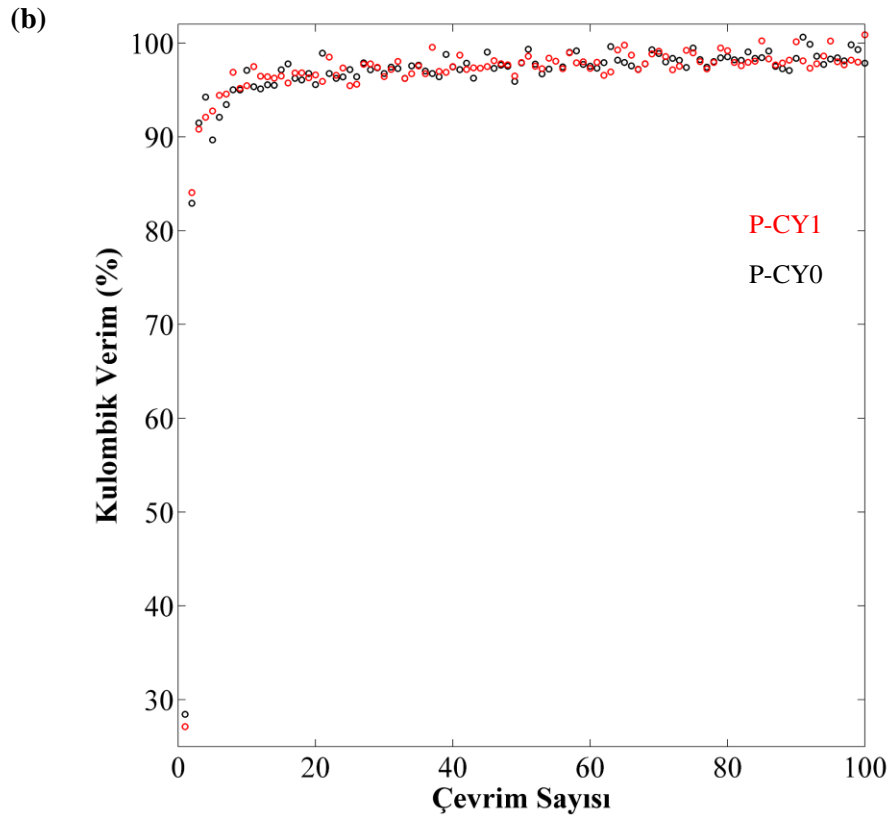
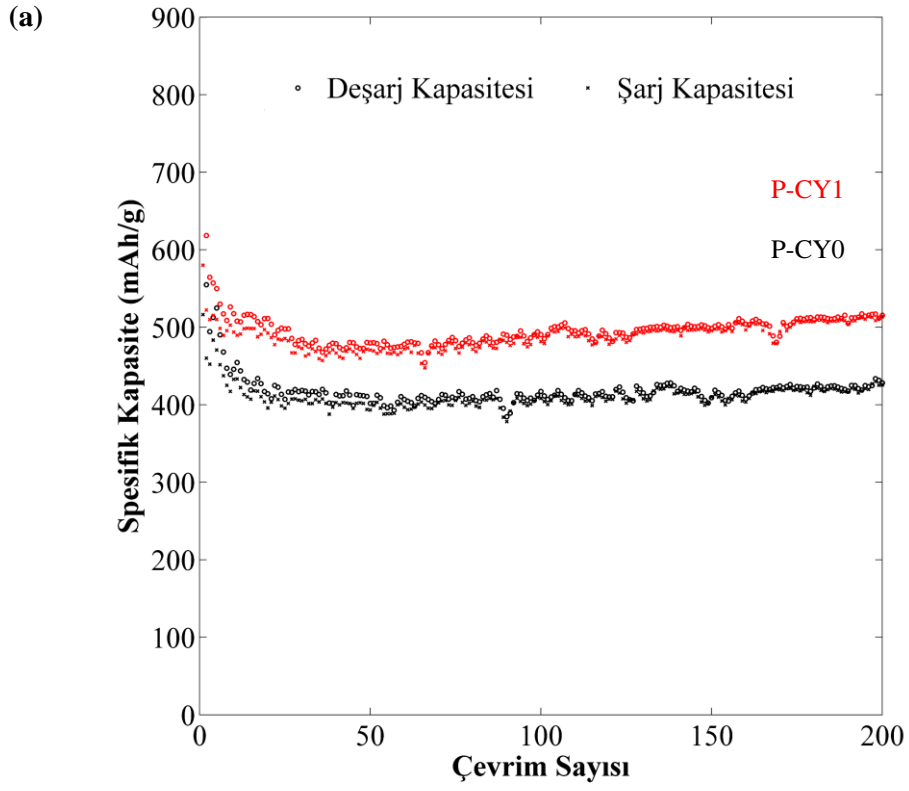
genişlediğini gösteren ilk morfolojiye benzemeyen farklı homojen bir yapı ortaya çıkmıştır.

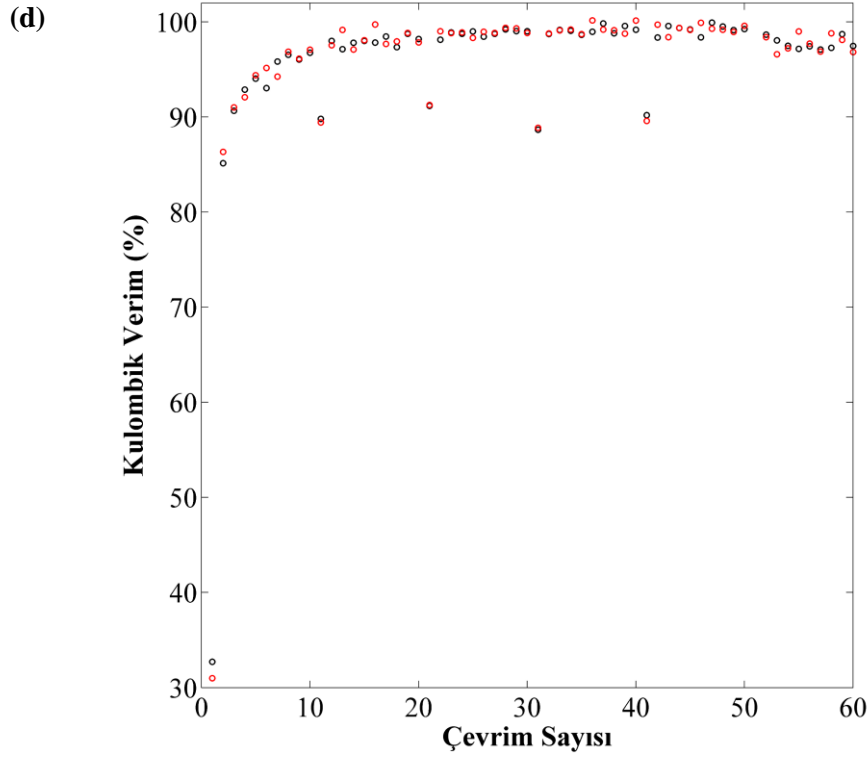
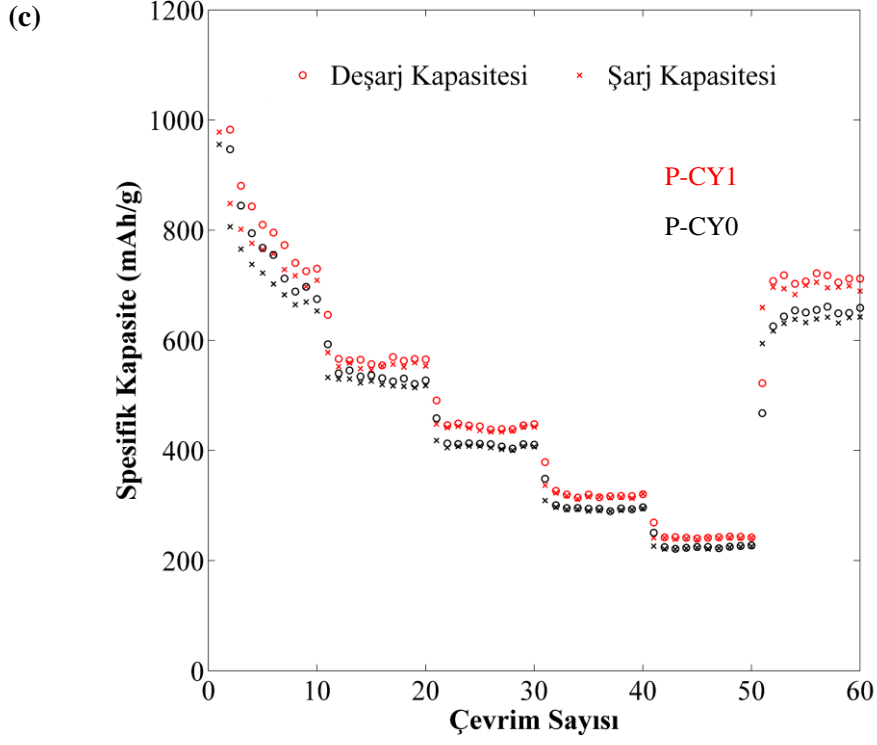
Bu yüzey aktif maddelerinin elektrokimyasal özelliklere etkisini inceleyebilmek için elektrotlar için hazırlanan çamurlara belirlenen oranlarda yüzey aktif maddeleri ile gözenekli karbon karıştırılmıştır (Tablo 5.27).

