

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ BİLİM DALI**

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN METAL OKSİT NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ

Evren EGESoy

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ATAÇ



MANİSA-2024

**EVREN
EGESOY**

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN METAL OKSİT
NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ**

2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Evren EGESoy



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	III
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLO DİZİNİ	XII
TEŞEKKÜR	XIII
ÖZET.....	XIV
ABSTRACT	XV
Ph.D. Thesis	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal	26
3.2. Yöntem.....	26
3.2.1 Nanoyapılar İçeren Mikrotaneciklerin Üretimi	26
3.2.2 Nanofiberlerin Üretimi	27
3.2.3 Anot Aktif Malzemesinin Karakterizasyonu.....	28
3.2.4 Li-iyon pil performans testleri.....	30
4. ARAŞTIRMA, BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Nanoyapılar içeren Mikrotaneciklere ait analizler	33
4.1.1 CuO Mikrotaneciklerine ait analizler	34
4.1.2 NiO Mikrotaneciklerine ait analizler.....	37
4.1.3 ZnO Mikrotaneciklerine ait analizler	40
4.1.4 CuO-NiO hibrit nanotaneciklere ait analizler.....	43
4.1.5 CuO-ZnO hibrit nanotaneciklere ait analizler	47
4.1.6 NiO-ZnO hibrit nanotaneciklere ait analizler.....	51
4.2 Tekli ve hibrit nanotaneciklere ait pil performans ölçüm testleri	55
4.3 Nanoyapılar içeren nanofiberlere ait analizler	63
4.3.1 CuO nanofiberlere ait analizler	63
4.3.2 NiO nanofiberlere ait analizler	67
4.3.3 ZnO nanofiberlere ait analizler.....	71
4.3.4 CuO-NiO hibrit nanofibere ait analizler.....	75
4.3.5 NiO-ZnO hibrit nanofibere ait analizler	84

4.3.6 CuO-ZnO hibrit nanofibere ait analizler	89
4.4 Tekli ve hibrit nanofiberlere ait pil performans ölçüm testleri	95
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	102
KAYNAKLAR	110



SİMGELER VE KISALTMALAR

R_b	Yığın malzemenin hücre resistansı
R_{sei}	Elektrot ve elektrolit arasındaki katı ara yüzeyin resistansı
R_{ct}	Yük transfer resistansı
CPE	Sabit faz elemanları
EIS	Elektrokimyasal empedans spektrumları
GCPL	Potansiyel sınırlamalı galvanostatik döngü
CV	Döngüsel voltametri
SEI	Katı elektrolit interfazı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. 2008-2035 yıllarındaki dünyada elektrik enerjisi üretiminde beklenen büyüme [2]	2
Şekil 2. Bağdat pilinin şekli ve şematik gösterimi	3
Şekil 3. Kullanılan Volta pili [4], [5]	4
Şekil 4. Pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğu diyagramı [6].....	5
Şekil 5. Şarj edilebilir pillerin karşılaştırılması [4]	7
Şekil 6. İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması [14].....	8
Şekil 7. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şeklini ve bileşenlerini gösteren şematik çizimler. a) Silindirik, b) Düğme, c) Prizmatik, d) ince ve esnek tipte piller [17]	10
Şekil 8. Çekim yöntemiyle nanolif elde edilmesi [3], [36]	15
Şekil 9. Şablon sentezi yöntemine ait nanolif üretim düzeneği[3], [36].....	16
Şekil 10. Faz ayırma yöntemiyle nanolif oluşumu [3], [36]	16
Şekil 11. Eriyik üfleme yönteminin basit bir gösterimi [36]	17
Şekil 12. Kendiliğinden düzenleme metodu ile nanolif üretimi [36].....	18
Şekil 13. Farklı yapılarda bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri ve şematik gösterimleri [36].....	18
Şekil 14. Elektroğürme cihazının şematik gösterimi	19
Şekil 15. Elde edilen metal oksit mikrotanecikler	27
Şekil 16. Inovenso marka elektroğürme düzeneği	28
Şekil 17. Düğme pil şema gösterimi	31
Şekil 18. a) Li-iyon pil hazırlanma aşamasındaki havasız ortam kabini (glowbox), b) Li-iyon pil hücreleri	32
Şekil 19. a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, b) CuO mikrotaneciklerine ait (400 °C'de 10 °C /dk 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni.....	35
Şekil 20. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuO mikrotaneciklere ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)1,00 K X, b) 5,00 K X, c) 10,00 K X, d) çap dağılım grafiği	36
Şekil 21. CuO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu.	37

Şekil 22. a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, b) NiO mikro taneciklerine ait (400 °C’de 10 °C /dk 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni.....	38
Şekil 23. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiO mikrootaneciklere ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) çap dağılım grafiği	39
Şekil 24. NiO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu.	40
Şekil 25. a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, b) ZnO mikrotaneciklerine ait (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni.....	41
Şekil 26. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş ZnO mikrotaneciklerine ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri a) 25,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) çap dağılım grafiği	42
Şekil 27. ZnO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu.....	43
Şekil 28. Kalsine edilmemiş a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, b) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait TGA analiz sonuçları	44
Şekil 29. 400 °C’ de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO, b) NiO nanotaneciklerine, c) CuNiO hibrit nanotaneciklerine ait XRD kırınım desenleri	45
Şekil 30. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş CuNiO nanotaneciklerine ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri a) 50,00 K X, b) 100,00 K X, c) 150,00 K X, d) SEM görüntülerine ait tanecik boyut analizi	46
Şekil 31. NiCuO nanoparçacıkları için EDS analizi spektrumu	47
Şekil 32. Kalsine edilmemiş a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, b) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait TGA analiz sonuçları.....	48
Şekil 33. 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO, b) ZnO nanotaneciklerine, c) CuZnO hibrit nanotaneciklerine ait XRD analiz sonuçları	49
Şekil 34. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş CuZnO nanotaneciklerine ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri a) 50,00 K X, b) 100,00 K X, c) 150,00 K X, d) SEM görüntülerine ait tanecik boyut analizi	50
Şekil 35. CuZnO nanoparçacıkları için EDS analizi spektrumu.....	51

Şekil 36. Kalsine edilmemiş a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanotaneceklerine ait, b) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneceklerine ait, c) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneceklerine ait TGA analiz sonuçları.....	52
Şekil 37. 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) NiO, b) ZnO nanotaneceklerine, c) NiZnO hibrit nanotaneceklerine ait XRD analiz sonuçları	53
Şekil 38. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş NiZnO nanotaneceklerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri a) 25,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait tanecik boyut analizi	54
Şekil 39. NiZnO nanoparçacıkları için EDS analizi spektrumu	55
Şekil 40. Nanotanecekler için deşarj çevrim kapasitesi grafikleri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar	56
Şekil 41. Nanotanecekler için EIS eğrileri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar.....	58
Şekil 42. Metal oksit anot malzemeleri için 10 ve 30 çevrimden sonraki eşdeğer devre modelleri baz alınarak fit edilmiş grafikler (Şekildeki çizgiler görsel gözlem için eklenmiştir.)	59
Şekil 43. Metal oksit anot malzemeleri için EC-Lab programı ile fit işlemi yapılması için kullanılan eşdeğer devre elemanları ile oluşturulan iki farklı devre modeli.....	59
Şekil 44. a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar ait CV eğrileri.....	60
Şekil 45. Anot malzemesi olarak üretilen a) NiO, b) CuO, c) ZnO, d) NiCuO, e) CuZnO, f) NiZnO nanotaneceklerinden elde edilen Li-iyon hücre pilleri için 0,01 – 3,0 V aralığında ve 100, 200, 400 mA g ⁻¹ akım değerleri altındaki şarj-deşarj eğrileri.	62
Şekil 46. a) Kalsine edilmemiş PVA/Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, b) Kalsine edilmiş (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre) CuO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni	64
Şekil 47. Elektroçirime tekniği ile elde edilmiş kalsinasyon yapılmamış PVA/Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri a) 10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	65
Şekil 48. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuO nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri a) 25,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) çap dağılım grafiği	66
Şekil 49. CuO Nanofiberleri için EDS analizi spektrumu	67

Şekil 50. a) Kalsine edilmemiş PVA/Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, b) Kalsine edilmiş (400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre) NiO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni	68
Şekil 51. Elektroçirme tekniği ile elde edilmiş kalsinasyon işlemi uygulanmamış PVA/Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	69
Şekil 52. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiO nanofiberlere ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) çap dağılım grafiği	70
Şekil 53. NiO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu	71
Şekil 54. a) Kalsine edilmemiş PVA/Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, b) Kalsine edilmiş (400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre) ZnO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni	72
Şekil 55. Elektroçirme tekniği ile elde edilmiş PVA/ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi.....	73
Şekil 56. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş ZnO nanofiberlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)50,00 K X, b) 100,00 K X, c) çap dağılım grafiği	74
Şekil 57. ZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu	75
Şekil 58. Kalsine edilmemiş a) PVA/Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait, b) PVA/Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait, c) PVA/Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O/ Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları.....	77
Şekil 59. 10 °C/dk 5 sa süre ile a) 400, b) 800, c) 1100 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları	78
Şekil 60. Elektroçirme tekniği ile elde edilmiş PVA/Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O/Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	80

Şekil 61. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)30,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	81
Şekil 62. NiCuO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu	82
Şekil 63. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO yapılarına ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b), c) 30,00 K X, d) 50,00 K X.....	83
Şekil 64. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 1100 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO yapılarına ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a), b) 5,00 K X, c), d) 10,00 K X.....	84
Şekil 65. Kalsine edilmemiş a) PVA/ Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait, b) PVA/ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait, c) PVA/ Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O / Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları	85
Şekil 66. 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) NiO, b) ZnO nanotaneçiklerine, c) NiZnO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları	86
Şekil 67. Elektroğirme tekniği ile elde edilmiş PVA/ Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O / Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	87
Şekil 68. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	88
Şekil 69. NiZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu	89
Şekil 70. Kalsine edilmemiş a) PVA / Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O nanofiberlerine ait, b) PVA / Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O nanofiberlerine ait, c) PVA / Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O / Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları.....	90
Şekil 71. 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO, b) ZnO nanofiberlerine, c) CuZnO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları	91
Şekil 72. Elektroğirme tekniği ile elde edilmiş PVA / Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O / Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM	

görüntüleri a)10,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	92
Şekil 73. Elektroegirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 20,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi	93
Şekil 74. CuZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu.....	94
Şekil 75. Nanofiberlere ait deşarj-şarj çevrim kapasitesi grafikleri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar	95
Şekil 76. Nanofiberlere ait EIS eğrileri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar.....	97
Şekil 77. Nanofiberler için EC-Lab programı ile fit işlemi yapılması için kullanılan eşdeğer devre elemanları ile oluşturulan iki farklı devre modeli.....	98
Şekil 78. Altı farklı nanofiber metal oksit anot malzemesi için 10 çevrim ve 35 çevrimden sonraki eşdeğer devre modelleri baz alınarak fit edilmiş grafikler	98
Şekil 79. a) tekli metal oksitler nanofiberler, b) ikili metal oksit nanofiberlere ait CV eğrileri.	99
Şekil 80. Anot malzemesi olarak üretilen a) NiO, b) CuO, c) ZnO, d) NiCuO, e) CuZnO, f) NiZnO nanofiberlerinden elde edilen Li-iyon hücre pilleri için 0,01 – 3,0 V aralığında ve 100, 200, 400 mA g ⁻¹ akım yoğunluğu altındaki şarj-deşarj eğrileri.	100

TABLO DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. Li-iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanılan metal oksit nanoyapıların özeti.....	13
Tablo 2. Li-iyon pillerde olarak anot elektrotu olarak kullanılan elektroğirme tekniği ile üretilen metal oksit nanofiberlerin özeti	22



TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitim öğretim hayatımın her aşamasında bana destek olan bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, hayatımda büyük emekleri olan Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ATAÇ'a teşekkürleri bir borç bilirim.

Tez çalışmamın oluşturulmasının ve yapımının tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen, çalışmalarına yön veren ve bana laboratuvarını açarak birlikte çalışma imkânı bulduğum saygıdeğer Hocam Sayın Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT'a teşekkür ederim. Bilgi ve tecrübesi ile yapmış olduğum çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Hocam Sayın Doç. Dr. Fehmi BARDAK'a teşekkür ederim. Tezimin başlangıcından her bir aşamasına kadar yapmış olduğu bilimsel değerlendirmeler ile yürütülmesinde önemli katkıya sahip olan Twente Üniversitesinde doktora sonrası araştırmacı olan Sayın Dr. Özlem KAP' a değerli yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitim, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan annem Sayın Dilek ÇULCULAR ve babam Sayın Nejat ÇULCULAR'a, doğduğu günden bu yana hayattan birlikte birçok ders çıkardığımız ve benimle birlikte tüm koşullarda ayakta duran kardeşim Sayın Tuğçe TEKİRDAĞ'a, doktora ders aşamasından bu yana benimle birlikte sürecin içindeki tüm heyecan ve duygularımı paylaşan ve gösterdiği sabır ile tezimin nihai sonuca gelmesinde manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşim Sayın Tuğçe Özmen EGESoy'a ve varlığı ile gurur duyduğum biricik oğlum Sayın Atlas EGESoy'a yürekten teşekkür ederim.

Tezimin deneysel olarak tamamlanmasında gerekli cihaz desteğini sağlayan İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarına vermiş olduğu analiz katkıları ile ilgili teşekkür ederim. Üretmiş olduğumuz malzemelerinin pil performans ölçümleri ile ilgili katkılarından dolayı Ortadoğu Teknik Üniversitesi Enerji Depolayan Cihazlar ve Pil Laboratuvarı koordinatörü Sayın Prof. Dr. Mehmet Kadri AYDINOL' a gerekli laboratuvar imkânlarını kullanımında yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Yapmış olduğum tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2021/009 proje numarası ile desteklenmiştir. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi' ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Evren EGESoy
Manisa 2024

ÖZET

Doktora Tezi

Lityum iyon piller için metal oksit nanotanecik ve nanofiberlerin üretimi

Evren EGESoy

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

Nanoteknoloji günümüzde birçok sistemde kullanıldığı gibi pil sistemlerinde de kullanılmaktadır. Bu nedenle uzun ömüre sahip enerji yoğunluğu yüksek ve uygun maliyetli yeni nesil pil üretiminde de aktif olarak kullanılmaktadır. Pil sistemleri, elektrik enerjisini kimyasal formda depolamanın en eski yöntemlerinden biridir. Bu pillerin geliştirilmesiyle elde edilen şarj edilebilir lityum iyon (Li-iyon) pil sistemleri ile elektrikli arabalar, ağır askeri araçlar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve çeşitli taşınabilir küçük ev aletleri gibi sistemlerde artan taşınabilir enerji talebi nedeniyle bir gereklilik haline gelmiştir. Böylelikle hem taşınabilir enerji ihtiyacı karşılanacak hem de salınan düşük CO₂ gazı seviyesi nedeniyle çevreye duyarlı tüketiciler ve tasarımcılar tarafından tercih edilecektir.

Bu çalışmada ilk olarak bakır nitrat hemi(pentahidrat) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), nikel(II) asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), çinko(II) asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) metal tuzları kullanılarak termal bozundurma yöntemi ile üzerlerinde nanoyapılar içeren tanecikler üretilmiştir. Daha sonra ise yine aynı metal tuzları kullanarak yüzey alanı ve verimliliği arttırmak amacı ile elektroçirme tekniği kullanılarak nanofiberler elde edilmiştir. NiO, CuO, ZnO nanotanecikler ve nanofiberler karakterize edilerek pil performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO kombinasyonları farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlenmiş ve bu malzemelerin anot olarak kullanım performansları incelenmiştir. Bu sebeple metal oksit nanofiberlerin pil performansı çevrim kapasitesi, çevrim sayısı ve çevrim oranı incelenerek verimlilik ve kararlılığı değerlendirilmiştir. Teorik performansları oldukça yüksek olan bu metal oksit nanomalzemeler ile oluşturulabilecek lityum iyon pillerin verimlilik ve kararlılık performansları geliştirilerek ileride pek çok elektronik cihazlar için kullanımının artabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anot, Li-iyon Pil, Metal Oksit, Nanofiberler, Nanotanecikler

2024, 135 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

Production of metal oxide nanoparticles and nanofibers for lithium-ion batteries

Evren EGESYOY

**Manisa Celal Bayar University
Faculty of Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

Nowadays, nanotechnology is used in numerous systems as well as in battery systems. Herewith, it is also actively used in the production of cost-effective new generation batteries with a long lifespan and high energy density. The battery systems are one of the oldest methods for storing electrical energy in chemical form. The rechargeable lithium ion (Li-ion) battery systems obtained by the development of these batteries have become a requirement due to the increased portable energy demand in systems such as electric cars, heavy military vehicles, mobile phones, laptops, and various portable small home appliances. Thereby, both the need for portable energy will be met and will be preferred by environmentally conscious consumers and designers due to the low level of CO₂ gas emitted.

In this study, firstly, we obtained metal oxide nanostructures as a result of thermal decomposition using metal precursors (copper nitrate hemipentahydrate (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O), nickel acetate tetrahydrate (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O), and zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)). Then, by using the same metal salts, nanofibers are produced by using the electrospinning technique to increase the surface area and efficiency. NiO, CuO, ZnO nanoparticles and nanofibers were characterized, and their battery performances were compared. In addition, NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO combinations were synthesized with different calcination temperatures and the performance of these materials as anodes was investigated. For this reason, the efficiency and stability of metal oxide nanofibers were evaluated by examining the battery performance cycle capacity, cycle number and cycle rate. It is thought that the efficiency and stability performances of lithium-ion batteries that can be created with these metal oxide nanomaterials, which have very high theoretical performances, can be improved and their use for many electronic devices may increase in the future.

Key words: Anode, Li-ion Battery, Metal Oxide, Nanofibers, Nanoparticles

2024, 135 pages

1. GİRİŞ

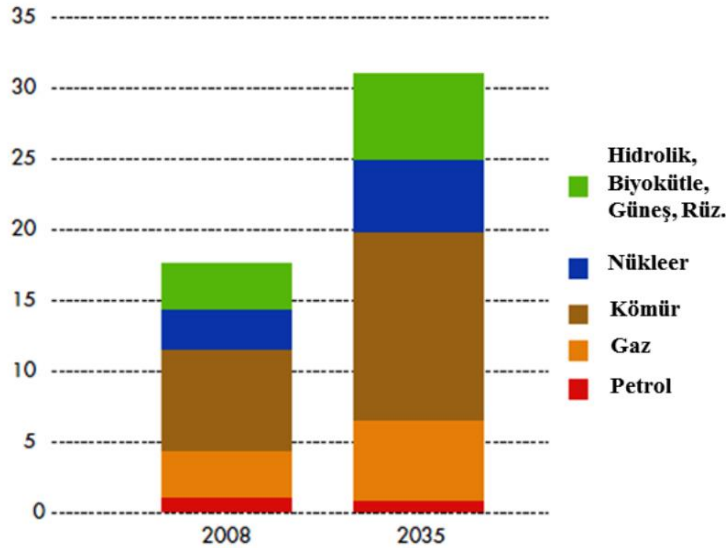
Son yüzyılda özellikle de günümüzde insanoğlunun yaşam kalitesini artırmak, sosyal ve ekonomik açıdan daha rahat bir ortam sağlanabilmesi için enerji gereksinimi her geçen gün hızla artmaktadır. Güvenli, uygun fiyatlı, çevreci ve yenilenebilir enerji kaynakları, devletleri ve kurumları olduğu kadar şirketleri, bunların yatırımcılarını ve kullanıcılarını da fosil bazlı yakıtlara alternatif olabilecek yeni enerji kaynakları bulmaya ve kullanımına sunmaya zorlamaktadır. Teknolojide meydana gelen hızlı gelişmeler ile birlikte artan nüfusa bağlı olarak meydana gelen sanayileşme ve küreselleşme, enerjiye olan talebi her geçen gün artırmaktadır. Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte uygun maliyetli, kolay üretilebilen ve depolanabilen enerji sistemleri sayesinde elektrik enerjisinin sanayide, konutlarda ve çeşitli amaçlarla elektronik cihazlarda kullanımı vazgeçilmez hale gelmiş olup toplumun daha gelişmiş seviyede olması ve ekonomik düzeyinin artması açısından oldukça büyük öneme sahip olmaktadır. Sanayide ve teknolojide meydana gelen bu hızlı gelişmelere rağmen sahip olunan mevcut enerji kaynaklarının doğru ve verimli bir şekilde kullanılması aynı zamanda üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Bu nedenle enerjinin tekrar tekrar kullanılabilirdiği yenilenebilir enerji kaynakları enerji verimliliği için son derece gereklidir. Yenilenebilir alternatif enerji kaynakları bulmak için günümüzde birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalar, hem enerji üretim kaygılarını gidererek hemde artan nüfus ile birlikte hayati öneme sahip olan çevre mevzuatları için zorunlu hale gelmektedir. Belirtilen nedenlerden dolayı birçok çeşitli alternatif enerji kaynağı olmasına rağmen elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen enerji kaynakları önemli bir yer tutmaktadır.

Fosil yakıtlar ile elde edilen enerjiler tek kullanımlık ve anlık enerjiye sahip olmasına rağmen, bu enerjinin akü, pil, batarya gibi çeşitli enerji depolama kaynakları ile depolanması sonucunda taşınabilir kaynaklar olarak da kullanılabilir. Hızla tükenmekte olan fosil yakıtlar, yenilenebilir temiz enerjiye olan yönelimi artırmakla birlikte enerji depolama sistemlerinin kullanımını da ön plana çıkarmıştır. Günümüzde mevcut enerji şebekelerinin düzenlenerek, kaynaktan alınan elektrik enerjisinin kalitesinin iyileştirilmesi için yaygın olarak kullanılan enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, bireysel olarak kullanılan elektronik aletlerin (taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları, tablet bilgisayarlar, kameralar, fotoğraf makineleri, MP3

çalarlar, televizyonlar vb.) yanısıra hibrit/elektrikli araçlar için de yeni enerji depolama sistemlerinin geliştirilip kullanımının gerekliliği anlaşılmıştır. Bu süreçte gerekli olan özelliklerin karşılanabilmesi için yüksek enerji yoğunluğuna sahip, uzun ömürlü, kısa sürede şarj edilebilen ve uzun süre dayanabilen, güvenilir ve çevreye zarar vermeyen enerji kaynaklarının kullanılması, elektronik ürünlerin fonksiyonlarının uzun süreli ve verimli bir şekilde sürdürülebilmesi açısından oldukça önem arz etmektedir.

Enerji tüketimi ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmaya bakıldığında, elektrik enerjisine olan talebin her geçen gün artması sonucunda mevcut enerji kaynaklarının en doğru şekilde kullanımı verimlilik açısından gereklidir. Dünya enerji üretiminde beklenen büyümenin 2008-2035 yıllarındaki grafik gösterimi Şekil 1 'de verilmiştir. Dünyada elektrik enerjisi üretimi 2008 yılında yaklaşık 17 TWsa iken, 2035 yılında 30 TWsa'ya ulaşacağı tahmin edilmektedir. Yeni enerji kaynaklarının beklentileri karşılayabilmesi için sadece enerji açığı karşılanmamalı, aynı zamanda bu enerji sağlanırken ortaya çıkabilecek (küresel ısınma, hava kirliliği, ozon tabakasının incilmesi, ormanların azalması ve radyoaktif emisyonların artması gibi) birçok çevresel kaygının da minimuma indirilmesi zorunludur [1].

Dünya'da Elektrik Enerjisi Üretimindeki Beklenen Büyüme (TWh)

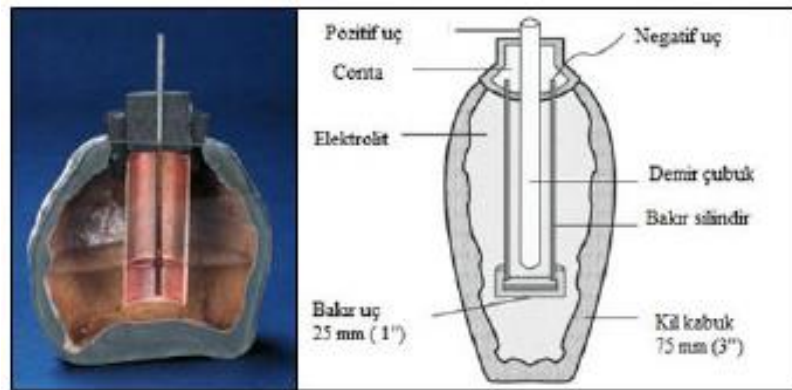


Şekil 1. 2008-2035 yıllarındaki dünyada elektrik enerjisi üretiminde beklenen büyüme [2]

Her ne kadar 2008-2035 yılları içerisindeki elektrik enerjisi üretim gereksinimleri Şekil 1’de gösterilse de, günümüzde hızla gelişen dijitalleşmeye bağlı kullanımlar ve gerçekleşen talepler 2035 yılı tahminlerinin öne çekildiğini göstermektedir. Meydana gelen bu enerji ihtiyacını karşılamanın en önemli çözüm yollarından biri de elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen enerji olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler ile üretilen enerjilere bakıldığında, bunların en çok kullanıldığı yöntemlerden biri olarak pil sistemleri verilebilir. Pil sistemleri, elektrik enerjisini kimyasal formda depolamanın uygulanmış en eski yöntemlerinden biridir.

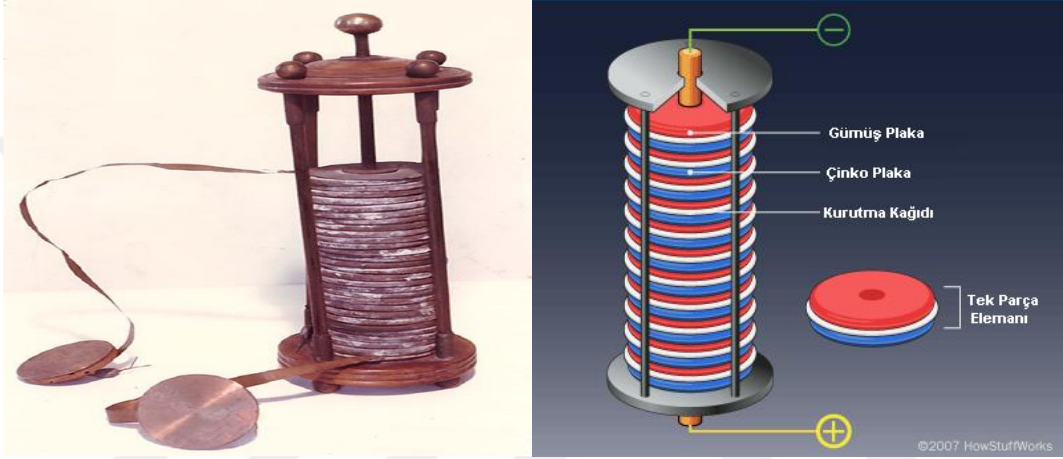
Teknolojinin gelişmesi ile ortaya çıkan enerji gereksinimi, pil gibi taşınabilir enerji kaynaklarının önemini her geçen gün daha da artmıştır. Son zamanlarda sağıktan savunma sektörüne, eğitimden teknolojiye, gıdadan sanayiye kadar neredeyse tüm alanlardaki gelişmeler enerji ihtiyacının taşınabilir kaynaklar ile sağlanmasının önemini ortaya çıkarmıştır. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren piller, enerji ihtiyacını karşılayan kaynaklara önemli bir örnek olmaktadır. Günümüzde pek çok araştırmacı gelişen teknolojiye yararlanarak bu pilleri geliştirmeye ve özelliklerini optimize etmeye çalışmaktadır [3].

Tarihi süreç içerisinde pillerin geçmişine bakıldığında, Bağdat’ta 1936 yılında yapılan bir kazı çalışması sırasında M.Ö. 2000 yılına tarihlenen kilden yapılmış bir küp bulunmuş ve bu küp Bağdat pili olarak adlandırılmış olup günümüzde bilinen en eski pil olarak literatüre geçmiştir. Şekil 2’de gösterilen bu ilkel pil küpün içerisinde bakır silindirik kap, demir bir çubuk ve elektrolit olarak da sirke ile doldurulduğunda, bu sistem ile 1,1 – 2,0 voltluk bir elektrik enerjisi elde etmek mümkün olmaktadır.



Şekil 2. Bağdat pilinin şekli ve şematik gösterimi

Alessandro Volta tarafından 1801 yılında gerçekleştirilen bir deney sonucunda ilk olarak kullanılabilen ticari pil tasarlanmıştır. Bu pil ile tuzlu su çözeltisinin içine bakır ve çinko metal çubuklarını iki ayrı uç kısmına yerleştirerek elektrik akımı elde etmiştir. Volta'nın yapmış olduğu bu tasarımdan sonra pilin elektrik ve elektriği depolama aleti olarak kullanılması ve gelişimi hız kazanmıştır. Volta'nın temelini attığı pil alanında yapmış olduğu çalışmalardan ve gelişimine katkılarından dolayı elektrik gerilim birimine "volt" adı verilmiştir. Tarihte ilk defa kullanılan Volta pili Şekil 3'de gösterilmiştir.

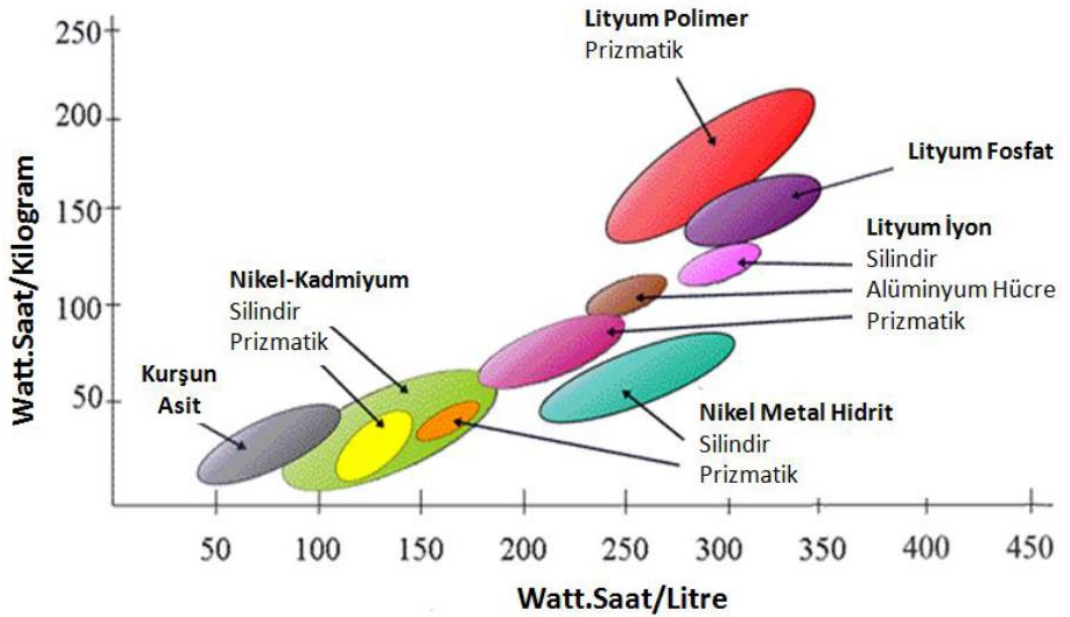


Şekil 3. Kullanılan Volta pili [4], [5]

Volta tarafından yapılan bu pil tasarımından sonra günümüze kadar yapılan pek çok gelişme ile birlikte pillerin kullanım alanları genişletilerek günlük hayatımızda enerjinin vazgeçilmezleri arasına girmiştir. Kullanım amaçlarına bağlı olarak farklı tipte üretilen piller, enerji verimliliğini arttırarak uygun maliyetli ve ulaşılabilir enerji kaynaklarını yaygınlaştırmak amacı ile günümüzde gelişimine devam etmektedir.

Piller yani bataryalar genel olarak elektriksel olarak yüklenip yüklenmemesine göre birincil (tekrar şarj edilemeyen) ve ikincil (tekrar şarj edilebilen) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Birincil piller genellikle bir elektrolitin başka bir malzeme içerisine yerleştirildiği kuru pillerdir. Bu piller oldukça uygun maliyetli olmakla beraber tekrardan yüklenemedikleri için tek kullanımlıdır ve kullanıldıktan sonra atıl duruma geçerler. Günümüzde hali hazırda oyuncaklar, el fenerleri, kumandalar gibi birçok taşınabilir ev aletinde de kullanılmaktadır.

İkincil piller ise elektriksel olarak ters yönde bir deşarj akımı uygulanarak tekrar şarj edilebilen piller olmaktadır. Günümüzde bu ikincil pillerin en önemli kullanım alanlarından biri de tekrar şarj edilebilir özelliğe sahip olan Li-iyon pillerdir. Bu piller düşük sıcaklıklarda dahi yüksek enerji yoğunluğuna ve deşarj hızına sahip piller olmaktadır. İkincil piller genel olarak uygulama alanlarına göre iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilki genel olarak hibrit sistemler olarak kullanılmakla beraber bir elektrik veya motor sistemine bağlı olup ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisini desteklemektedir. Bu sistemler genellikle kesintisiz güç kaynağı sağlamak amacı ile otomobil, uçak gibi hibrit sistemlerde kullanılmaktadır. İkincisi ise, herhangi bir elektrik sistemine bağlı olmadan kendiliğinden şarj-deşarj olabilen sistemlerdir. Bu pillerde günümüzde elektrikli araçlar, telefonlar, d ve diğer taşınabilir ev ve el aletlerinde oldukça sık kullanılmaktadır. Şekil 4’de farklı pillere ait enerji yoğunluğu diyagramı gösterilmektedir. Bu diyagramdan genel olarak lityum temelli pillerin en yüksek enerji yoğunluklarına sahip oldukları görülmektedir.



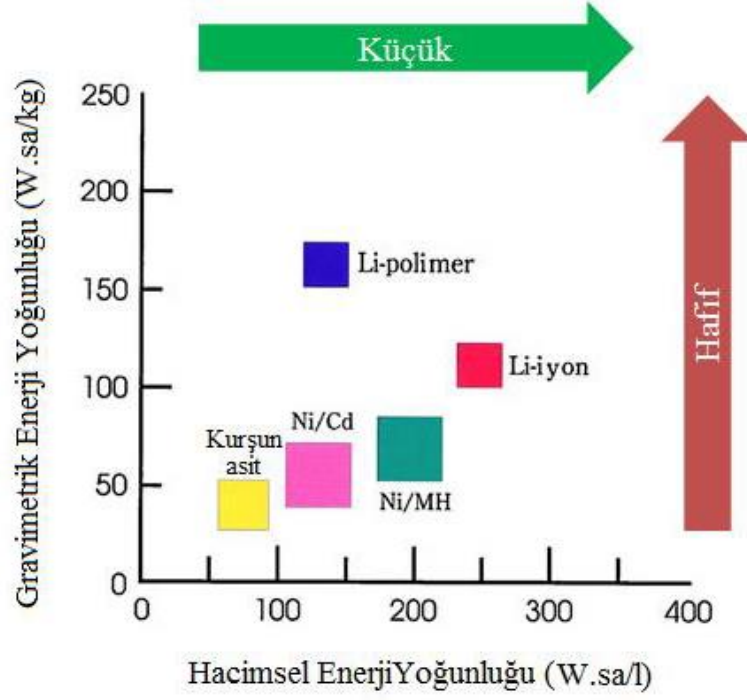
Şekil 4. Pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğu diyagramı [6]

Elde edilen pillerin birkez kullanılarak atılması sonucunda hem enerji verimliliği azalmakta hemde bu pillerden oluşacak atık ile birlikte çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Mevcut tek kullanımlık pillerin tekrar kullanımının sağlanması ile birlikte enerji verimliliği artırılarak aynı zamanda çevre kirliliğini azaltmayı da

mümkün kılmaktadır. Bu nedenle tekrar şarj edilebilir diğer bir ifadeyle ikincil pillerin üretimi büyük önem arz etmektedir. Günümüzde bu ikincil pillerin en önemli kullanım alanlarından biri de tekrar şarj edilebilen Li-iyon pillerdir. Li-iyon piller üzerine yapılan araştırma geliştirme faaliyetleri, taşınabilir elektrik ve elektronik cihazlara artan talebin yanı sıra elektrikli arabaların taşıma sektöründeki öneminin artmasıyla gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Li-iyon piller sergiledikleri yüksek enerji yoğunlukları ve toksik olmamaları nedeniyle cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve küçük ev aletlerinde ve birçok elektronik cihazlarda salgıladıkları düşük seviyedeki CO₂ gazı salınımı sebebiyle de çevre bilincine sahip tasarımcılar ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedirler [7].

Pil teknolojilerinin geçmişinde lityum pillerin geliştirilmesi için girişimlerde bulunulmuştur. Bu girişimlerde, enerji yoğunluğu yüksek, çevrim ömrü uzun, yenilikçi malzemeler ile tasarlanmış, güvenli ve düşük maliyetli pillerin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Günümüzde Li-iyon piller birçok uygulamada ve yüksek enerji yoğunluğu gerektiren sistemlerde tercih edilmektedir. Li-iyon pillerin hassas kimyasal yapılarını iyileştirerek ve dayanıklılığını arttırmak için araştırma çalışmaları oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmalar özellikle li-iyon pillerin elektrot yapısında kullanılmak üzere alternatif materyallerin geliştirilmesi ve maliyetin azaltılması üzerine yoğunlaşmış durumdadır [8], [9]. Li-iyon pillerde mevcut kapasite sınırlarını arttırmak ve geliştirmek için ince filmler, nanotanecekler ve nanofiberler gibi birçok formda nano malzemeler elektrot olarak kullanılmaktadır.

Şekil 5’de şarj edilebilir pillerin karşılaştırılması grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere, Li-iyon piller diğer şarj edilebilen piller ile karşılaştırıldığında hem daha küçük ve hafif hemde enerji yoğunluğu bakımından üstün olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5. Şarj edilebilir pillerin karşılaştırılması [4]

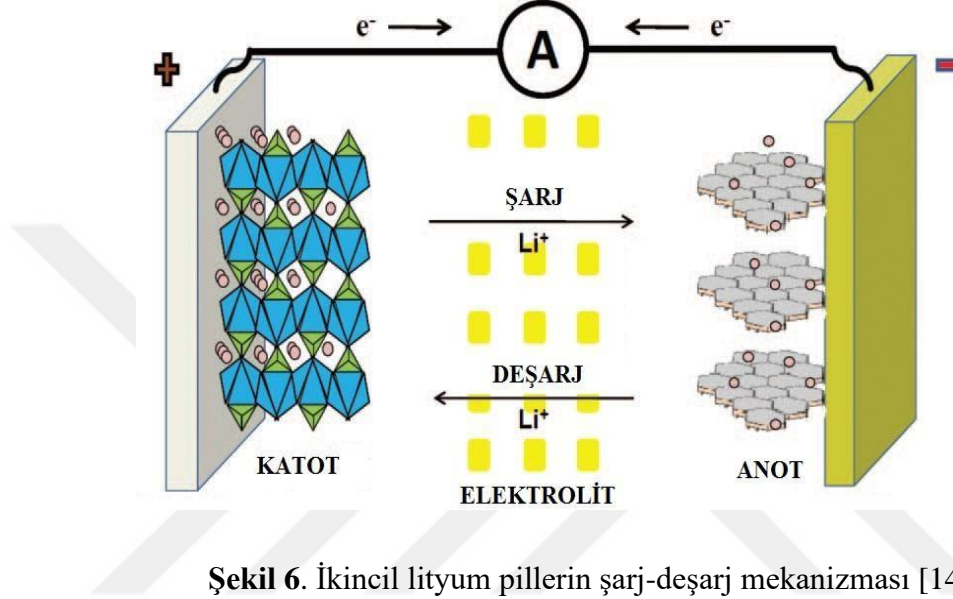
Tekrar şarj edilebilen Li-iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolit olarak sıralanabilir. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif ve negatif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (LiMOx) oluşurlar. Bu yapılar sayesinde hücrenin/pilin şarjı ve deşarjı esnasında Li-iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmesini mümkün kılmaktadır [10].

Anot veya negatif elektrot: Dış devreye elektron veren ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında oksitlenerek indirgeyici elektrot görevi görmektedir.

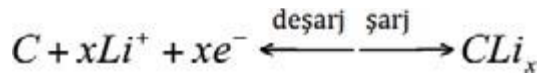
Katot veya pozitif elektrot: Dış devreden elektronları alarak, elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenen oksitleyici elektrot olmaktadır.

Elektrolit: İyonik iletken olarak kullanılan Li-iyonlarının hücre içerisinde anot ve katot arasında gerçekleşen hareketiyle yük transferi sağlanmaktadır.

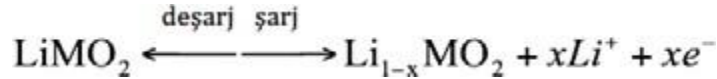
Li-iyon pillerde genel olarak grafit anotlar ve lityum geçişini sağlamak amacıyla metal oksit yapılı katot malzemeler kullanılmaktadır. Genellikle bu katot ve anot malzemeleri arasındaki iyon alışverişini sağlamak ve şarj-deşarj özelliğini gerçekleştirmek için lityum tuzu içeren çözeltiler (LiPF_6) elektrolit malzeme olarak kullanılmaktadır. Birçok durumda pil C/LiPF_6 (EC-DMC)/ LiMO_2 diziliminde olup, Şekil 6'da verilen temel reaksiyonlar gerçekleşmektedir [8], [11]–[13].



Anot reaksiyonu;



Katot reaksiyonu;



Li-iyon pillerinde şarj vedeşarj sırasında gerçekleşen iyon ve elektron hareketleri Şekil 6'da görüldüğü gibi gerçekleşmektedir. Li-iyon pillerde hücre reaksiyonu basit olarak Li^+ iyonlarının, elektrotlar arasında taşınarak, anot ve katot malzemesine çevrimsel giriş çıkışına bağlı olarak oluşmaktadır. Li-iyon pillerde aktif malzeme olarak kullanılan anot ve katot elektrotları iyonik bağlı yapılar olup, Li^+

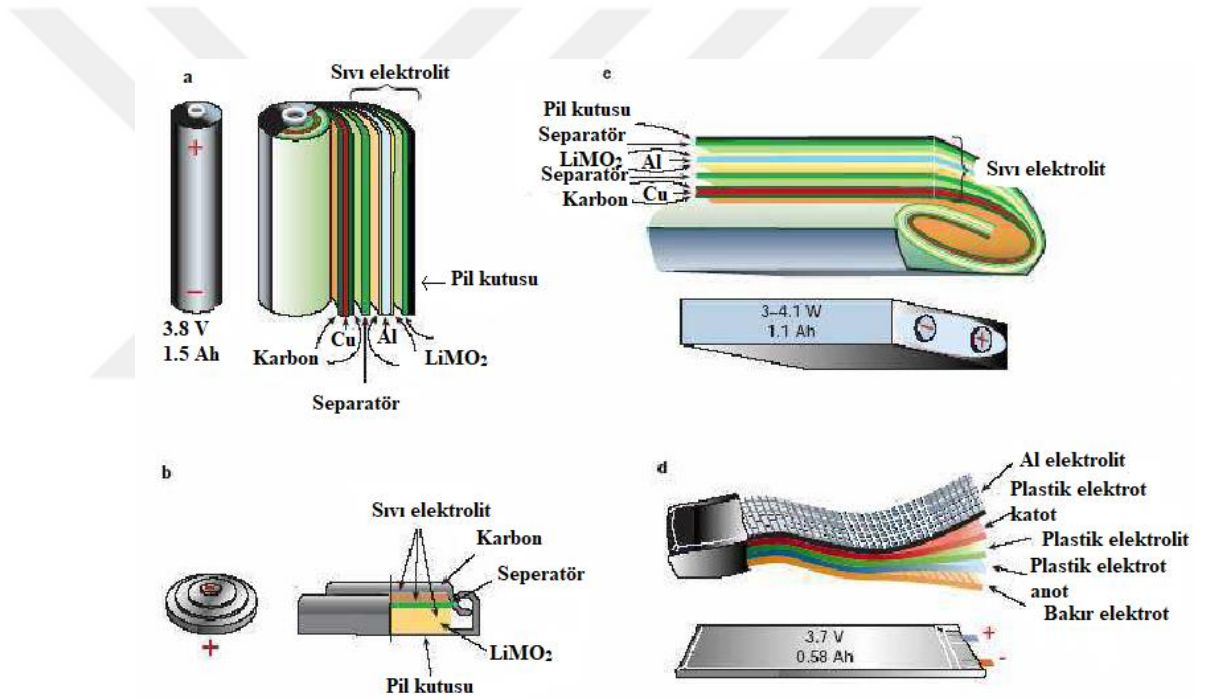
iyonlarının elektrot içerisine giriş çıkışına izin vermektedir. Pilin şarj olması esnasında uygulanan enerji ile birlikte katot elektrokimyasal olarak oksitlenerek lityumsuzlaşma süreci başlamakta ve Li^+ iyonlarının elektrot malzemesinden elektrolite geçişi gerçekleşmektedir. Meydana gelen oksidasyon ile birlikte katotdan açığa çıkan elektronlar dış devre üzerinden anota yönlendirilir, anotta meydana gelen negatif yük toplanmasını eşitlemek için Li^+ iyonları, elektrolit ile anot yapısı içerisine geçmesi gerçekleşir. Deşarj işleminde ise şarj işleminin tam tersi bir mekanizma işleyerek anotta çözünen Li^+ iyonları katota taşınarak yapıya geçmesi gerçekleşmektedir. Bununla birlikte anottan katota doğru dış devreden hareket eden elektronlar yardımı ile sisteme bağlı olan cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlamaktadır [8], [11]–[13], [15].

Li-iyon piller, diğer taşınabilir pillere göre daha avantajlı olduğundan günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Li-iyon piller başlangıçta yüksek maliyetlere sahip olmasına rağmen süreç içerisinde tekrar kullanımları ile pil ömrü boyunca karşılaştırıldığında düşük maliyete sahip olmaktadır. Yüksek spesifik kapasiteye sahip olan bu pillerin enerji yoğunluklarının da yüksek olduğu bilinmektedir. Bir diğer özelliği ise çabuk şarj olabilmesi olup güçlü deşarj kapasitesine sahip olmasıdır. Li-iyon pillerin diğer pillere göre başka bir avantajı da genellikle daha geniş çalışma sıcaklığı aralığında ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}/+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) çalışabiliyor olmalarıdır. Aynı zamanda bu pillerin kullanılmadıkları durumlarda enerji kayıpları yavaştır ve raf ömrü uzun olmaktadır. Bu piller farklı tipte tasarımları ile teknolojik birçok alanda geniş kullanıma sahip olup oldukça hafif olmaları nedeni ile de tercih edilmektedirler. Yine bu piller hafıza etkisine sahip olmadığından, bunları şarj etmek için tam olarak boşalmalarını beklemek gerekmemektedir. Ayrıca yine aynı nedenden dolayı şarjı yarıda kesmek pil için olumsuz bir etki yaratmamaktadır. Son olarak, bu pillerin kapalı hücre ve bakım ihtiyacı bulunmamaktadır.

Tüm bu ifade edilen avantajlarının yanında bazı dezavantajları da söz konusudur. Bunlardan en önemlileri yüksek başlangıç maliyetine sahip olup, yüksek sıcaklıklarda kimyasal çözümler ve bozunma gerçekleşmesidir. Diğer piller ile karşılaştırıldığında, gereğinden fazla şarj edilmesi durumunda hasarsız kalmasını sağlayabilecek bir kimyasal mekanizmaya sahip değildirler. Bu nedenle kapasite kaybı ve termal bozunma meydana gelebilmektedir. Çok düşük elektriksel yüklerle

inildiğinde ise, tamamen deşarj olmaları söz konusu olabilmektedir. Bir diğer dezavantajı da yüksek ısı veya doğrudan güneş ışığına maruziyetinde tutuşma/patlama gerçekleşebilmesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklar olmak üzere gereğinden fazla şarj ve deşarj olma gibi durumları için bir koruyucu devre ekipmanı gerekmekte olup, bazı durumlarda mekanik bağlantı kesme cihazları da kullanılmaktadır [16].

Li-iyon pillerin diğer piller ile karşılaştırıldığında avantajları dezavantajlarına nazaran daha fazla olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu nedenlerle pek çok farklı alanlarda kullanıcıların amaçlarına bağlı olarak farklı tipte üretimleri söz konusudur. Şekil 7’de farklı amaçlarda ve yerlerde kullanılmak üzere üretilmiş silindirik, düğme, prizmatik, esnek ve ince tipte olmak üzere çeşitli Li-iyon piller görülmektedir.



Şekil 7. Çeşitli Li-iyon pil konfigürasyonlarının şekli ve bileşenlerini gösteren şematik çizimler. a) Silindirik, b) Düğme, c) Prizmatik, d) ince ve esnek tipte piller [17]

2. GENEL BİLGİLER

Bilindiği üzere nanoteknoloji, 1 ila 100 nm aralığında atomlar ve moleküller seviyesinde çalışılarak tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip olan yapıları geliştirmeyi hedeflemektedir. Malzeme özellikleri incelenirken genellikle 100 nm'den büyük geleneksel modellemeler ve teoriler kullanılmaktadır. Ancak 100 nm'nin altındaki boyutlara inildiğinde ise, geleneksel teori ve modellerin, ortaya çıkan bazı özellikleri açıklamakta yetersiz kaldığı görülmektedir. Nano yapıları malzemelerin aynı malzemelerin büyük parçacıkları ile karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak daha üstün ve yeni özellikler sergilediği görülmektedir. Nanoteknolojinin asıl hedefleri arasında daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha uygun maliyetli, daha hafif ve daha küçük cihazların geliştirilmesi gösterilebilir. Bu amaçla minyatürleşme olarak ifade edilebilecek bu eğilim, birçok mühendislik çalışmasının temellerini oluşturduğu görülmektedir. Minyatürleşme göz önüne alındığında daha az malzeme kullanarak, daha az enerji ile malzeme üretimi, daha uygun maliyetli ve kolay nakliye yapılması, kullanım kolaylığının artırılarak daha işlevsel malzemelerin üretilmesi şeklinde ifade edilebilir [18].

Nano boyutlu malzemeler ile ilgili son yıllardaki yapılan çalışmalar incelendiğinde ise tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük gelişmeler gösterdiği görülmektedir. Nanoteknoloji üzerine ilginin yoğunlaşmasının asıl sebeplerinden biri de maddelerin belli bir boyut aralığına inildiğinde daha büyük hacimli yapılarından farklı olarak olağandışı işlevsellikler sergileyerek daha üstün özellikler göstermesidir. Örneğin bir nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklenmesi ile değişebilmekte, benzer şekilde nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısının değişikliğe neden olabilmekte, bununla birlikte mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliğinin tümüyle değiştiği görülebilmektedir. Yarı iletken malzemelerden de bir örnek verecek olursak, çağımızın en önemli malzemelerinden biri olan silisyum malzemesinden yapılan bir tel için çapı nanometre mertebesine yaklaştıkça telin daha iletken bir karakter sergilediği görülmektedir. Nanotanecek sentezleri bu yapıların sergiledikleri olağandışı üstün özellikler nedeniyle daha yüksek aktiviteli katalizörler, çeşitli optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler, daha verimli süperiletken malzemeler, aşındırma önleyici katkı malzemeleri, ilaç taşıyıcılar, özel teşhis aletleri, yüzey aktif

maddeler gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasında ve geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Malzemelerin nano boyutta üretilmesi ve geliştirilmesi ile birlikte kontrol edilebilen nano taşıyıcılar, nano sensörler, nano makinalar ve yüksek yoğunlukta veri depolamaya yarayan hücrelerin yapılabilir olmasına izin vermektedir. Buradan da açık bir şekilde görülmektedir ki, nanoteknolojik malzemelerin üretimi ve cihazların işlevsel olarak tasarlanıp kullanımı için vazgeçilemez ilk adım nanotaneciklerin üretimidir. Nanoteknolojik malzemelerin üretilmesi amacı ile kullanılan nanotanecikler geniş bir kimyasal aralık ve çok çeşitli morfolojilerde üretilmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, küresel, çekirdek-kabuklu, boşluklu, çubuk benzeri, çok yüzlü, sandviç yapılı gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer bazlı veya bunların karışımından oluşan farklı özelliklere sahip nanotanecikler hazırlanabilmektedir [18], [19].

Nanoteknolojideki son gelişmelerle birlikte yeni sentezleme yöntemlerinin uygulanması sonucunda Li-iyon pillerde kapasiteyi sınırlayan anot aktif maddelerinin nano ölçekte üretilerek kapasitenin artırıldığı görülmüştür. Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere nanotaneciklere ek olarak nanokapsüller, nanoteller, nanoçubuklar, nanoduvarlar ve nanopullar gibi pekçok morfolojide nanoyapılar kullanılmaktadır. Bu Li-iyon pillerdeki farklı yapıdaki anot malzemeleri karbon bazlı malzemeler (gözenekli karbon, karbon nanotüp, grafen, sert karbon), silikon, silikon bazlı malzemeler (saf silikon, silikon / metal oksit kompozitleri, silikon / karbon kompozitleri, silikon / grafen kompozitleri), kalay bazlı malzemeler (saf kalay, kalay / karbon kompozitleri, kalay / metal oksit / karbon kompozitleri) ve metal oksit bazlı malzemeler (Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Ru, Mo, Sn ve Ti gibi metallerin tekli ve hibrit oksit yapıları) gibi çeşitli katkılandırılmalar ile pil performanslarının geliştirilmesi mümkün olmaktadır [20].

Li-iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanılan metal oksit nanoyapılar (nanoyaprakçık, nanoçubuk, nanoçiçek, nanoküre, nanotanecik) Tablo 1'de listelenmektedir. Literatürde yapılmış olan çalışmalara istinaden nanoyapıların üretiminde termal bozundurma başta olmak üzere, sol-gel, hidrotermal, ıslak kimyasal, kimyasal asit ile oyma, termal oksidasyon, elektro biriktirme ve oksit biriktirme gibi çeşitli yöntemler kullanıldığı görülmektedir.

Tablo 1. Li-iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanılan metal oksit nanoyapıların özeti

Malzeme	Method	Li-iyon pil performansı(mAh/g)	Voltaj (V)	Referans
CuO mikroküreler	Islak-kimyasal yöntem	570 - 590	0-3.0	[21]
CuO mikrotanecikler üzerinde nanoyaprakçıklar	Kimyasal asit ile oyma yöntemi (etching)	320	0.01-3.0	[22]
CuO mikrotanecikleri üzerinde nanoyapılar	Islak-kimyasal yöntem	1503.9	0.02-3.0	[23]
CuO mikrotanecikleri üzerinde nanoçubuklar	Termal oksidasyon yöntemi	646	0-3.0	[24]
CuO mikrotanecikleri üzerinde nanoteller	Islak-kimyasal yöntem	720	0-3.0	[25]
CuO mikroküreler	Termal bozunma yöntemi	630	0-3.0	[26]
NiO nano çiçekler	Termal bozunma ve asitleme yöntemi	1330	0.01-3.0	[27]
NiO-C hibrit nano küre	Termal bozunma yöntemi	863	0.05-3.0	[28]
NiCo ₂ O ₄ nano yapılar	Oksit Biriktirme	384	0.05-3.0	[29]
ZnO mikroküreler	Hidrotermal metodu	253.6	0.01-3.0	[30]
ZnO mikrotanecikleri üzerinde nanoyaprakçıklar	Metal oksit biriktirme metodu	250	0.01-1.0	[31]
ZnO nanotanecik	Elektro biriktirme metodu	380	0.05-2.0	[32]
ZnCo ₂ O ₄	Oksit Biriktirme	516	0.05-3.0	[29]
ZnO nano kristaller	Termal bozunma yöntemi	500	0.01-3.0	[33]

Bu yöntemlerden termal bozundurma yöntemi, elde edilecek malzeme dışında herhangi bir malzemeye ihtiyaç duyulmaması nedeni ile tercih edilmektedir. Bunun ile birlikte, başlangıç malzemesine önceden belirlenen sıcaklık, süre ve artış hızı gözönüne alınarak bir ısı işlem uygulanmaktadır. Bu ısı işlem periyodu sonunda termal bozundurma yöntemi kullanılarak malzeme morfolojisi ve boyutu kontrol edilebilmektedir. Tablo 1’de Li-iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinin kapasite sınırlarını arttırmak amacı ile farklı morfolojilerde nanoyapılar kullanıldığı da açıkça görülmektedir. Bu nano yapılara ek olarak, daha yüksek yüzey alanına sahip aynı zamanda mekanik mukavemeti yüksek nanofiberlerle üretilen anot malzemelerinin kapasiteyi yükseltmesi mümkün olmaktadır.

Fiberler belirli uzunluk, incelik ve mukavemete sahip olan yumuşak, sarılmaya, eğilmeye ve bükülmeye uygun bir materyaldir. Genellikle fiber çapları 0,5 mikronun altındaki fiberler nanofiber olarak kabul edilmektedir. Boyları çok uzun olmayan nanofiberlerin moleküler oryantasyonları (yönelim) ve mekanik özellikleri oldukça iyidir. Ayrıca küçük olan çaplarından dolayı yüzey/hacim ve yüzey/kütle oranları yüksek olmaktadır [34].

Nanofiberlerin üretiminde genel olarak elektroğirme (electrospinning), çekim (drawing), eriyik üfleme (meltblown) ve bikomponent fiber üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklere bakıldığında, nanofiber çapı stabil olması, nanofiberlerin yönelimlerinin ayarlanabilmesi ve aynı zamanda uygun maliyetli üretime sahip olması açısından en çok tercih edilen ve gelişmiş yöntemlerin başında elektroğirme tekniğinin geldiği söylenebilir. Nanofiberlerin aynı zamanda aşağıdaki özelliklerinden dolayı da birçok çalışmada tercih edildiği görülmektedir.

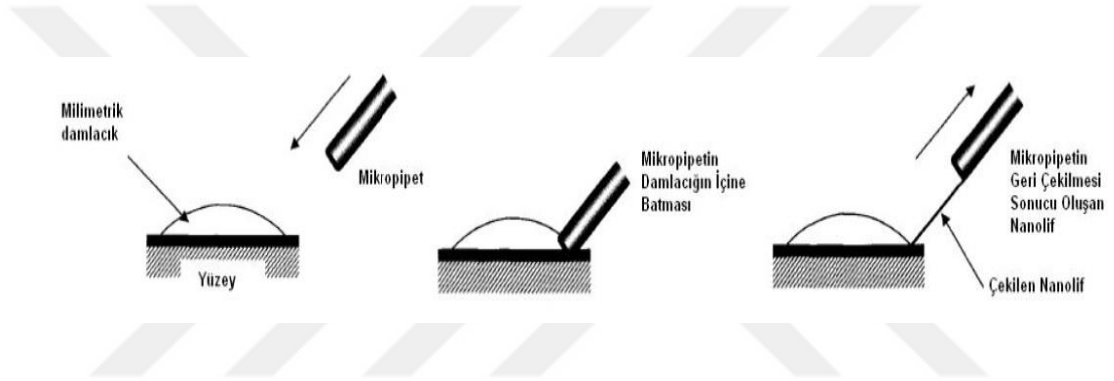
- Yüksek özgül yüzey alanları
- Yüksek gözenekliliği
- Küçük boyutta gözenek içermesi
- Değişen fiber çapları (50-1000 nm) gibi özellikleri bulunmaktadır [35].

Nanolif Üretimi

Günümüzde endüstride ve bilimsel araştırma amacı ile kullanılan nanolif üretim yöntemleri aşağıdaki gibidir:

Çekim (Drawing)

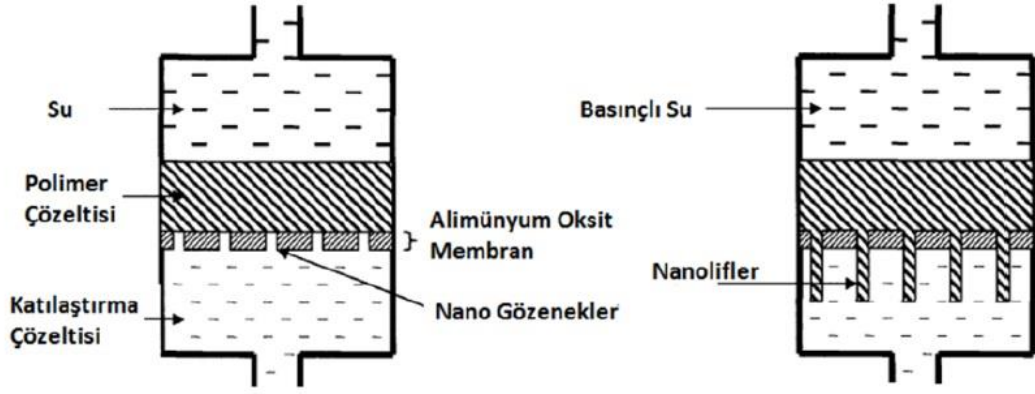
Çekim yöntemi, kimyasal lif üretim yöntemlerinden biri olan kuru çekim yönteminin moleküler düzeyde uygulaması olarak tanımlanabilir. Bunun ile birlikte bu yöntemde, nanolifler laboratuvar ölçeğinde teker teker üretilir (Şekil 8) ve bu durum endüstriyel seviyede kullanılmasını engellemektedir. Çekim yöntemiyle üretilen nanoliflerin çapı 2-100 nm arasında yer almaktadır [3], [34] .



Şekil 8. Çekim yöntemiyle nanolif elde edilmesi [3], [36]

Şablon Sentezi (Template Synthesis)

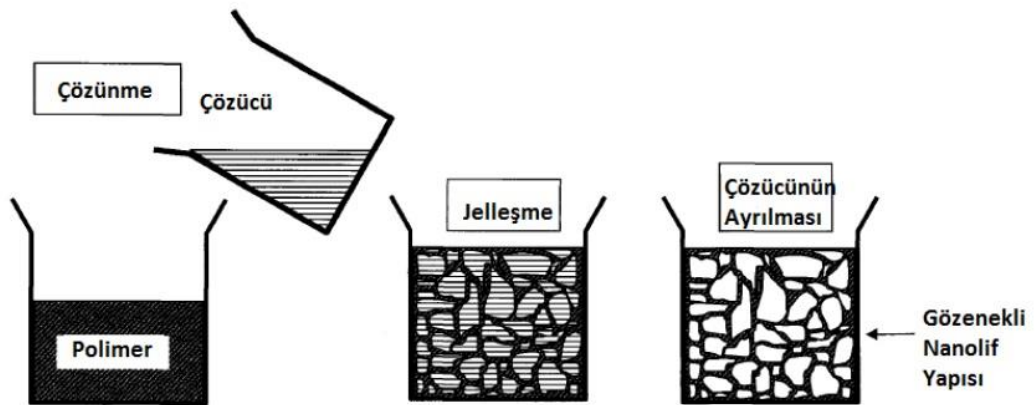
Şablon sentezi nanolifler, bir şablon veya kalıp yardımıyla elde edilir. Bu yöntemde nano ölçekte gözenekli bir metal oksit membran yapı şablon olarak kullanılmaktadır. Şekil 9'da bu yöntemin düzeneği görülmektedir. Membranlar üzerindeki nanokanalların homojen boyut, çap ve açı oranlarının düzenlenmesiyle, nanolif üretimi bu yöntemde kesin olarak kontrol edilmektedir. Şablon sentezinde üretilen nanoliflerin çapı 3-15 nm aralığında yer almaktadır [34].



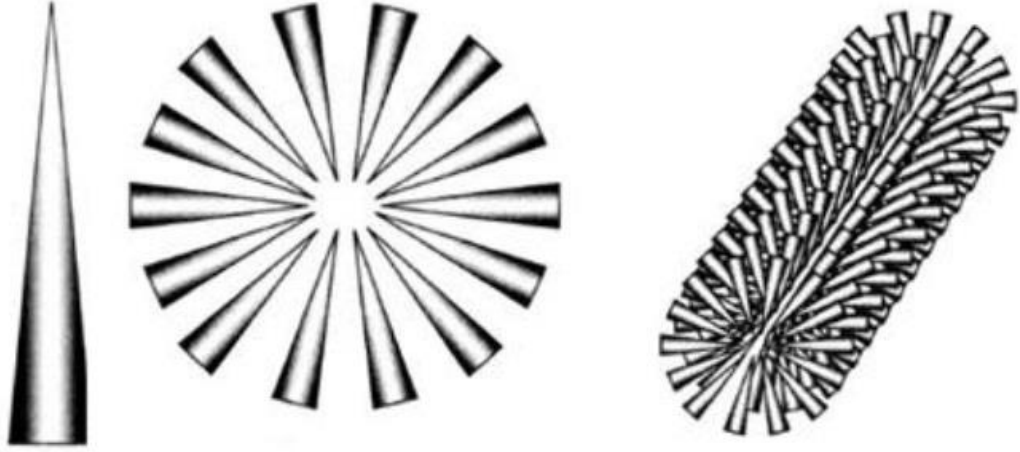
Şekil 9. Şablon sentezi yöntemine ait nanolif üretim düzeneği[3], [36]

Faz Ayırma (Phase Separation)

Faz ayırma yönteminde, temel prensip homojen bir çözeltinin fiziksel yapısına bağlı olarak fazlarına ayrışmasıdır. Fazlardan bir tanesi çözücü, diğeri ise çözücü uzaklaştıktan sonra ardında kalan yapıdır. Faz ayırma tekniği; polimerin çözülmesi, jelleşme, çözücünün ayrılması, dondurma ve soğuk kurutma olmak üzere beş adımdan oluşan bir işlem sırasına sahiptir. Şekil 10’da faz ayırma yöntemi uygulanırken yapılan bazı işlemler görülmektedir. Bu yöntemde, termodinamik ve kinetik parametreler ayarlanarak nanolifli ve gözenekli yapılar kolaylıkla elde edilebilir. Faz ayırma yöntemi ile 50-500 nm lif çapı aralığında nanolif üretimi yapılabilmektedir [37].



Şekil 10. Faz ayırma yöntemiyle nanolif oluşumu [3], [36]

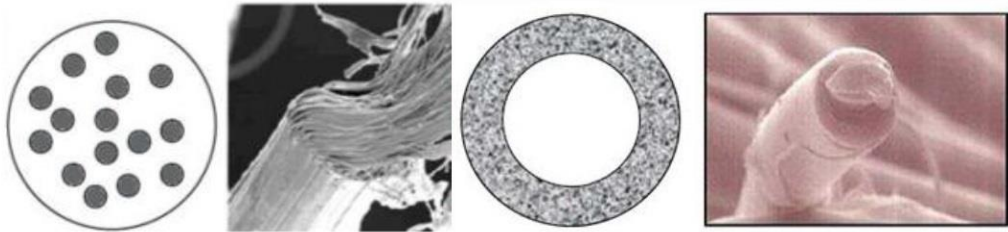


Şekil 12. Kendiliğinden düzenleme metodu ile nanolif üretimi [36]

Bikomponent Lif Üretimi

Farklı fiziksel ve kimyasal özellikteki birden fazla polimerin aynı düzeden geçerek oluşturduğu lif yapısı, bikomponent lif olarak tanımlanır. Asıl nanolif üretilecek polimer ile sonradan çözülerek ortamdaki uzaklaştırılabilecek polimer geleneksel çekim yöntemleri ile lif haline getirilmektedir. Çözülebilir polimer, ortamdaki uzaklaştırılarak nanolifler elde edilmektedir. Ama liflerin incelikleri ve enine kesitleri uyumlu olmamaktadır [38].

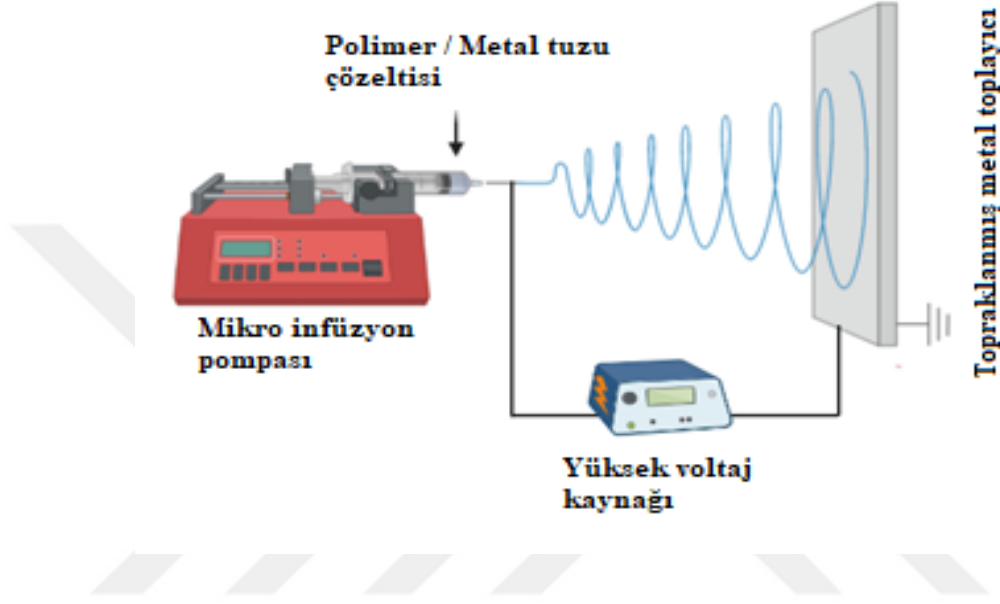
Bu yöntem günümüzde elyaf ve içi boş tüp şeklinde lif üretimi için kullanılmaktadır [34]. Şekil 13’de bikomponent liflerin kesit görünümü gösterilmektedir.



Şekil 13. Farklı yapıda bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri ve şematik gösterimleri [36]

Elektroğirme (Electrospinning)

Elektroğirme tekniğinde elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden nano boyutta fiber oluşumunu sağlamaktadır. Basit bir elektroğirme dzeneninin ana parçaları; yüksek voltaj g¼c kaynağı, besleme ünitesi (şıringa, metal iğne vb.) ve toplayıcı olarak sıralanabilir.



şekil 14. Elektroğirme cihazının şematik g¼sterimi

şekil 14'de elektroğirme tekniğinde fiber oluşumu g¼sterilmiřtir. Elektroğirme tekniğinde polimer uygun bir ç¼z¼c¼de ç¼z¼l¼r veya ısı ile eritilir, ucunda k¼çük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şıringanın içine yerleştirilir. T¼p¼n arka kısmına yerleştirilmiş olan pompa, şıringa içerisindeki polimer eriyiği ya da fiber çekim ç¼zeltisini, şıringa boyunca uç kısma doğru iterek s¼rekli bir basınç meydana getirir. Hazırlanan çekim ç¼zeltileri ya da eriyikleri şıringa yardımıyla toplama y¼zeyine p¼sk¼rt¼l¼r. Bu işlem sırasında şıringadan çıkan fiberlerin toplama y¼zeyinde biriktirilebilmesi için polimer ç¼zeltisi/eriyiği ile şıringanın açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha arasında yüksek gerilim oluşturmak gerekmektedir. Besleyici üniteadaki iğnenin ucunda asılı durumda bulunan polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, y¼zey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, k¼resel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler y¼zey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye Taylor konisi adı verilir.