**Tablo 5.27.** Elektrot hazırlama aşamasında kullanılan hammadde miktarları

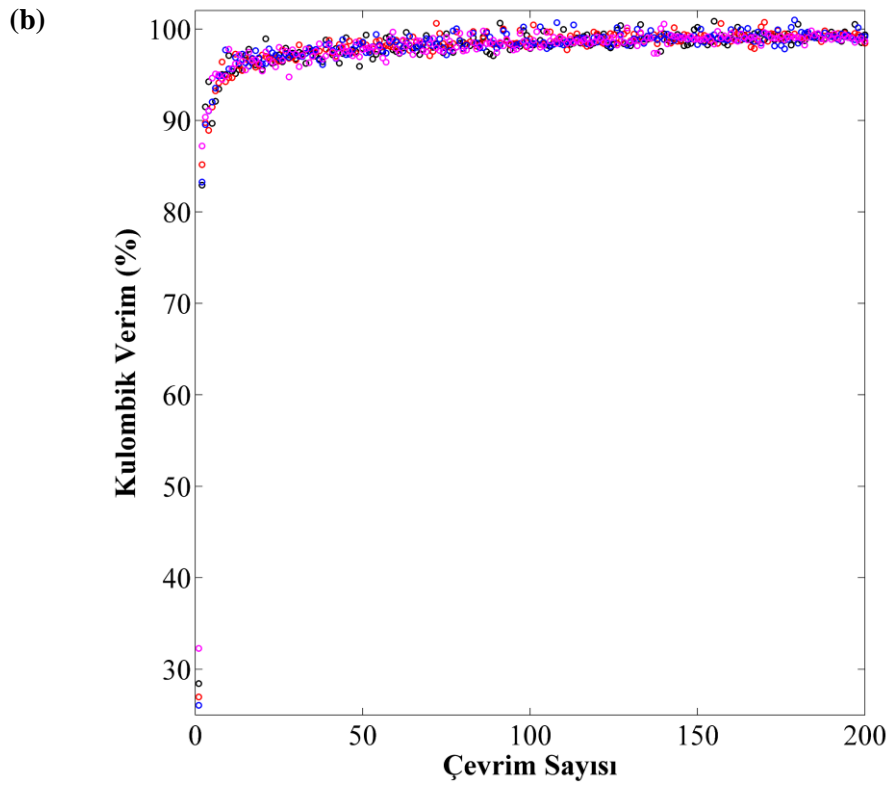
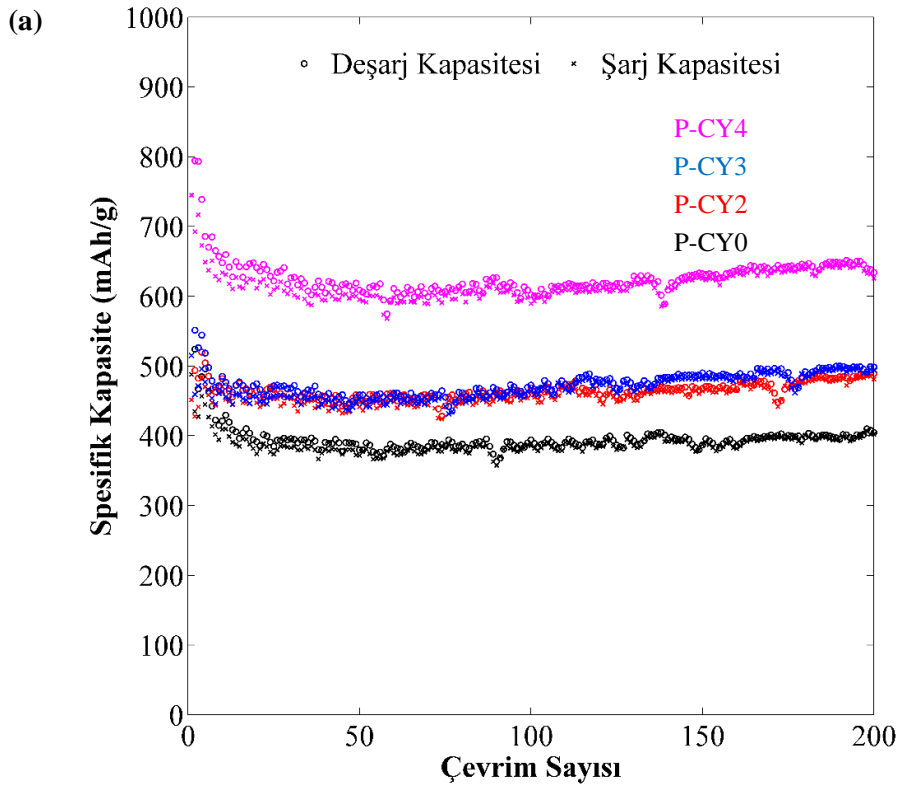
Kod	Aktif Malzeme (gr)	Aktif Malzeme %	PVDF (gr)	CTAB (gr)	SDS (gr)	Super P (gr)
P-YC0	0,9	75	0,2	-	-	0,1
P-YC1	0,9	81,82	0,1	-	-	0,1
P-YC2	0,9	75	0,1	0,1	-	0,1
P-YC3	0,9	75	0,1	-	0,1	0,1
P-YC4	0,9	75	0,1	0,05	0,05	0,1

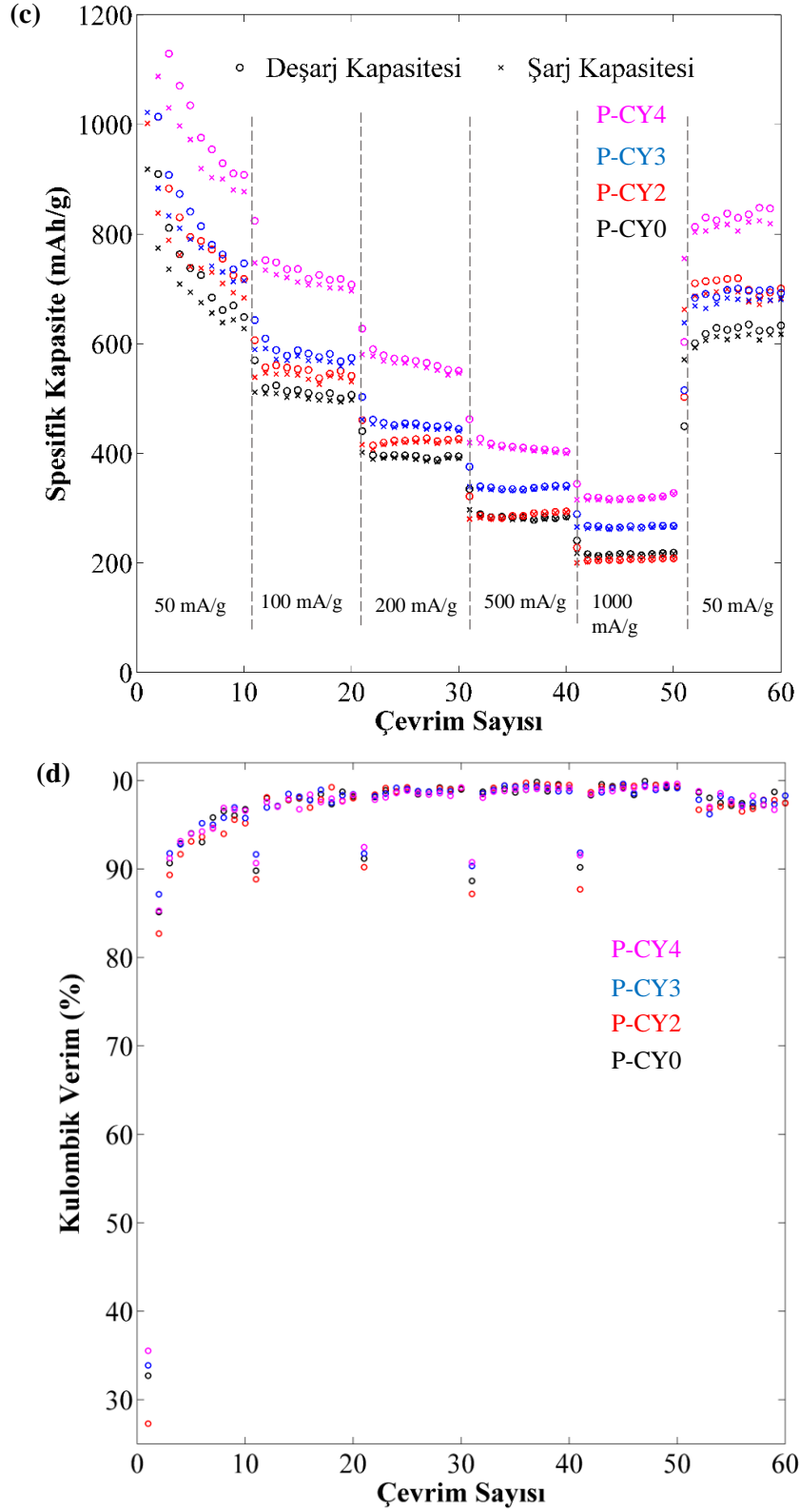
Hazırlanan elektrot çamurlarında aktif malzeme olarak kullanılan gözenekli karbonun ağırlıkça yüzdesi ve gram miktarı sabit tutulmuştur. Yalnızca PC-1’de PVDF oranının etkisini görmek amacıyla farklı oranlarda PVDF eklenmiştir (Şekil 5.37 (a-b)). Çamur hazırlama aşamasında PVDF, NMP içerisinde çözdürüldükten sonra yüzey aktif maddeleri eklenmiş ve onların da çözünmesi sağlandıktan sonra aktif malzeme ve Super P eklenerek bir gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Bakır folyoya kaplama ve kurutma işlemlerinden sonra hazırlanan elektrotlarla yapılan pil hücrelerine sabit akım (200 mA/g) uygulanarak ve farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj/deşarj testleri Şekil 5.38’de verilmiştir. 0,02-3V arasında 0,5mV/s tarama hızıyla yapılan çevrimsel voltametri eğrileri Şekil 5.39’da verilmiştir.





**Şekil 5.37.** PVDF etkisi a) sabit akım şarj/deşarj eğrisi (200 mA/g), b) sabit akımda kulombik verimlilik grafiği, c) farklı akım değerleri (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) şarj/deşarj eğrisi, d) değişken akımda kulombik verimlilik eğrisi





Şekil 5.38. P-CY serisinin a) sabit akım şarj/deşarj eğrisi (200 mA/g), b) sabit akımda kulombik verimlilik eğrisi, c) farklı akım değerlerinde (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) şarj/deşarj eğrileri, d) değişken akımlardaki kulombik verimlilik eğrisi

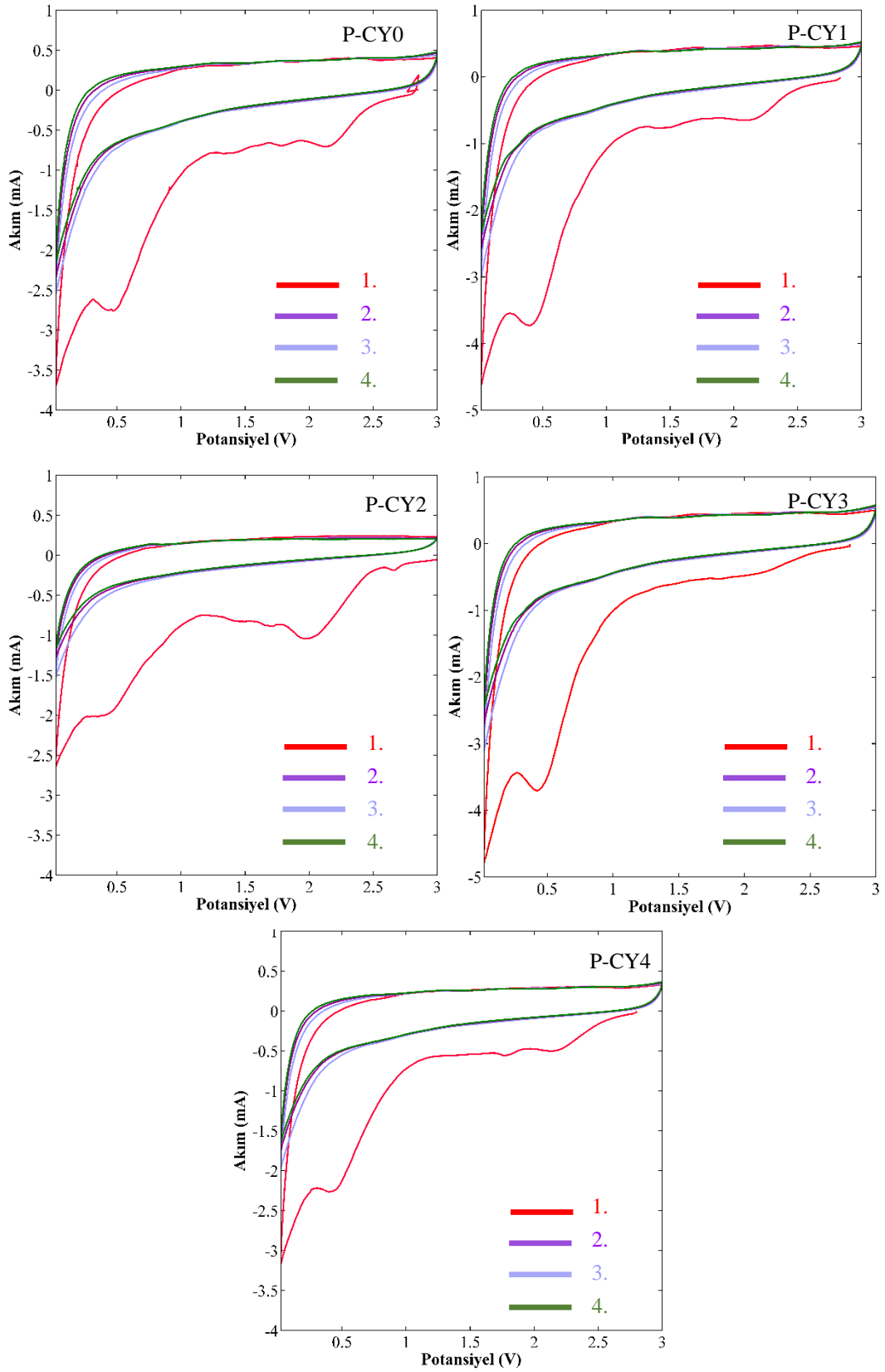
**Tablo 5.28.** P-CY serisinin serisinin 200 mA/g akım yoğunluğunda belirtilen çevrimlerdeki deşarj kapasiteleri