Pipet/şırınga ucundan çıkan polimer toplayıcı plaka üzerinde rastgele fiberlerden oluşan bir ağ doku olarak toplanmaktadır. Ağ dokuda çapları 3 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen fiberler bulunabilmektedir. Fiber ışını şeklinde, topraklanmış yüzeyde biriken fiber ise sürekli olarak çekilmektedir. Bu şekilde, polimerler önce çok yüksek voltajlı elektrik akımı ile yüklenir daha sonra da topraklı bir plakaya doğru akarken katılaşılarak fiber halini almaktadır [38], [39].

Tek boyutlu nanoyapılar, hızlı elektron transfer hızları ve geniş yüzey alanları gibi avantajlar sunan elektrokimyasal cihazların geliştirilmesi için umut vaat eden malzemelerdir. Nanotanecik yapıların yanısıra, nanofiberlerde de artan yüzey alanı ve mekanik dayanım, performansa pozitif yönde katkı sağlayacaktır. Nanofiber üretim tekniklerinin avantajları ve dezavantajları karşılaştırıldığında, stabil boyutta ve yönelimde nanofiber üretilebilen uygun maliyetli elektroçirime tekniği gösterilebilir. Bu nedenlerden dolayı tez çalışmasında elektroçirime tekniği ile nanofiberler üretilmiştir.

Yapılan çalışmaların bazılarında nanofiber ile üretilen elektrot malzemelerinin geleneksel malzemeler ile üretilen elektrotlara göre kapasitelerinin daha yüksek olduğu nanofiber mekanik kararlılıklarının önceden kullanılan malzemelere nazaran daha iyi olduğu belirtilmektedir [7]. Nanofiberler sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanları, yüksek gözeneklilikleri, küçük boyutta gözenek ve değişen fiber çapları ile yük taşınımı konusunda oldukça iyi özellikler göstermektedirler [35]. Bu çalışmalar, yüksek performanslı nanofiber anotlar, katotlar ve seperatörlerin hazırlanmasında elektroçirmenin umut verici bir yaklaşım olduğunu ve bu nanofiber materyallerin şu anda kullanılan Li-iyon pil materyallerinin yerini alabileceğini göstermektedir [14].

Li-iyon pillerde teknolojik gelişmeler ile birlikte anot malzemesinin üretiminin ve kullanımının artması pil piyasasında bu enerji depolama sistemine olan ihtiyacın önemini arttırmaktadır. Anot olarak kullanılan bu malzemelerin sahip olduğu ortak problemi çözmek üzere bu tez çalışmasında kullanılan metal oksit nanomalzemeler termal bozundurma yöntemi ile nanoparçacık olarak, elektroçirime tekniği ile de nanofiberler olarak elde edilerek kullanılacaktır. Nanofiber kullanımı ile anot malzemenin mekanik dayanımı da nanoparçacık malzemelere kıyasla arttırılmış

olacaktır [40]. Toz yapıları nanoyapılara ek olarak elde edilen nanofiberlerin artan yüzey alanı da bu performansa pozitif yönde katkı sağlaması hedeflenmiştir.

Bu ihtiyaçları karşılamak amacı ile günümüzde birçok araştırmacı bu alanda çalışarak mevcut Li-iyon pillerin kapasitelerini, dayanıklılığını ve verimliliğini arttırmak için çaba sarf etmektedirler. Bununla beraber geçiş metal oksitlerinin (MO_x, M: Co, Ni, Cu, Fe) potansiyel anot malzemesi olarak Li-iyon pil performansının iyileştirilmesi amacıyla kullanımına olan ilgi oldukça artmıştır [41]. Li iyonunun anot ve katot malzemesi içine giriş ve çıkışının klasik mekanizması yerine geçiş metal oksitlerinin pozitif elektrot olarak kullanımı bu döngüde Li-iyonlarının spesifik kapasitesinin artırılmasını sağlamakta ve bu malzemelerin nanoyapıda üretilmesi ile birlikte tekrar şarj edilme işleminin döngüsel olarak gerçekleşmesini olanaklı hale getirmektedir [42]. Bu nedenle ZnO, NiO and CuO gibi metal oksitlerin dönüşüm reaksiyonları kullanılarak yüksek enerji yoğunluğu ve kapasitesi elde edilebilecektir. NiO malzemeler için teorik kapasite değerini 718 mAh/g olduğu görülmüştür [43]. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, düşük çevrim kararlılığı ve düşük hız kapasitesi (low rate capability) özellikle yüksek hacim genişlemesine ve düşük elektriksel iletkenliğe sebep olmaktadır. Bu neden günümüzde yapılan birçok çalışma çevrim kararlılığını ve hızını arttırmaya yöneliktir [44]. Anot ve katot arasında Li iyonunun transferi sonucunda bu problemlerin yaşandığı bir diğer metal oksit olan çinko oksit (ZnO) için teorik kapasite 987 mAh/g değerindedir [45]. Yine CuO, yüksek lityum spesifik kapasitesi (670 mAh/g), güvenli yapısı ve uygun maliyetli olması nedeniyle tercih sebebidir [46]. Ancak, lityumlanma/delityumla dönüşüm işlemi sırasında şiddetli hacim değişimi, hızlı kapasite azalmasına ve düşük çevrim stabilitesine yol açmaktadır. Yine lityum/delityum işlemi sırasında ortaya çıkan inaktif durumdaki Li₂O nedeniyle elektriksel iletkenlik düşmekte ve yapısal stabilite azalmaktadır. Bu ve bunun gibi performans düşüklüklerinin önüne geçmek amacı ile farklı tipte malzemeler kullanılarak pek çok araştırmacı tarafından bu gibi dezavantajların önlenmesi hedeflenmektedir.

Yarım bir hücre olarak yapılan Li/CuO pil yapısında CuO nanofiberlerin 100 çevrim sonunda kapasitesi 452 mAh/g olarak bulunmuştur ve bu değer başlangıç değerinin %94'üdür [47]. Bu sonuç nanofiberlerin yüksek çevrimlerde kullanılmasının avantajlı olacağını göstermektedir. Ancak fiber morfolojisinin ayarlanması bu

çevrimler sonrasında kapasite düşmesinin yaşanmamasında kilit önem taşımaktadır. Bu nedenle metal tuzları ile elde edilen nanofiberlerin termal yol ile metal oksitlere dönüşümünde meydana gelen morfolojik değişikliklerin kontrolü ayrıca bu tezin kapsamı içerisinde yer almıştır. Literatürde yer alan Li-iyon pil performansları, bu malzemelerin sentezlenme yöntemi ve hangi aktif elektrot olarak kullanıldıkları Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Li-iyon pillerde olarak anot elektrotu olarak kullanılan elektroğirme tekniği ile üretilen metal oksit nanofiberlerin özeti

Malzeme (Nanofiber)	Li-iyon pil performansı(mAh/g)	Voltaj (V)	Referans
CuO _x -Co ₃ O ₄ @PNCNF-LiFePO ₄ /Al	1450	0.01–3.0	[47]
ZnO/carbon (ZnO/CNFs)	723	0.01–3.0	[48]
TCNF/ZnO-15	1750	0.05–3.0	[49]
ZnO-C-rGO	815	0.05–3.0	[50]
NiCo ₂ O ₄ / NiO/ karbon	750	0.001–3.0	[51]
NiFe ₂ O ₄ @C TiTCNF	800	0–0,5	[52]
Ni-Mn-C	900	0–3.0	[53]
Ni-NiO	1800	0–3.0	[54]
SnO ₂ -NiO-C	1300	0.01–3.0	[55]
Ni-ZnO / karbon	497	0.01–3.0	[56]
NiO	784	0.005–3	[57]
CuFe ₂ O ₄	1226.0	0.01–3.0	[58]
NiFe ₂ O ₄	1000	0.005–3	[59]
NiFe ₂ O ₄ - karbon	497	0.01–3.0	[60]
SnO ₂ -ZnO	430,6	0.01–2.0	[61]
ZnMn ₂ O ₄	1274	0.01–3.0	[62]
CuO	452	0.005–3	[63]
SnO ₂ /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	300	0.005–2	[64]
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	530	0.005–3	[65]

Literatür çalışmaları sonucunda, elektrot olarak hibrit metal oksit nanotaneçiklerin ve nanofiberlerin kullanılması ile Li-iyon pil performanslarını arttırdığı açıkça görülmektedir. Ayrıca geleneksel karbon malzemeler, özellikle grafit, ticari Li-iyon pillerde anot olarak kullanılsa da, sınırlı özgül kapasite ve dendritik lityum oluşumu nedeniyle güvenlik sorunlarına ve döngüsel stabilite kaybına yol açabilmektedir [66]. Bu sorunları çözmek için metal oksitler gibi yeni anot malzemeleri geliştirilmekte, bu malzemeler yüksek kapasite değerleri ve daha iyi güvenlik sağlama potansiyeli ile dikkat çekmektedir [67]. Bununla birlikte, büyük hacim değişiklikleri, kinetik sınırlamalar ve termodinamik kısıtlamalar nedeniyle başlangıç verimliliklerinin düşük olması, hız kabiliyetinin zayıf olması ve hızlı kapasite azalması gibi sorunlar yaşanmaktadır [68]. Bu sorunların çözümüne yönelik stratejiler arasında, elektrokimyasal süreçleri teşvik eden ve yapısal bütünlüğü korumaya yardımcı olan kontrollü morfolojilere sahip gözenekli nano yapıların özel olarak tasarlanması ve oksitlerin hacim genişlemesini dengelemek ve elektriksel iletkenliği artırmak için karbonlu malzemelerle nanokompozitlerin entegre edilmesi yer almaktadır. Tüm bu faktörler, enerji depolama alanında ve günlük hayatımızın pek çok amaç ile kullanılan Li-iyon pillerin performans ve güvenliğini artırmak için hayati öneme sahiptir. Bunun yanısıra, çinko oksit (ZnO), nikel oksit (NiO) ve bakır oksit (CuO) gibi çeşitli metal oksitlerin elektrot malzemeleri olarak kullanılması, elektrokimyasal redoks reaksiyonlarında sinerjik etkiler oluşturabilmektedir [69]. Bu malzemelerin birleşimi, her bir metal oksidin tek başına sunduğundan daha üstün özellikler sağlar. Nikel oksit, yüksek kapasite sunarak aktif yoğunluğu, iletkenliği ve yüzey pürüzlülüğünü artırırken; bakır oksit, kimyasal ve termal stabilite ile yüksek kapasitans sağlamaktadır [70]. Çinko oksit ise iyi elektriksel iletkenliği ile elektrotların iletkenlik ve kapasitif performansını iyileştirmektedir. Bu üç metal oksidin birleşimi, elektrotların daha yüksek enerji yoğunluğu, iyileştirilmiş döngüsel stabilite ve artırılmış iletkenlik gibi özellikler göstermesini sağlayabilmektedir. Bu çalışmada sentezlenmesi amaçlanan NiO, CuO ve ZnO nanotaneçik yapılar termal bozundurma yöntemi ile ve nanofiber yapılar ise elektroçirme tekniği üretilerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca yüksek Li-iyon pil performansının, nanoyapıların sinerjik etkisi ile ortaya çıkması nedeni ile gerçekleştirilecek daha hızlı, kararlı bir elektron transferi ihtimalinin artırılması amacı ile hibrit yapılar sentezlenmiştir. Literatürde farklı sıcaklık koşullarında sentezlenerek elde edilen ikili yapıların da bu bağlamda incelenmediği saptanmıştır. Bu sebeple NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO hibrit

kombinasyonları nanotanecekler ve nanofiberler için farklı kalsine edilme sıcaklıkları ile sentezlenerek bu malzemelerin anot olarak kullanımında performansları incelenmiştir. Teorik performansları oldukça yüksek olan bu metal oksit nanofiberler ile oluşturulabilecek Li-iyon pillerin verimlilik ve kararlılık performansları geliştirilerek ileride pek çok elektronik cihazlar için kullanımının artabileceği düşünülmektedir.

Elektrot olarak hibrit metal oksit nanotaneceklerin ve nanofiberlerin kullanılması ile Li-iyon pil performanslarını artırdığı açıkça görülmektedir. Bu çalışmada amaçlanan NiO, CuO ve ZnO nanotanecekleri termal bozundurma yöntemi ile sentezlenerek ve elektroğirme tekniği ile de nanofiberler üretilerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Literatürde farklı sıcaklık koşullarında sentezlenerek ikili yapıların incelenmediği saptanmıştır. Bu sebeple NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO hibrit kombinasyonları nanotanecekler ve nanofiberler için farklı kalsine edilme sıcaklıkları ile sentezlenerek bu malzemelerin anot olarak kullanımında performansları incelenmiştir. Teorik performansları oldukça yüksek olan bu metal oksit nanofiberler ile oluşturulabilecek Li-iyon pillerin verimlilik ve kararlılık performansları geliştirilerek ileride pek çok elektronik cihazlar için kullanımının artabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında; inorganik metal tuzları ile termal bozundurma yöntemi kullanılarak nanotaneceklerin üretimi ve elektroğirme tekniği kullanılarak ise nanofiberlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu nanotanecek ve nanofiberlerin anot malzemesi olarak kullanılmasıyla, yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun çalışma ömrüne sahip, yeni nesil Li-iyon pillerin üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda;

- Termal bozundurma yöntemi ile metal oksit (NiO, CuO, ZnO, NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO) kompozit nanotanecekleri üretildi,
- Elektroğirme tekniği ile metal oksit (NiO, CuO, ZnO, NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO) kompozit nanofiberlerin üretildi,
- Üretilen nanotanecek ve nanofiberlerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-Işını Kırınımı), TGA (Termogravimetrik Analiz) ile karakterizasyonu, elde edilen malzemelerin anot olarak kullanılması ile düğme

pil formu oluşturularak döngüsel voltametri ve potansiyometri ile elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

- Li/MO_x (M: Ni, Cu, Zn) yarı hücreleri ile düğme pillerin hazırlanması ve elektrokimyasal ölçümler ile pil kapasite ölçümlerinin yapılması işlemlerini aşamalı olarak gerçekleştirildi.

Sonuç olarak termal bozundurma yöntemi metal oksit nanoyapılar içeren tanecikler, elektroğirme tekniği ile de metal oksit nanofiberler elde edilerek bu nano-yapı katmanı ile oluşturulan malzemeler Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler sonucunda performanslarına bakılarak mümkün olan en yüksek verimlilikte ve kararlılıkta şarj-deşarj özellikleri gösterebilen malzemeler belirlenmiştir. Enerji yoğunluğu yüksek, çevrim ömrü uzun, yüksek kapasite değerlerine sahip Li-iyon pillerin geliştirilmesi öngörülmüştür. Aynı zamanda ikili bileşikleri hazırlanan nanofiber metal oksit malzemelerin anot aktif malzeme olarak kullanılması ile pil verimliliğine etkisi incelenmiştir. Tezin yazım aşamasına kadar olan süreçte yapılan literatür araştırmalarından henüz bu yapıların Li-iyon pil performanslarının incelenmemiş olması bu alanda yapılacak olan çalışmalara öncülük sağlaması da çalışmanın hedefleri arasında olmuştur.

İlk olarak NiO, CuO ve ZnO metal tuzları ile üretilen nanotanecikler ve nanofiberler birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Literatürde farklı sıcaklık koşullarında sentezlenerek ikili yapıların incelenmediği saptanmıştır. Bu sebeple NiO-CuO, ZnO-CuO, NiO-ZnO kombinasyonları farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlenerek bu malzemelerin anot olarak kullanımında performansları incelenmiştir. Bazı metal oksit malzemelerle üretilen nanotaneciklerin ve nanofiberlerin diğer malzemelere kıyasla kapasite tutma özelliğinin daha fazla olduğu ve tekrar eden çevrim sayısına rağmen daha kararlı bir etki gösterdiği görülmüştür. Teorik performansları oldukça yüksek olan bu metal oksit nanofiberler ve nanotanecikler ile oluşturulabilecek Li-iyon pillerin verimlilik ve kararlılık performansları geliştirilerek ileride pek çok elektronik cihazlar için kullanımının artabileceği düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada metal oksit tuzlarından nanotanecikler termal bozundurma yöntemi ile ve nanofiberler elektroğirme tekniği ile elde edilerek bu nano-yapı katmanı ile oluşturulacak malzeme Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler sonucunda performanslarına bakılarak mümkün olan en yüksek verimlilikte ve kararlılıkta şarj-deşarj özellikleri gösterebilen malzemeler belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, başlangıç maddesi olarak bakır(II) asetat (Aldrich), nikel(II) asetat tetra hidrat (Sigma-Aldrich), çinko(II) asetat dihidrat (Merck) metal tuzları kullanılmıştır. Bu metal oksit başlangıç maddeleri ile termal bozundurma yöntemi ile nanotanecikler, elektroğirme tekniği ile ise nanofiberlerin tekli ve hibrit yapıları elde edilmiştir. Elektroğirme tekniğinde su çözücü polivinil alkol (PVA, M_n : 30.000-70.000 g/mol) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1 Nanoyapılar İçeren Mikrotaneciklerin Üretimi

Bu çalışmada ilk olarak CuO, NiO, ZnO tekli mikrotanecikleri ve bunların hibrit yapıları olan CuO-NiO, CuO-ZnO, NiO-ZnO hibrit nanotanecikleri laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Bu amaçla bakır kaynağı olarak bakır(II) nitrat hemi(pentahidrat) $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, nikel kaynağı olarak nikel(II) asetat tetra hidrat $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, çinko kaynağı olarak ise çinko(II) asetat dihidrat $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ metal tuzlarından sentez için her biri 5 g başlangıç maddesi içerecek şekilde tartılarak alümina krozelere yerleştirilmiştir. Hibrit nanotaneciklerin üretimi ise 1:1 oranlarında farklı kombinasyonlar yapılarak toplamda 5 g başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Ardından Proterm PLF/20/27 kül fırınında kalsinasyon işlemine tabi tutularak ve uygulanan parametreler olarak da 400 °C' de 10 °C/dk ısıtma hızında 5 saat süre belirlenip, atmosferik şartlar altında CuO, NiO ve ZnO tekli yapılarının ve CuO-NiO, CuO-ZnO, NiO-ZnO hibrit nanotanecikleri üretimi

sağlanmıştır. Seçilen sıcaklık, ısıtma hızı ve süre parametrelerinin optimizasyonu için öncesinde 300-400-500-700 °C sıcaklıklar ile 4 °C/dk ısıtma hızında ve 400-500-600-900 °C sıcaklıkları ile 1 °C/dk ısıtma hızında ve 400 °C’de 10 °C/dk 2 ve 5 saat süre boyunca ayrı ayrı gerçekleştirilen denemeler ile morfoloji incelemeleri yapılmış olup bu denemeler sonucunda en uygun parametrelerin 400 °C’ de 10 °C/dk ısıtma hızında 5 saat süre olduğu kanaatine varılmıştır. Şekil 15’ de kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen CuO, NiO, ZnO mikrotanecikleri gösterilmiştir.



Şekil 15. Elde edilen metal oksit mikrotanecikler

3.2.2 Nanofiberlerin Üretimi

Nanofiber üretimini gerçekleştirmek üzere elektroğirme tekniği kullanılmıştır. Bir pompa ve yüksek voltaj kaynağından oluşan bu sistem Şekil-16’ da gösterilmektedir. Bu sistemde toplayıcı ve uç arasına uygulanan yüksek gerilim altında, polimerik malzemenin yüzey gerilim kuvvetini, bu gerilim altında aşması ile fiber oluşumu başlamaktadır. Bu nedenle mesafe, uygulanan voltaj, çözelti viskozitesi yani konsantrasyonu, ortam nemi ve sıcaklık en önemli değişkenleri oluşturmaktadır. Ortam sıcaklığı bu işlem sırasında oda sıcaklığında sabit tutularak, bir koruyucu kabin yardımı ile sistem stabil tutulmaya çalışılmıştır. Su içerisinde çözünebilir ve taşıyıcı malzeme olarak kullanılan PVA polimerik malzemesi ağırlıkça %21 ve başlangıç maddeleri her bir ayrı çözelti için $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ağırlıkça %9 olacak şekilde üç ayrı çözelti hazırlanmıştır. Hibrit nanofiberlerin üretilmesi amacıyla ise yine aynı metal tuzları kullanılmış olup bakır

kaynağı olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Riel-de Haen), nikel kaynağı olarak $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve çinko kaynağı olarak ise $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1:1 oranında ikili karışımları kullanılmıştır. Bu tekli ve hibrit nanofiberleri elde etmek için hazırlanan çözeltilerin 24 saat manyetik karıştırıcıda homojenizasyonu sağlanmış olup, elektroğirme cihazına yerleştirilmeden önce 5 dk süre boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan bu çözelti daha sonra bir şırıngaya aktararak elektroğirme cihazına yerleştirilmiştir. Daha sonra 17 cm mesafede bulunan toplayıcı ile uç arasında 20 kV değerinde bir voltaj uygulanmış, saatte 0.25 mL akış altında nanofiberler elde edilmiştir. Ardından nanofiberler mikrootanecikler ile aynı sıcaklık, süre ve ısıtma hızına sahip olacak şekilde (400 °C' de 10 °C/dk 5 sa süre) yüksek sıcaklık fırınında kalsine edilme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin amacı polimerik yapının uzaklaşmasının beraberinde CuO, NiO ve ZnO nanotaneceklerinin ve bu metal tuzları ile oluşturulan hibrit yapıların fiber boyunca yüzey alanlarını artıracak şekilde üretimini sağlamaktır. Şekil 16'da nanofiberlerin eldesi için çalışmada kullanılan Inovenso marka elektroğirme cihazı gösterilmiştir.



Şekil 16. Inovenso marka elektroğirme düzeneği

3.2.3 Anot Aktif Malzemesinin Karakterizasyonu

Li-iyon pillerde anot elektrotu olarak kullanılmak amacı ile üretilen metal oksit nanotanecek ve nanofiberlerin karakterizasyonu için çeşitli analizler yapılmıştır.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Farklı parametrelerle üretilen metal oksit nanoyapıların sıcaklık, süre ve akış hızına bağlı olarak değişen morfolojisi incelenmiştir. Bu yöntem ile görüntü elde edilmesi, malzemeye elektron tabancası tarafından gönderilen elektronların malzeme yüzeyi üzerinden saçılması sağlanmaktadır. Elde edilen bu saçılmış elektronların çeşitli dedektörler yardımı ile toplanması sonucunda bilgisayara aktarılarak görüntü elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu cihazda aynı zamanda elementel analiz ile yapı tayinine de imkan veren EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle yüzeyden alınan görüntüler üzerindeki malzemelerin noktasal veya bölgesel olarak kimyasal bileşimi hakkında bilgi elde edilebilir. Bu analiz işlemi İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Sigma 300 VP model SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

TGA (Termal Gravimetrik Analiz)

Malzemelerin termal kararlılığını incelemek amacıyla gerçekleştirilen bu analiz, uçucu bileşenlerin kütle değişiminin, sabit bir ısıtma hızında veya belirli bir süre de arttırılan sıcaklık ile izlenmesine dayanır. Atmosferik veya inert ortamda gerçekleştirilen bu analiz ile malzemedeki uzaklaşan polimerin ve geriye kalan inorganik maddenin kütlesi hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. TGA analizleri 20 °C başlangıç sıcaklığından 900-1200 °C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızlarında ve atmosferik ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için yine İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA cihazı kullanılmıştır.

XRD (X-Işınları Kırınımı)

X-ışınları difraksiyonu yönteminde analiz bir kaynak (genellikle Cu) aracılığı ile üretilen X-ışınlarının malzeme üzerinden kırınımı sonucunda elde edilen sinyallere bakarak malzemenin kristal yapının tanımlanması şeklinde olmaktadır. Her bir malzeme kendine özel bir kırınım desenine ve karakteristik dalgaboyuna sahip olduğundan dolayı bu yöntem ile malzemenin içeriği ve kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek mümkün olmaktadır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American

Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya kataloğundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir. Bu amaçla da İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Panalytical Empryan XRD cihazı kullanılmıştır.

Bu yöntem ile elde edilen XRD kırınım sinyallerinin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda her bir metal oksit nanoyapının ortalama kristal boyutu hakkında bilgi edinilmiştir [71].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D= Kristal boyutu

K= 0,9 Scherrer sabiti

λ = 0,15406 nm Cu X-Işını kaynağının dalga boyu

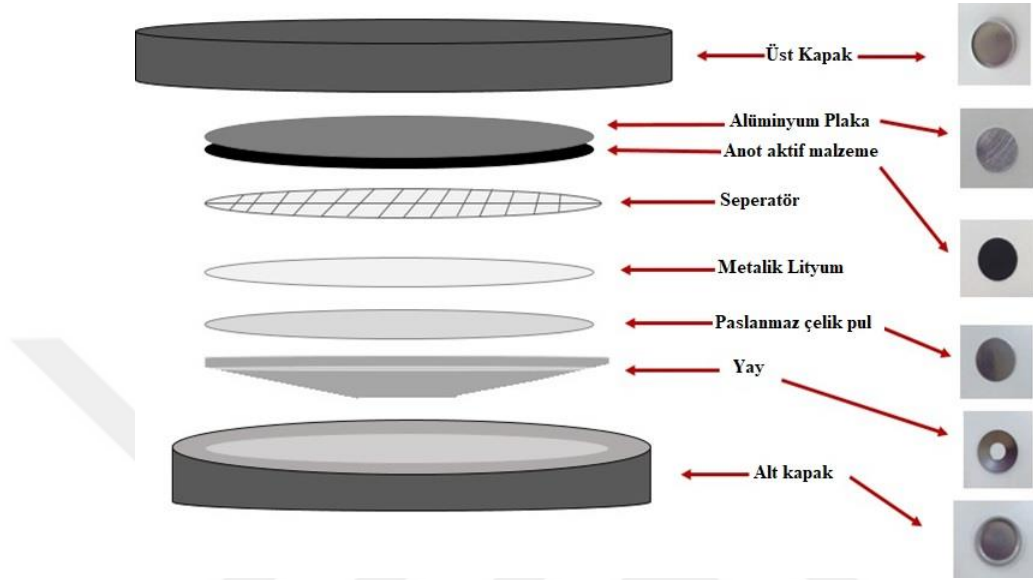
β = FWHM(Sinyal maksimum yarısının tam genişliği) (Radian)

θ = Açı (Radian)

3.2.4 Li-iyon pil performans testleri

Elde edilen hibrit ve tekli nanoyapıları içeren malzemeleri Li-iyon pil performanslarını incelemek için elektrot yapımında aktif tozlar olarak kullanılmıştır. Anot elektrotu oluşturulmasında elde edilen aktif tozlar, iletken malzeme olarak karbon siyahı ve bağlayıcı olarak ise poliviniliden diflorür (PVDF) (90:5:5 oranında) kullanılmış olup *N*-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü içinde çözülmesi sağlanmış ve bir karıştırıcı değirmen yardımıyla karıştırılarak elde edilmiştir. Karışımdan elde edilen bulamaç, 200 μ m'lik bir kaplama kalınlığına sahip bir alüminyum folyo akım toplayıcı üzerine kaplanmıştır. Daha sonra alüminyum folyo ile kaplanan bulamaçlar ön kurutma için 120 °C'de 2 saat sıcak plaka üzerinde tutulmuş ve 18 mm çapında diskler halinde kesilmiştir. Bir sonraki işlemde ise çözücüyü ve nemi uzaklaştırmak için 120 °C'de vakum altında 12 saat kurutulma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrota yaklaşık olarak ~13 mg cm⁻¹ aktif madde yüklemesi yapılmıştır. Bir sonraki adımda, hücreler

argon dolu bir glowbox içine yerleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak lityum folyo, elektrolit olarak (50:50) etilen karbonat ve dietil karbonat (EC:DEC) çözeltisi içinde 1 M LiPF₆ ve ayırıcı olarak cam mikrofiber kağıt kullanılmıştır. Şekil 17’de düğme tipi Li-iyon pilin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 17. Düğme pil şema gösterimi

Potansiyel sınırlamalı galvanostatik döngü (GCPL), döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri bir potansiyostat/galvanostat (Bio-Logic Science Instruments, VMP-300) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Galvanostatik çevrim, farklı akım yoğunluklarında (100, 200 ve 400 mA/g) 0.001–3.0 V potansiyel aralığında 10 çevrim üzerinden gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltammogramlar, aynı potansiyel aralıklarda ve 1 mV/sn'lik bir tarama hızında kaydedilmiştir. EIS ölçümleri oda sıcaklığında ± 10 mV AC genlik ve 100 kHz ila 10 mHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra EC-Lab Yazılımı V11.33 kullanılarak elde edilen EIS verilerine eşdeğer devre modeli yapılarak fit işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 18’de Li-iyon pil hazırlanma aşamasında kullanılan havasız ortam kabini (glowbox) ve Li-iyon pil hücreleri görülmektedir.

a)



b)



Şekil 18. a) Li-iyon pil hazırlanma aşamasındaki havasız ortam kabini (glowbox), **b)** Li-iyon pil hücreleri

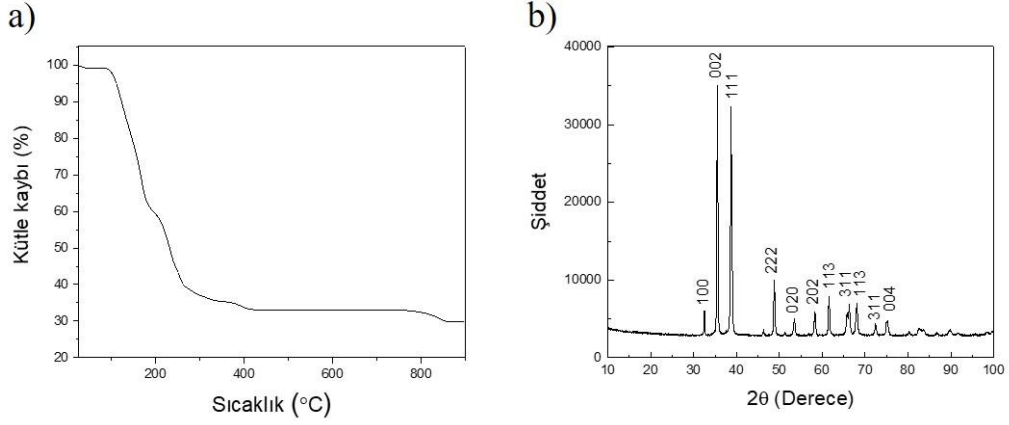
4. ARAŞTIRMA, BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Nanoyapılar içeren Mikrotaneciklere ait analizler

CuO, NiO, ZnO mikrotaneciklerinin ve bunların hibrit yapılarının kontrollü bir ısıl işlem (kalsinasyon) ile üretimi çeşitli sıcaklık parametreleri ile gerçekleştirilerek morfolojik değişimleri izlenmiştir. Kalsinasyon işlemi, rastgele yapıların oluşmasını önlemenin yanısıra daha homojen olarak dağılmış parçacıkların elde edilmesini sağlamak için yapılmıştır. Bu çalışmada ilk olarak, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemelerinin ve bunların hibrit yapılarının termal davranışını ve kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Belirtilen metal oksit yapıların uçucu olan bileşenlerden kaynaklı kütle değişimi sabit bir ısıtma hızında ve belirli bir süre de gerçekleşen sıcaklık artışı ile izlenmiştir ($900\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$). Atmosferik ortamda gerçekleştirilen bu analiz ile malzemenin uzaklaşan safsızlıklar belirlenmiş ve kalan saf metal oksit kütlesi hakkında bilgi elde edilmiştir. Daha sonra kalsine edilmiş CuO, NiO, ZnO mikrotaneciklerinin kristal yapısını tanımlamak ve malzemenin saflığını belirlemek için XRD yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem de bilindiği üzere her bir kristal malzeme kendine özgü bir kırınım desenine sahiptir. Bu kırınım desenlerini tanımlama işlemi referans olarak alınan ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanmış olan X-ışınları toz veri dosya kataloğundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen mikrotaneciklerin morfolojik yapısını belirlemek için SEM görüntülemeleri alınmış olup, aynı zamanda elementel analiz yöntemi ile yapı tayinine de olanak veren EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS dedektörü aracılığı ile elementlerin ağırlıkça ve atomik olarak bileşimleri belirlenmiştir. Daha sonra SEM görüntülerinden yapılan boyut analizi ile ortalama parçacık boyutu hakkında bilgi elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen nanotanecik malzemelerin elektrokimyasal ve pil performanslarını analiz etmek için potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Tekli nanotanecikler için yapılan analizler aynı parametrelerde ikili(hibrit) nanotanecikler içinde yapılmıştır.