Kod	Çevrim Sayısı						
	1.	10.	50.	80.	100.	150.	200.
P-CY0	1715	421	380	388	394	387	405
P-CY1	2062	491	455	456	466	473	489
P-CY2	1789	482	451	452	469	468	490
P-CY3	1977	485	459	462	472	490	489
P-CY4	2307	648	609	618	602	632	634

**Tablo 5.29.** P-CY serisinin farklı akım yoğunluklarında (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) 10. çevrim sonunda deşarj kapasiteleri

Akım Yoğunluğu (mAh)	Kalan Kapasite (mAh/g) (10.çevrim sonunda)				
	P-CY0	P-CY1	P-CY2	P-CY3	P-CY4
50	649	730	718	747	908
100	506	566	542	574	708
200	395	448	426	444	551
500	285	321	294	341	403
1000	219	242	208	268	328
50	624	712	694	698	847

SDS ve CTAB'ın tek başına yapıya eklendiğinde (P-CY2, P-CY3) bir miktar elektrokimyasal performansa olumlu etki gösterdiği kapasite değerlerini yükselttiği gözlemlenmiştir. Özellikle ikisinin beraber eklendiği P-CY4 numunesinde ise oldukça iyi bir gelişmenin olduğu görülmektedir. Bu iki yüzey aktif maddenin sinerjetik bir etki yaratarak yapının elektrokimyasal özellikleri geliştirici bir etki yarattığı düşünülmektedir. Hem sabit akımda yapılan hem de yüksek akım yoğunluklarını içeren hız testlerinde P-CY5 numunesinde yüksek oranda bir gelişim söz konusudur.



Şekil 5.39. P-CY serisinin çevrimsel voltametri eğrileri

## 6. TARTIŞMA

### 6.1. Azot Katkılı Grafen Numuneleri

Azot katkılı grafen numunelerinin çevrimsel voltametri yöntemi ile sentezi esnasında potansiyel aralık değerlerinin değiştirilmesi sonucu yapıdaki kimyasal bağlar değişerek farklı fonksiyonel gruplar oluşmuştur. Seçilen minimum potansiyel değerden maksimum değere doğru grafit çubuk yüzeyi oksitlenerek yapıda çeşitli fonksiyonel grupların (karboksil, epoksil, hidroksil vb.) oluşumu söz konusudur. Maksimum değerden minimum değere doğru düşerken grafen tabakalarının eksfoliasyonu ile bu grupların pirolük, pirinidik azot yapılarına indirgenmesi söz konusudur.

Sentez için kullanılan potansiyel aralıkların bu grupların indirgenme reaksiyonlarını etkilediği görülmüştür. Oksidasyon esnasında oluşan fonksiyonel grupların indirgenmelerinin tamamlanabilmesi için geniş potansiyel aralıkların varlığı ile indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşebildiği XPS analizleri ile gözlemlenmiştir. Aksine dar potansiyel aralık ve sabit potansiyelde bu grupların indirgenmelerinin tamamlanamadığı görülmüştür. Bu nedenle XPS analizlerinde N-GP1 ve N-GP2 numunelerinde indirgenme reaksiyonlarının tamamlanmasına bağlı olarak yalnızca pirolük N gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Aksine sabit potansiyelde sentezlenen N-GOP ve daha dar aralıklarda sentezlenen N-GP2, N-GP3'te indirgenme reaksiyonlarının tamamlanamamasından dolayı pirolük, pirinidik ve NO<sub>2</sub> grupları tespit edilmiştir.

XPS analizlerindeki C1S spektrumlarında, oluşan oksijen karbon bağ çeşitliliğine bakıldığında, N-GOP ve N-GP4 numunelerinde C-O ve C=O bağlarının varlığı söz konusu iken N-GP1 ve N-GP2'de yalnızca C=O, N-GP3'te ise yalnızca C-O bağlarının olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca N-GOP ve N-GP4 numunelerinde N-C bağına ait pik alanının C-C pikinin alanına oranı diğerlerine kıyasla gözle görülür ölçüde daha yüksektir. Raman spektrumlarında kusur kaynaklı D, D<sup>1</sup>, D<sup>II</sup> piklerinin varlığı yapıdaki çeşitli fonksiyonel grupların varlığı ve dizilimsel durumundan kaynaklanan düzensizliği işaret ettiği bilinmektedir. Bu nedenle indirgenme reaksiyonlarının daha fazla gerçekleşebildiği N-GP1 numunesinde D<sup>1</sup> piki hiç gözlenmezken, D ve D<sup>II</sup> pikinin G pikine oranı diğerlerine göre oldukça düşüktür. Bu nedenle bu numunedeki kusur oranının diğerlerine göre daha az olduğu düşünülmektedir. Ayrıca N-GP1'deki 2D pikinin G pikine oranının diğerlerine kıyasla daha yüksek olması indirgenme reaksiyonlarının tamamlanması sonucu tabakaların eksfoliasyonunun daha fazla gerçekleşebildiğini

göstermektedir.  $I_D/I_G$  oranının potansiyel aralıkların daralması ile arttığı ve bunun nedeninin N-GOP, N-GP3, N-GP4 numunelerinde fonksiyonel grupların çeşitliliğinden ve miktarından kaynaklanabileceği sonucuna varılabilir.

$I_D/I_G$  oranı en yüksek olan (1,32) N-GP3 numunesinin TEM görüntüsünün diğerlerine göre nispeten daha kıvrıksık ya da buruşuk olması kusur oranının en fazla olmasından dolayı olabileceği düşünülmüştür. 100 mA/g sabit akım yoğunluğunda ve farklı akım yoğunluklarında (50, 100, 200, 500, 1000 mA/g) elde edilen şarj/deşarj eğrilerinde N-GP4 numunesinde en yüksek kapasite değerine ulaşılmıştır. Bunun sebebinin N-GP4'ün yapısındaki fonksiyonel grup çeşitliliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda kulombik verimlilik grafiği, N-GP4'ün ilk çevrim sonrası oluşan tersinmez kapasite kaybının daha az oksijen grubu (oksit gruplarının indirgenme reaksiyonlarının daha fazla gerçekleştiği numuneler) içeren N-GP1 ve N-GP2'ye göre epey yüksek olduğunu göstermiştir. Değişken akımlarda elde edilen kulombik verimlilik grafiklerinde akım yoğunluk değerinin yükseldiği ilk çevrimde, verimlilik değerlerinin düştüğü görülmektedir ve bunun nedeninin akım yoğunluğundaki artışın katı-elektrolit ara yüzey oluşumunu tetiklemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bağ yapılarına sahip N-GOP numunesinin hem oksijen bağlarının çeşitliliğinin hem de azot bağlarının görünür olmasının, nispeten yüksek elektrokimyasal performans göstermesinin nedeni olduğu düşünülmektedir. N-GP1 numunesinde ise  $I_{2D}/I_G$  oranının yüksek olması nedeniyle daha az tabaka istiflenmesinin tespiti dolayısıyla N-GOP ile benzer performans gösterdiği düşünülmektedir. N-GP2 ve N-GP3'te hem oksijen bağ çeşitliliğinin azlığı hem N-C bağlarının şiddetinin düşük olması elektrokimyasal performanslarını negatif yönde etkilemiştir. Sonuç olarak oksijen içerikli grupların ve azot karbon bağlarının varlığı spesifik kapasite değerlerini olumlu yönde etkilemektedir.

## 6.2. Kükürt Katkılı Grafen Numuneleri

Grafit çubuktan elde edilen kükürt katkılı grafen tozlarında da sentez sırasında kullanılan potansiyel aralık farklılıklarından dolayı fonksiyonel gruplardan kaynaklı kimyasal bağ ve içeriklerin değiştiği görülmüştür. Seçilen potansiyel değerleri arasında maksimum noktaya doğru yükselirken grafit yüzeyinde oksitlenme reaksiyonları gerçekleşirken, maksimum noktadan minimuma doğru düşerken grafit tabakalarının

eksfoliasyonu gerçekleştirerek oksitlenme esnasında oluşan fonksiyonel grupların sülfon ve tiyofen kükürt yapılarına indirgenme reaksiyonları gerçekleşir.

XPS analizlerinde C1s ve S1s spektrumları sentez parametrelerindeki değişim nedeniyle yapıyı oluşturan grupların içeriklerindeki değişimi göstermiştir. C1s spektrumlarında C-C, C=C, C-S ve C-O bağlarına ait pikler görülmektedir. S-GOP ve S-GP3 numunelerinde bu piklerin hepsi gözlemlenirken S-GP1 ve S-GP2’de C-O bağlarına ait pikler gözlemlenmemiştir. Bunun nedeninin sentez esnasında seçilen potansiyel aralığın geniş olması dolayısıyla oksijen içerikli grupların daha fazla indirgenmesi olduğu düşünülebilir. S1s spektrumlarında ise kükürtün oluşturduğu bağlanma tipleri tespit edilmiştir. Sabit potansiyelde sentezlenen S-GOP numunesinde yalnızca sülfon gruplarının varlığı söz konusu iken diğer numunelerde hem sülfon hem de C-S-C gruplarının varlığı söz konusudur. Bu durumun S-GOP numunesinde -C-SO<sub>x</sub>-C- gruplarının indirgenmemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür ve bu nedenle -C-S-C- gruplarının varlığı tespit edilememiştir.

İndirgenme reaksiyonlarının tamamlanamamasına bağlı olarak -C-S-C- pik şiddetinin S-GP3 numunesine doğru azalmasının ve -C-SO<sub>x</sub>-C- pik şiddetinin artmasının, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranının artışıyla paralel olduğu görülmektedir. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı en düşük olan numunenin S-GP1 (en geniş potansiyel aralık) olması bu numunede oksijen içerikli grupların indirgenme reaksiyonlarının daha fazla tamamlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu oran potansiyel aralığın daralmasıyla artış eğilimi göstermektedir ve özellikle -C-SO<sub>x</sub>-C- gruplarını barındıran S-GOP numunesinde en yüksektir. Bu nedenle indirgenme reaksiyonlarının sınırlı kalmasının yapıdaki kusur oranını artırdığı sonucuna varılabilir. Buna bağlı olarak -C-SO<sub>x</sub>-C- gruplarının artmasının yapıdaki kusur oranını artırdığı düşünülmektedir.

Yalnızca -C-SO<sub>x</sub>-C- gruplarını içeren ve I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı en yüksek S-GOP numunesinde tabakalar arası kalınlığın (0,36 nm) diğerlerine göre bir miktar fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin oksijen içerikli grupların tabakalar arasına girerek bu mesafeyi artırma eğilimi göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. HRTEM görüntüleri aynı zamanda tabaka istiflenme sayıları hakkında da fikir vermiştir. Özellikle S-GP3 numunesinde istiflenen tabaka sayısının diğerlerine kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Sabit akımda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen şarj/deşarj testlerinden elde edilen eğrilere bakıldığında, diğerlerine göre nispeten daha iyi kapasite değerine sahip S-GOP numunesinin tabakalar arası mesafesinin daha fazla olmasının

lityum iyonları için fazladan alan sağladığı sonucuna varılabilir. S-GP3'ün ise en düşük kapasite değerine sahip olması, bu numunede tespit edilen tabaka istiflenme sayısı ile ilintili olabilir. Bu nedenle elektrokimyasal performans üzerinde hem oksijen içerikli grupların hem de tabaka dizilimlerinin etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır. Kulombik verimlilik grafiği kararlı katı-elektrolit ara yüzeyinin oluşumunun yaklaşık 20. çevrime kadar sürdürdüğünü, 20 çevrim sonra elde edilen verimlilik değerinin %95-99 aralığında olduğunu göstermektedir. Ayrıca değişken akımlarda elde edilen kulombik verimlilik grafikleri, katı-elektrolit ara yüzey oluşumunun akım yoğunluk değerinin artışı tarafından tetiklenmesi sonucu verimlilik değerlerinin düştüğünü göstermiştir.