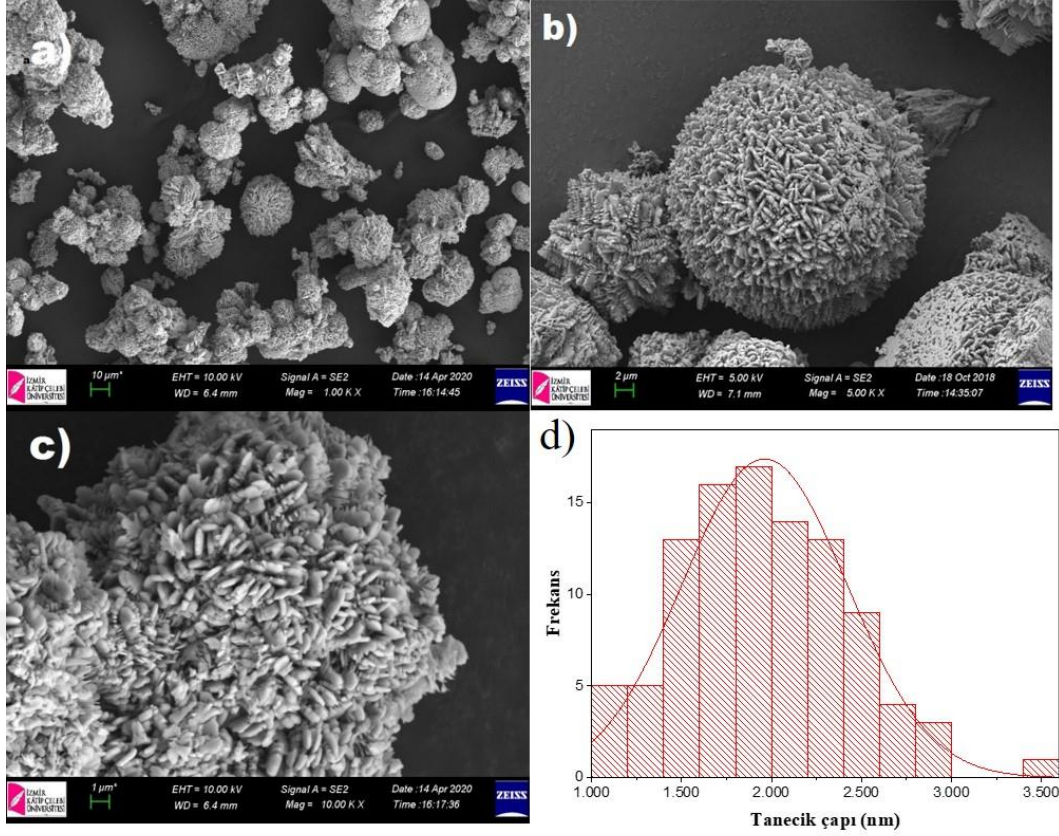
4.1.1 CuO Mikrotaneciklerine ait analizler

Li-iyon pillerde elektrot olarak kullanılmak üzere çalışılan ilk malzeme CuO mikrotanecikleridir. Bu malzeme ile ilgili yapılmış olan literatür çalışmaları incelediğinde farklı yöntemler ile farklı sıcaklıklarda çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere yapılmış pek çok çalışma yer almaktadır. Bunlardan bazıları; ıslak-kimyasal yöntem kullanılarak 300 °C ve 600 °C' de 4 sa süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda mikroküreler [21] üretilmiş olup elde edilen bu mikrokürelerin ortalama çapları yaklaşık 2 µm olduğu görülmüştür. Kimyasal asit ile oyma yöntemi (etching) kullanılarak 60 °C'de 24 sa süre ile kurutularak nanoyaprakçıklar [22] üretilmiş, elde edilen nanoyaprakçıkların boyutları yaklaşık 500 nm uzunluğunda ve 25 nm kalınlığında olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada ise ıslak kimyasal yöntem kullanılarak çeşitli sıcaklıklar kullanılarak (200 - 450 °C) dallanmış nanodentrit [23] yapılar üzerinde nanotanecikler görülmektedir. Esnek karbon giysi uygulamalarında kullanılmak üzere termal bozunma yöntemi kullanılarak 330 °C de 8 sa süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda yaklaşık 1 µm uzunluğunda nanoçubuklar [24] elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise yine ıslak-kimyasal yöntem kullanılarak 80 °C' de 12 sa süre ile kurutma işlemi yapılarak yaklaşık 10 µm uzunluğunda ve 20-40 nm çapında nanoteller [25] üretilmiş olduğu görülmüştür. Yapılmış farklı bir çalışmada ise termal bozunma yöntemi kullanılarak 2 sa'lik süreler ile 200 °C-800 °C aralığında kademeli yapılan kalsinasyon işlemleri sonucunda yaklaşık 5 µm çapında mikro kürecikler üzerinde nanotanecikler [26] elde edildiği görülmüş olup çeşitli morfolojilerde çalışmalar görülmektedir. Bu çalışmada, termal bozundurma yöntemi kullanılarak herhangi bir ilave kimyasal maddeye ihtiyaç duymaksızın, sadece başlangıç maddesi olarak bakır tuzu ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) malzemesi kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre ile yapılan tek basamaklı kalsinasyon işlemi sonucunda üzerinde nanoyapılar içeren CuO mikrotanecikleri elde edilmiştir. Bu mikrotaneciklere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



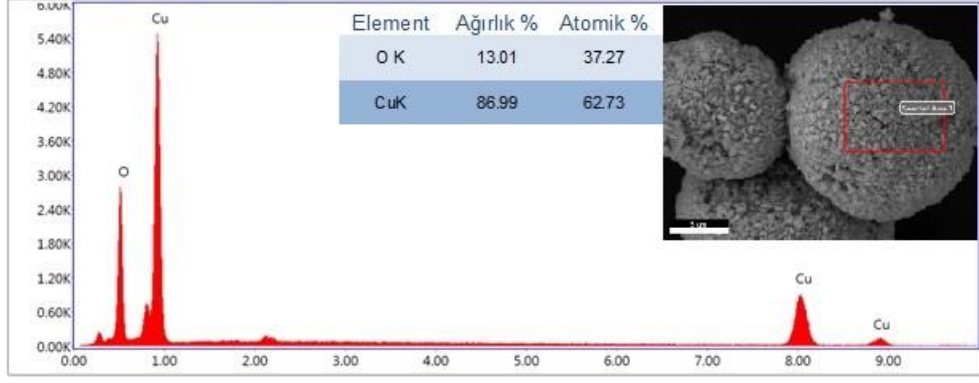
Şekil 19. a) Cu(NO₃)₂·2.5H₂O malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, **b)** CuO mikrotaneciklerine ait (400 °C’de 10 °C /dk 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni

Şekil 19a’da Cu(NO₃)₂·2.5H₂O malzemesine ait TGA analizi grafiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere Cu(NO₃)₂·2.5H₂O malzemesi oda sıcaklığından (27 °C) ~100 °C’ lere gelindiğinde malzemedeki uçucular ve su buharlaşmış ve bu malzemedeki ~%38,68’ lik bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~180 °C’ den ~820 °C’ ye kadar ise malzemedeki tekrar bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup, malzemenin kütlede ~%31 lik bir azalma meydana getirmiştir. Sonuç olarak ~%30 verim ile CuO malzemesi elde edilmiştir. Kalsine edilmiş CuO mikrotaneciklerine ait XRD kırınım deseni Şekil 19b’de gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemenin 98-008-7122 referans kodu ile %82 CuO kristali olduğu tespit edilmiştir. CuO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun 17,21 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristal düzlemler Şekil 19b üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 20. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuO mikrotaneciklere ait farklı büyütmelede alınmış SEM görüntüleri **a)**1,00 K X, **b)** 5,00 K X, **c)** 10,00 K X, **d)** çap dağılım grafiği

Şekil 20a-c’de CuO mikrotaneciklerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Çalışmada elde edilen mikrotaneciklerin yapılarındaki morfolojik farklılıkların sentez parametresi olan sıcaklık faktörünün değişiminden ve uygulama yönteminden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 20d’de görüldüğü üzere alınan SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda parçacıkların boyutlarının ortalaması $2\pm 0,3$ μm olup bu elde edilen parçacıklar üzerlerinde nanoyapıların bulunduğu (~ 300 nm uzunluğunda ve ~ 80 nm genişliğinde) ve homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



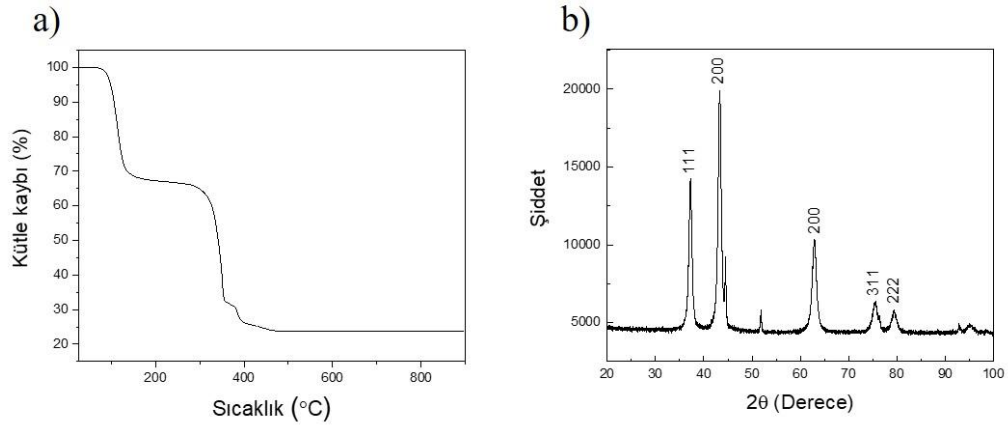
Şekil 21. CuO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu.

Şekil 21’ de görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş CuO mikrotaneciklerinin SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %86,99’ unun Cu, %13,01’ inin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin CuO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

4.1.2 NiO Mikrotaneciklerine ait analizler

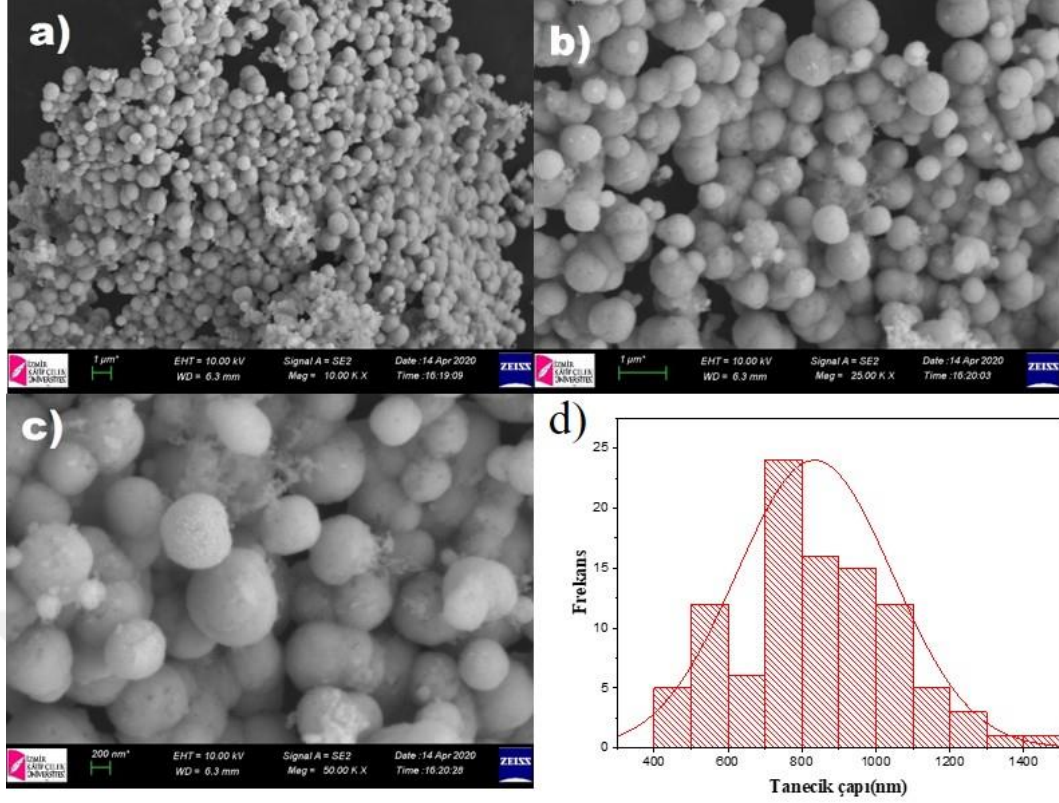
Li-iyon pillerde elektrot olarak kullanılmak üzere seçilen bir diğer malzeme ise NiO mikrotanecikleridir. NiO malzemesi ile ilgili yapılmış literatür çalışmaları incelendiğinde ise farklı yöntemlerle yapılmış çeşitli nano yapılar görülmektedir. Bunlardan bazıları; termal bozunma ve asitleme yöntemi kullanılarak 400 °C’ de 3 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu ~2 µm çapında üzerinde nanoyaprakçıklar ve dallanmalara benzer yapılar bulunan nanoçiçekler [27] olduğu görülmüştür. Termal asitleme yöntemi ile 300 °C’ de 3 sa süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda 90-120 nm genişliğinde hexagonal nanoyapraklar [72] görülmektedir. Elektrobiriktirme metodu kullanılarak bir elektrot yardımı ile argon gazı ortamında 350 °C’ de 1,5 sa süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda ~200 nm genişliğinde NiO nanofilmler [73] üretilmiştir. Nitrojen gazı ortamında belirli bir başlangıç malzemesi ile termal bozunma yöntemi kullanılarak 600 °C’de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda ~100-200 nm boyutlarında nanoküre [28] yapıları elde edilmiştir. Yapılmış olan bir diğer çalışmada ise kimyasal çökeltme metodu kullanılarak çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında (350, 450, 550 °C) ~12 nm çapında nanotanecikler [74] elde edildiği

çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada termal bozundurma yöntemi kullanarak nikel tuzunun ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla $400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 5 sa süre ile yapılan tek basamaklı kalsinasyon işlemi sonucunda NiO mikrotanecikleri elde etmiş bulunmaktayız. Bu mikrotaneciklere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



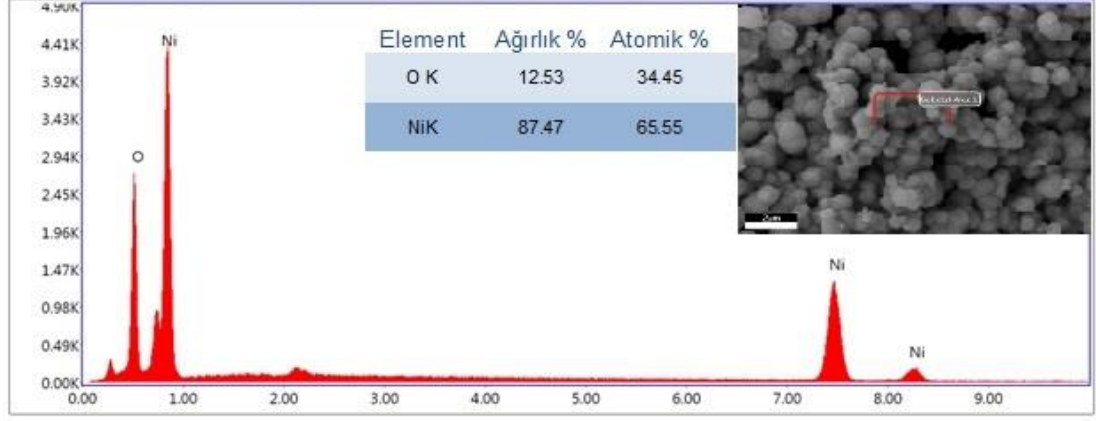
Şekil 22. a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, **b)** NiO mikro taneciklerine ait ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni

Şekil 22a'da $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ malzemesine ait TGA analizi grafiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere oda sıcaklığından $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ değerine geldiğinde malzemedeki çeşitli uçucular ve su buharlaşmış olup bu da $\sim 32,95\%$ lik bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra bileşikte yer alan diğer kütle kayıpları da $\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar gerçekleşerek kademeli olarak bir kütle kaybı gerçekleşmiş ve malzemedeki $\sim 43\%$ lük bir azalmaya neden olmuştur. Sonuç olarak $\sim 24\%$ lük bir verim ile NiO malzemesi elde edilmiştir. Kalsine edilmiş NiO mikrotaneciklerine ait XRD kırınım deseni Şekil 22b'de gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemenin 98-007-6670 referans kodu ile $\sim 79\%$ NiO kristali olduğu tespit edilmiştir. NiO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun $15,04\text{ nm}$ olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler Şekil 22b üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 23. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiO mikrotaneciklere ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) çap dağılım grafiği

Şekil 23’a-c’de NiO mikrotaneciklerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Elde edilen mikrotaneciklerin yapılarındaki morfolojik farklılıkların sentez parametresi olan sıcaklık faktörünün değişiminden ve uygulama yönteminden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 23d’de görüldüğü üzere NiO malzemesi için alınan SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda elde edilen küresel taneciklerin boyutunun $\sim 850 \pm 80$ nm olup homojen dağılıma sahip olduğu görülmüştür.



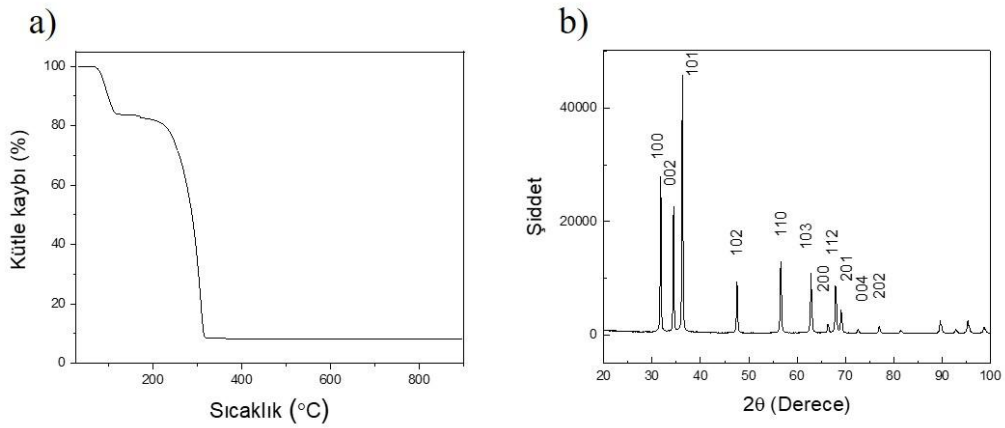
Şekil 24. NiO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 24’ de görüldüğü üzere NiO malzemesi için elde edilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %87,47’ nin Ni, %12,53’ nin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiO yapısının varlığını doğruladığı görülmektedir.

4.1.3 ZnO Mikrotaneciklerine ait analizler

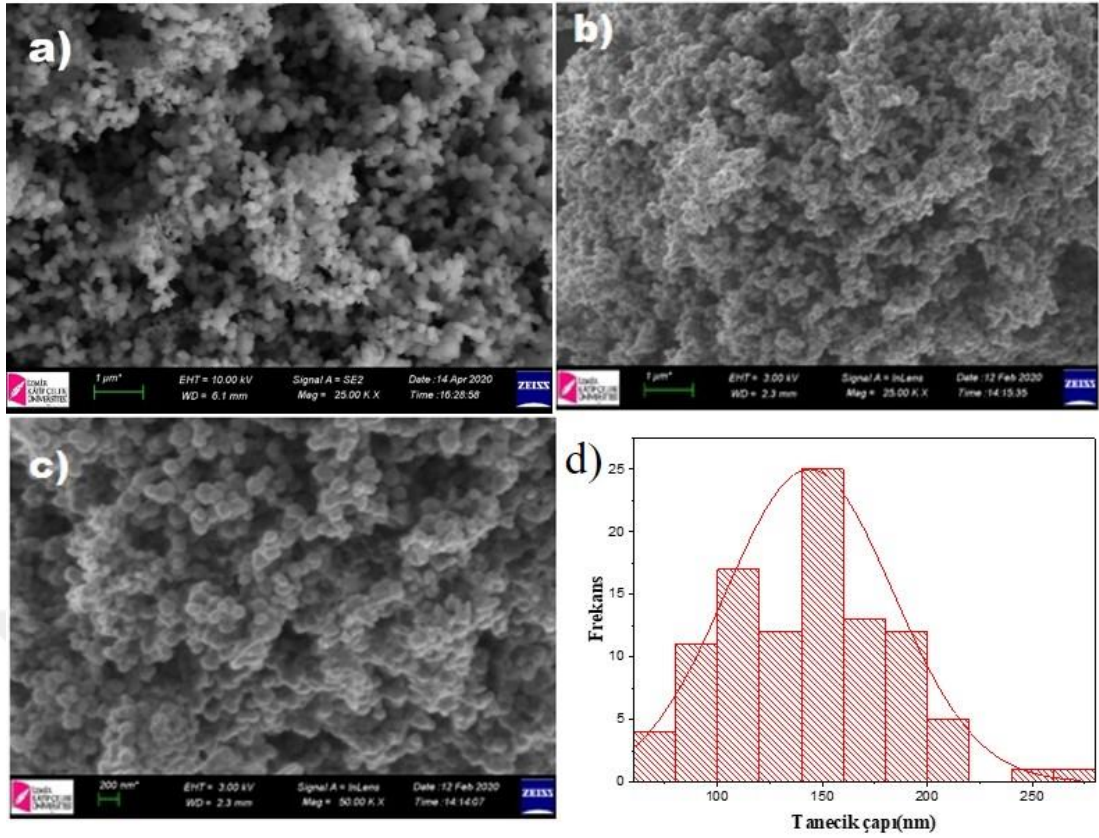
Li-iyon pil uygulamalarında kullanılmak üzere belirlenen bir diğer malzeme de ZnO nanotanecikleridir. Bu malzeme ile yapılmış literatür çalışmaları incelendiğinde ise; hidrotermal metodu kullanılarak 3 sa süre ile çeşitli sıcaklık değerleri (270 - 550 °C) için kalsinasyon işlemi uygulanarak ortalama 2 µm çapında mikroküreler [30] elde edilmiştir. Yine bir başka çalışmada hidrotermal metodu kullanılarak 2 sa süre ile 400 °C ısıtma işlemi uygulanarak ZnO mikroküreleri üzerinde dallanmalar ve yaprakçıklardan oluşan mikro çiçekler [75] elde edilmiştir. Metal oksit biriktirme metodu kullanılarak oda sıcaklığında nano yapraklar [31] elde edilmiştir. Termal bozunma yöntemi kullanılarak 300 °C ye kadar aşamalı ısıtma işlemi kullanılarak yaklaşık 2 µm uzunluğunda ve yaklaşık 100 nm kalınlığında nanoçubuklar [76] elde edildiği görülmüştür. Kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak yapılmış diğer bir çalışmada ise 1100 °C de buharlaştırma yapılmış ve birkaç mikrometre uzunluğunda ve 80-500 nm çap aralığında nanoteller [77] elde edildiği görülmüştür. Yapılmış olan bir başka çalışmada ise karbon teller üzerine elektrobiriktirme metodu kullanılarak 800 °C de yaklaşık 150±20nm boyutlu silindirik ZnO nanotanecikler [32]

elde edildiği çeşitli yayınlar görülmektedir. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda nanotaneceklerin elde edilmesinde en uygun yöntemin hızlı ve uygun maliyetli olan termal bozunma olacağı üzerinde karar kılınmıştır. Başlangıç maddesi olarak $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kullanılmıştır. Bu yöntem ile 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan tek basamaklı kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen ZnO mikrotanecekleri elde edilmiştir. Bu mikrotaneceklere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



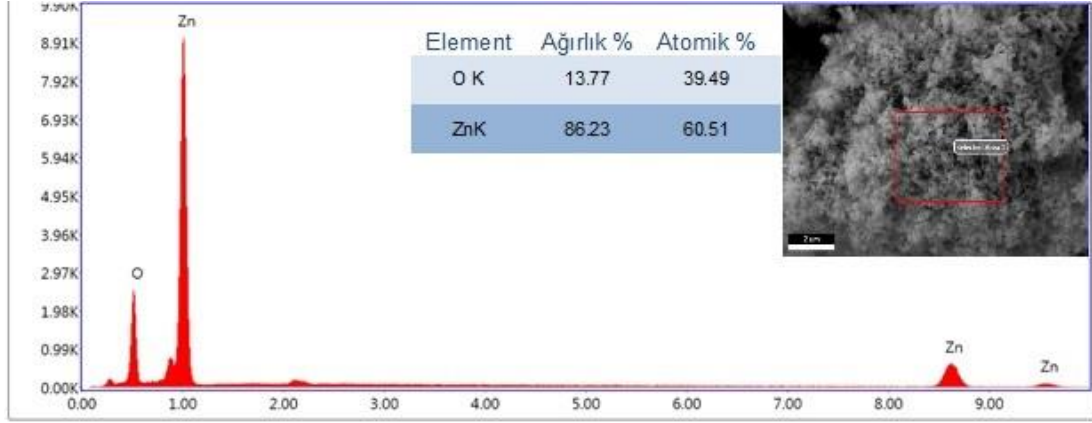
Şekil 25. a) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ malzemelerine ait TGA analizi sonuçları, **b)** ZnO mikrotaneceklerine ait (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre kalsine edilmiş) XRD kırınım deseni

Şekil 25a’da $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ malzemesine ait TGA analizi grafiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere ~80-100 °C sıcaklık değerlerine gelindiğinde uçucular ve su buharlaşmış olup ~%16,49’ luk bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~200-350 °C arasında kademeli olarak tekrardan ~%75,39 kadar bir kütle kaybı gerçekleşip 900 °C’ lere kadar sabitlenmiş ve ~%8 verim ile ZnO malzemesi elde edilmiştir. Kalsine edilmiş ZnO mikrotaneceklerine ait XRD kırınım deseni Şekil 25b’de gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemenin 98-016-4690 referans kodu ile %85 ZnO nano kristali olduğu tespit edilmiştir. ZnO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun 30,36 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler Şekil 25b üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 26. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş ZnO mikrotaneciklerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)** 25,00 K X, **b)** 25,00 K X, **c)** 50,00 K X, **d)** çap dağılım grafiği

Şekil 26a-c’de ZnO mikrotaneciklerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Elde edilen mikrotaneciklerin yapılarındaki morfolojik farklılıkların sentez parametresi olan sıcaklık faktörünün değişiminden ve uygulama yönteminden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 26d’de görüldüğü üzere ZnO malzemesi için alınan SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda elde edilen küresel parçacıkların yaklaşık ortalaması 145 ± 12 nm olup elde edilen parçacıklar homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



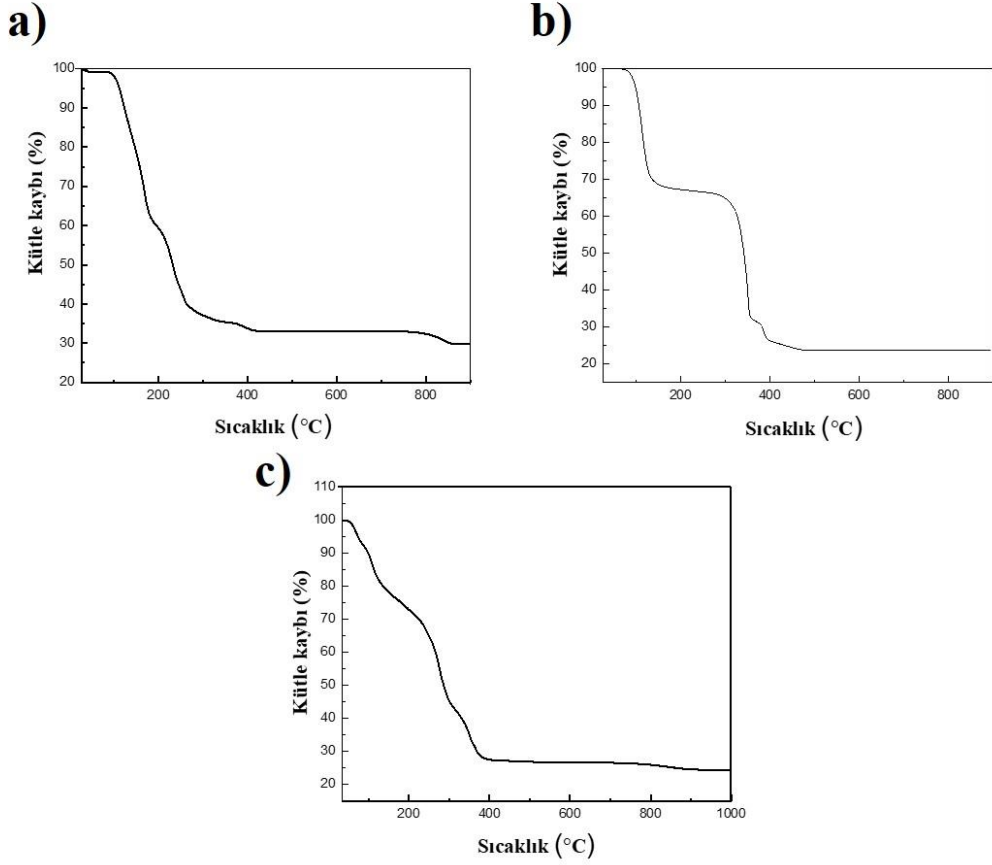
Şekil 27. ZnO mikrotanecikleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 27 de görüldüğü üzere kalsine edilmiş ZnO malzemesi için elde edilen EDS Analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %86,23' nin Zn, %13,77' nin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermediği ve ZnO yapısının varlığını doğruladığı görülmektedir.

Tekli (CuO, NiO ve ZnO) nanotaneçiklere ek olarak bu metal oksit malzemelerin hibrit (CuO-NiO, CuO-ZnO ve NiO-ZnO) nanotaneçik yapılarında analizleri yapılmıştır.

4.1.4 CuO-NiO hibrit nanotaneçiklere ait analizler

CuO-NiO hibrit nanotaneçikleri ile ilgili farklı amaçlarda kullanılmak üzere literatürde yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, hidrotermal ve çöktürme metodu kullanılarak 450 °C de 4 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiş, çiçeğe benzer üzerlerinde nano yaprakçıklar bulunan ~3μm çapında CuNiO mikro yapılar elde edilmiştir [78]. Yapılmış olan bir başka çalışmada farklı sıcaklıklarda (350, 450, 550 °C) 2 saatlik kalsinasyon işlemi sonucunda ~2μm çapında CuNiO hibrit mikro kürecikleri üzerinde nanoyapraklar elde edilmiştir [79]. NiO malzemesine Cu katkılıdırması yapılarak hidrotermal metodu ile yapılan bir diğer çalışmada ise 600 °C'de 2 saatlik kalsine işlemi gerçekleştirilmiş ve üzerlerinde ~50-100 nm'lik nanoyapılar bulunan CuNiO mikro kürecikleri elde edilmiştir [80]. CuO-NiO hibrit nanotaneçiklere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.

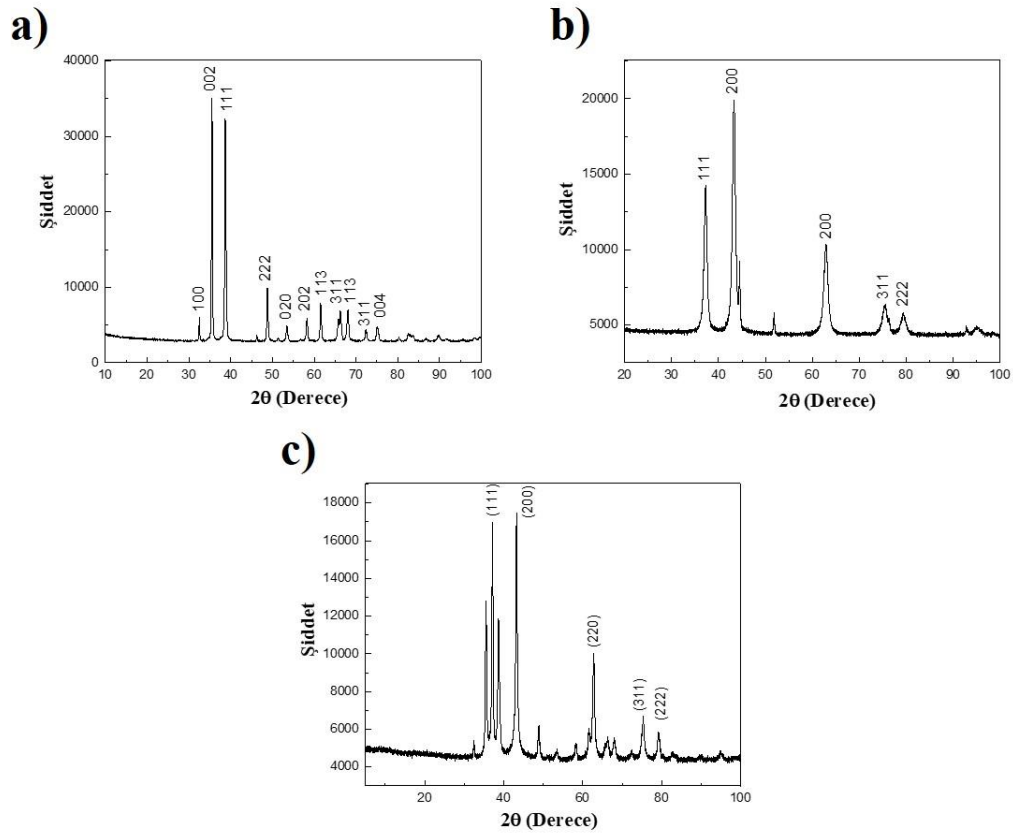


Şekil 28. Kalsine edilmemiş **a)** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, **b)** $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait, **c)** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanotaneciklerine ait TGA analiz sonuçları

Tekli metal oksit nanotanecikler için yapılan çalışmalarda ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) metal tuzları ile ilgili TGA analizi yapılmıştır. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ malzemesi ile karşılaştırmak amacı ile elde edilen Şekil 28a'da $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş metal tuzunun Şekil 28b'de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş metal tuzunun Şekil 28c'de ise 1:1 oranında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş malzemelerin termal kararlılığını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiş, TGA analizi yer almaktadır (1000 °C, 10 °C/dk). Şekil 28a,b'den görüldüğü üzere CuO malzemesinin daha düşük sıcaklıklarda kararlı hale geldiği, NiO malzemesinin ise daha yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunduğu görülmektedir. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde edilmiş olan CuO-NiO nanotaneciklerin termal kararlılığın ~900 °C'lere geldiğinde sabitlenmesini NiO

malzemesinin tekli yapısındaki termal kararlılığının yüksek olmasına atfedilebilir. Şekil 28c’de yer alan grafikten görüldüğü üzere ~ 100 °C’lere gelindiğinde malzeme içerisindeki su ve diğer uçucular buharlaşmaya başlamış olup $\sim\%10$ civarında bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~ 100 °C’den ~ 900 °C dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli $\sim\%74$ kütle kaybından sonra $\sim\%26$ oranında CuO-NiO malzemesi elde edildiği görülmektedir.

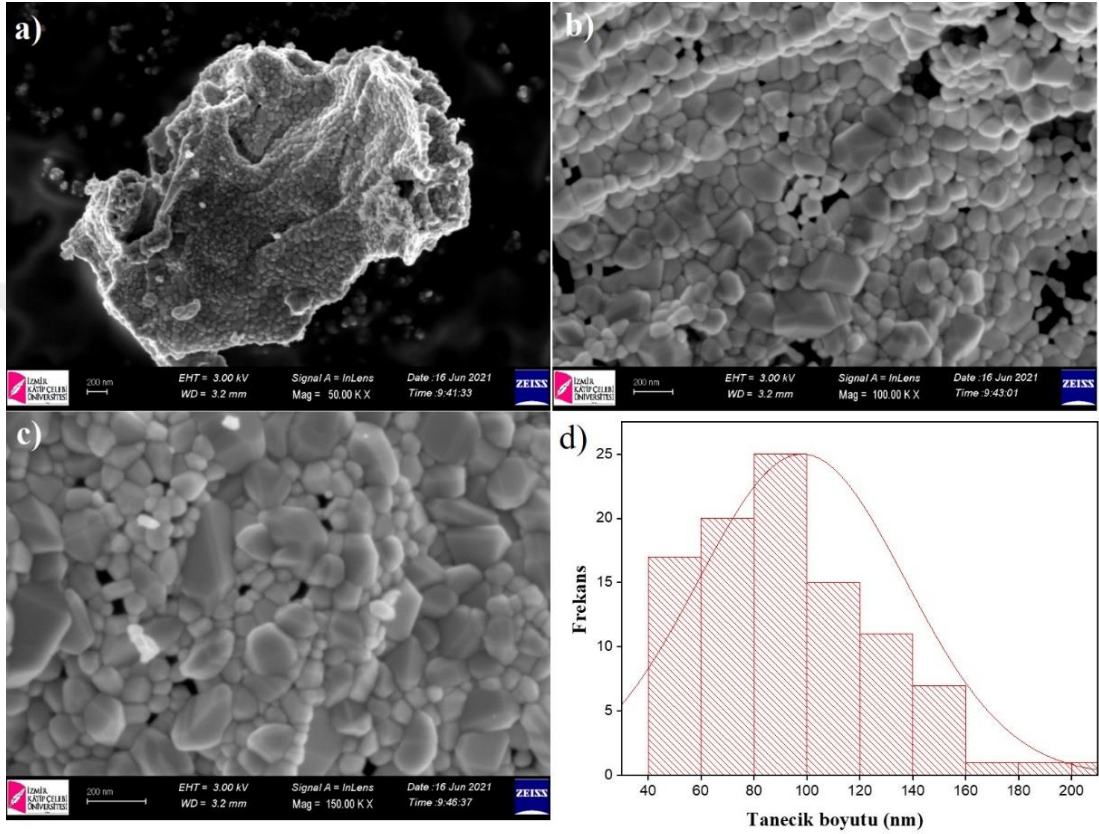
Yapılmış olan TGA analizine göre belirlenen kalsinasyon parametrelerinin uygulanması (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıklarında 5 sa süre) sonrası elde edilmiş CuO ve NiO nanotaneçiklerine ait XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 29. 400 °C’ de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO, b) NiO nanotaneçiklerine, c) CuNiO hibrit nanotaneçiklerine ait XRD kırınım desenleri

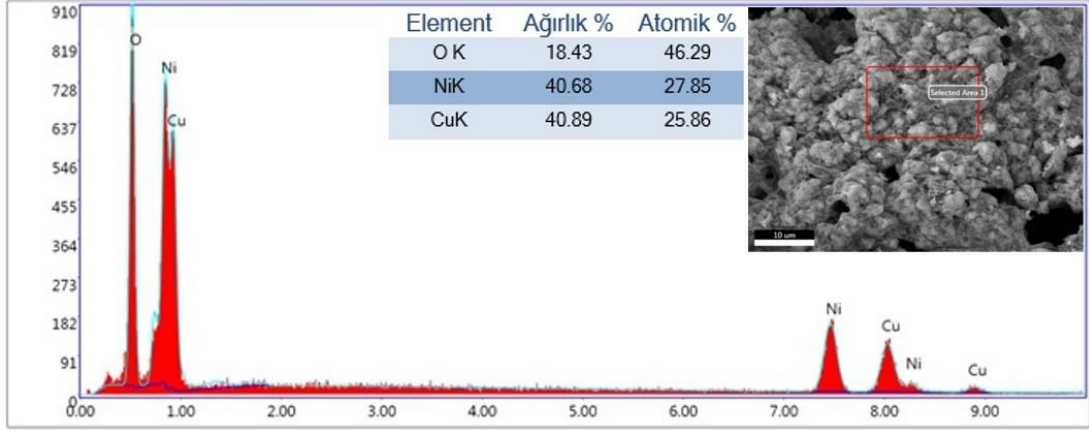
Şekil 29’da CuO, NiO ve CuNiO nanotaneçiklerine ait XRD sonuçları yer almaktadır. Her üç desenden de görüleceği üzere kırınım sinyallerine karşılık gelen kristal düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Şekil 29c’de referans sistemi ile yapılan

eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemenin 98-006-1545 referans kodu ile %62 oranında CuNiO ($\text{Cu}(0.05)\text{Ni}(0.95)\text{O}$) hibrit nanotaneği olduğu tespit edilmiştir. İşaretlenmemiş diğer sinyallerin CuO ve NiO ile eşleştiği görülmüştür. CuNiO hibrit nanotaneçikleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 32,184 nm olduğu hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 30. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş CuNiO nanotaneçiklerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri **a)** 50,00 K X, **b)** 100,00 K X, **c)** 150,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait tanecik boyut analizi

Şekil 30a-c'de termal bozundurma metodu kullanılarak elde edilen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanotaneçiklerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 30d'de görüldüğü üzere $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanotaneçikleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanotaneçiklerin çaplarının ortalaması $\sim 96 \pm 6$ nm olup, elde edilen nanotaneçiklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 31. NiCuO nanoparçacıkları için EDS analizi spektrumu

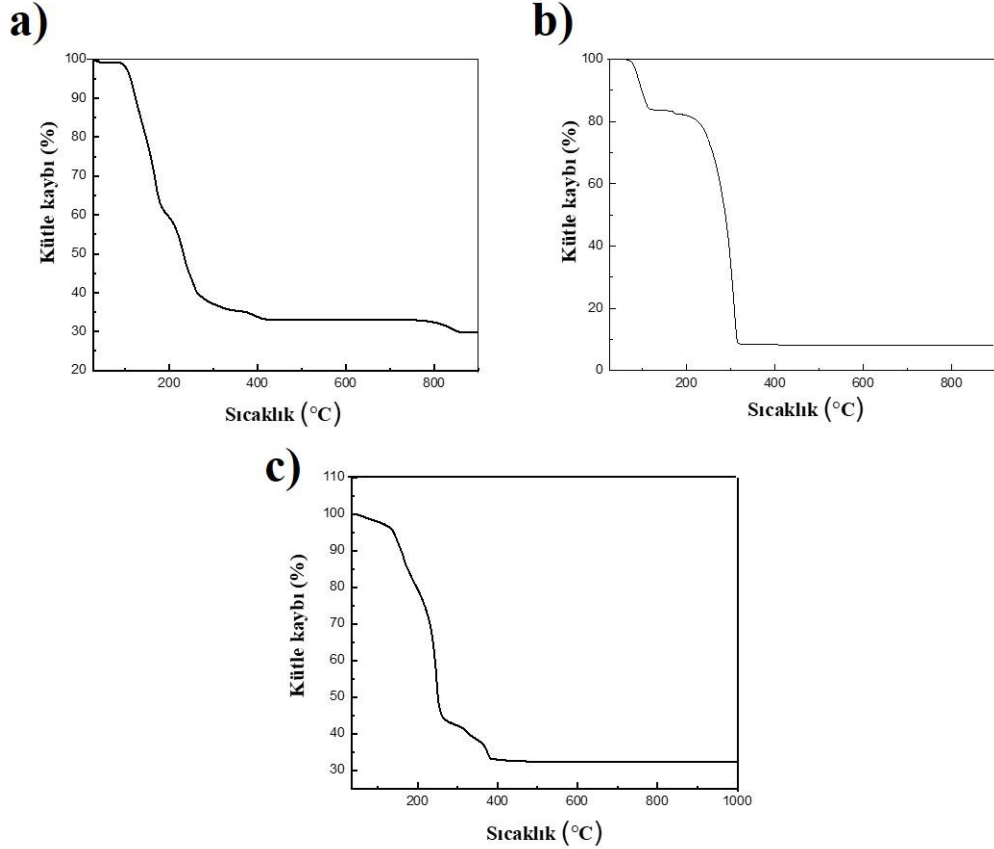
Şekil 31’de görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş NiCuO nanoparçacıklarının SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %40,89’inin Cu, %40,68’inin Ni ve %18,43’inin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiCuO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

4.1.5 CuO-ZnO hibrit nanotaniclere ait analizler

CuO-ZnO hibrit nanotanicleri ile ilgili farklı amaçlarda kullanılmak üzere literatür de yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, hidroliz metodu ile elde edilen CuZnO hibrit malzemelerinin üzerlerinde nanoteller bulunan mikrotaniclerden oluştuğu görülmüştür [81]. Yapılmış olan bir başka çalışmada fotokataliz yöntemi ile 350 °C’de kalsinasyon işlemi uygulanarak Cu-ZnO hibrit malzemesi elde edilmiş ve nanotanic boyutunun ortalama 17,2 nm olduğu hesaplanmıştır [82]. Kataliz uygulamalarında kullanılmak üzere yapılmış bir çalışmada ise 400 °C’de kalsinasyon sonucunda CuZnO hibrit malzemesi elde edilmiş ve parçacık boyutunun yaklaşık 50-300 nm arasında olduğu görülmüştür [83]. CuZnO hibrit malzemesi ile yapılmış bir başka çalışmada ise 350 °C ve 600 °C’lerde 2 saat kalsinasyon işlemi yapılmış olup kalsinasyon sıcaklığı arttıkça nanotanic boyutunun ~50 nm’ den ~150 nm’ye kadar arttığı, dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığındaki artışın tanecik boyutunu arttırdığı görülmektedir [84]. Faz transfer metodu kullanılarak yapılan bir başka çalışmada ~50 nm çapında Cu-ZnO nanotanicleri elde edildiği görülmüştür [85]. Yapılmış olan bir

diğer çalışmada ise, hidroliz metodu kullanılmış ve 450 °C’ de kalsinasyon ile elde edilen CuZnO nanotaneçiklerinin ~11-29 nm arasında olduğu görülmüştür [86].

CuO-ZnO hibrit nanotaneçiklere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşığıda yer almaktadır.

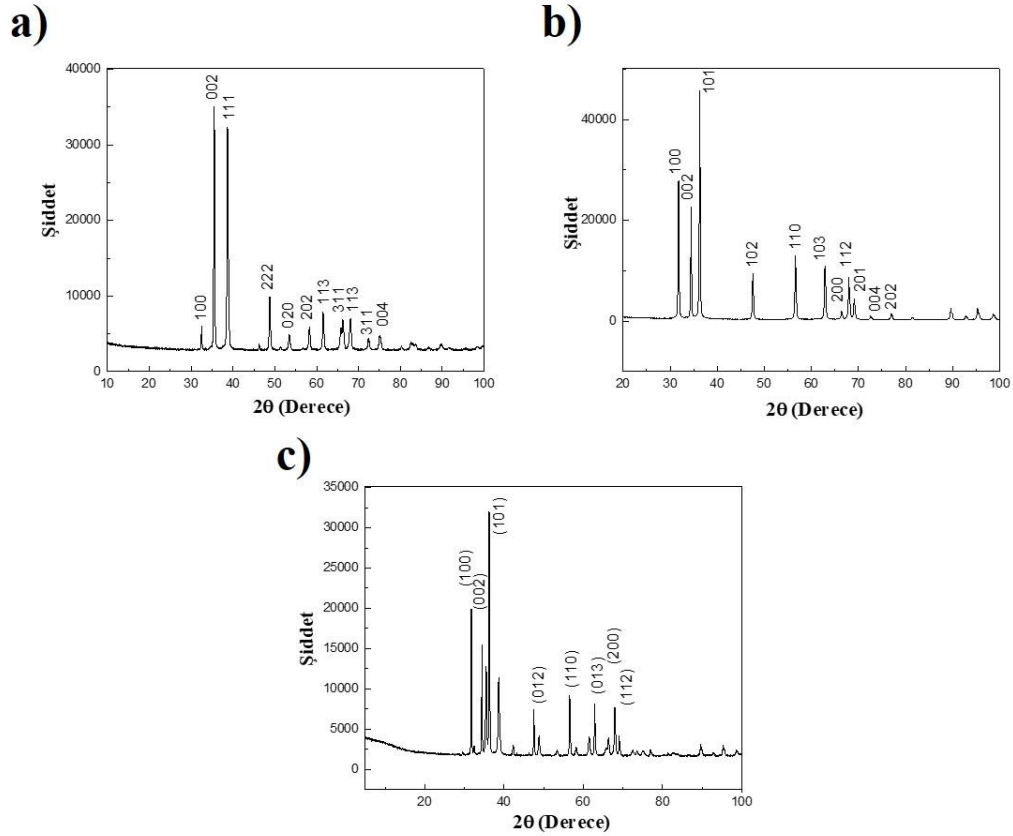


Şekil 32. Kalsine edilmemiş a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ nanotaneçiklerine ait, b) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneçiklerine ait, c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanotaneçiklerine ait TGA analiz sonuçları

Şekil 32a,b’de tekli metal oksit ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzları için olan Şekil 32c’de ise 1:1 oranında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş malzemelerin TGA analizleri gösterilmiştir. Şekil 32a,b’den görüldüğü üzere $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ malzemesinin ~400 °C’lere gelindiğinde kararlı hale geldiği görülmektedir. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemesinde ise ~350 °C’lere geldiğinde kararlı bir yapı oluşmaktadır. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde

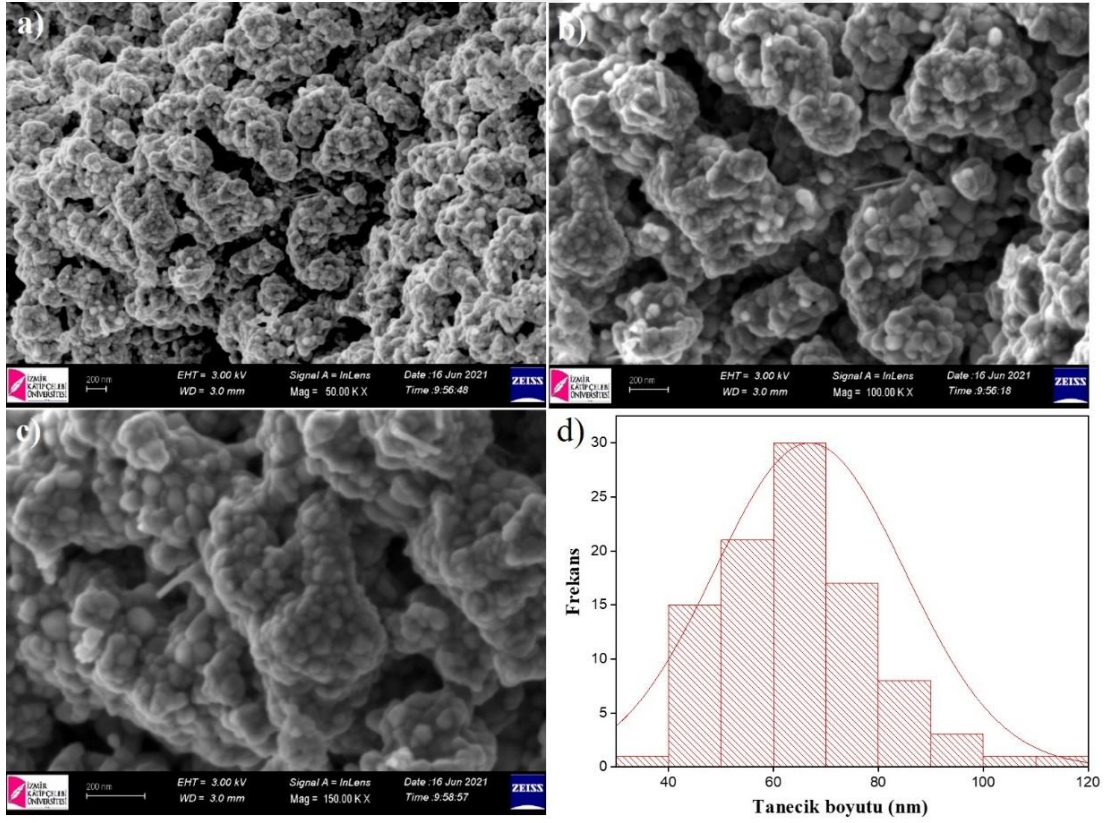
edilmiş olan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemesinin termal kararlılığın 400°C 'lere gelmeden sabitlenmesini başlangıç metal tuzlarının kararlılığına bağlı olduğunu düşünmekteyiz. Şekil 32c'de yer alan grafikten görüldüğü üzere $\sim 100^\circ\text{C}$ 'lere gelindiğinde malzeme içerisindeki su ve diğer uçucular buharlaşmaya başlamış olup $\sim\%10$ civarında bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra $\sim 100^\circ\text{C}$ 'den $\sim 400^\circ\text{C}$ dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli $\sim\%65$ kütle kaybından sonra $\sim\%35$ oranında CuO-ZnO malzemesi elde edildiği görülmektedir.

Daha önceden belirlenen kalsinasyon parametreleri ($10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 400°C sıcaklıklarında 5 sa süre) sonrası elde edilmiş CuO ve ZnO nanotaneçiklerine ait XRD sonuçları hibrit CuZnO nanotaneçikler için elde edilen XRD sonuçları Şekil 33'de gösterilmiştir.



Şekil 33. 400°C 'de $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO , b) ZnO nanotaneçiklerine, c) CuZnO hibrit nanotaneçiklerine ait XRD analiz sonuçları

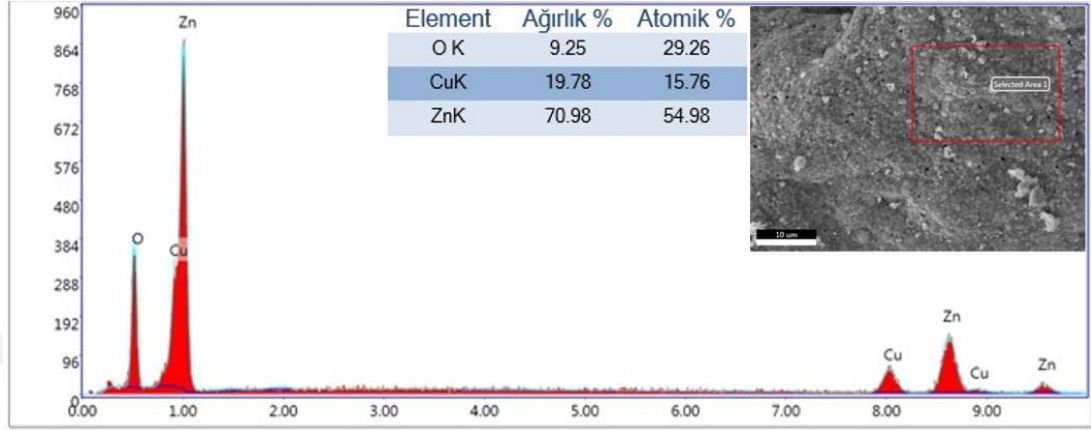
Şekil 33a,b'de 400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş nanotaneçiklerine ait XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Tekli yapılar (CuO, ZnO nanotaneçikler) ile ilgili analizler karşılaştırma amacı ile konulmuştur. Şekil 33c'de ise CuZnO hibrit nanotaneçiklerine ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Şekil 33c'de referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-018-6303 referans kodu ile %70 oranında CuZnO (Cu(0.9)Zn(0.1)O) hibrit nanotaneçiği olduğu tespit edilmiştir. İşaretlenmemiş diğer sinyallerin CuO ve ZnO ile eşleştiği görülmüştür. CuZnO hibrit nanotaneçikleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun 17,316 nm olduğu hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 34. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş CuZnO nanotaneçiklerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri **a)** 50,00 K X, **b)** 100,00 K X, **c)** 150,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait tanecik boyut analizi

Şekil 34a-c'de termal bozunma metodu kullanılarak elde edilen CuZnO nanotaneçiklerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır.

Şekil 34'de görüldüğü üzere CuZnO nanotaneçikleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanotaneçiklerin çaplarının ortalaması $\sim 63 \pm 7$ nm olup, elde edilen nanotaneçiklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



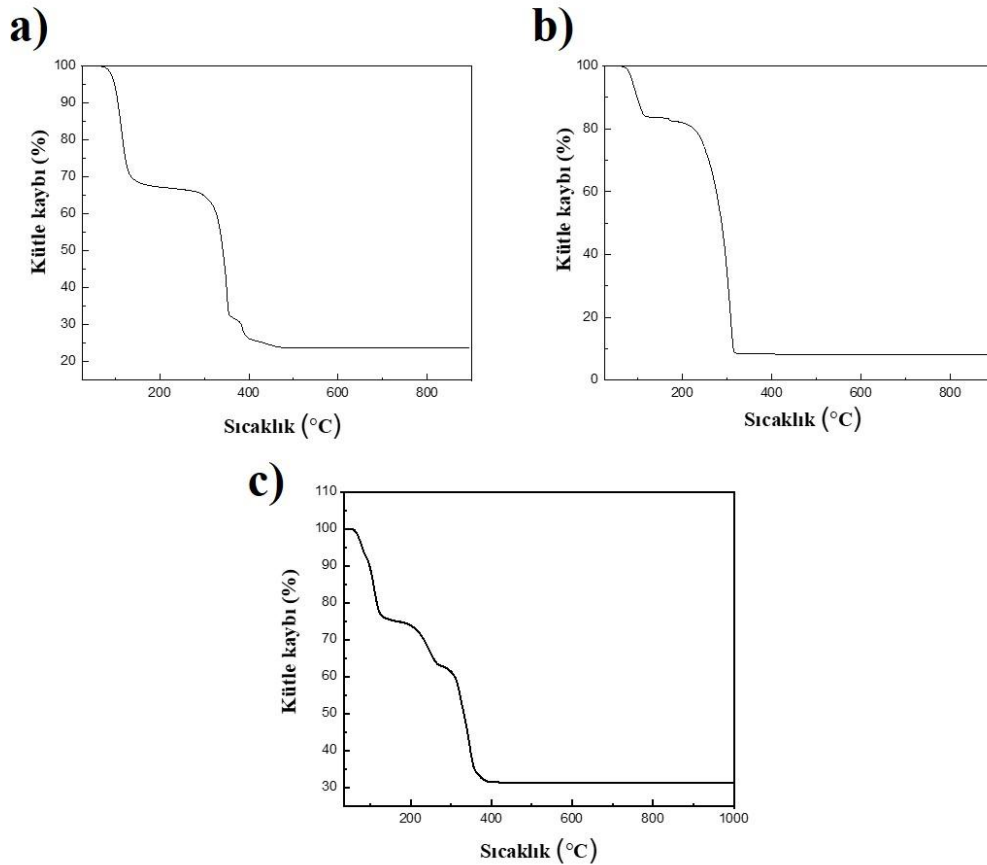
Şekil 35. CuZnO nanoparçacıkları için EDS analizi spektrumu

Şekil 35'de görüldüğü üzere, elde edilen kalsine edilmiş CuZnO nanoparçacıklarının SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %70,98'inin Zn, %19,78'inin Cu ve %9,25'inin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin CuZnO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

4.1.6 NiO-ZnO hibrit nanotaneçiklere ait analizler

NiO-ZnO hibrit nanotaneçikleri ile ilgili farklı amaçlarda kullanılmak üzere literatürde yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, basit kimyasal metot ve farklı kalsinasyon sıcaklıkları (400-500-600 °C) uygulanarak elde edilen hibrit NiZnO nanotaneçiklerin boyutunun $\sim 20-100$ nm arasında olduğu, sıcaklık arttıkça nanotaneçik boyutunun arttığı görülmüştür [87]. Güneş pillerinde kullanılmak üzere yapılan bir diğer çalışmada 600 °C'de 6 saat ısıtma yapılarak ortalama 43,2 nm boyutunda NiZnO nanotaneçikleri üretilmiştir [88]. Termal bozunma metodu kullanılarak 300 °C'de 6 saat kalsinasyon yapılmış elde edilen ZnO malzemenin farklı

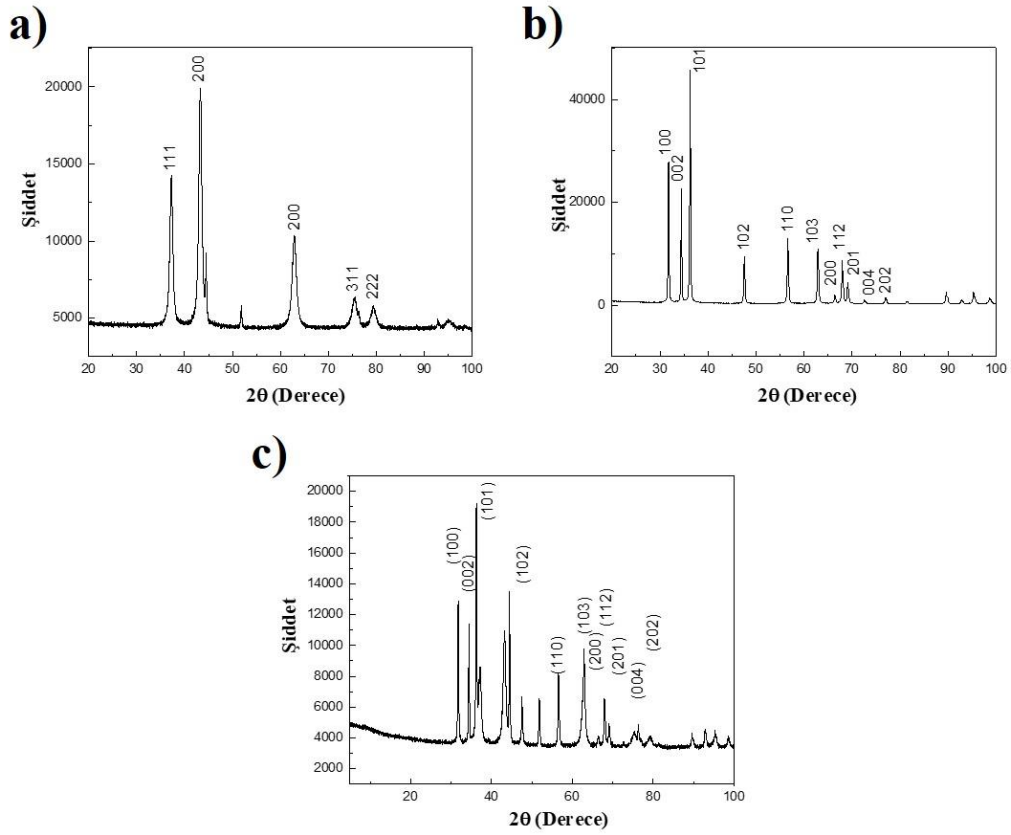
oranlarda NiO (%3-5-7) malzemesi ile katkılandırılması sonucunda nikel oranı arttıkça tanecik boyutunda küçülme meydana geldiği görülmüştür [89]. Kompleks çöktürme metodu kullanılarak 200 °C’de 3 saat kalsinasyon sonucunda ~100 nm boyutunda NiZnO nanotanecekler oluştuğu görülmüştür [90]. ZnO malzemesine farklı oranlarda NiO katkılandırılması sonucunda termal buharlaştırma yöntemi ile 600 °C’de 6-7 saat yapılan kalsinasyon ile elde edilen hibrit malzemenin optik, elektrik ve termal özellikleri incelenmiş ~200 nm çaplı nanotanecekler elde edilmiştir [91]. NiO-ZnO hibrit nanotanecekler için TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 36. Kalsine edilmemiş **a)** Ni(CH₃COO)₂·4H₂O nanotaneceklerine ait, **b)** Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanotaneceklerine ait, **c)** Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanotaneceklerine ait TGA analiz sonuçları

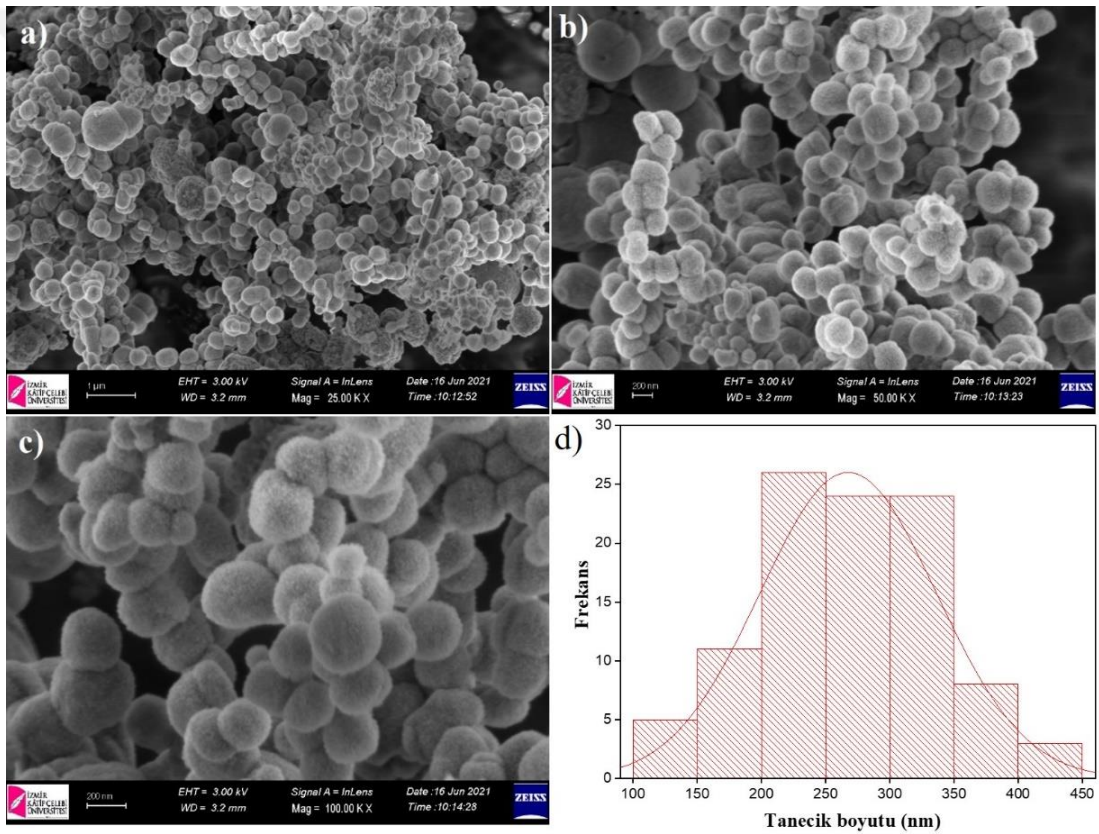
Şekil 36a,b’de tekli metal oksit (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ve Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) tuzları için olan TGA analizleri Şekil 36c’de ise 1:1 oranında

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş malzemelerin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi yer almaktadır (1000 °C, 10 °C/dk). $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ malzemesi ~480 °C'lere gelindiğinde kararlı hale gelmiştir. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemesi ise ~350 °C'lere gelindiğinde kararlı bir yapı almaktadır. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde edilmiş olan $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malzemesinin ise termal kararlılığının ~400 °C'lere gelmeden sabitlenmesi tekli metal tuzlarının kararlılığına bağlanabilir. Şekil 36c'de yer alan grafikten görüldüğü üzere, ~100 °C'lere gelindiğinde malzeme içerisindeki su ve diğer uçucular buharlaşmaya başlamış olup ~%13 civarında bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~100 °C'den ~400 °C dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli ~%68 kütle kaybından sonra metal tuzunun ~%32 oranında NiZnO malzemesine dönüştüğü görülmektedir. Belirlenen kalsinasyon parametrelerine (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıklarında 5 sa süre) istinaden elde edilmiş NiO ve ZnO nanotaniciklerine ait XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 37. 400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) NiO , b) ZnO nanotaniciklerine, c) NiZnO hibrit nanotaniciklerine ait XRD analiz sonuçları

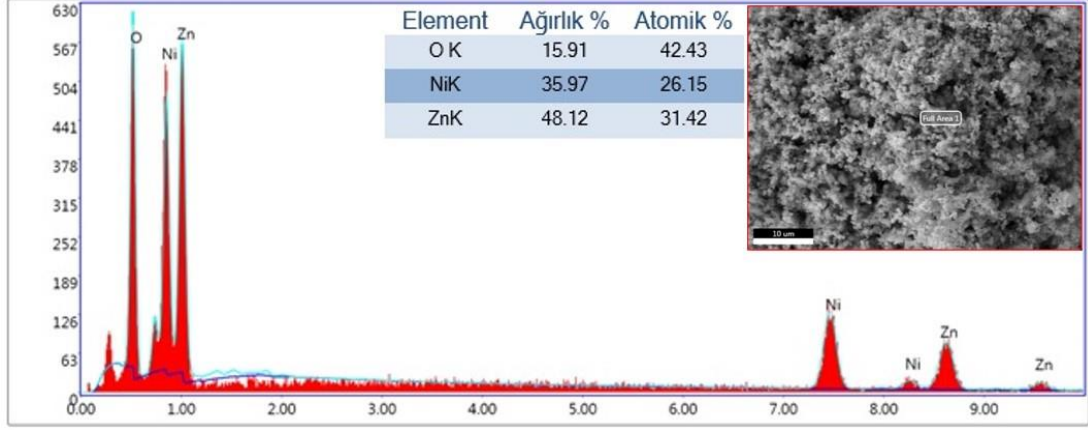
Şekil 37a,b’de 400 °C’ de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş metal oksit nanotaniclere ait XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 37c’de ise NiZnO hibrit nanotaniclerine ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Kırınım sinyallerine karşılık gelen düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Şekil 37c’de referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-015-4883 referans kodu ile %76 oranında NiZnO (Ni(0.05)Zn(0.95)O) hibrit nanotanicleri olduğu tespit edilmiştir. İşaretlenmemiş diğer sinyallerin NiO ve ZnO kristali ile eşleştiği görülmüştür. NiZnO hibrit nanotanicleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 18,332 nm olduğu hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 38. Termal bozunma yöntemi ile elde edilmiş NiZnO nanotaniclerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri **a)** 25,00 K X, **b)** 50,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait tanecek boyut analizi

Şekil 38a-c’de termal bozundurma metodu kullanılarak elde edilen NiZnO nanotaniclerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 38d’de görüldüğü üzere NiZnO nanotanicleri için alınan SEM görüntülemesi

üzerinden boyut analizi sonucunda nanotaneçiklerin çaplarının ortalaması $\sim 248 \pm 17$ nm olup, elde edilen nanotaneçiklerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



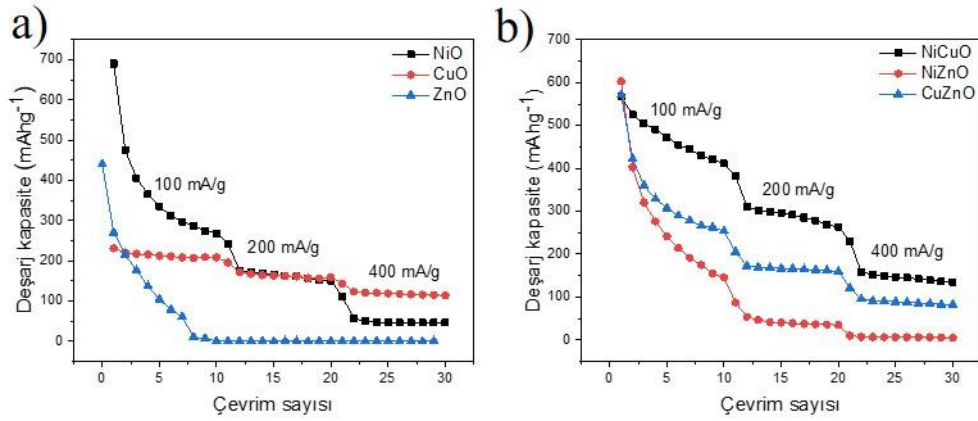
Şekil 39. NiZnO nanotaneçikleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 39'da görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş NiZnO nanotaneçiklerinin SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %48,12'inin Zn, %35,97'inin Ni ve %15,91'inin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiZnO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

4.2 Tekli ve hibrit nanotaneçiklere ait pil performans ölçüm testleri

Şekil 40a'da NiO, CuO ve ZnO tekli metal oksit nanotaneçiklerinden üretilen anot elektrotların 0,01 -3 V voltaj değişim aralığında ve 100, 200 ve 400 mA g^{-1} deşarj oranlarındaki döngü performansı gösterilmektedir. NiO nanotaneçiklerinden üretilen Li-iyon pil anot malzemesi için başlangıç deşarj kapasitesi 691 mAh g^{-1} olarak görülmüştür. Her 10 ölçümden oluşan deşarj oranı için deşarj kapasite değerlerinin 100, 200 ve 400 mA g^{-1} için sırası ile 267, 151, ve 46 mAh g^{-1} 'e düşüş gösterdiği görülmektedir. NiO nanotaneçiklerinin başlangıç kapasitesi, CuO ve ZnO nanotaneçikleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olmasına rağmen, kapasite tutma özelliğinin zayıf olduğu ve başlangıç kapasitesinin yaklaşık %7'sine karşılık geldiği

görülmektedir. CuO nanotaniciklerine bakıldığında ise, 233 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi ile başlangıç kapasitesinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, 30 döngüden sonra kapasite tutma özelliğinin %49 ile tekli nanotanicikler için en yüksek seviyede olduğu saptanmıştır. ZnO nanotaniciklerinin başlangıç deşarj kapasitesi 441 mAhg^{-1} iken 100 mA/g^{-1} 'de ilk 10 döngüden sonra kapasite kaybının %99 olduğu görülmektedir. ZnO nanotanicikleri ise 30 döngüden sonra elektrot aktivitesini kaybetmiştir.