### 6.3. Klor Katkılı Grafen Numuneleri

Grafit çubuktan elde edilen klor katkılı grafen numuneleri de belirtilen potansiyel aralıklarda sentezlenerek yapıdaki kimyasal grupların değişimi gerçekleşmiştir. Grafit yüzeyi potansiyel değerinin yükselmesiyle oksitlenerek çeşitli fonksiyonel gruplar oluşmuş, potansiyelin düşmesiyle grafit tabakalarının eksfoliasyonu gerçekleşerek oksitlenme esnasında oluşan fonksiyonel grupların indirgenme reaksiyonları gerçekleşmiştir.

XPS analizleri ile elde edilen C1s spektrumlarında C-C, C-Cl ve C-O bağlarına ait pikler her üç numunede de gözlemlenmiştir. O1s spektrumlarında ise C=O, C-O ve O=C-O bağlarına ait pikler her numunede tespit edilmiştir. Cl1s spektrumlarında klor bağlarına ait piklere bakıldığında, klorun hem karbonla (C-Cl) hem de oksijenle (-ClO<sub>3</sub>, -ClO<sub>4</sub>) bağlanma tipleri gözlemlenmiştir. Bu bağların şiddetine bakıldığında Cl-GOP numunesinde C-Cl ile -ClO<sub>3</sub> ve -ClO<sub>4</sub> pik şiddetlerinin birbirine yakın olduğu görülürken, Cl-GP1 ve Cl-GP2 numunelerinde oksijen içerikli klor bağlarına ait piklerin karbon klor bağlarına ait piklere göre daha yoğun bir şiddete sahip olduğu görülmektedir. Bu duruma paralel olarak Raman spektrumlarında I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranının Cl-GOP'tan Cl-GP2'ye doğru artış eğiliminde olmasının oksijen içerikli grupların daha fazla olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle bu grupların yapıdaki kusur oranını artırdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca Raman spektrumlarında D+D' pikinin Cl-GOP'tan Cl-GP2'ye doğru daha görünür hale gelmesi de bu sonucu desteklemektedir.

HRTEM görüntülerinden elde edilen tabaka mesafelerine göre oksijen içerikli grupların yoğun olduğu ve kusur oranının en yüksek olduğu düşünülen Cl-GP2'de daha yüksek (0,34 nm) tabakalar arası mesafe gözlemlenmiştir. Şarj/deşarj eğrileri 100-1000

mA/g akım yoğunluğunda ve değişken akım yoğunluklarında yapılmış ve oksijen içerikli grupların yoğun olduğu Cl-GP2 ve Cl-GP1’de daha yüksek kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Bu nedenle diğer katkılı (N, S) gruplarda da olduğu gibi oksijen içerikli grupların elektrokimyasal performans üzerinde olumlu etki sağladığı düşünülmektedir.

#### 6.4. Gözenekli Karbon Numuneleri

Partikül boyutlarına göre sınıflandırılmış meşe (CMA) ve çam ağacı (STL) atıklarından KOH bileşiği kullanılarak kimyasal aktivasyon ile üretilmiş gözenekli karbonların başlangıç partikül boyutlarının elektrokimyasal performansa etkisi karşılaştırılmıştır. Başlangıç partikül boyutları değiştikçe yüzey alanı da farklılaşmaktadır. Raman spektrumlarında gözlemlenen piklerin ( $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  ve bu piklere ait alanların oranı) partikül boyutu ve yüzey alanı değişimlerinden etkilenmediği ve aralarında doğru ya da ters orantının olmadığı görülmektedir.

CMA ve STL serisinde aktivasyon sonrası elde edilen mikroyapılar incelendiğinde süngerimsi bir morfolojinin oluştuğu ve başlangıç partikül boyutunun sentez sonrası mikroyapıda oluşan partiküller ile gözenek boyutlarına etki etmediği görülmektedir. CMA serisinde 100 mA/g akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj testlerinde, yüksek yüzey alanına sahip CMA2 (1210,7 m<sup>2</sup>/g) numunesinin hem ilk çevrimde hem de 100 çevrim sonrasında elde edilen kapasite değerlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. STL serisinde de yine en yüksek yüzey alanına sahip numunede (STL4, 1191,44 m<sup>2</sup>/g) daha yüksek kapasite değerlerine rastlanmıştır. Her iki seri karşılaştırıldığında partikül ve gözenek boyutu daha ince olan CMA serisinin STL serisine göre nispeten daha yüksek kapasite değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Diğer gözenekli karbon grubu PC serisi farklı hammaddelerden fiziksel aktivasyon yöntemi ile sentezlenmiş ve yüzey alanı ile partikül boyutları arasında farklılıkların mevcut olduğu görülmektedir. Yüzey alanı en yüksek olan PC2’nin (1400 m<sup>2</sup>/g) diğerlerine göre en ince partikül boyutlarına sahip olduğu mikroyapı analizlerinde görülmektedir. En yüksek partikül boyutu ise PC1 numunesinde görülürken en düşük yüzey alanı PC3 numunesinde (300 m<sup>2</sup>/g) olarak belirlenmiştir. Mikroyapı analizlerinden PC1-2-3 numunelerinin gözenek boyutlarının CMA ve STL numunelerinin aksine daha küçük boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle PC1 numunesinin PC3’e göre daha iri taneli olmasına rağmen yüzey alanının daha fazla olması, PC1 numunesinde gözenek miktarının daha fazla olduğunu düşündürmektedir. Bu numunelerin 100 mA/g akım

yoğunluğunda elde edilen şarj/deşarj eğrileri en yüksek kapasite değerine PC2 numunesinde ulaşıldığını gösterirken PC1 ve PC2'de birbirine yakın değerler elde edilmiştir. PC1'in bir miktar yüksek kapasite değeri sunmasının yüzey alanının daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tamamen farklı morfolojilere sahip PC2, PC4 ve PC5 numunelerinden PC2, küçük partiküllere sahip ve gözenek boyutları daha düşük aralıkta iken PC4 numunesi büyük süngerimsi bir ağ görünümüne sahiptir. PC5 ise bünyesinde oldukça iri partiküller birlikte daha küçük boyutta partiküller barındırmasıyla geniş bir partikül boyut dağılımına sahiptir ve yüzey alanı diğerlerinden yüksektir. Süngerimsi morfolojisi ile PC4 numunesinin  $I_D/I_G$  ve  $I_D^{II}/I_G$  oranlarının en yüksek olduğu tespit edilirken, PC5 numunesinde bu oranların düşük olduğu görülmüştür.

Tüm gözenekli karbon çeşitlerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, süngerimsi ağ yapısına sahip CMA serisi ve STL serisi ile PC4 numunesinin benzer morfolojide oldukları ve PC4'ün daha büyük süngerimsi partiküllere sahip olduğu görülmektedir. Benzer morfolojiye sahip bu üç serinin partikül boyutu sıralaması PC4>STL>CMA şeklindedir ve kapasite değerleri de aynı sıralama ile değişmektedir. Yani süngerimsi ağ yapısı morfolojisine sahip numunelerde partikül boyutları arttıkça elde edilen kapasite değerleri düşüş eğilimindedir. PC5 numunesi ise PC2 numunesine göre oldukça iri partiküllere ve daha iri gözenek boyutlarına sahip ve yüzey alanı daha yüksektir. Yüzey alanının yüksek olması, partiküllerde olduğu gibi irili ufaklı birçok gözenegin bulunduğu düşündürmektedir. Sabit akım yoğunluğunda (100 mA/g) elde edilen kapasite değerlerinde PC5 diğerlerine göre oldukça iyi bir performans göstermektedir. Bu durum PC5 numunesinde gözenek kanallarının birbiri ile daha iyi temas halinde olduğunu ve tüm gözeneklerin aktif bir şekilde kullanılabilmesi sonucu lityum iyonlarının depolanabilecekleri aktif alanların arttığını düşündürmektedir. Ayrıca süngerimsi ağ yapısına sahip gözenekli karbonların düşük performansı yapıdaki gözeneklerin birbiri ile temasının zayıf olduğunu düşündürmektedir.

### **6.5. Yüzey Aktif Maddeleri ile Modifiye Edilmiş Gözenekli Karbon Numuneleri**

PC5 kodlu gözenekli karbonun anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) yüzey aktif maddelerinin birlikte kullanılması sonucu katanyonik bir sinerjistik etki oluşturarak yapıda kimyasal ve dizilimsel değişiklikler yaratarak bu değişikliklerin elektrokimyasal performansa etki ettiği gözlemlenmiştir. Bu bağlamda farklı oranlar belirlenerek

hazırlanan numunelerdeki değişimler Raman ve SEM analizleri incelendiğinde yalnızca CTAB eklenen yapıda ( $R_1$ ) yer yer farklı morfolojilerin varlığı söz konusu iken yalnızca SDS eklenmiş yapı ( $R_2$ ) ile ikisinin birlikte eklendiği  $R_3$  numunesinde homojen bir mikroyapının varlığı tespit edilmiştir. Bu nedenle güçlü bir dağıtıcı olan SDS ilavesinin CTAB maddesinin de homojen bir şekilde dağılmasını sağladığı sonucuna varılabilir. Özellikle  $R_3$  numunesinin homojen yapı ile birlikte yüzey alanın da arttığı görülmektedir.

Raman spektrumları değerlendirildiğinde yüzey aktif maddeleri ile modifikasyon sonucu yapıda dizilimsel bazı değişimlerin olduğu görülmüştür. CTAB eklenmiş yapıya ( $R_2$ ) ait Raman spektrumunda 2D pikinin değiştigi ve düzensiz karbon gruplarında bu pikin şiddetini artırmasının bölgesel turbostratik dizilimlerin mevcudiyetini işaret ettiği bilinmektedir.  $R_3$  numunesinde ise hem SDS hem de CTAB birlikte kullanılmış ve 2D pik şiddetinin daha da arttığı görülmüştür. Ayrıca bu değişimlere paralel olarak  $I_D/I_G$  oranın da arttığı görülmüştür.

Morfoloji ve Raman sonuçları birlikte değerlendirildiğinde SDS ve CTAB'ın iş birliği söz konusu olduğu görülmektedir. Sabit akım yoğunluğu (200 mA/g) ile farklı akım yoğunluğunda yapılan şarj/deşarj testleri Raman ve mikroyapı analizlerinden elde edilen sonuçlarla paraleldir. SDS ve CTAB'ın teker teker elektrot çamuruna eklenmesi sonrası elde edilen elektrotlardan alınan elektrokimyasal performans ile, bu maddelerin birlikte eklendiğinde alınan performans arasında kayda değer bir fark olduğu görülmüştür. İki yüzey aktif maddenin birlikte eklenmesiyle kapasite değerlerinin yaklaşık 1,5-2 kat arasında artırılabilirdiği görülmektedir. Bu olumlu katkının dayandığı mekanizmanın katanyonik ikili çözeltilerde ikilinin değişen molar oranlarına göre kümelenmelerin oluşturduğu mikroyapılar (kesecik, tabakalı fazlar, çökelti, küreler, çubuk vb.) dolayısıyla olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada ayrı ayrı kullanılan yüzey aktif maddelerinin bir arada kullanılmasıyla misel-kesecik transformasyonun gerçekleşmesi sonucu elektrokimyasal performansa katkı sağladığı düşünülmektedir.

Yüzey aktif maddelerinin, iyonları bir kesecikten diğer keseciğe hızlı bir şekilde hareket etme kabiliyeti gösterdiğinden dolayı bu kesecikler iletkenliğe katkıda bulunur ve buna bağlı olarak lityum iyonlarının mobilitesi desteklenmiş olur. Böylece yüksek akım değerlerinde de kapasite değerleri korunmuş olur. Ayrıca iletkenliğin artırılarak elektrolitin ıslatma özelliğinin iyileştirilmesi sonucu fazladan lityum iyonu depolayabilecek gözeneklerin aktif olarak kullanılması ve katanyonik etkileşim sonucu oluşan morfolojik değişimler (Raman spektrumları da bunu desteklemektedir) yapıdaki

dizilim durumunu da değiştirerek kapasite değerlerini ciddi anlamda artırmış ve elektrokimyasal performansın gelişmesine katkı sağlamıştır.

## 6.6. Genel Karşılaştırma

Karbon türevi malzemelerin elektrokimyasal özellikleri yapılarında barındırdıkları kimyasal gruplardan, dizilim özelliklerinden, partikül ve yüzey alanı boyutlarından, gözenek şekil ve boyutlarından etkilenirler. Bu çalışmada seçilen karbon gruplarından elde edilen tüm değerler belirtilen akım değerleri için Tablo 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.

Katkılı grafen numunelerinde oksijen içerikli katkı elementlerini içeren grupların fazla olmasının elektrokimyasal performans üzerinde olumlu etkileri görölmüştür. Katkılı gruplar arasında en iyi performans değerlerine azot elementi ile ulaşılmıştır. Tüm gruplar içinde en yüksek elektrokimyasal performansı yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmiş P-CY serisi ve bu seriden hem anyonik hem katyonik yüzey aktif maddelerinin kullanıldığı P-CY5 numunesi göstermiştir.

**Tablo 6.1.** Tüm numunelerden değişken akımlarda elde edilen kapasite değerleri

Kod	Belirtilen akımlarda 10. evrim sonrası kalan kapasite değeri (mAh/g)				
	50 (mA/g)	100 (mA/g)	200 (mA/g)	500 (mA/g)	1000 (mA/g)
<b>N-GOP</b>	376	279	166	95	58
<b>N-GP1</b>	381	289	200	129	91
<b>N-GP2</b>	188	120	82	39	18
<b>N-GP3</b>	228	165	103	35	17
<b>N-GP4</b>	438	312	219	127	77
<b>S-GOP</b>	487	415	337	244	203
<b>S-GP1</b>	392	379	255	164	136
<b>S-GP2</b>	418	378	333	231	170
<b>S-GP3</b>	305	225	185	143	121
<b>Cl-GOP</b>	317	236	154	108	84
<b>Cl-GP1</b>	351	282	212	122	86
<b>Cl-GP2</b>	369	318	287	154	111
<b>P-CY0</b>	649	506	395	285	219
<b>P-CY1</b>	730	566	448	321	242
<b>P-CY2</b>	718	542	426	294	208
<b>P-CY3</b>	747	574	444	341	268
<b>P-CY4</b>	908	708	551	403	328

**Tablo 6.2.** Tüm numunelerde sabit akımda elde edilen kapasite değerleri

Kod	Akım Yoğunluğu (mA/g)	Belirtilen çevrimde ulaşılan kapasite değeri (mAh/g)			
		1.	10.	50.	75.
<b>N-GOP</b>	100	1155	453	342	348
<b>N-GP1</b>	100	890	411	344	351
<b>N-GP2</b>	100	633	295	234	244
<b>N-GP3</b>	100	996	305	245	282
<b>N-GP4</b>	100	1517	465	373	430
<b>S-GOP</b>	100	840	338	333	331
<b>S-GP1</b>	100	405	225	291	306
<b>S-GP2</b>	100	489	276	286	306
<b>S-GP3</b>	100	562	191	223	240
<b>Cl-GOP</b>	100	542	252	301	334
<b>Cl-GP1</b>	100	700	285	308	373
<b>Cl-GP2</b>	100	661	342	347	388
<b>CMA2</b>	100	1130	360	288	286
<b>CMA4</b>	100	898	288	235	262
<b>CMA6</b>	100	980	293	232	258
<b>STL2</b>	100	904	264	206	226
<b>STL4</b>	100	983	286	230	249
<b>STL7</b>	100	756	239	187	204
<b>PC1</b>	100	831	332	303	295
<b>PC2</b>	100	717	387	332	349
<b>PC3</b>	100	736	301	273	286
<b>PC4</b>	100	474	159	136	131
<b>PC5</b>	100	1557	551	508	473
<b>P-CY0</b>	200	1715	421	380	388
<b>P-CY1</b>	200	2100	519	482	476
<b>P-CY2</b>	200	1789	482	451	452
<b>P-CY3</b>	200	1977	485	459	462
<b>P-CY4</b>	200	2307	648	609	618

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- Grafit çubuktan kronoamperometri yöntemiyle sabit potansiyelde ve çevrimsel voltametri (Yücel Metodu) ile değişken potansiyel aralıklarda N, S, Cl Katkılı grafen numuneleri sentezlenmiştir.
- Sentez sırasında değişen parametreler dolayısıyla katkı elementlerinin oluşturduğu fonksiyonel grupların değişimi söz konusu olmuştur.
- Seçilen potansiyel aralıkların daralmasıyla indirgenme reaksiyonlarının sınırlı kalması nedeniyle azot katkılı grafende oksijen içerikli azot gruplarının, kükürt katkılı grafende oksijen içerikli sülfon gruplarının ve klor katkılı grafen numunelerinde  $\text{ClO}_3$  ve  $\text{ClO}_4$  gruplarının daha yoğun olduğu tespit edilmiştir.
- Yapıdaki kusur kaynaklı piklerin ( $\text{D}$ ,  $\text{D}'$ ,  $\text{D}''$ ),  $\text{G}$  pikine oranının, genel olarak oksijen içerikli fonksiyonel grupların artışı ile yükselme eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.
- Oksijen içerikli grupların daha yoğun olduğu düşünülen N-GOP, S-GOP ve Cl-GP2 numunelerinde bu grupların tabakalar arası mesafeyi artırdığı görülmüştür.
- İstiflenen tabaka sayılarının da sentez parametreleri ile değişimi söz konusudur. N ve S katkılı grafen numunelerinde, grafit tabakalarının eksfoliasyonunun geniş potansiyel aralıklarda indirgenme reaksiyonlarının daha fazla olması nedeniyle daha iyi gerçekleştiği ve bu nedenle istiflenen tabaka sayılarının bu numunelerde daha az olduğu görülmüştür.
- İstiflenen tabaka sayısının ve oksijen içerikli grupların artmasının elektrokimyasal performansa katkı sağladığı görülmüştür. N-GOP, S-GOP ve Cl-GP2 numuneleri kendi serileri arasında en iyi kapasite değerlerini sunmuştur.
- Genel olarak katkılı grafen yapılarında fonksiyonel grupların, kusur oranının ve istiflenen tabaka sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisinin olduğu sonucuna varılabilir. Bu nedenle elektrokimyasal özellikler değerlendirilirken tüm bunlarının değişiminin sonucu etkilemesi söz konusudur.
- Gözenekli karbonlar farklı tip (açık, kapalı) gözenek tiplerine sahip morfolojide malzemeler olmaları dolayısıyla elektrokimyasal performansları da bu özelliklerinden etkilenmektedir.
- Bu çalışmada morfolojilerinin süngerimsi ağ yapısından oluşan gözenekli karbon numunelerinin elektrokimyasal performanslarının sınırlı kaldığı ve bu ağ

yapısının partikül boyutunun artmasıyla kapasite değerlerini negatif yönde etkilediği görülmüştür.

- Anyonik ve katyonik tipte 2 farklı yüzey aktif madde elektrot çamuruna eklenmiş ve yüzey aktif maddelerinin elektrokimyasal performansa olumlu etkileri tespit edilmiştir. Bu maddeler teker teker eklendiğinde kapasite değerini bir miktar artırsa da asıl etki bu maddelerin birlikte kullanılması ile ortaya çıkmıştır.
- Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin birlikte kullanılması sinerjetik bir etki sağlayarak hem sabit akım hem değişken akım yoğunluklarında kapasite değerlerini yaklaşık 1,5 kat artırmıştır.
- Bahsi geçen sinerjetik etkinin hem elektrotun ıslanma özelliklerinin gelişiminden kaynaklandığı hem de bu iki maddenin birbiri ile etkileşim mekanizmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeleri birlikte kullanıldıklarında miseller, kürecikler, kesecikler vb. yapılar oluşturabilirler. Seçilen yüzey aktif maddelerinin miktarları belli oranlara ulaştığında bu yapıların birbirine transformasyonu söz konusu olur (Örneğin kritik kesecik konsantrasyonuna ulaşıldığında misellerin keseciğe transformasyonu söz konusudur.) Bu mekanizmalar sayesinde kapasite değerlerine katkı sağlandığı düşünülmektedir.
- Gözenekli karbon yapıları yüksek yüzey alanlarına sahip malzemelerdir ve bu alanın artışı ile tersinmez kapasite kaybının da artışı gerçekleşmektedir. Bu duruma örnek olarak, en yüksek yüzey alanına sahip ( $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) PC5 ve PC5'in modifikasyonu ile oluşan P-CY serisinde ilk çevrimde elde edilen kapasite değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve sonraki çevrimlerde önemli ölçüde düşmesi sonucu yüksek bir tersinmez kapasite kaybının söz konusu olduğu numuneler verilebilir.
- Yüzey aktif maddelerinin lityum iyonları için tüm gözeneklerin aktif bir şekilde kullanılmayı sağladığı düşünüldüğünde aynı zamanda bu bölgelerde katı-elektrolit ara yüzeyinin de oluşumu söz konusu olduğundan yüksek tersinmez kapasite kayıplarının nedeni olduğu düşünülebilir.

## 7.1. Öneriler

- İyi bir anot malzemesi için yapısal, morfolojik, kimyasal özelliklerin kontrol edilmesi gerekmektedir.
- Kullanılan katkı elementlerine göre elektrokimyasal performansa olumlu katkı sağlayan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve bu grupların tabakalar arasına girerek mesafeyi artırması ile fazladan Li-iyonu depolayabilecek alanların yaratılması sağlanabilir.
- Gözenekli karbonlardan elde edilen negatif elektrotların morfolojilerinin elektrokimyasal performans üzerine güçlü bir etkisinin bulunmasından dolayı, süngerimsi ağ yapılarından ziyade birbirinden ayrılmış partiküllerden oluşan morfolojilerin daha yararlı olduğu söylenebilir.
- Ayrıca tüm anot malzemeleri için çeşitli yüzey aktif maddelerinin belirli oranlarda kullanılarak modifiye edilmesiyle elektrokimyasal performansın geliştirebileceği düşünülmektedir. Bu yüzey aktif maddelerinin tipleri (anyonik, katyonik, non-iyonik vb.), özelliklerini (zincir uzunlukları, kimyasal ve fiziksel özellikleri vb.) ve elektrokimyasal etkilerini inceleyen detaylı çalışmalar yapılarak kapasite değerlerinde iyileştirmelerin yapılabileceği öngörülmektedir.