Şekil 40. Nanotaniciklere ait deşarj çevrim kapasitesi grafikleri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar

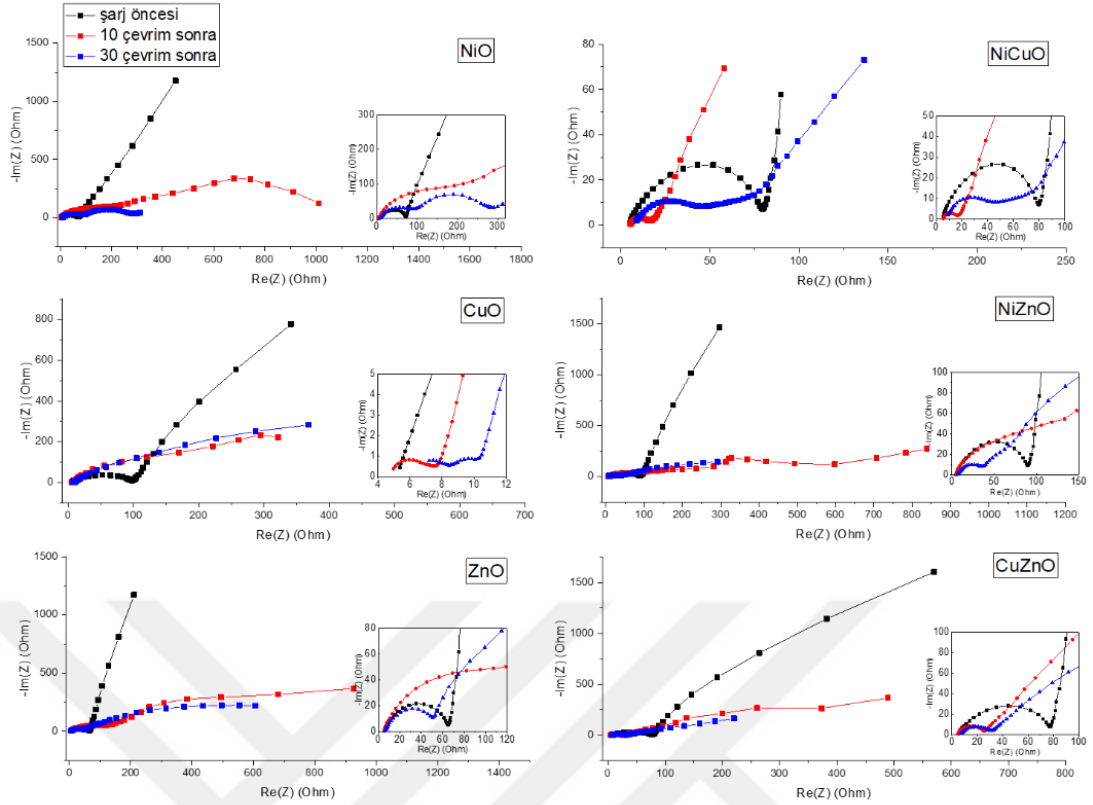
Şekil 40b'de ikili metal oksitlerden üretilen anot malzemelerinin toplam 30 döngü üzerinden deşarj kapasitesi gösterilmiştir. NiCuO, NiZnO ve CuZnO malzemelerinin başlangıç deşarj kapasitelerinin sırasıyla 567 , 604 ve 572 mAhg^{-1} ile hemen hemen birbirlerine yakın değerlere sahip olduğu görülebilir. 10 çevrimden sonra, NiZnO ve CuZnO'nun kapasitesi 100 mA/g^{-1} 'de %76 ve %56 azalırken, 200 mA/g^{-1} deşarj hızı için ise kapasite kaybı başlangıç kapasitesine kıyasla sırasıyla %94 ve %72'ye ulaştığı görülmektedir. 30 döngüden sonra ise kapasite tutma özelliğinin NiZnO için %1 ve CuZnO için %14 olduğu tespit edilmiştir. İkili metal oksitlerin avantajlarına bakıldığında; ilk olarak tekli metal oksitlere kıyasla başlangıç kapasitesinin daha yüksek olduğunu, ikinci olarak ise, Li-iyon pil performansında kapasiteyi yükselttiği açık bir şekilde görülmektedir. ZnO tekli nanotaniciklerden üretilen anot malzemesi için kapasite azalması gözlemlenirken, CuO ve NiO malzemeleri ile katkılandırılarak oluşturulan ikili yapılarda ise kapasite artışı

görülmektedir. Bununla birlikte, ZnO'nun düşük kapasite performansından kaynaklı olarak CuZnO ve NiZnO kapasite tutmaları oranlarının CuO ve NiO'nun tekli nanotaneçikleri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu söylenebilir.

ZnO nanotaneçiklerine kıyasla, CuO ve NiO malzemelerinin ikili ürünü olan NiCuO nanotaneçiklerinden üretilen anot malzemesinin sinerjistik etki nedeniyle kapasitesi 30 döngüden sonra artmıştır. NiCuO nanotaneçikleri ilk 10 döngüden sonra kapasitesinin %73'ünü, 20 döngüden sonra %46'sını ve son 30 döngüden sonra ise %24'ünü korumuştur. NiCuO nanotaneçikleri, CuO nanotaneçiklerinden daha düşük kapasite tutma özelliğine sahip olmasına rağmen, 30 döngüden sonra 2,5 kat daha fazla deşarj kapasitesine sahiptir. Bu durum ikili yapıların tek metal oksit nanotaneçiklere kıyasla kapasite özelliklerini koruduğunu ve yüksek performanslı anot malzemelerinin sinerjik etkisinin bu yapılarda da etkin olduğunu göstermektedir.

Pil kapasitesi için sınırlayıcı faktörlerden bazıları, parçacık boyutu ve dağılımı, parçacık şekli, kristallik veya amorf yapıda olması olarak sıralanabilir. Parçacıkları birbirlerine yoğun şekilde bağlı olan NiCuO ve CuZnO parçacıkları şarj-deşarj işleminden sonra yavaş elektrolit difüzyonuna ve daha düşük etkili temas alanına sahip olabilir [92]. Bu da esas olarak taneçik yüzeyindeki yan reaksiyonlardan koruyabilen kaplama tabakasına ve ikili oksitlerin çevrimi sırasında daha kararlı yapıda olmasından kaynaklanmaktadır [93]. ZnO'nun morfolojik avantajlarının yanı sıra, iki ana problem mevcuttur, birincisi düşük elektrik iletkenliği ve ikincisi elektrokimyasal şarj-deşarj sırasında yüksek hacim genişlemesidir [94].

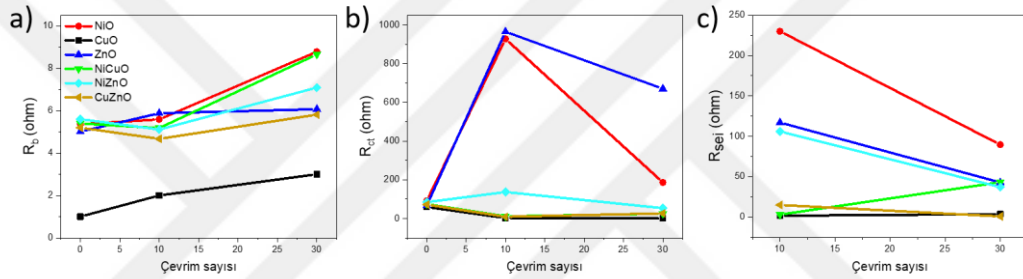
Empedans verilerine bakılarak yüksek frekans bölgesindeki yığın malzemenin hücre resistansı (R_s), elektrot ve elektrolit arasındaki katı ara yüzeyin resistansı (R_{sei}) ve yüksek frekans ya da orta frekans bölgelerindeki yük transfer resistansı (R_{ct}) ile ilgili bilgi elde edilebilmektedir. Sabit faz elemanları (CPE) çift katmanların ideal olmayan kapasitör davranışlarını uygun hale getirmek için kullanılmaktadır [95]. Bunun ile birlikte Warburg difüzyon direnci, lityum difüzyon işlemi ile düşük frekans bölgesinde düz bir çizgi olarak ortaya çıkmaktadır [96].



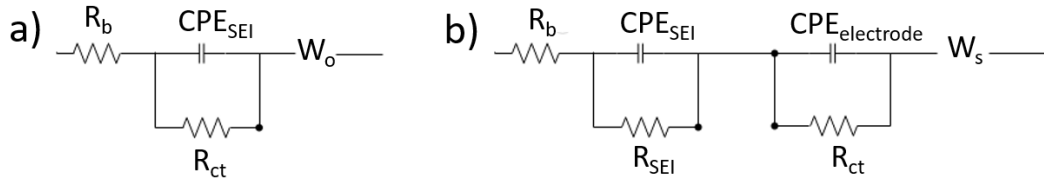
Şekil 41. Nanotaniciklere ait EIS eğrileri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar

Tekli ve ikili metal oksit nanotaniciklerinin elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) Şekil 41’de gösterilmiştir. Her bir metal oksit anot malzemesi için başlangıçta deşarj işleminden önce, 10 ve 30 şarj/deşarj döngüsünden sonra 10 mHz – 100 kHz aralığında empedans grafikleri elde edilmiştir. Şekil 41’deki EIS sonuçlarında 6 metal oksit anot malzemesinin her biri için şarj ve deşarj döngülerinden ilki tek bir yarım daire şeklinde gösterilmiştir. Bu değerlere bakıldığında R_s ve R_{ct} değerleri elde edilmiş olup ancak düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansı bu bölgedeki düşük stabilite nedeniyle değerlendirmeden çıkarılmıştır. ZnO, NiZnO, NiO, CuZnO ve NiCuO için toplam kapasite kaybı değerleri sırasıyla 100, 94, 78, 72 ve 54 olurken buna bağlı olarak R_{ct} değerleri 10 ve 30 çevrimden sonra kapasite ölçümleriyle uyumlu olarak aynı sıralama ile ZnO, NiO, NiZnO, CuZnO ve NiCuO azaldığı görülmektedir. Elektrotlar ve elektrolit arasındaki kimyasal reaksiyon bağlı olarak anot yüzeyinde bir pasivasyon tabakası oluşmakla birlikte bu da pilde kapasite kaybına ve R_{sei} ’nin artmasına neden olmaktadır [97]. Grafikten görüldüğü üzere, 10. ve 30. çevrimler arasındaki R_{sei} değişimi CuO ve CuZnO için neredeyse sabit kalırken, NiCuO

malzemesi için ise artış gösterdiği görülmektedir. CuO, CuZnO ve NiCuO malzemeleri için 30 döngüden sonra kapasite kaybının sırasıyla %51, 85 ve %76 olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 30 çevrim sonunda NiO, ZnO ve NiZnO'nun R_{sei} değeri sırasıyla %93, 100 ve %99 toplam kapasite kaybına uğrattığı azaldığı görülmektedir. R_{sei} değerindeki bir azalmanın sonucu olarak daha büyük bir kapasite kaybı oluşmaktadır. Ayrıca, kapasitanstaki meydana gelen bu azalma NiO, ZnO ve NiZnO için direnç azalırken tabaka kalınlığındaki artışa bağlı olmaktadır. NiO, ZnO ve NiZnO'nun nispeten büyük gözenek boyutu ve yüzey alanına sahip olmalarına rağmen düşük kapasite tutma özellikleri ancak elektron iletkenlik özellikleri ile açıklanabilir.



Şekil 42. Metal oksit anot malzemeleri için 10 ve 30 çevrimden sonraki eşdeğer devre modelleri baz alınarak fit edilmiş grafikler (Şekildeki çizgiler görsel gözlem için eklenmiştir.)

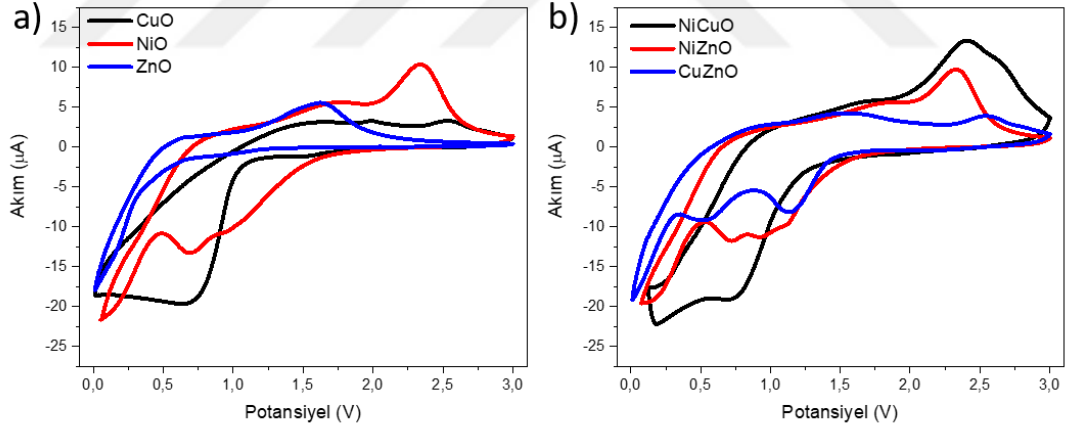


Şekil 43. Metal oksit anot malzemeleri için EC-Lab programı ile fit işlemi yapılması için kullanılan eşdeğer devre elemanları ile oluşturulan iki farklı devre modeli

R_b , R_{sei} ve R_{ct} için sırasıyla Şekil 42a-c'de fit işlemi sonucundaki grafik gösterilmiştir. Elde edilen bu grafiklere bakıldığında, CuO malzemesinin diğer tekli ve ikili metal oksit nanotaneçiklerine kıyasla nispeten daha düşük bir iç direnç sergilediği söylenebilir. Yapılmış olan 10 ve 30 çevrimden sonra ise ZnO nanotaneçikleri hariç metal oksitlerde artış olduğu görülmektedir. Bu olay mevcut

elektrolitin tükenmesinin ve taneciklerde mikro çatlakların oluşmasının bir sonucu olarak ortaya çıkabilmektedir. Şarj-deşarj döngülerinden önce anot ile katot arasında elektrokimyasal reaksiyon olmadığı için katı elektrolit interfaz tabakası (SEI) bulunmamaktadır. R_{ct} yüzey kaplaması, faz geçişi, bant aralığı yapısı ve parçacık boyutundan etkilenmekte olup doğrudan elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği ile ilgilidir [97]. Çevrimlerden önce parçacığın yüzey alanı, malzemelerin yük direnci özelliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Şarj/deşarj çevrimlerinin ardından metal oksit anot malzemelerinindeşarj kapasiteleri R_{ct} değerleri ile karşılaştırılmıştır. En yüksek R_{ct} değerine sahip olan ZnO nanotaneciklerinin 10 çevrimden sonra kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

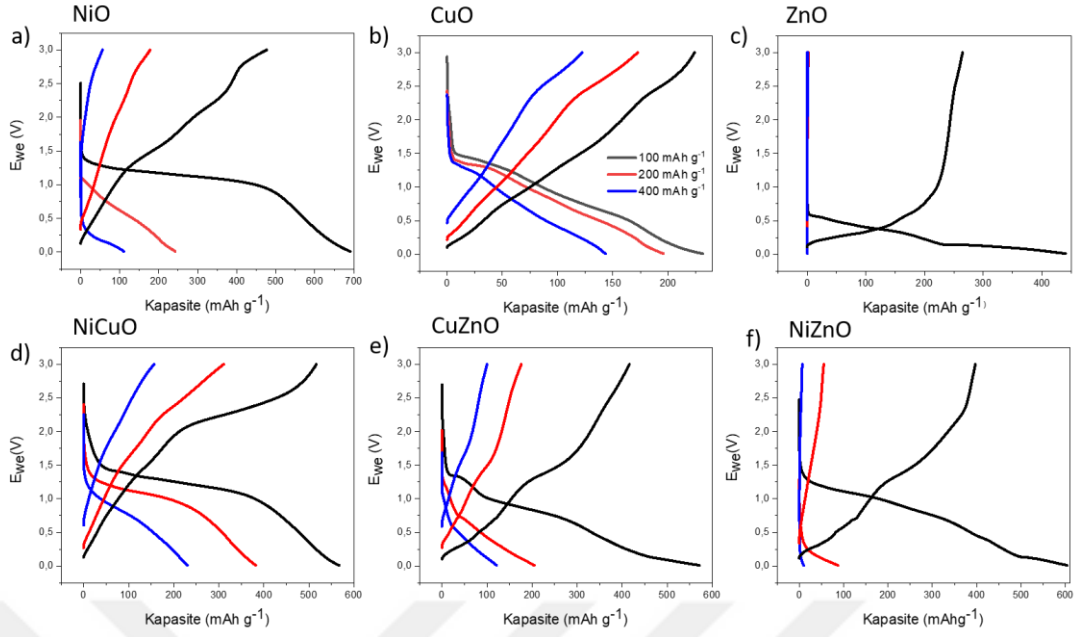
Elde edilen veriler Şekil 43a,b'de görüldüğü üzere düğme pil için anot malzemesi hazırlanmadan öncesinde ve aynı zamanda pilin 10 ve 30 çevrimlerinde EC-Lab programı ile ideal iki devre modeli kullanılarak, eşdeğer devre parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 44. a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar ait CV eğrileri.

Şekil 44'de 1 mV/s tarama hızında metal oksit nanotanecikler için CV eğrileri gösterilmektedir. Malzemelerin elektrokimyasal davranış mekanizmasını anlamak için CV eğrileri, 0 ila 3 V (Li/Li^+ 'ya karşı) arasında değişen bir voltaj spektrumu boyunca elde edilmiştir. Şekil 44a, tekli metal oksit nanoparçacık anot malzemelerinden elde edilen pil hücreleri için CV ölçümlerini göstermektedir. Katodik tarama boyunca, NiO

nanoparçacık elektrotları için indirgeme pikleri 0,69 ve 0,95 V'ta görünmektedir. 0,69 V'daki güçlü tepe, NiO'nun Ni'ye indirgenmesi ile ilgili olduğu düşünülebilir ve SEI tabakasının oluşumuna yol açan elektrolit ayrışmasının yanı sıra amorf Li₂O oluşumundan kaynaklanmaktadır [98], [99]. NiO nanoparçacıkları için anodik tarama, sırasıyla SEI ve Li₂O'nun deformasyonuna ve Ni'nin Ni⁺²'ya oksidasyonuna karşılık gelen 1.70 ve 2.34 V'ta iki indirgeyici pik içermektedir [100]. CuO nanoparçacıkları için 0,7 V'deki geniş katodik pik, SEI oluşumuna bağlanabilir [101]. Anodik tarama sırasında, SEI filminin deformasyonu ve Cu'nun Cu₂O ve CuO'ya oksidasyonu ile ilişkilendirilebilen 2.00 ve 2.55 V'de iki oksidatif pik ortaya çıkmıştır [102]. ZnO nanoparçacıklar ise, 0.64 ve 1.63 V'ta iki anodik pik noktası sergilemiştir, sırasıyla ZnO'da Li⁺ depolanmasına ve ZnO'ya oksidasyonuna atfedilebilir [103], [104]. Bununla birlikte, bu oksidasyon potansiyeli piklerine karşılık gelen indirgenme pikleri görülmektedir. Bu nedenle, ZnO malzemesinin hızlı kapasite sönümlenmesi, tersinmez elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle açıklanabilir. Ayrıca, literatür çalışmalarına bakıldığında, Pelliccione ve arkadaşlarının, ZnO anot malzemesinin kapasite sönümlenmesini açıklamak için iki mekanizma önerdiği görülmektedir [44]. Genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapısı sonuçları, oksijen atomlarının Zn atomlarına yakın konumlandırılmadığını göstermektedir. İlk olarak bu sonuçları, pil şarj/deşarj döngülerinden sonra Li₂O matrisi içindeki Zn parçacıklarının artan boyutuyla açıklamak mümkündür. Bu nedenle elde edilen sonuçlar, büyüyen ZnO parçacıklarının çatlaması ve parçalanması nedeniyle elektriksel temas kaybının meydana geldiğini göstermektedir. İkinci bir mekanizma olarak da, nanoparçacıklar arasında oluşan Li₂O katmanlarının kalınlığı ile açıklanmaktadır. Şekil 44b'de, hibrit nanotanecikler için CV eğrileri görülmektedir. Elde edilen oksidatif ve indirgeyici tepe noktalarının tek nanoparçacıklara kıyasla kaydığı görülmüştür. Parçacıkların ikili karışımları, tersine çevrilebilir oksidasyon ve indirgenme potansiyeli pikleri sergilemektedir. Bu özellik, metal oksit anot malzemelerinin çevrim kapasitesinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 45. Anot malzemesi olarak üretilen **a)** NiO, **b)** CuO, **c)** ZnO, **d)** NiCuO, **e)** CuZnO, **f)** NiZnO nanotaneçiklerinden elde edilen Li-iyon hücre pilleri için 0,01 – 3,0 V aralığında ve 100, 200, 400 mA g⁻¹ akım değerleri altındaki şarj-deşarj eğrileri.

6 farklı metal oksit anot hücresi oda sıcaklığında 0,01 - 3 V voltaj aralığında 100, 200 ve 400 mA g⁻¹ akım yüklerinde şarj edildi vedeşarj işlemi gerçekleştirildi. Özgül kapasite ve akım yükü, anot malzemesinin toplam kütlesine göre hesaplanmıştır. Şekil 45'te farklı anot metal oksit malzemelerinden oluşan hücreler farklı şarj-deşarj döngüleri sergilemiştir. NiO anot malzemesinden elde edilen hücre pil, 691 mA h g⁻¹ ile en yüksek başlangıçdeşarj kapasitesine ve 476 mA h g⁻¹ ile en yüksek başlangıç şarj kapasitesine sahiptir. CuO anot malzemesinde ise, başlangıçdeşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 224 mA h g⁻¹ ve 226 mA h g⁻¹'dir. Bununla birlikte, şarj/deşarj deneylerinin sonuçlarına göre, CuO anot hücresinin kapasite tutma kabiliyeti % 63 iken, NiO hücresinin kapasitesi sadece % 16'dır. Ek olarak, ZnO hücresi çok zayıf bir kapasite tutma özelliğine sahip olup, 100 mA g⁻¹ akım yükü ile şarj edildikten sonra kapasite önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. CuNiO ve CuZnO hibrit anot hücrelerinden elde edilen pillerin kapasite tutma kabiliyetinin, NiZnO'nunkine benzer şekilde azalmadığı görülmektedir. CuNiO, %41'lik kapasite tutma kabiliyetiyle CuZnO'dan daha iyi bir şarj/deşarj performansına sahiptir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, CuO nanoparçacıkları ile üretilen NiO nanoparçacıkları

ile elde edilen hibrit yapıların NiZnO ve CuZnO'ya kıyasla en iyi performansı verdiği söylenebilir.

4.3 Nanoyapılar içeren nanofiberlere ait analizler

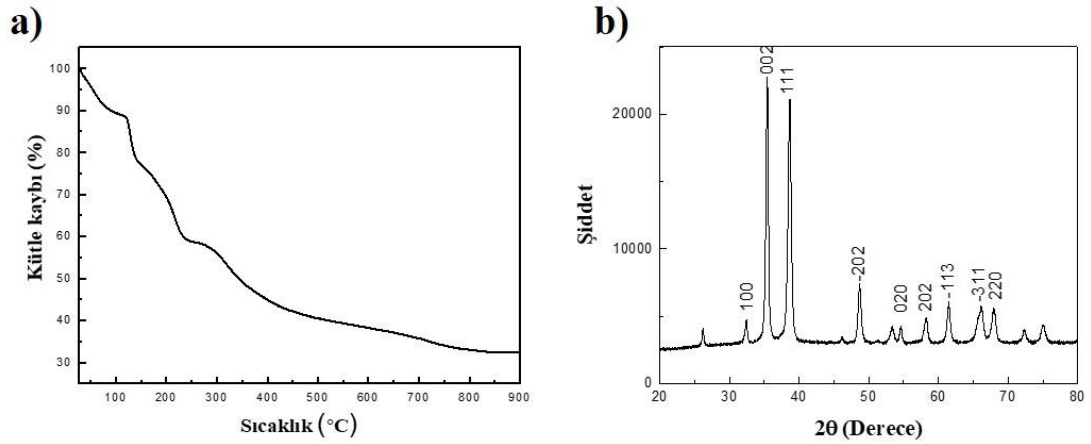
Li-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere elektroğirme tekniği kullanılarak farklı parametrelerde CuO, NiO, ZnO nanofiberleri ve bunların hibrit yapıları olan CuO-NiO, CuO-ZnO, NiO-ZnO hibrit nanofiberleri laboratuvar koşullarında üretilmiştir. Bu nanofiberler üzerindeki metal oksit nanoyapılarının sıcaklık, süre ve akış hızına bağlı olarak değişen morfolojisi incelenmiştir.

Elde edilmiş olan CuO, NiO, ZnO nanofiberlerinin termal davranışını ve kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir (900 °C, 10 °C/dk). Atmosferik ortamda gerçekleştirilen bu analiz ile malzemeden uzaklaşan safsızlıkların belirlenmiş ve kalan saf metal oksit nanofiber kütlesi hakkında bilgi elde edilmiştir. Daha sonra malzemelere uygulanan kalsinasyon işlemi (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C'de 5 sa süre) ile metal oksit nanofiberler elde edilmesine çalışılmıştır. Uygulanan kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiş olan CuO, NiO, ZnO nanofiberlerinin ve bunların hibrit yapılarının kristal yapısını tanımlamak ve malzemenin saflığını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen nanofiberlerin morfolojik yapısını belirlemek için ise SEM ile görüntülemesi yapılmış olup, bunun yanısıra elementel analiz yöntemi ile yapı tayinine de olanak veren EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS dedektörü aracılığı ile elementlerin ağırlıkça ve atomik bileşimleri belirlenmiştir. Daha sonra SEM görüntülerinden yapılan boyut analizi ile ortalama çap boyutu hakkında bilgi elde edilmiştir.

4.3.1 CuO nanofiberlere ait analizler

CuO nanofiberleri ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar incelendiğinde, elektroğirme tekniği ile farklı sıcaklıklarda farklı amaçlar için yapılmış çeşitli çalışmalar görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları; elektriksel özelliklerinin incelemesi amacı ile nanofiberler yapılmış olup elde edilen poli(*N*-vinil

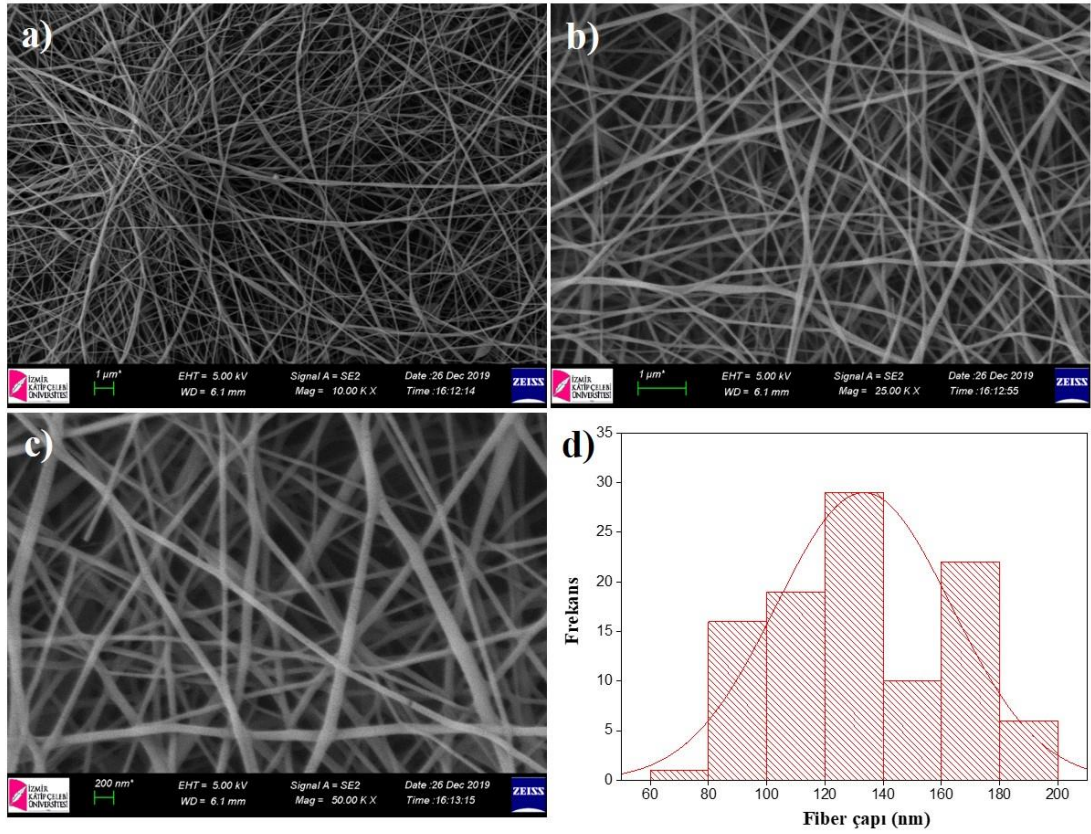
pirolidon)/bakır(II) nitrat nanofiberler ısıtılarak (180 °C’ de 3 sa süre) çaplarının $\sim 232 \pm 55$ nm olduğu görülmüştür [105]. Bir diğer çalışmada ise, sensör uygulamalarında kullanılmak üzere CuO nanofiber yapılar 400 °C’ de 5 sa süre ile kalsinasyona tabii tutularak elde edilmiş ve çaplarının 80-200 nm arasında olduğu rapor edilmiştir [106]. İçerdiği bakır oranına bağlı olarak 98-124 nm boyutunda CuO/CeO₂ fiberler 500 °C’ de 3 sa süre ile kalsine edilerek elde edilmiştir [107]. Nanofiberlerin yüzey morfolojisini, optik ve manyetik özelliklerini incelemek amaçları ile yapılmış bir diğer çalışmada 550 °C ve 700 °C de kalsinasyon işlemi uygulayarak ~ 300 nm çapında CuO/PVA fiberlerin elde edildiği görülmektedir [108]. Yapılmış olan bu çalışmalar incelendiğinde elektroğirme tekniği ile elde edilen CuO nanofiberler için en uygun kalsinasyon parametrelerinin 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre olduğu kanaatine varılmış olup, CuO nanofiberler bu parametreler ile elde edilmiştir. Bu nanofiberlere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 46. a) Kalsine edilmemiş PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, **b)** Kalsine edilmiş (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre) CuO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni

Şekil 46a’da gösterildiği üzere PVA ve Cu(NO₃)₂·2.5H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş kompozit nanofiberlerin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir (900 °C, 10 °C/dk). Grafikten görüldüğü üzere, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O malzemesinde oda sıcaklığından (27 °C) ~ 100 °C’ye gelindiğinde malzemedeki su ve uçucular buharlaşarak $\sim 12,25$ civarında bir

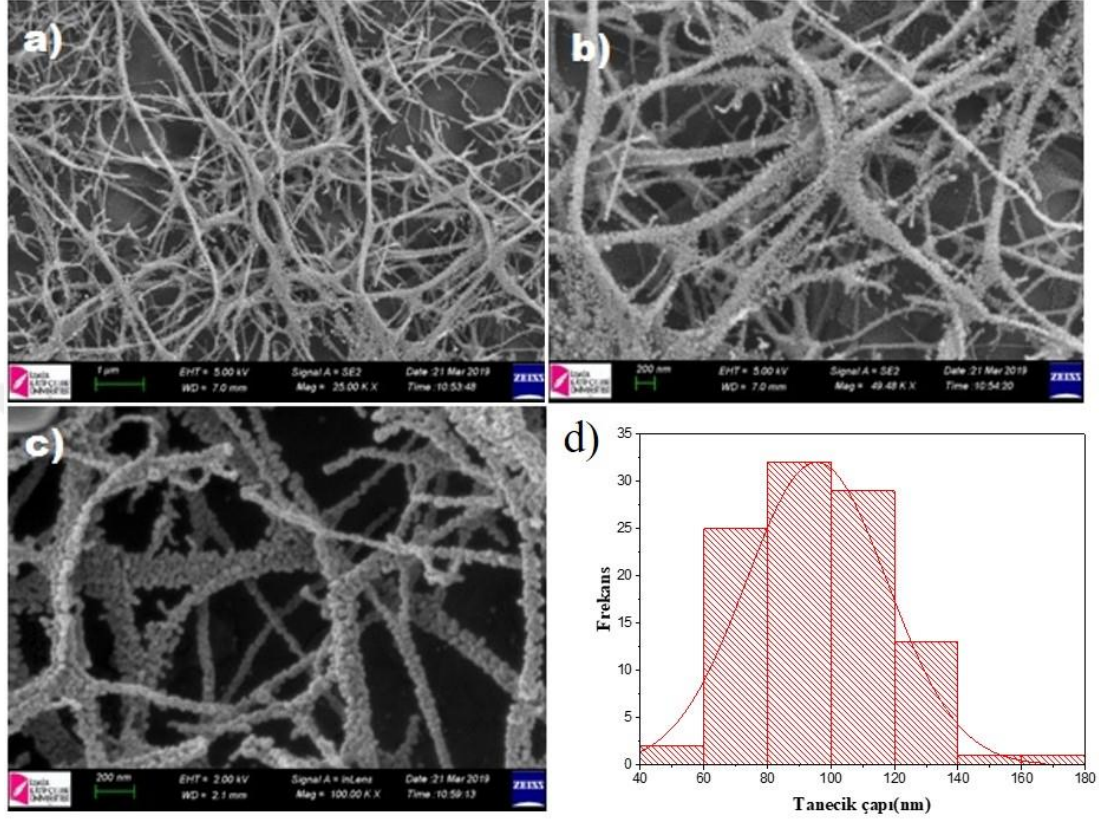
kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~ 120 °C'den ~ 850 °C dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli ~ 55 kütle kaybından sonra ~ 33 verimle oranında CuO malzemesi elde edilmektedir. Şekil 46b'de ise kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiş CuO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni gösterilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-006-9758 referans kodu ile 72 CuO nanokristali olduğu tespit edilmiştir. CuO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun $17,64$ nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 47. Elektroçirme tekniği ile elde edilmiş kalsinasyon yapılmamış PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

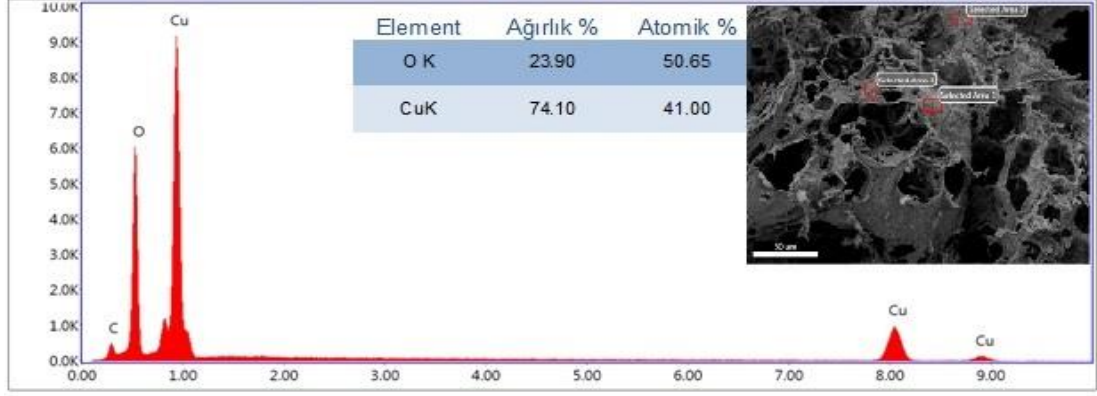
Şekil 47a-c'de kalsinasyon işlemi uygulanmadan önce PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 47d'de görüldüğü üzere PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O kompozit

nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 133 \pm 8$ nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 48. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuO nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri **a)** 25,00 K X, **b)** 50,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** çap dağılım grafiği

Şekil 48a-c’de CuO nanofiberlerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanofiber görüntüleri üzerinde oluşmuş olan CuO nanotanecik yapıları açıkça görülmektedir. Şekil 48d’de görüldüğü üzere CuO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 95 \pm 15$ nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



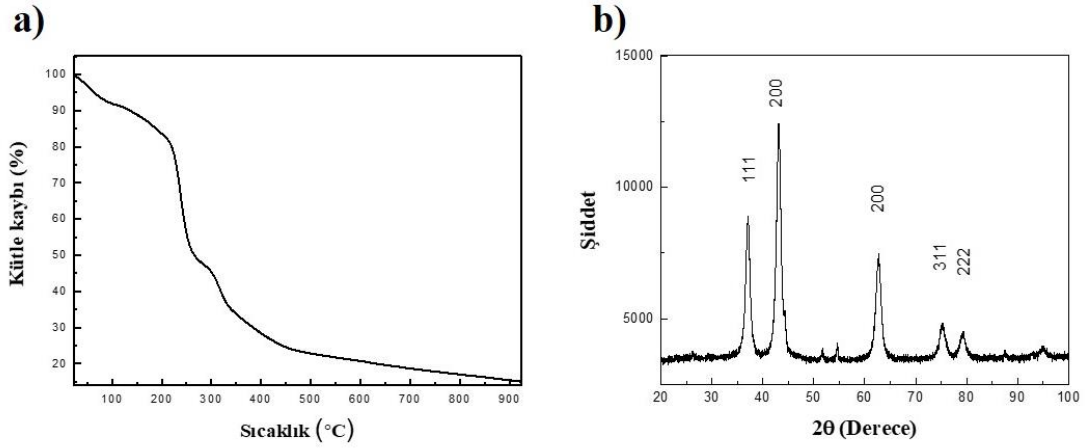
Şekil 49. CuO Nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 49’da görüldüğü üzere, yapılan EDS analizi sonucunda CuO nano fiberlerin ağırlıkça %74,10’nun Cu, %23,90’nin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin CuO yapısının varlığını doğruladığı görülmektedir.