## KAYNAKÇA

- [1] L. Fransson, "Design and Characterisation of new Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2002.
- [2] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar, *High energy density lithium batteries: materials, engineering, applications*. John Wiley & Sons, 2010, pp. 1-30.
- [3] Y. Nishi, "The development of lithium ion secondary batteries," *The Chemical Record*, vol. 1, no. 5, pp. 406-413, 2001.
- [4] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2012, pp. 7-38.
- [5] N. Kularatna, *Power electronics design handbook: low-power components and applications*. Elsevier, 1998, pp. 141-144.
- [6] W. S. Harris, "Electrochemical studies in cyclic esters," MSc, University of California, 1958.
- [7] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2005, pp. 24-28.
- [8] S. K. Lower, "Chemical reactions at an electrode, galvanic and electrolytic cells," pp. 6-9, 2004.
- [9] A. C. Wilbraham, D. D. Staley, M. S. Matta, and E. L. Waterman, *Prentice hall chemistry*. Pearson/Prentice Hall, 2005, pp. 774-778.
- [10] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, and W. R. Robinson, "Chemistry: OpenStax," p. 438, 2018.
- [11] R. Boddula, R. Pothu, and A. M. Asiri, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*. John Wiley & Sons, 2020, pp. 19-23.
- [12] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," in *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, V. Dusastre, Ed. UK: Nature Publishing Group, 2011, pp. 171-179.
- [13] M. S. Whittingham, "Electrical energy storage and intercalation chemistry," *Science*, vol. 192, no. 4244, pp. 1126-1127, 1976.
- [14] M. S. Whittingham, "Chalcogenide battery," Patent U.S. Patent No. 4,009,052, 1977.
- [15] P. Touzain, R. Yazami, and J. Maire, "Insertion compounds of graphite with improved performances and electrochemical applications of those compounds," Patent U.S. Patent No. 4,584,252, 1986.
- [16] K. Ozawa, "Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system," *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3-4, pp. 212-221, 1994.

- [17] R. Paravasthu, "Synthesis and characterization of lithium-ion cathode materials in the system  $(1-xy) \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$ ," Colorado State University, 2012.
- [18] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*. Springer, 2009, pp. 5-8.
- [19] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2004.
- [20] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.
- [21] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303-4418, 2004.
- [22] P. Reibisch, "Low-dimensional compounds and composites for lithium exchange as well for electronic and for ionic conductivity enhancements," ETH Zurich, 2014.
- [23] D. Aurbach *et al.*, "Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review," *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 2-3, pp. 247-254, 2004.
- [24] S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1379-1394, 2006.
- [25] Z. Zhang and S. S. Zhang, *Rechargeable batteries* (Nature Communications). Springer, 2015, pp. 11-14.
- [26] S. Luiso and P. Fedkiw, "Li-ion battery separators: recent developments and state-of-art," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 20, pp. 99-107, 2020.
- [27] S. Zhang, "Effective approach toward safe Li-ion battery," presented at the Battery Safety Conference, Las Vegas, NV., 2012.
- [28] M. Reddy, G. Subba Rao, and B. Chowdari, "Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries," *Chemical reviews*, vol. 113, no. 7, pp. 5364-5457, 2013.
- [29] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, and C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [30] E. Kamali-Heidari, A. Kamyabi-Gol, M. Heydarzadeh Sohi, and A. Ataie, "Electrode materials for lithium ion batteries: a review," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1-12, 2018.
- [31] J. He, Y. Wei, T. Zhai, and H. Li, "Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 2, no. 3, pp. 437-455, 2018.
- [32] D. Liu *et al.*, "Group IVA element (Si, Ge, Sn)-based alloying/dealloying anodes as negative electrodes for full-cell lithium-ion batteries," *Small*, vol. 13, no. 45, p. 1702000, 2017.

- [33] W. He, H. Tian, F. Xin, and W. Han, "Scalable fabrication of micro-sized bulk porous Si from Fe–Si alloy as a high performance anode for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 35, pp. 17956-17962, 2015.
- [34] J. Liang, X. Li, Z. Hou, C. Guo, Y. Zhu, and Y. Qian, "Nanoporous silicon prepared through air-oxidation demagnesiumation of Mg<sub>2</sub>Si and properties of its lithium ion batteries," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 33, pp. 7230-7233, 2015.
- [35] M. Sohn, D. G. Lee, H. I. Park, C. Park, J. H. Choi, and H. Kim, "Microstructure controlled porous silicon particles as a high capacity lithium storage material via dual step pore engineering," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 23, p. 1800855, 2018.
- [36] J. Feng, Z. Zhang, L. Ci, W. Zhai, Q. Ai, and S. Xiong, "Chemical dealloying synthesis of porous silicon anchored by in situ generated graphene sheets as anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 287, pp. 177-183, 2015.
- [37] H. Jiang *et al.*, "Free-standing Si/graphene paper using Si nanoparticles synthesized by acid-etching Al-Si alloy powder for high-stability Li-ion battery anodes," *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 777-784, 2016.
- [38] J. Ye, Z. Chen, Q. Hao, C. Xu, and J. Hou, "One-step mild fabrication of porous core-shelled Si@TiO<sub>2</sub> nanocomposite as high performance anode for Li-ion batteries," *Journal of colloid and interface science*, vol. 536, pp. 171-179, 2019.
- [39] J. Wang, X. Meng, X. Fan, W. Zhang, H. Zhang, and C. Wang, "Scalable synthesis of defect abundant Si nanorods for high-performance Li-ion battery anodes," *ACS nano*, vol. 9, no. 6, pp. 6576-6586, 2015.
- [40] M. H. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu, and J. Cho, "Germanium Nanotubes Prepared by Using the Kirkendall Effect as Anodes for High-Rate Lithium Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 41, pp. 9647-9650, 2011.
- [41] C. Zhang *et al.*, "Hierarchically designed germanium microcubes with high initial coulombic efficiency toward highly reversible lithium storage," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 2189-2194, 2015.
- [42] J. Liang *et al.*, "Honeycomb-like macro-germanium as high-capacity anodes for lithium-ion batteries with good cycling and rate performance," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 11, pp. 4156-4164, 2015.
- [43] D. T. Ngo *et al.*, "Mass-scalable synthesis of 3D porous germanium–carbon composite particles as an ultra-high rate anode for lithium ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 12, pp. 3577-3588, 2015.
- [44] H. Kim *et al.*, "Germanium silicon alloy anode material capable of tunable overpotential by nanoscale Si segregation," *Nano letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4135-4142, 2015.
- [45] F.-W. Yuan and H.-Y. Tuan, "Scalable solution-grown high-germanium-nanoparticle-loading graphene nanocomposites as high-performance lithium-ion

- battery electrodes: an example of a graphene-based platform toward practical full-cell applications," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 6, pp. 2172-2179, 2014.
- [46] S. Machill, T. Shodai, Y. Sakurai, and J.-i. Yamaki, "Electrochemical characterization of tin based composite oxides as negative electrodes for lithium batteries," *Journal of power sources*, vol. 73, no. 2, pp. 216-223, 1998.
- [47] D. Aurbach, A. Nimberger, B. Markovsky, E. Levi, E. Sominski, and A. Gedanken, "Nanoparticles of SnO produced by sonochemistry as anode materials for rechargeable lithium batteries," *Chemistry of materials*, vol. 14, no. 10, pp. 4155-4163, 2002.
- [48] J. Ning *et al.*, "Facile synthesis of tin oxide nanoflowers: a potential high-capacity lithium-ion-storage material," *Langmuir*, vol. 25, no. 3, pp. 1818-1821, 2009.
- [49] K. Sakaushi, Y. Oaki, H. Uchiyama, E. Hosono, H. Zhou, and H. Imai, "Synthesis and applications of SnO nanosheets: parallel control of oxidation state and nanostructure through an aqueous solution route," *Small*, vol. 6, no. 6, pp. 776-781, 2010.
- [50] B. Das, M. Reddy, G. S. Rao, and B. Chowdari, "Nano-composites SnO (VO<sub>x</sub>) as anodes for lithium ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 259-268, 2011.
- [51] J. Liu *et al.*, "New nanoconfined galvanic replacement synthesis of hollow Sb@C yolk-shell spheres constituting a stable anode for high-rate Li/Na-ion batteries," *Nano letters*, vol. 17, no. 3, pp. 2034-2042, 2017.
- [52] L. Fan *et al.*, "Electrochemical performance of rod-like Sb-C composite as anodes for Li-ion and Na-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 7, pp. 3276-3280, 2015.
- [53] Y. L. Ding, C. Wu, P. Kopold, P. A. van Aken, J. Maier, and Y. Yu, "Graphene-Protected 3D Sb-based Anodes Fabricated via Electrostatic Assembly and Confinement Replacement for Enhanced Lithium and Sodium Storage," *Small*, vol. 11, no. 45, pp. 6026-6035, 2015.
- [54] R. Yi, F. Dai, M. L. Gordin, S. Chen, and D. Wang, "Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 295-300, 2013.
- [55] H. Li, X. Huang, and L. Chen, "Anodes based on oxide materials for lithium rechargeable batteries," *Solid State Ionics*, vol. 123, no. 1-4, pp. 189-197, 1999.
- [56] Z. Wang, L. Zhou, and X. W. Lou, "Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries," vol. 24, ed: Wiley Online Library, 2012, pp. 1903-1911.
- [57] H. Zhao *et al.*, "Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design," *Nano letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6704-6710, 2014.
- [58] M. K. Chan, C. Wolverton, and J. P. Greeley, "First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 35, pp. 14362-14374, 2012.

- [59] W.-J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13-24, 2011.
- [60] A. Ulus, Y. Rosenberg, L. Burstein, and E. Peled, "Tin alloy-graphite composite anode for lithium-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 5, p. A635, 2002.
- [61] C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, "Electrochemical study on nano-Sn, Li<sub>4</sub>Sn and AlSiO<sub>1.1</sub> powders used as secondary lithium battery anodes," *Journal of power sources*, vol. 93, no. 1-2, pp. 174-185, 2001.
- [62] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, "Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 7, no. 10, p. A306, 2004.
- [63] S. Zhang, "Chemomechanical modeling of lithiation-induced failure in high-volume-change electrode materials for lithium ion batteries," *npj Computational Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 1-11, 2017.
- [64] M. Stjern Dahl, H. Bryngelsson, T. Gustafsson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, and K. Edström, "Surface chemistry of intermetallic AlSb-anodes for Li-ion batteries," *Electrochimica acta*, vol. 52, no. 15, pp. 4947-4955, 2007.
- [65] H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang, and L. Chen, "Studies on capacity loss and capacity fading of nanosized SnSb alloy anode for Li-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 8, p. A915, 2001.
- [66] H. Li, X. Huang, and L. Chen, "Direct Imaging of the Passivating Film and Microstructure of Nanometer-Scale SnO Anodes in Lithium Rechargeable Batteries," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 1, no. 6, p. 241, 1998.
- [67] I. A. Courtney, W. McKinnon, and J. Dahn, "On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 1, p. 59, 1999.
- [68] B. Boukamp, G. Lesh, and R. Huggins, "All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, no. 4, p. 725, 1981.
- [69] O. Mao *et al.*, "Active/Inactive nanocomposites as anodes for Li-Ion batteries," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 2, no. 1, p. 3, 1998.
- [70] G.-J. Jeong, Y. Kim, H.-J. Sohn, and T. Kang, "Particulate-reinforced Al-based composite material for anode in lithium secondary batteries," *Journal of power sources*, vol. 101, no. 2, pp. 201-205, 2001.
- [71] Z. Zeng *et al.*, "Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2724-2728, 2008.
- [72] J. Vaughey, J. O'hara, and M. Thackeray, "Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of Li<sub>x</sub> InSb (0 ≤ x ≤ 3)," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 3, no. 1, p. 13, 1999.