4.3.2 NiO nanofiberlere ait analizler

NiO nanofiberleri ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar incelendiğinde, elektroegirme tekniği ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ve farklı çaplarda ve çeşitli yöntemler ile nanofiberlerin elde edildiği görülmektedir. Bunlardan bazıları; çeşitli kompozitlerde kullanılmak üzere nanofiberler üretilmiş ve yapılan kalsinasyon işleminden sonra (5 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C’ de 2 sa süre) ~200-400 nm çaplı NiO nanofiberler üzerinde ~50 nm büyüklüğünde nanotaneçikler görülmüştür [109]. Li-CO₂ pil uygulamalarında kullanılmak üzere NiO nanofiberleri ile katkılanmış karbon nanotüpler 400 °C’ de kalsine edilerek ~150 nm çaplı fiberler elde edilmiştir [110]. NiO tozları ve taneçiklerini karşılaştırmak amacı ile yapılmış olan bir diğer çalışmada ise elde edilen nanofiberler 4 sa süre ile 600 °C’ de kalsine edilmiş ve ~430nm çaplı fiberler görülmüştür [111]. Bir diğer çalışmada ise çeşitli parametrelerde (sıcaklık ve voltaj v.b.) nanofiberler elde edilmiş olup kalsinasyon işlemleri sonucunda (1 sa süre, 400-500-600 °C) bunlar karşılaştırılarak çapları ~100-400 nm olduğu görülmektedir [112]. Elektriksel özelliklerini incelemek amacı ile yapılan bir diğer çalışmada ise (5 sa süre ile 600 °C’de kalsine edilmiş) ~200-300 nm çaplı nanofiberler

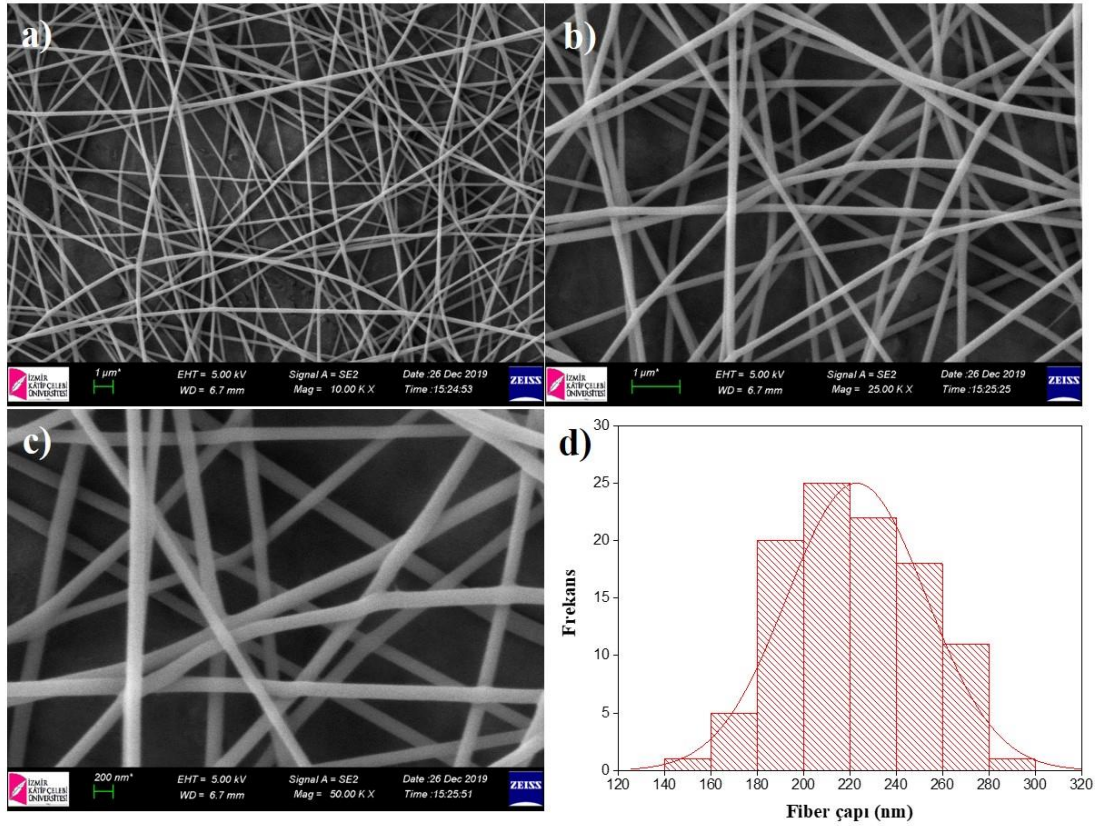
elde edildiği görülmektedir [113]. Bu çalışmalara ek olarak elektroçirme tekniği ile elde edilen nanofiberler için en uygun kalsinasyon işleminin 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre olduğu görülmüş olup, NiO nanofiberlerinin elde edilmesi bu parametreler ile gerçekleşmiştir. Bu nanofiberlere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 50. a) Kalsine edilmemiş PVA/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, **b)** Kalsine edilmiş (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre) NiO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni

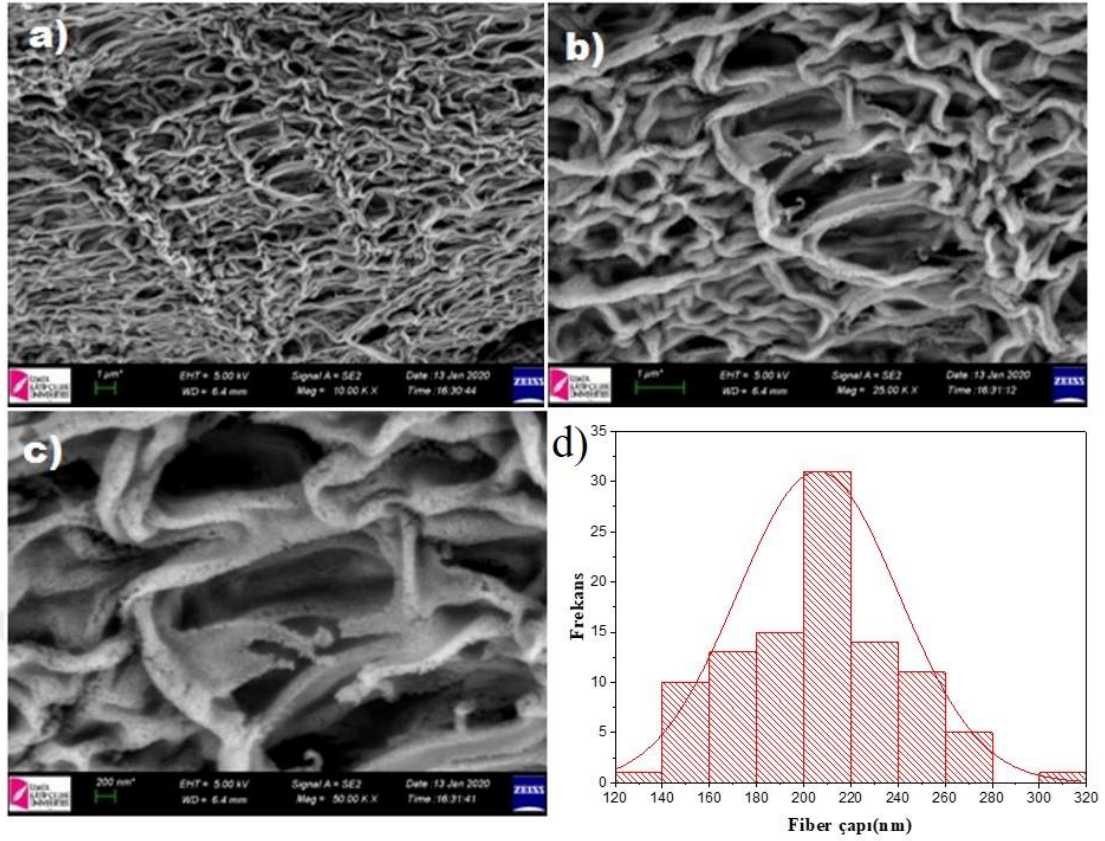
PVA polimerik malzemesi ve Ni(CH₃COO)₂·4H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş NiO nanofiberlerinin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir (900 °C, 10 °C /dk) (Şekil 50a). Grafikten görüldüğü üzere, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O malzemesinde ~120 °C’lere gelindiğinde uçucu türler ortamdan buharlaştırılmış olup, ardından malzemede ~%8 oranında kayıp tespit edilmiştir. Daha sonra kademeli olarak 920°C’ye kadar ~%78 oranında bir kütle kaybı gerçekleşmiş ve ~%14 verim ile NiO malzemesi elde edilmiştir. Şekil 50b’de kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiş NiO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni gösterilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristal düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-001-7002 referans kodu ile %80 NiO nanokristali olduğu tespit edilmiştir. NiO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun 6,53 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde

edilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalite düzlemler şekil üzerinde gösterilmiştir.



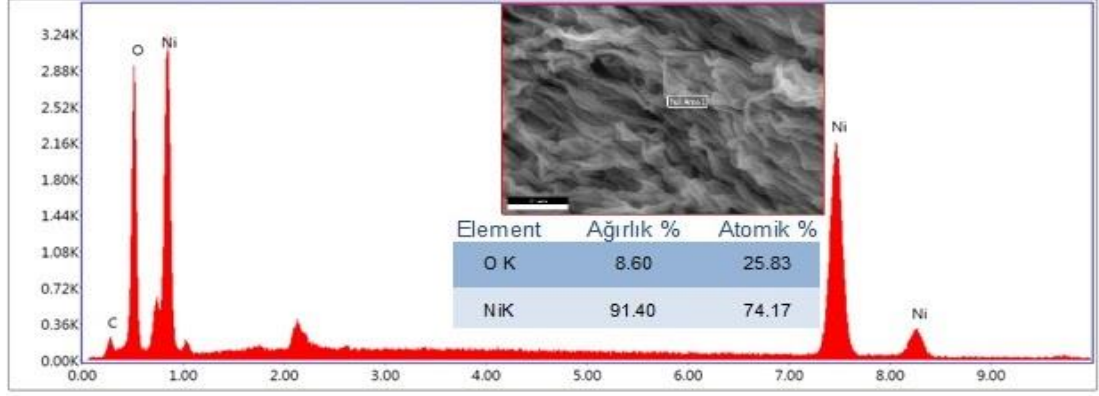
Şekil 51. Elektroçirime tekniği ile elde edilmiş kalsinasyon işlemi uygulanmamış PVA/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 51a-c'de kalsinasyon işlemi uygulanmadan önce PVA/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 51d'de görüldüğü üzere PVA/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması ~225±13 nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 52. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiO nanofiberlere ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 25,00 K X, c) 50,00 K X, d) çap dağılım grafiği

Şekil 52a-c’de NiO nanofiberlerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanofiber görüntüleri üzerinde oluşmuş olan NiO nanotanecek yapıları açıkça şekil üzerinde görülmektedir. Şekil 52d’de görüldüğü üzere NiO nanofiberlerinin için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerinin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması 193 ± 22 nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



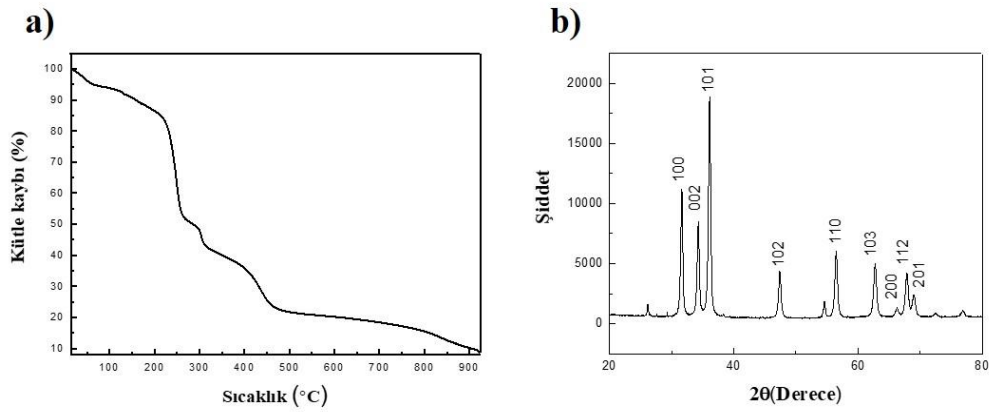
Şekil 53. NiO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Yapılan EDS analizi sonucunda NiO nano fiberlerin ağırlıkça %91,40'nun Ni, %8,60'nin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu Şekil 53'da görülmüştür.

4.3.3 ZnO nanofiberlere ait analizler

ZnO nanofiberleri ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar incelendiğinde çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere yapılmış farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ve farklı çaplarda nanofiberler elde edildiği görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları; gaz sensörü uygulamalarında kullanılmak üzere nanofiberler üretilmiş olup 600 °C' de 5 sa süre ile kalsinasyon işlemi sonucunda çapları ~55-70 nm aralığında olduğu gösterilmiştir [114]. PVA/Çinko asetat nanofiberlerinin kalsinasyonları sonrasında sıcaklık-süre-çap (200 °C, 500 °C, 700 °C sıcaklıklarında ve 2, 4, 6 ve 8 sa'lik sürelerde) ilişkisinin incelendiği çalışmada sabit sıcaklıkta süre arttıkça çapın azaldığı ve sabit sürede sıcaklık arttıkça çapın azaldığı görülmüştür. Ancak yüksek sıcaklıklarda (700 °C ve üzeri) fiber morfolojisinde bozulmaya neden olduğu görülmekle birlikte, nanofiber çapları ~150 nm civarındadır [115]. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak üzere elektroegirme tekniği ile PVA/ZnO nanofiberleri elde edilmiş olup 500 °C'de ısıtma uygulanarak 300 nm kalınlığında fiberler elde edilmiştir [116]. Çeşitli sensör uygulamalarında kullanılmak amacı ile PVP/ZnO nanofiberleri üretilmiş ve 200 - 700 °C sıcaklık aralığında kalsinasyon işlemleri

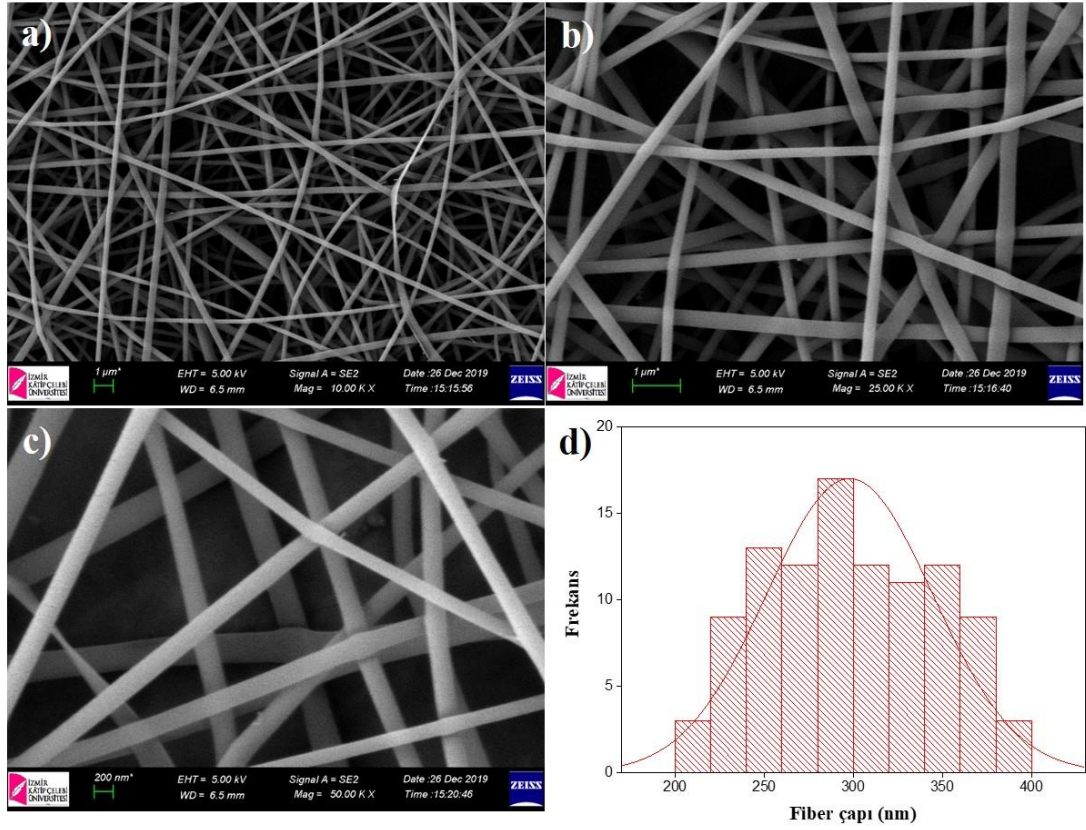
uygulanarak nanofiberler karşılaştırılmış, nanofiberlerin çapları ~125 nm olduğu görülmüştür [117]. Yapılan bir başka çalışmada ise nanofiberlerin 500 °C’de 4 sa süre ile kalsinasyon işlemi yapılarak ~380 nm çaplı nanofiberler elde edildiği görülmektedir [118]. En uygun kalsinasyon parametrelerinin 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’de 5 sa süre olduğu kanaatine varılmış olup, ZnO nanofiberleri bu parametreler ile elde edilmiştir. Bu nanofiberlere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 54. a) Kalsine edilmemiş PVA/Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları, **b)** Kalsine edilmiş (400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre) ZnO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni

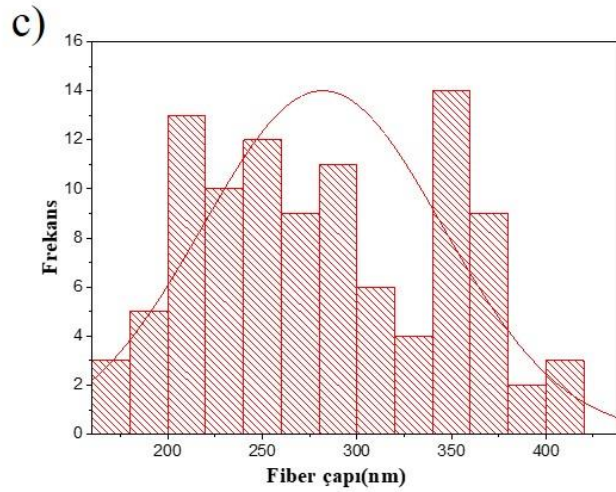
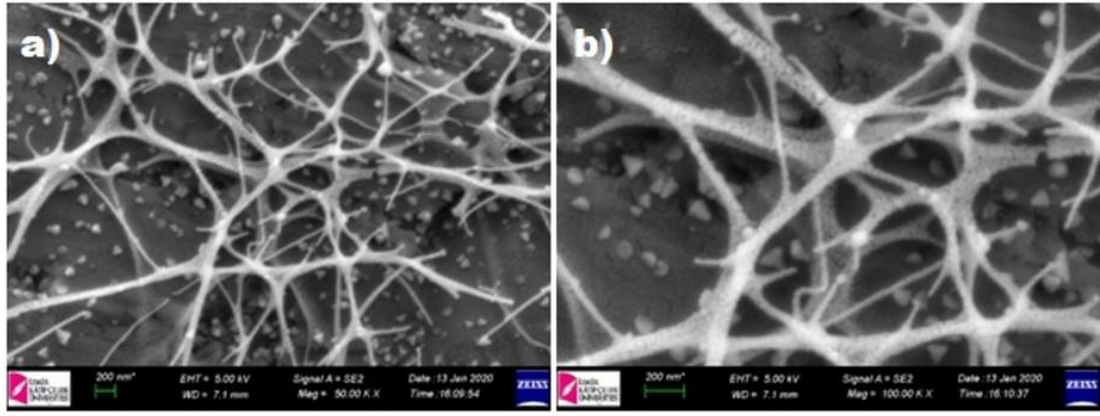
Şekil 54a’da görüldüğü üzere, PVA polimerik malzemesi ve Zn(CH₃COO)₂·2H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş ZnO nanofiberlerinin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir (900 °C, 10 °C/dk). Grafikten görüldüğü üzere, oda sıcaklığından ~110 °C’lere gelindiğinde uçucular buharlaşarak ~%6’lık bir kayba neden olmuş olup daha sonra ~120 °C’den ~930 °C’ye kadar gerçekleşen ~%86’lık kademeli kayıplar ile ~%8 miktarında bir ZnO malzemesi elde edilmiştir. Şekil 54b’ de kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiş ZnO nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni gösterilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-001-7454 referans kodu ile %76 ZnO nano kristali olduğu tespit edilmiştir. ZnO kristali için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutununun 11,34 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde

edilmiştir. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalite düzlemler Şekil 54b üzerinde gösterilmiştir.



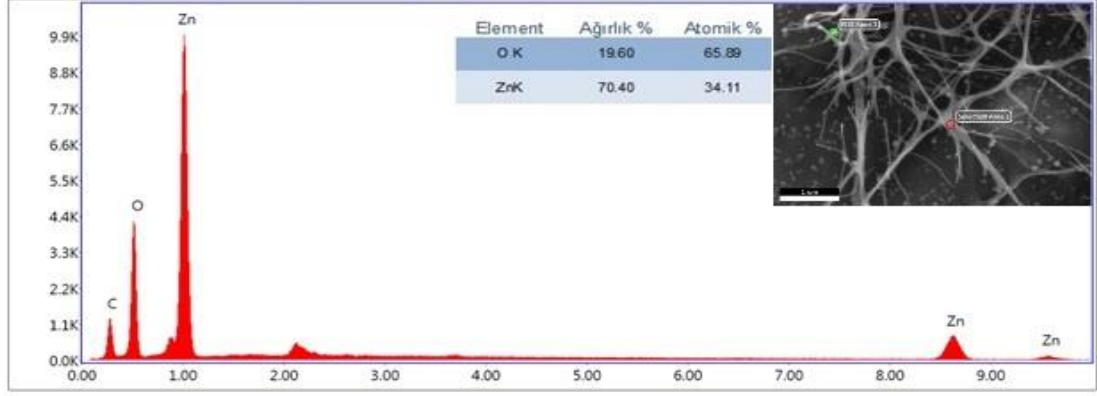
Şekil 55. Elektroğirme tekniği ile elde edilmiş PVA/ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)** 10,00 K X, **b)** 25,00 K X, **c)** 50,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 55a-c’de elektroğirme tekniği kullanılarak elde edilen kalsine edilmemiş PVA / $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 55d’de görüldüğü üzere PVA / $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kompozit nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 298 \pm 15$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 56. 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş ZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)**50,00 K X, **b)** 100,00 K X, **c)** çap dağılım grafiği

Şekil 56a,b’de ZnO nanofiberlerine ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Nanofiber görüntüleri üzerinde oluşmuş olan ZnO nanotanecek yapıları açıkça şekil üzerinde görülmektedir. Şekil 56c’de görüldüğü üzere ZnO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda, nanofiberlerin çapları ortalama 273 ± 55 nm olup homojen bir dağılım sergilemektedir.



Şekil 57. ZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 57’de EDS analizi sonucunda ZnO nanofiberlerin ağırlıkça %70, %19,60’ ının ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin ZnO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

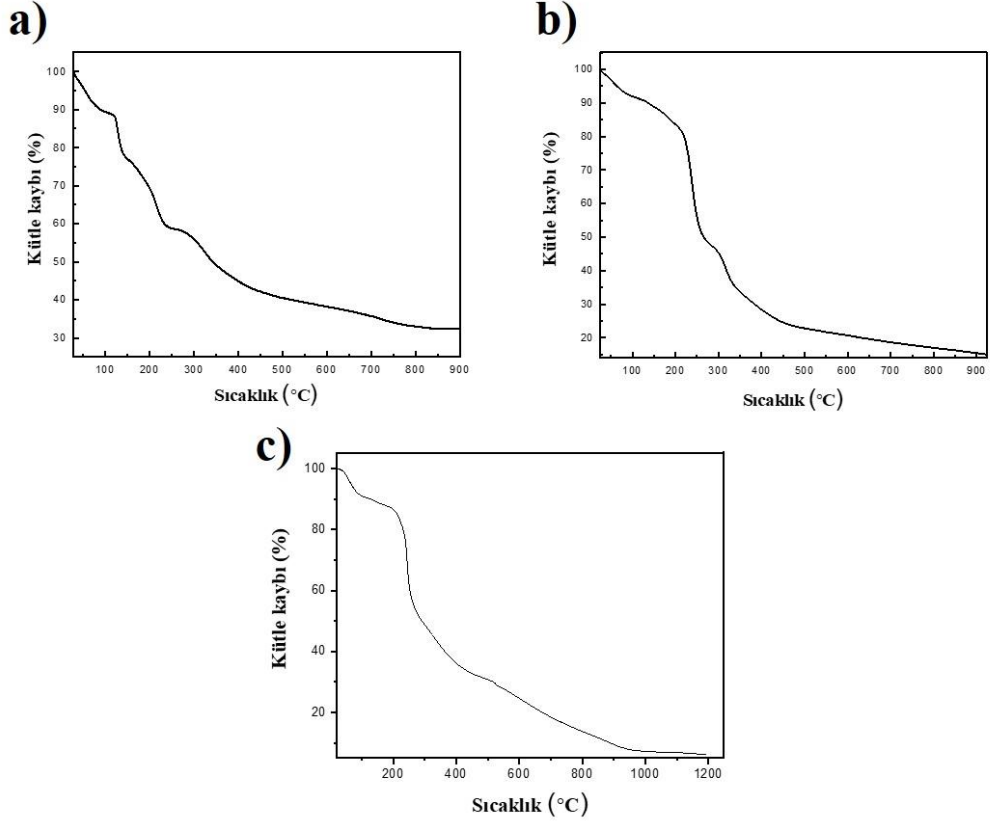
4.3.4 CuO-NiO hibrit nanofibere ait analizler

Li-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere bir sonraki çalışmada ise elektroçirime tekniği kullanılarak farklı parametrelerde CuO-NiO, ZnO-CuO, NiO-ZnO hibrit nanofiberler üretilerek bu nanofiberler üzerindeki metal oksit nano yapılarının sıcaklık, süre ve akış hızına bağlı olarak değişen morfolojinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda ilk olarak CuO-NiO hibrit nanofiberleri üretilmiş olup bu nanofiberler ile ilgili denemeler ve analizler yapılmıştır.

Elde edilmiş olan CuO-NiO nanofiberlerinin termal davranışını ve kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir (1200 °C 10 °C/dk). Atmosferik ortamda gerçekleştirilen bu analiz ile malzemeden uzaklaşan safsızlıklar belirlenmiş ve kalan saf metal oksit nanofiber kütlesi hakkında bilgi elde edilmiştir. TGA analizinden elde edilen bu veriler ışığında malzemelere farklı parametrelerde kalsinasyon işlemi (10 °C/dk ısıtma hızıyla (400, 800, 1100 °C) de 5 sa süre) uygulanarak metal oksit hibrit nanofiberler elde edilmeye çalışılmıştır. Uygulanmış olan farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile CuO-NiO hibrit nanofiberlerin en uygun kalsinasyon parametreleri belirlenmeye çalışılmış olup belirlenen en uygun

parametrelerin (10 °C/dk ısıtma hızıyla (400, 800, 1100 °C)'de 5 sa süre) olduğu kanaatine varılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilmiş olan CuO-NiO hibrit nanofiberlerinin kristal yapısını tanımlamak ve malzemenin saflığını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. XRD analizinden ele edilen kırınım sinyallerine bakılarak Scherrer eşitliği kullanılarak CuO-NiO hibrit nanofiberleri oluşturan kristallerin boyut hesaplaması yapılmıştır. Kalsine edilmiş bu nanofiberlerin morfolojik yapısını belirlemek için ise SEM ile görüntülemesi yapılmıştır. Daha sonra SEM görüntülerinden yapılan boyut analizi neticesinde nanofiberlere ait ortalama çap boyutu hakkında bilgi elde edilmiştir.

CuO-NiO hibrit nanofiberleri ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, farklı amaçlarda kullanılmak üzere elektroçirme tekniği ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fiber üretimi hedefleyen çeşitli çalışmalar görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları; elektrokatalitik reaksiyonlarda kullanılmak amacı ile elde edilen PVA/Cu(OAc)₂-Ni(OAc)₂ nanofiberleri 500 °C ve 600 °C' lerde ısıtma işlemlerinden geçirilerek çapları ~100-320 nm arasında olduğu görülmüştür [119]. Bir diğer çalışmada ise elektrokromik anahtarlama uygulamalarında kullanılmak üzere yapılmış olup, nanofiber 500 °C' de 2 sa süre ile kalsine edilerek çaplarının 80-100 nm arasında olduğu görülmüştür [120]. Hassas güneş pillerinde kullanılmak üzere yapılan bir başka çalışmada ise elde edilen PVA/NiO-CuO nanofiberleri 500 °C' de kalsine edilerek ~75-250 nm arasında çaplı nanofiberler elde edilmiştir [121]. CuAC/NiAC/PVA nanofiberlerinin hidrojen enerji uygulamalarında kullanımlarını incelemek amacı ile yapılmış bir diğer çalışmada 750 °C' de 3 saatlik bir kalsinasyon işlemi sonucunda ~100-320 nm arasında çapa sahip nanofiberlerin elde edildiği görülmektedir [122]. Elektroçirme tekniği ile elde edilen CuO-NiO hibrit nanofiberlere, literatür bilgisi kapsamında 400-800-1100°C olacak şekilde üç farklı kalsinasyon sıcaklığı uygulanmıştır. En uygun kalsinasyon parametreleri 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre olarak seçilmiştir. Bu hibrit nanofiberlere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.

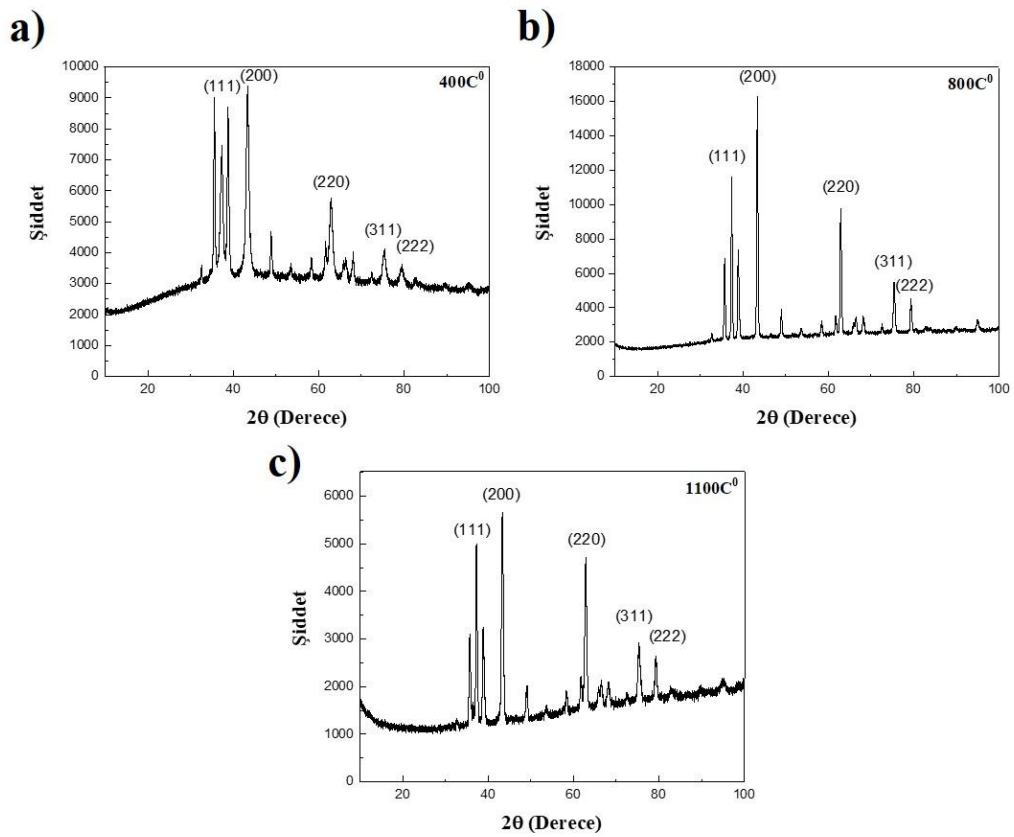


Şekil 58. Kalsine edilmemiş **a)** PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O kompozit nanofiberlerine ait, **b)** PVA/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait, **c)** PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları

CuO-NiO hibrit nanofiberleri ile karşılaştırmak amacı ile PVA polimerik malzemesi kullanılarak elde edilen Şekil 58a'da Cu(NO₃)₂·2.5H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş CuO nanofiberlerinin Şekil 58b'de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş NiO nanofiberlerinin Şekil 58c'de ise 1:1 oranında hazırlanmış Cu(NO₃)₂·2.5H₂O / Ni(CH₃COO)₂·4H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş nanofiberlerinin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi yer almaktadır (1200 °C, 10 °C/dk). Şekil 58a,b'den görüldüğü üzere CuO malzemesinin daha düşük sıcaklıklarda kararlı hale geldiği, NiO malzemesinin ise daha yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunduğu görülmektedir. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde edilmiş olan CuO-NiO nanofiberlerinin termal kararlılığın ~1100 °C'lere gelindiğinde sabitlenmesi, NiO malzemesinin termal kararlılığının yüksek olmasına atfedilebilir. Şekil 58c'de yer alan grafikten görüldüğü üzere ~100 °C'a gelindiğinde

malzeme içerisindeki su ve diğer uçucular buharlaşmaya başlamış olup ~%10 civarında bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~100 °C'dan ~1100 °C dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli ~%82 kütle kaybindan sonra ~%8 oranında CuO-NiO malzemesi elde edildiği görülmektedir.