- [73] J. Yin, M. Wada, S. Yoshida, K. Ishihara, S. Tanase, and T. Sakai, "New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 8, p. A1129, 2003.
- [74] J. Zhao, L. Wang, X. He, C. Wan, and C. Jiang, "A Si-SnSb/pyrolytic PAN composite anode for lithium-ion batteries," *Electrochimica acta*, vol. 53, no. 24, pp. 7048-7053, 2008.
- [75] C. Wang, G. Wu, X. Zhang, Z. Qi, and W. Li, "Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 8, p. 2751, 1998.
- [76] C.-M. Park and H.-J. Sohn, "A mechano- and electrochemically controlled SnSb/C nanocomposite for rechargeable Li-ion batteries," *Electrochimica acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6367-6373, 2009.
- [77] Q. Si *et al.*, "Highly reversible carbon-nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 761-765, 2009.
- [78] L. Huang *et al.*, "Electrodeposition and electrochemical properties of novel ternary tin-cobalt-phosphorus alloy electrodes for lithium-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 6-9, 2009.
- [79] K. Nishikawa, K. Dokko, K. Kinoshita, S.-W. Woo, and K. Kanamura, "Three-dimensionally ordered macroporous Ni-Sn anode for lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 726-729, 2009.
- [80] A. Trifonova *et al.*, "Influence of the reductive preparation conditions on the morphology and on the electrochemical performance of Sn/SnSb," *Solid State Ionics*, vol. 168, no. 1-2, pp. 51-59, 2004.
- [81] J. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, "Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?," *Journal of Power Sources*, vol. 68, no. 1, pp. 87-90, 1997.
- [82] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, and J. O. Besenhard, "Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for Lithium-ion batteries," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 2, no. 4, p. 161, 1999.
- [83] L. Beaulieu, D. Larcher, R. Dunlap, and J. Dahn, "Reaction of Li with Grain-Boundary Atoms in Nanostructured Compounds," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 9, p. 3206, 2000.
- [84] M. Sui, K. Lu, W. Deng, L. Xiong, S. Patu, and Y. He, "Positron-lifetime study of polycrystalline Ni-P alloys with ultrafine grains," *Physical Review B*, vol. 44, no. 12, p. 6466, 1991.
- [85] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter, "X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials," *Physical Review B*, vol. 35, no. 17, p. 9085, 1987.
- [86] M. Thackeray, J. Vaughey, and L. Fransson, "Recent developments in anode materials for lithium batteries," *Jom*, vol. 54, no. 3, pp. 20-23, 2002.

- [87] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, "Copper–tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system," *Journal of Power Sources*, vol. 81, pp. 383-387, 1999.
- [88] H. Tostmann, A. Kropf, C. Johnson, J. Vaughey, and M. Thackeray, "In situ X-ray absorption studies of electrochemically induced phase changes in lithium-doped InSb," *Physical Review B*, vol. 66, no. 1, p. 014106, 2002.
- [89] L. M. Fransson, J. Vaughey, R. Benedek, K. Edström, J. O. Thomas, and M. Thackeray, "Phase transitions in lithiated Cu<sub>2</sub>Sb anodes for lithium batteries: an in situ X-ray diffraction study," *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 7, pp. 317-323, 2001.
- [90] J. Wolfenstine, S. Campos, D. Foster, J. Read, and W. Behl, "Nano-scale Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> anodes," *Journal of power sources*, vol. 109, no. 1, pp. 230-233, 2002.
- [91] M. Salah, P. Murphy, C. Hall, C. Francis, R. Kerr, and M. Fabretto, "Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 414, pp. 48-67, 2019.
- [92] T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, and K. Sekine, "A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life," *Journal of power sources*, vol. 129, no. 1, pp. 96-100, 2004.
- [93] T. Hatchard, M. Obrovac, and J. Dahn, "A comparison of the reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn binary systems with L3i," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 2, p. A282, 2005.
- [94] C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, and M. Yan, "Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries," *Journal of alloys and compounds*, vol. 575, pp. 246-256, 2013.
- [95] D. Larcher, G. Sudant, J. Leriche, Y. Chabre, and J. Tarascon, "The electrochemical reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in a lithium cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 3, p. A234, 2002.
- [96] X. Wu, G. He, and Y. Ding, "Dealloyed nanoporous materials for rechargeable lithium batteries," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 3, pp. 541-580, 2020.
- [97] Q. Hao, M. Li, S. Jia, X. Zhao, and C. Xu, "Controllable preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets and their electrochemical performance for Li-ion batteries," *RSC advances*, vol. 3, no. 21, pp. 7850-7854, 2013.
- [98] Q. Hao, L. Chen, and C. Xu, "Facile fabrication of a three-dimensional cross-linking TiO<sub>2</sub> nanowire network and its long-term cycling life for lithium storage," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10107-10112, 2014.
- [99] J. Ye, Z. Wang, Q. Hao, B. Liu, and C. Xu, "Facile fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedra/nanoporous copper network composite for high-performance anode in Li-Ion batteries," *Journal of colloid and interface science*, vol. 493, pp. 171-180, 2017.
- [100] X. Jiang, Y. Wang, L. Yang, D. Li, H. Xu, and Y. Ding, "Dealloying to porous hybrid manganese oxides microspheres for high performance anodes in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 862-868, 2015.

- [101] Q. Hao, J. Ye, and C. Xu, "Facile fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedra with bimodal conductive network of nanoporous Cu and graphene nanosheets for high-performance anode in Li-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 727, pp. 34-42, 2017.
- [102] Q. Hao, B. Liu, J. Ye, and C. Xu, "Well encapsulated Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedra in graphene nanosheets with much enhanced Li-storage performances," *Journal of colloid and interface science*, vol. 504, pp. 603-610, 2017.
- [103] Q. Xiong, H. Qin, H. Chi, and Z. Ji, "Synthesis of porous nickel networks supported metal oxide nanowire arrays as binder-free anode for lithium-ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 685, pp. 15-21, 2016.
- [104] Y. Ma, C. Fang, B. Ding, G. Ji, and J. Y. Lee, "Fe-doped Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> with hierarchical porosity as a high-performance lithium-ion battery anode," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 33, pp. 4646-4652, 2013.
- [105] Y. Liu, Y. Zhao, Y. Yu, J. Li, M. Ahmad, and H. Sun, "Hierarchical CoNiO<sub>2</sub> structures assembled from mesoporous nanosheets with tunable porosity and their application as lithium-ion battery electrodes," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 3084-3091, 2014.
- [106] Y. Lu, L. Yu, and X. W. D. Lou, "Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-ion batteries," *Chem*, vol. 4, no. 5, pp. 972-996, 2018.
- [107] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati, "Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 11, pp. 3348-3367, 2016.
- [108] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 16, pp. 2930-2946, 2008.
- [109] K. Cao, T. Jin, L. Yang, and L. Jiao, "Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 1, no. 11, pp. 2213-2242, 2017.
- [110] X. Zhang, H. Liu, S. Petnikota, S. Ramakrishna, and H. J. Fan, "Electrospun Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-carbon composite nanofibers as durable anode materials for lithium ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 28, pp. 10835-10841, 2014.
- [111] G. Wang, Y. Sun, D. Li, W. Wei, X. Feng, and K. Müllen, "Constructing Hierarchically Hollow Core-Shell MnO<sub>2</sub>/C Hybrid Spheres for High-Performance Lithium Storage," *Small*, vol. 12, no. 29, pp. 3914-3919, 2016.
- [112] J. Liu, X. Xu, R. Hu, L. Yang, and M. Zhu, "Uniform hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polypyrrole nanocages for superior lithium ion battery anodes," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 13, p. 1600256, 2016.
- [113] J. Qi *et al.*, "Multi-shelled hollow micro-/nanostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 19, pp. 6749-6773, 2015.
- [114] Z. Cai *et al.*, "Manganese oxide/carbon yolk-shell nanorod anodes for high capacity lithium batteries," *Nano letters*, vol. 15, no. 1, pp. 738-744, 2015.

- [115] Z. Bai *et al.*, "Facile synthesis of mesoporous Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes and their excellent performance for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 36, pp. 10985-10990, 2013.
- [116] J. Bell, R. Ye, K. Ahmed, C. Liu, M. Ozkan, and C. S. Ozkan, "Free-standing Ni–NiO nanofiber cloth anode for high capacity and high rate Li-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 18, pp. 47-56, 2015.
- [117] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N. S. Choi, and J. Cho, "A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries," *Angewandte Chemie*, vol. 124, no. 35, pp. 8892-8897, 2012.
- [118] F. Zhang and L. Qi, "Recent progress in self-supported metal oxide nanoarray electrodes for advanced lithium-ion batteries," *Advanced science*, vol. 3, no. 9, p. 1600049, 2016.
- [119] B. I. Kharisov and O. V. Kharissova, *Carbon allotropes: metal-complex chemistry, properties and applications*. Springer, 2019.
- [120] A. Hirsch, "The era of carbon allotropes," *Nature materials*, vol. 9, no. 11, pp. 868-871, 2010.
- [121] B. Pan, J. Xiao, J. Li, P. Liu, C. Wang, and G. Yang, "Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon," *Science advances*, vol. 1, no. 9, p. e1500857, 2015.
- [122] B. Lesiak *et al.*, "C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridisations in carbon nanomaterials—XPS and (X) AES study," *Applied Surface Science*, vol. 452, pp. 223-231, 2018.
- [123] L. A. Burchfield, M. Al Fahim, R. S. Wittman, F. Delodovici, and N. Manini, "Novamene: A new class of carbon allotropes," *Heliyon*, vol. 3, no. 2, p. e00242, 2017.
- [124] R. L. McCreery, "Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 7, pp. 2646-2687, 2008.
- [125] D. Chung, "Review graphite," *Journal of materials science*, vol. 37, no. 8, pp. 1475-1489, 2002.
- [126] A. Yaya *et al.*, "Layered nanomaterials-a review," *Global Journal of Engineering design and technology*, vol. 2, pp. 32-41, 2012.
- [127] T. Tran and K. Kinoshita, "Lithium intercalation/deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic graphite and graphite powder," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 386, no. 1-2, pp. 221-224, 1995.
- [128] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries," *Advanced materials*, vol. 10, no. 10, pp. 725-763, 1998.
- [129] X. Song, K. Kinoshita, and T. Tran, "Microstructural characterization of lithiated graphite," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 6, p. L120, 1996.
- [130] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, "Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3655-3660, 2010.

- [131] D. Allart, M. Montaru, and H. Gualous, "Model of lithium intercalation into graphite by potentiometric analysis with equilibrium and entropy change curves of graphite electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, p. A380, 2018.
- [132] K. G. Gallagher, D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, and S.-H. Kang, "A volume averaged approach to the numerical modeling of phase-transition intercalation electrodes presented for  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, p. A2029, 2012.
- [133] W. van Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [134] Y. Liu, J. Xue, T. Zheng, and J. Dahn, "Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins," *Carbon*, vol. 34, no. 2, pp. 193-200, 1996.
- [135] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. Xue, "Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials," *Science*, vol. 270, no. 5236, pp. 590-593, 1995.
- [136] T. Zheng, Y. Liu, E. Fuller, S. Tseng, U. Von Sacken, and J. Dahn, "Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 8, p. 2581, 1995.
- [137] W. Xing, J. Xue, T. Zheng, A. Gibaud, and J. Dahn, "Correlation between lithium intercalation capacity and microstructure in hard carbons," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no. 11, p. 3482, 1996.
- [138] D. Pan *et al.*, "Li storage properties of disordered graphene nanosheets," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 14, pp. 3136-3142, 2009.
- [139] L. Wan *et al.*, "Graphene nanosheets based on controlled exfoliation process for enhanced lithium storage in lithium-ion battery," *Diamond and Related Materials*, vol. 20, no. 5-6, pp. 756-761, 2011.
- [140] H. Xiang *et al.*, "Graphene sheets as anode materials for Li-ion batteries: preparation, structure, electrochemical properties and mechanism for lithium storage," *Rsc Advances*, vol. 2, no. 17, pp. 6792-6799, 2012.
- [141] T. Placke *et al.*, "Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to "non-basal plane" surface area and on the anode performance in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 200, pp. 83-91, 2012.
- [142] M. Winter, P. Novák, and A. Monnier, "Graphites for lithium-ion cells: the correlation of the first-cycle charge loss with the brunauer-emmett-teller surface area," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 2, p. 428, 1998.
- [143] L.-Z. Bai, D.-L. Zhao, T.-M. Zhang, W.-G. Xie, J.-M. Zhang, and Z.-M. Shen, "A comparative study of electrochemical performance of graphene sheets, expanded graphite and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 555-561, 2013.
- [144] T. Bhardwaj, A. Antic, B. Pavan, V. Barone, and B. D. Fahlman, "Enhanced electrochemical lithium storage by graphene nanoribbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 36, pp. 12556-12558, 2010.

- [145] X. Tong *et al.*, "Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 5, pp. 982-989, 2011.
- [146] C. Uthaisar, V. Barone, and B. D. Fahlman, "On the chemical nature of thermally reduced graphene oxide and its electrochemical Li intake capacity," *Carbon*, vol. 61, pp. 558-567, 2013.
- [147] X. Li, Y. Hu, J. Liu, A. Lushington, R. Li, and X. Sun, "Structurally tailored graphene nanosheets as lithium ion battery anodes: an insight to yield exceptionally high lithium storage performance," *Nanoscale*, vol. 5, no. 24, pp. 12607-12615, 2013.
- [148] E. Peled, D. Golodnitsky, A. Ulus, and V. Yufit, "Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology," *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 2-3, pp. 391-395, 2004.
- [149] J. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, "Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 2, pp. 228-231, 1995.
- [150] A. Andersson and K. Edström, "Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 10, p. A1100, 2001.
- [151] J. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, and J. Morales, "Graphitized carbons of variable morphology and crystallinity: A comparative study of their performance in lithium cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 12, pp. A986-A992, 2009.
- [152] S. Yang, J. Huo, H. Song, and X. Chen, "A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2238-2244, 2008.
- [153] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.-s. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries," *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2277-2282, 2008.
- [154] Z. Jiang, B. Pei, and A. Manthiram, "Randomly stacked holey graphene anodes for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 26, pp. 7775-7781, 2013.
- [155] R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, and N. Koratkar, "Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries," *Acs Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7867-7878, 2012.
- [156] D. Cai, L. Ding, S. Wang, Z. Li, M. Zhu, and H. Wang, "Facile synthesis of ultrathin-shell graphene hollow spheres for high-performance lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 139, pp. 96-103, 2014.
- [157] Z. M. Sheng *et al.*, "Doping-template approach of porous-walled graphitic nanocages for superior performance anodes of lithium ion batteries," *RSC Advances*, vol. 7, no. 67, pp. 42083-42087, 2017.

- [158] M. Yuliana *et al.*, "Hydrophobic cetyltrimethylammonium bromide-pillared bentonite as an effective palm oil bleaching agent," *ACS omega*, vol. 5, no. 44, pp. 28844-28855, 2020.
- [159] A. Gürses, M. Ejder-Korucu, and Ç. Doğar, "Preparation of PEO/clay nanocomposites using organoclay produced via micellar adsorption of CTAB," *The Scientific World Journal*, vol. 2012, 2012.
- [160] D. Widjonarko, O. Mayasari, S. Wahyuningsih, and K. Nugrahaningtyas, "Modification of Montmorillonite with Cetyl Trimethylammonium Bromide and Tetra Ethyl Ortho Silicate," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 333, no. 1, p. 012048: IOP Publishing.
- [161] L. Liao, G. Lv, D. Cai, and L. Wu, "The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 82-86, 2016.
- [162] R. Haounati *et al.*, "Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@ Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions," *Separation and Purification Technology*, vol. 255, p. 117335, 2021.
- [163] R. E. Smalley *et al.*, "Method for separating single-wall carbon nanotubes and compositions thereof," Patent U.S. Patent No. 7,074,310, 2006.
- [164] N. J. Walch, A. Nabok, F. Davis, and S. P. Higson, "Characterisation of thin films of graphene–surfactant composites produced through a novel semi-automated method," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 7, no. 1, pp. 209-219, 2016.
- [165] B. Sohrabi, N. Poorgholami-Bejarpasi, and N. Nayeri, "Dispersion of carbon nanotubes using mixed surfactants: experimental and molecular dynamics simulation studies," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 11, pp. 3094-3103, 2014.
- [166] M. Poorsargol, M. Alimohammadian, B. Sohrabi, and M. Dehestani, "Dispersion of graphene using surfactant mixtures: Experimental and molecular dynamics simulation studies," *Applied Surface Science*, vol. 464, pp. 440-450, 2019.
- [167] M. Chen *et al.*, "Hierarchical porous carbon modified with ionic surfactants as efficient sulfur hosts for the high-performance lithium-sulfur batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 404-414, 2017.
- [168] Y. Ye *et al.*, "X-ray absorption spectroscopic characterization of the synthesis process: revealing the interactions in cetyltrimethylammonium bromide-modified sulfur–graphene oxide nanocomposites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10111-10117, 2016.
- [169] H. Jiang, L. Liu, K. Zhao, Z. Liu, X. Zhang, and S. Hu, "Effect of pyridinic-and pyrrolic-nitrogen on electrochemical performance of Pd for formic acid electrooxidation," *Electrochimica Acta*, vol. 337, p. 135758, 2020.
- [170] Q. Tang, Z. Zhou, and Z. Chen, "Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization," *Nanoscale*, vol. 5, no. 11, pp. 4541-4583, 2013.

- [171] C. Liu, X. Liu, J. Tan, Q. Wang, H. Wen, and C. Zhang, "Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium ion battery anode," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 157-164, 2017.
- [172] Y.-X. Yu, "Can all nitrogen-doped defects improve the performance of graphene anode materials for lithium-ion batteries?," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 39, pp. 16819-16827, 2013.
- [173] C. Ma, X. Shao, and D. Cao, "Nitrogen-doped graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries: a first-principles study," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 18, pp. 8911-8915, 2012.
- [174] Z.-J. Jiang and Z. Jiang, "Fabrication of nitrogen-doped holey graphene hollow microspheres and their use as an active electrode material for lithium ion batteries," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 19082-19091, 2014.
- [175] M.-H. Jiang, D. Cai, and N. Tan, "Nitrogen-doped Graphene Sheets Prepared from Different Graphene-Based Precursors as High Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, no. 8, pp. 7154-7165, 2017.
- [176] B. Zhang *et al.*, "Correlation between atomic structure and electrochemical performance of anodes made from electrospun carbon nanofiber films," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, p. 1301448, 2014.
- [177] J. Zhang *et al.*, "Facile strategy to produce N-doped carbon aerogels derived from seaweed for lithium-ion battery anode," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, pp. 256-261, 2017.
- [178] N. K. Chaudhari, D. Bhattacharjya, H. Kim, J.-S. Yu, and W.-J. Chung, "N-carbon from waste tea as efficient anode electrode material in lithium ion batteries," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, pp. 1838-1846, 2017.
- [179] X. Meng *et al.*, "Rational design and fabrication of sulfur-doped porous graphene with enhanced performance as a counter electrode in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 5, pp. 2280-2287, 2017.
- [180] Y. S. Yun *et al.*, "Effects of sulfur doping on graphene-based nanosheets for use as anode materials in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 79-85, 2014.
- [181] M. M. Islam *et al.*, "Three dimensional cellular architecture of sulfur doped graphene: self-standing electrode for flexible supercapacitors, lithium ion and sodium ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 11, pp. 5290-5302, 2017.
- [182] G. Ning *et al.*, "Enhancing the Li storage capacity and initial coulombic efficiency for porous carbons by sulfur doping," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 18, pp. 15950-15958, 2014.
- [183] J. Ou, L. Yang, Z. Zhang, and X. Xi, "Honeysuckle-derived hierarchical porous nitrogen, sulfur, dual-doped carbon for ultra-high rate lithium ion battery anodes," *Journal of Power Sources*, vol. 333, pp. 193-202, 2016.

- [184] Y. Zhou *et al.*, "Nitrogen and sulfur dual-doped graphene sheets as anode materials with superior cycling stability for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 184, pp. 24-31, 2015.
- [185] J. Ruan *et al.*, "Nitrogen and sulfur dual-doped carbon films as flexible free-standing anodes for Li-ion and Na-ion batteries," *Carbon*, vol. 126, pp. 9-16, 2018.
- [186] R. Li, Z. Wei, X. Gou, and W. Xu, "Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts," *RSC Advances*, vol. 3, no. 25, pp. 9978-9984, 2013.
- [187] X. Ma, G. Ning, C. Qi, C. Xu, and J. Gao, "Phosphorus and nitrogen dual-doped few-layered porous graphene: a high-performance anode material for lithium-ion batteries," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14415-14422, 2014.
- [188] S. Zheng, Y. Luo, K. Zhang, H. Liu, G. Hu, and A. Qin, "Nitrogen and phosphorus co-doped mesoporous carbon nanosheets derived from bagasse for lithium-ion batteries," *Materials Letters*, vol. 290, p. 129459, 2021.
- [189] C. Ma, C. Deng, X. Liao, Y. He, Z. Ma, and H. Xiong, "Nitrogen and phosphorus codoped porous carbon framework as anode material for high rate lithium-ion batteries," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 43, pp. 36969-36975, 2018.
- [190] F. Wang, S. Song, J. Li, J. Pan, X. Wang, and H. Zhang, "S, N co-doped carbon nanotubes decorated with ultrathin molybdenum disulfide nanosheets with highly electrochemical performance," *Nanoscale*, vol. 9, no. 19, pp. 6346-6352, 2017.
- [191] D. Shao, I. Smolianova, D. Tang, and L. Zhang, "Novel core-shell structured Si/S-doped-carbon composite with buffering voids as high performance anode for Li-ion batteries," *RSC advances*, vol. 7, no. 5, pp. 2407-2414, 2017.
- [192] D. Ji *et al.*, "Effect of Si content on structure and electrochemical performance of ternary nanohybrids integrating Si nanoparticles, N-doped carbon shell, and nitrogen-doped graphene," *RSC advances*, vol. 7, no. 7, pp. 4209-4215, 2017.
- [193] H. Li, Y. Su, W. Sun, and Y. Wang, "Carbon Nanotubes Rooted in Porous Ternary Metal Sulfide@ N/S-Doped Carbon Dodecahedron: Bimetal-Organic-Frameworks Derivation and Electrochemical Application for High-Capacity and Long-Life Lithium-Ion Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 45, pp. 8345-8353, 2016.
- [194] W. Shuang, L. Kong, M. Zhong, D. Wang, J. Liu, and X.-H. Bu, "Rational design of Co embedded N, S-codoped carbon nanoplates as anode materials for high performance lithium-ion batteries," *Dalton Transactions*, vol. 47, no. 35, pp. 12385-12392, 2018.
- [195] H. Yang *et al.*, "Biogel-Derived Polycrystalline MnO Spheres/S-Doped Carbon Composites with Enhanced Performance as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 6, pp. 1411-1418, 2017.

- [196] Z. Yang *et al.*, "Encapsulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles into N, S co-doped graphene sheets with greatly enhanced electrochemical performance," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1-10, 2016.
- [197] H. Gürsu *et al.*, "Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 10, pp. 5346-5354, 2019.
- [198] H. Gürsu *et al.*, "A novel green and one-step electrochemical method for production of sulfur-doped graphene powders and their performance as an anode in Li-ion battery," *Ionics*, vol. 26, no. 10, pp. 4909-4919, 2020.
- [199] H. Gursu *et al.*, "Production of chlorine-containing functional group doped graphene powders using Yucel's method as anode materials for Li-ion batteries," *Rsc Advances*, vol. 11, no. 63, pp. 40059-40071, 2021.
- [200] J. Yvon. (2019, 10.06.2019). *Raman Scattering and Fluorescence*. Available: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Fluorescence01.pdf>
- [201] T. E. Stanford, C. J. Bagley, and P. J. Solomon, "Informed baseline subtraction of proteomic mass spectrometry data aided by a novel sliding window algorithm," *Proteome science*, vol. 14, no. 1, p. 19, 2016.
- [202] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information," *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [203] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid state communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57, 2007.
- [204] F. J. Chacón, M. L. Cayuela, A. Roig, and M. A. Sánchez-Monedero, "Understanding, measuring and tuning the electrochemical properties of biochar for environmental applications," *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 695-715, 2017.
- [205] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "Preparation of N-doped graphene-based electrode via electrochemical method and its application in vanadium redox flow battery," *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 12, pp. 3851-3860, 2018.