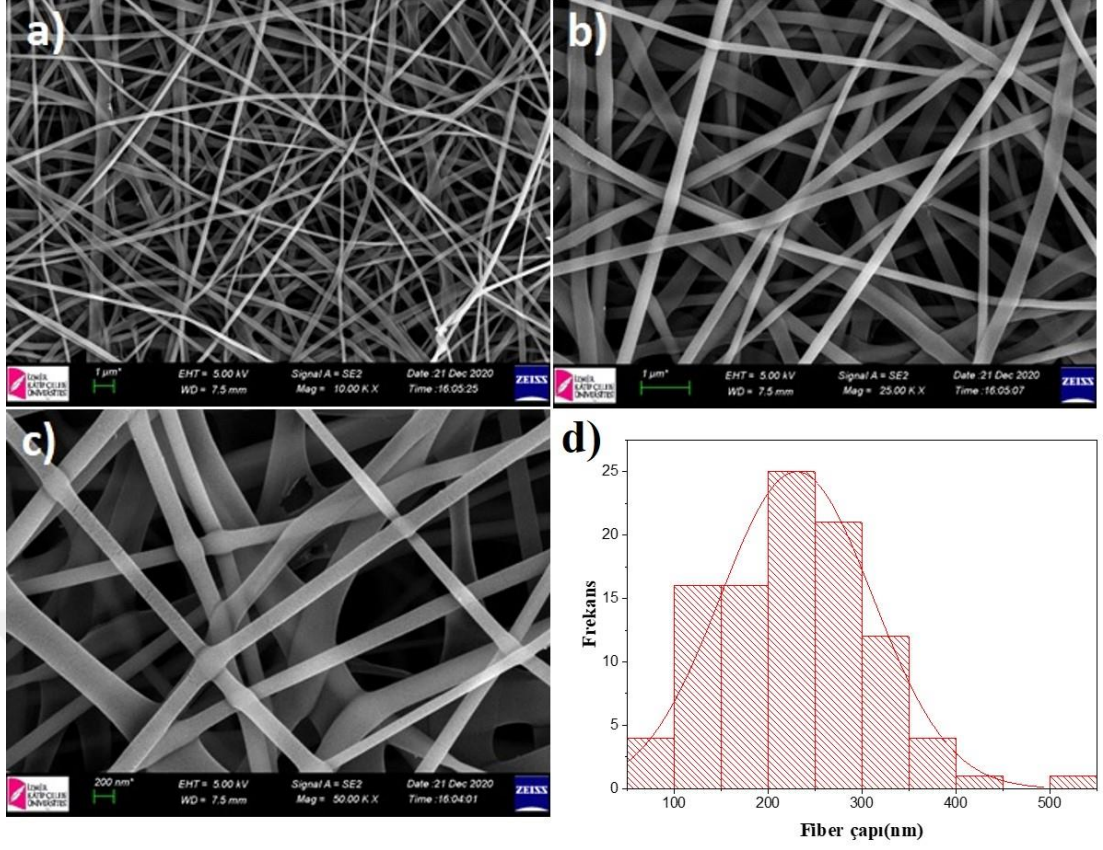
Farklı kalsinasyon parametreleri (10 °C/dk ısıtma hızıyla (400, 800, 1100 °C) sıcaklıklarında 5 sa süre) sonrası elde edilmiş nanofiberlere ait XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 59. 10 °C/dk 5 sa süre ile a) 400, b) 800, c) 1100 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları

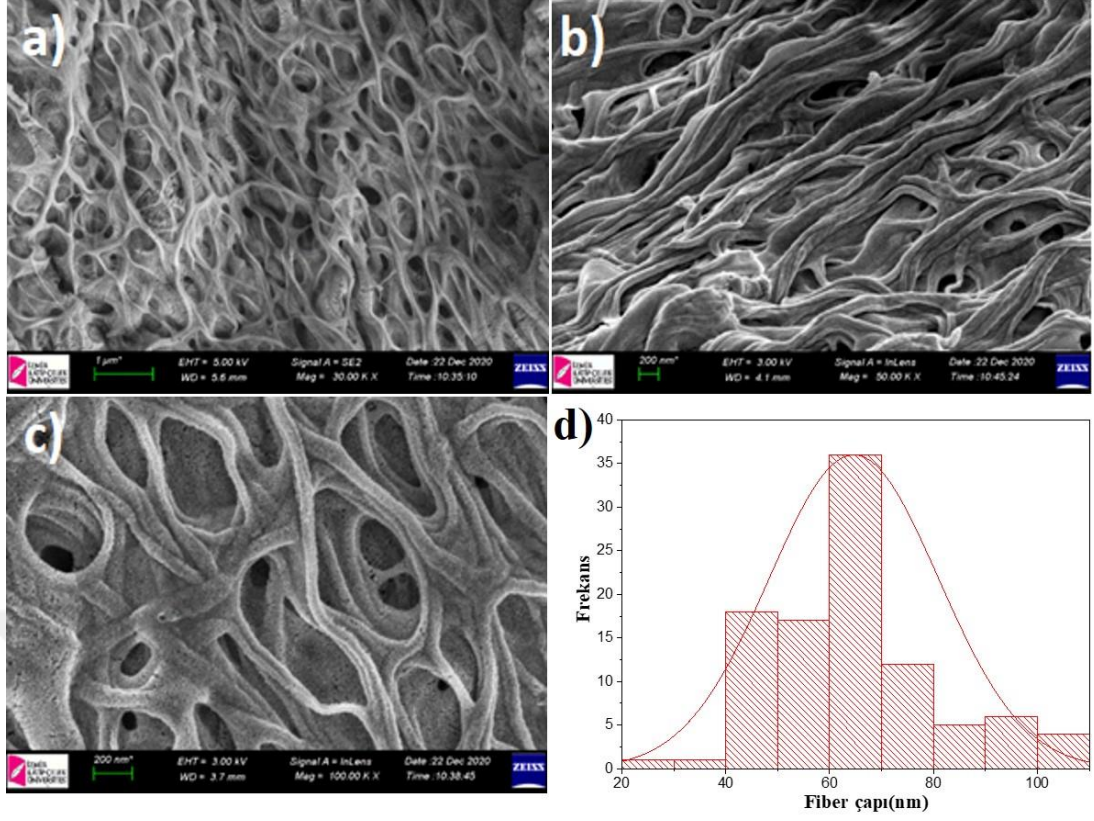
Şekil 59'da 10 °C/dk 5 sa süre ile a) 400, b) 800, c) 1100 °C'de farklı sıcaklıklar ile kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberlerine ait XRD kırınım desenleri yer almaktadır. Yapılan bu işlem ile farklı sıcaklıklarda aynı ısıtma hızı ve süre ile elde edilen CuNiO hibrit nanofiberleri karşılaştırılmış ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Herbir kırınım sinyaline karşılık gelen kristal düzlemler şekiller üzerinde sırası ile

gösterilmiştir. Şekil 59a'da 400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberleri için referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-006-1547 referans kodu ile %60 CuNiO (Cu(0.15)Ni(0.85)O) hibrit nanokristali olduğu tespit edilmiştir. Sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi ile ortalama kristal boyutunun 5,46 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Şekil 59b'de 800 °C'da 10 °C/dk ısıtma hızı ve 5 sa süre ile kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Elde edilen sinyallerin referans sistemi ile eşleştirilmesi sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-006-1548 referans kodu ile %61 CuNiO (Cu(0.2)Ni(0.8)O) hibrit nanokristali olduğu tespit edilmiştir. Sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 22,72 nm olduğu elde edilmiştir. Şekil 59c'de ise 1100 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş CuNiO hibrit nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-006-1547 referans kodu ile %60 CuNiO hibrit nanokristali olduğu tespit edilmiştir. CuNiO (Cu(0.15)Ni(0.85)O) hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 14,75 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Bu üç farklı sıcaklık için de işaretlenmemiş diğer sinyallerin CuO ve NiO kristalleri ile eşleştiği görülmüştür.



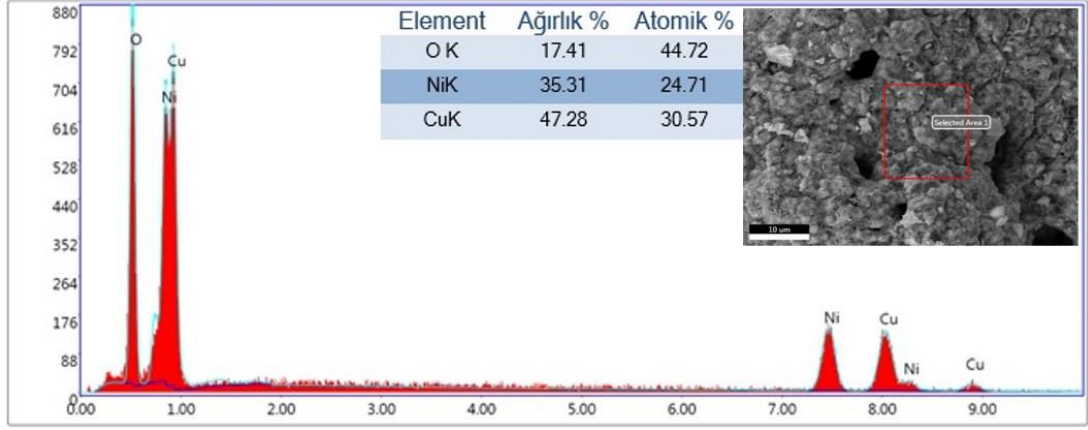
Şekil 60. Elektroğirme tekniği ile elde edilmiş PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)**10,00 K X, **b)** 25,00 K X, **c)** 50,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 60a-c'de PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 60d'de görüldüğü üzere PVA/Cu(NO₃)₂·2.5H₂O/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 205 \pm 15$ nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



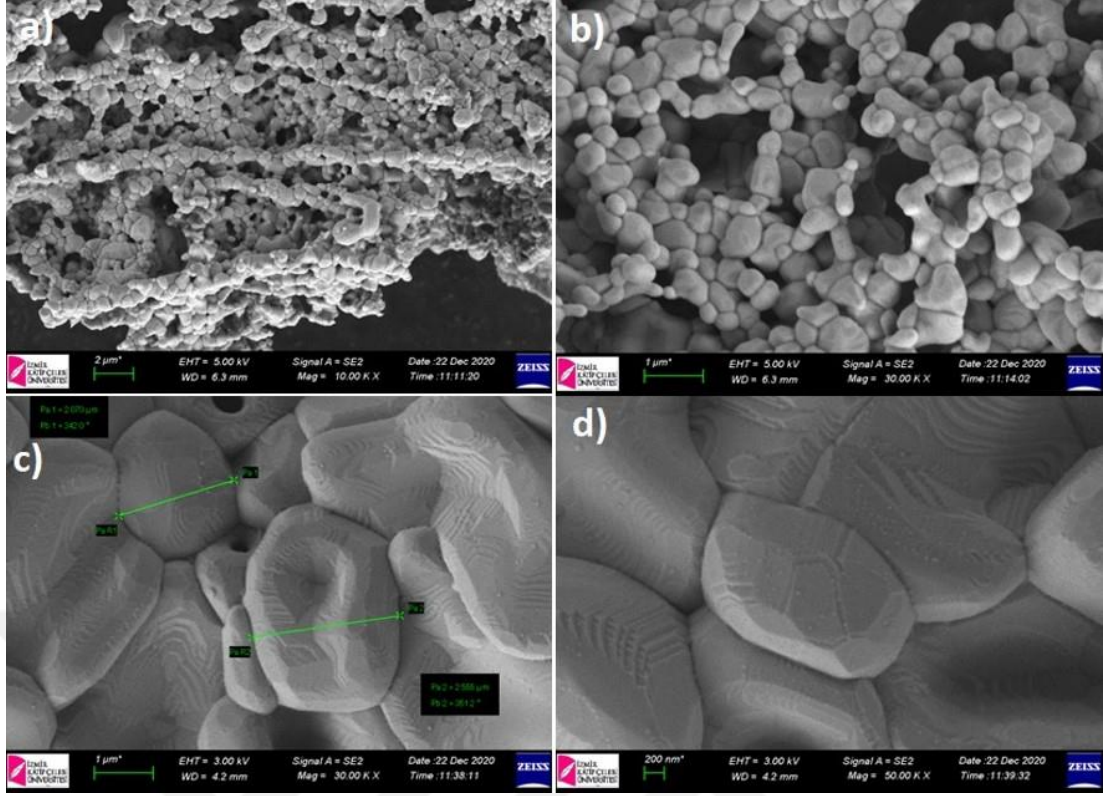
Şekil 61. Elektroğirme tekniği ve $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)**30,00 K X, **b)** 50,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 61a-c'de $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 61d'de görüldüğü üzere CuNiO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 58\pm 5\text{ nm}$ olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu ve Scherrer eşitliği ile de kristal boyutunun $5,46\text{ nm}$ olduğu görülmektedir.



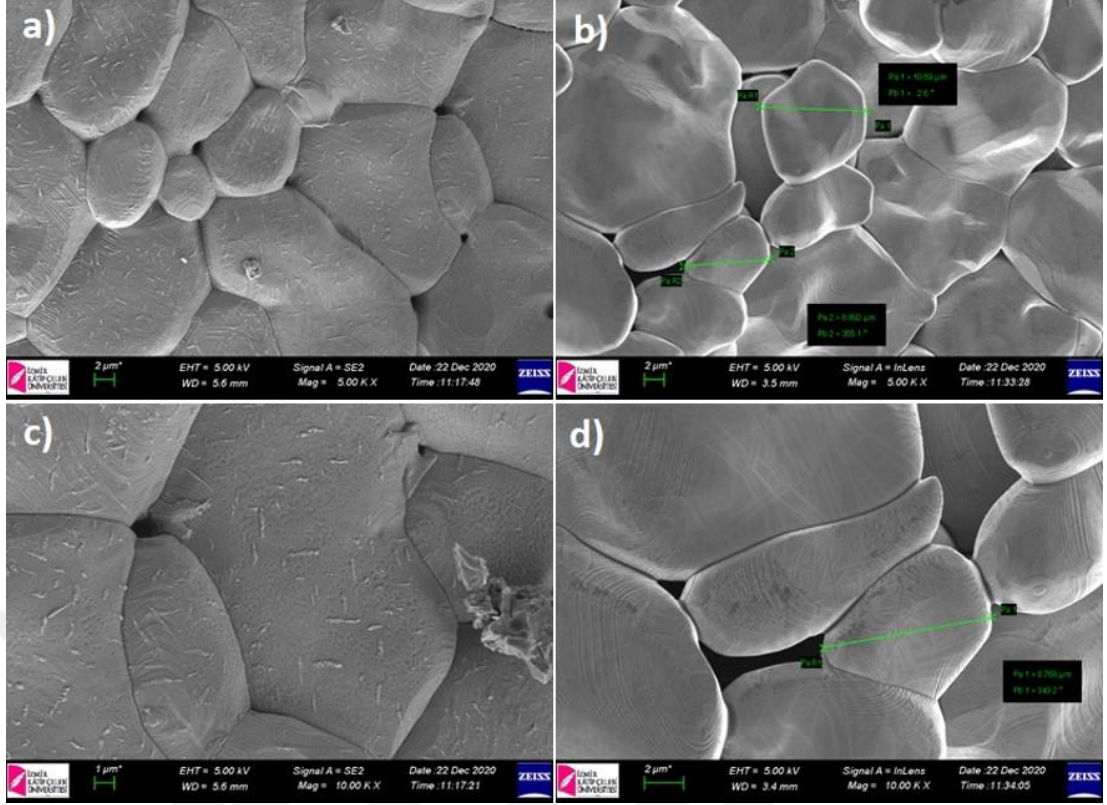
Şekil 62. NiCuO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 62’de görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş NiCuO nanofiberlerinin SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %47,28’ inin Cu, %35,31’ inin Ni ve %17,41’ inin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiCuO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.



Şekil 63. Elektroçirime tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO yapılarına ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)**10,00 K X, **b)**, **c)** 30,00 K X, **d)** 50,00 K X

Kalsinasyon öncesinde elde edilen nanofiberlere, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 800 °C’de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucunda yapılan SEM analizinden alınan farklı büyütmelerdeki görüntüler Şekil 63’te görölmektedir. Göröldüğü üzere, 800 °C’lere çıkıldığında nanofiber morfolojisinin biraz daha bozularak tanecikli bir yapı aldığı söylenebilir. Şekil 63c’de elde edilen bu tanecikli yapının boyutunun yaklaşık 2-3 µm olduğunu ve yapılan XRD analizi sonucunda elde edilmiş olan sinyallerin Scherrer eşitliği ile analizi sonucunda bu taneciklere ait kristal boyutunun yaklaşık 22,72 nm olduğu görölmektedir.



Şekil 64. Elektroçirime tekniği ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 1100°C ' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuNiO yapılarına ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a), b)** 5,00 K X, **c), d)** 10,00 K X

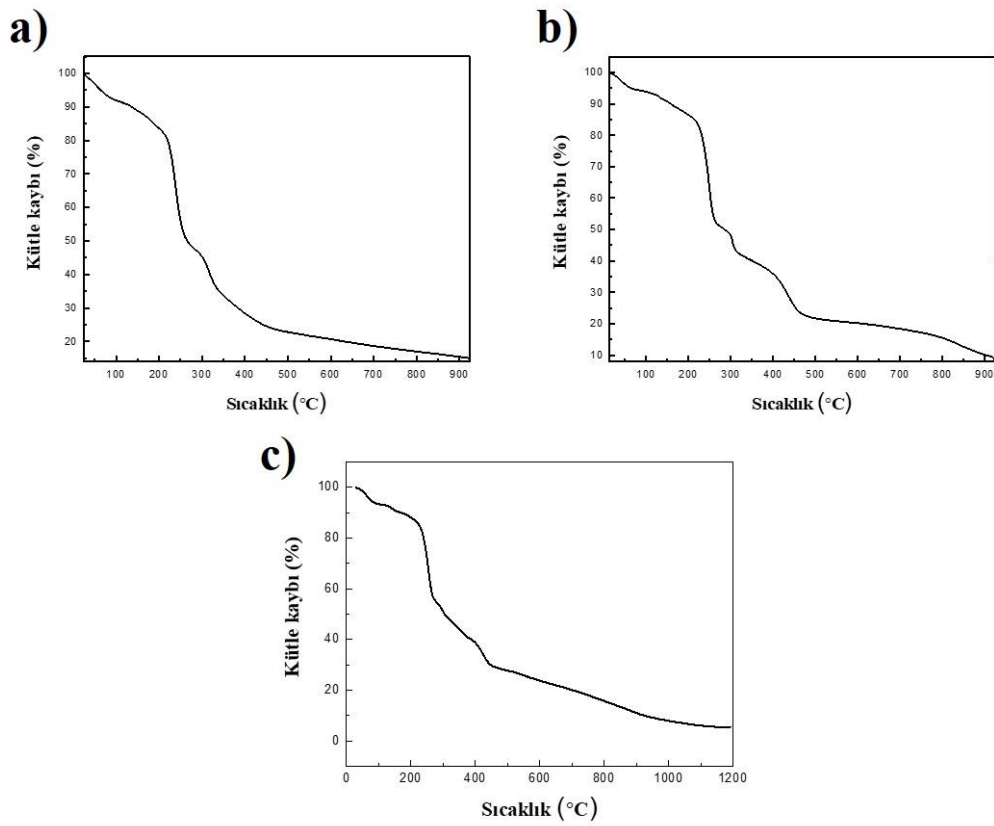
Kalsinasyon öncesinde elde edilen nanofiberlere, $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 1100°C ' de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucunda yapılan SEM analizinden alınan farklı büyütmelerdeki görüntüler Şekil 64'da görülmektedir. Benzer şekilde 1100°C ' de nanofiber morfolojisi bozulmuş olup, 800°C 'ye göre büyüdüğü görülmektedir. Şekil 64b ve d'de elde edilen bu tanecikli yapının boyutunun yaklaşık $8\text{-}10\ \mu\text{m}$ olduğunu ve yapılan XRD sinyallerinin Scherrer eşitliği ile analizi sonucunda bu taneciklere ait kristal boyutunun yaklaşık $14,75\ \text{nm}$ olduğu görülmektedir.

4.3.5 NiO-ZnO hibrit nanofibere ait analizler

NiO-ZnO hibrit nanofiberleri ile ilgili farklı amaçlarda kullanılmak üzere literatür de yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, fotokataliz sistemlerinde kullanılmak üzere elektroçirime ile $\sim 150\text{-}200\ \text{nm}$ çaplı NiZnO/PAN nanofiberleri elde edildiği görülmüştür [123]. Yapılmış olan bir başka çalışmada, Li-iyon pillerde

kullanılmak amacı ile NiZnO nano yapılarına karbonizasyon katkılandırması ve 700 °C ısıtma işlemi uygulanarak kompozit nanofiberleri elde edilmiştir [56].

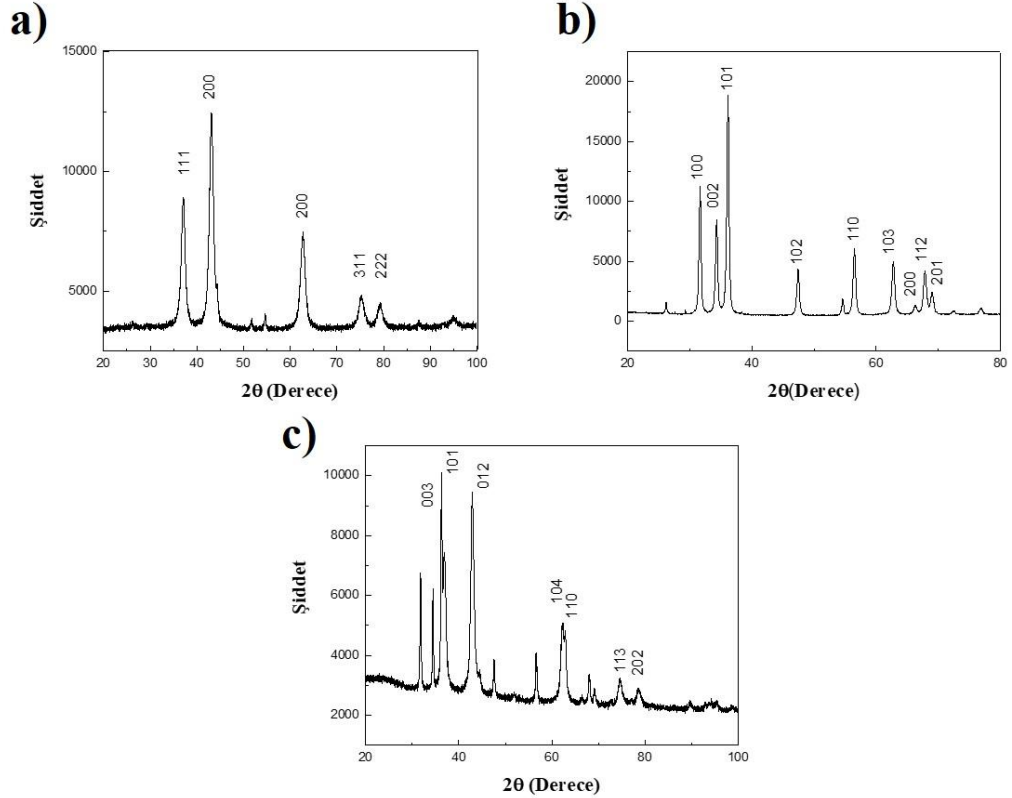
Bu çalışmada, elde edilen NiO-ZnO hibrit nanofiberlerin termal kararlılığını belirlemek için TGA analizi, malzemenin saflığını ve kristalite düzeylerini belirlemek için XRD analizi, ayrıca malzemenin morfolojik görüntülenmesi için de elde edilen SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 65. Kalsine edilmemiş **a)** PVA/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O kompozit nanofiberlerine ait, **b)** PVA/ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine ait, **c)** PVA/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları

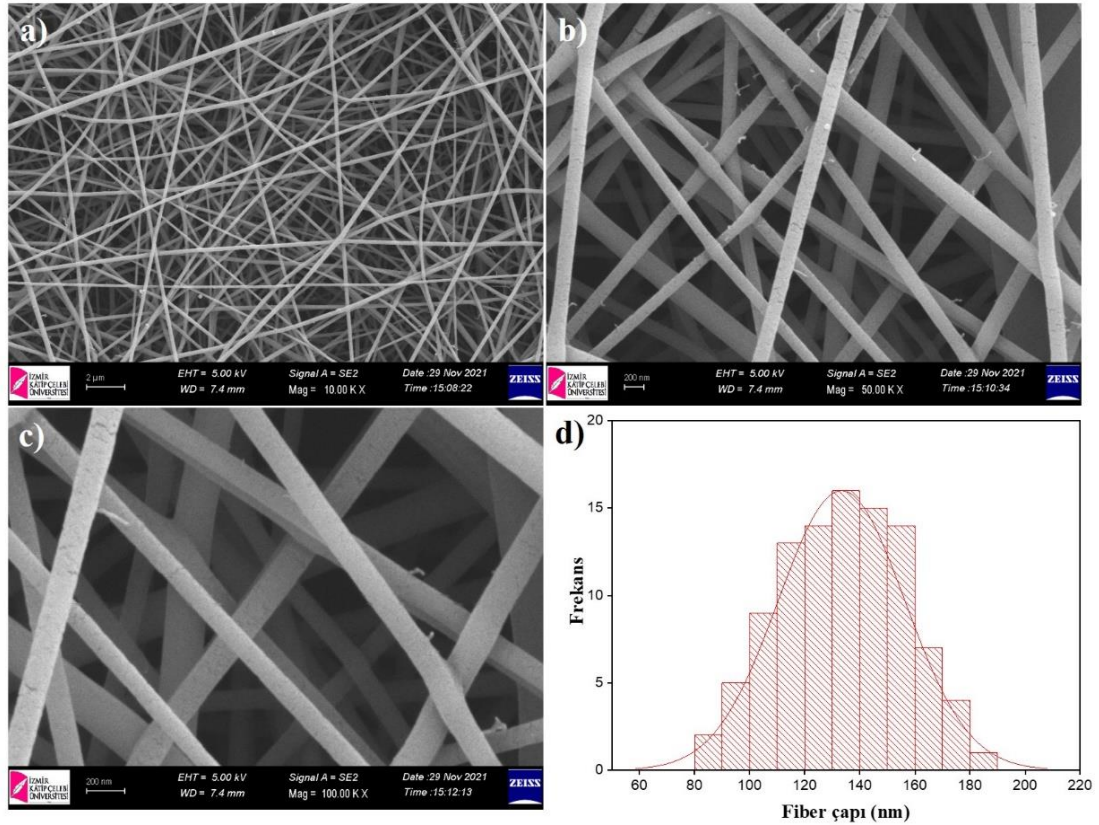
Şekil 65a,b'de tekli metal oksit (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ve Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) tuzları için Şekil 65c'de ise 1:1 oranında Ni(CH₃COO)₂·4H₂O/ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O başlangıç malzemesi ile hazırlanan kalsine edilmemiş malzemelerin TGA analizleri yer almaktadır. Şekil 65a,b'den görüldüğü üzere

Ni(CH₃COO)₂·4H₂O malzemesinin ~480 °C' lere gelindiğinde kararlı hale geldiği görülmektedir. Zn(CH₃COO)₂·2H₂O malzemesinde ise ~350 °C'lere geldiğinde kararlı bir yapı almaktadır. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde edilmiş olan Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O malzemesinin ise termal kararlılığın ~400 °C'lere gelmeden sabitlenmesi tekli metal tuzlarının kararlılığına bağlanabilir. Şekil 65c' de yer alan NiZnO için elde edilen TGA grafiğinden görüldüğü üzere ~100 °C'lere gelindiğinde malzeme içerisindeki su ve diğer uçucular buharlaşmaya başlamış olup ~%8 civarında bir kütle kaybına neden olmuştur. Daha sonra ~100 °C'den ~430 °C dolaylarına kadar gerçekleşen kademeli ~%57 kütle kaybı gerçekleşmiş ve 1200 °C'lere gelene kadar ~%30'luk bir azalma ile ~%5 oranında NiZnO malzemesi elde edildiği görülmektedir. Daha önceden belirlenen kalsinasyon parametreleri (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıklarında 5 sa süre) sonrası elde edilmiş NiO ve ZnO nanotaneçiklerine ait XRD sonuçları elde edilmiştir.



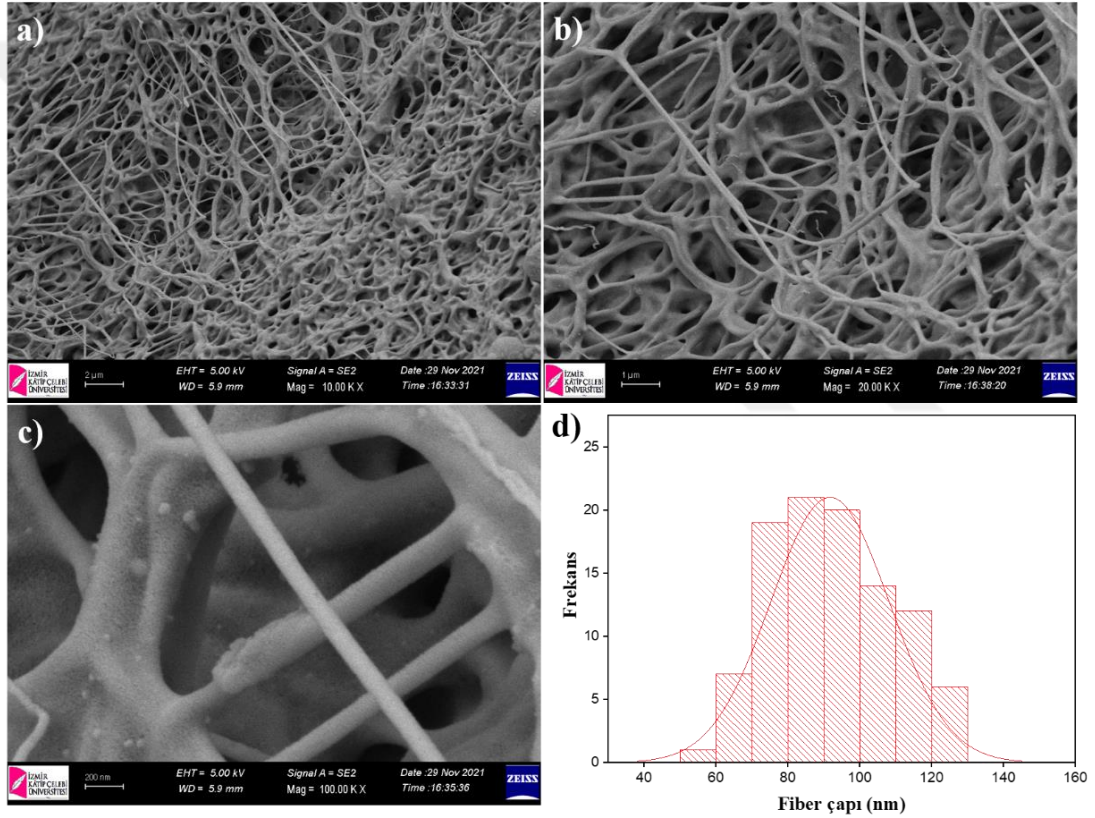
Şekil 66. 400 °C'de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) NiO, b) ZnO nanotaneçiklerine, c) NiZnO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları

Şekil 66a,b’de 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş metal oksit nanotancıklere ait XRD analiz sonuçları yer almaktadır. NiO, ZnO nanotancıkları ile ilgili analizler karşılaştırma amacı ile konulmuştur. Şekil 66c’de ise, NiZnO hibrit nanotancıklarına ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Kırınım sinyallerine karşılık gelen düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Şekil 66c’de referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-026-0808 referans kodu ile %43 oranında NiZnO ($\text{Ni}_{(0.9)}\text{Zn}_{(0.1)}\text{O}_1$) hibrit nanofiberi olduğu tespit edilmiştir. İşaretlenmemiş diğer sinyallerin NiO ve ZnO kristali ile eşleştiği görülmüştür. NiZnO hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 17,75 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 67. Elektroçirme tekniği ile elde edilmiş PVA/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri **a)** 10,00 K X, **b)** 50,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

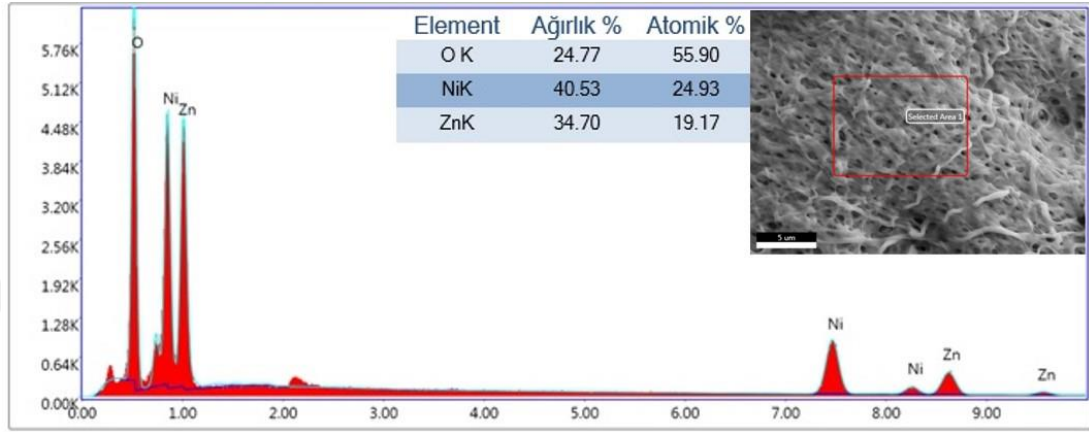
Şekil 67a-c’de elektroğirme tekniği kullanılarak elde edilen PVA/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 67d’de görüldüğü üzere PVA/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 132 \pm 5$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 68. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş NiZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a)10,00 K X, b) 50,00 K X, c) 100,00 K X, d) SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 68a-c’de elektroğirme tekniği kullanılarak elde edilen PVA/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucunda elde edilen NiZnO

nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 68d’de görüldüğü üzere NiZnO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 92 \pm 3$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



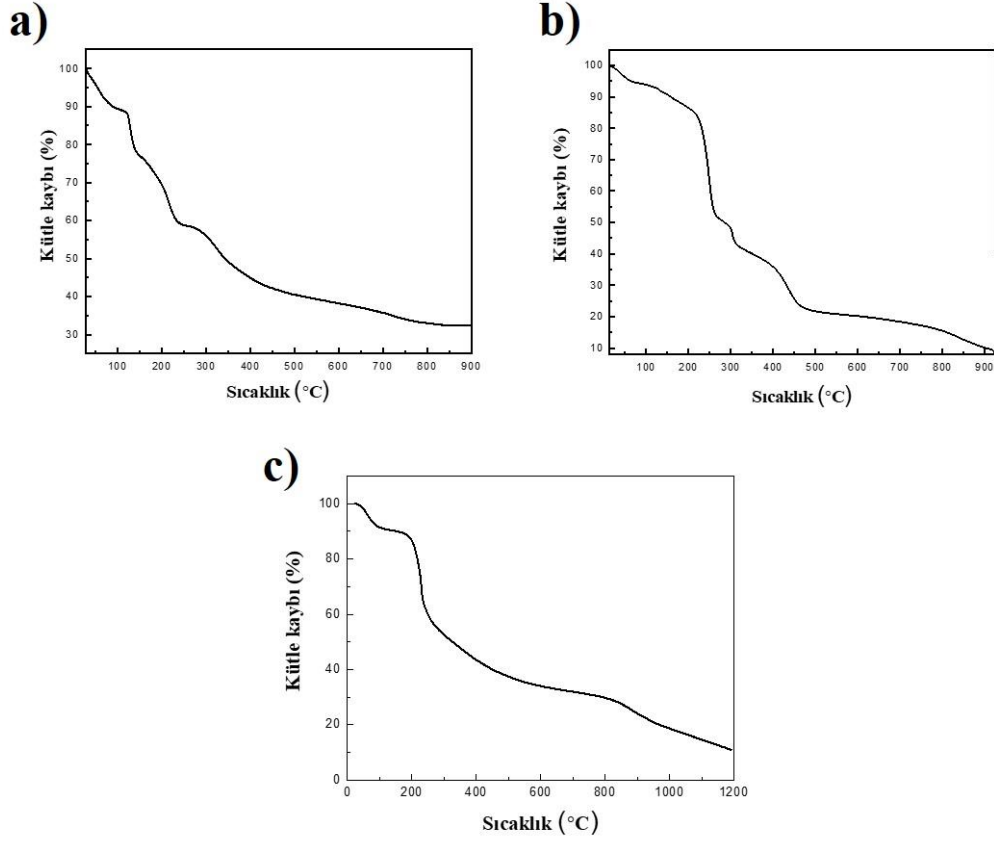
Şekil 69. NiZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 69’de görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş NiZnO nanofiberlerinin SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %40,53’inin Ni, %34,70’inin Zn ve %24,77’sinin ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin NiZnO yapısının varlığını doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

4.3.6 CuO-ZnO hibrit nanofibere ait analizler

CuO-ZnO hibrit nanofiberleri ile ilgili farklı amaçlarda kullanılmak üzere literatür de yapılmış olan çalışmaları incelendiğinde, elektroğirme tekniği kullanılarak 450 °C’de 3 saatlik kalsinasyon işlemi sonucunda ~ 130 nm çapında CuZnO hibrit nanofiberleri elde edildiği görülmüştür [124]. Yapılmış olan bir başka çalışmada sensör uygulamalarında kullanılmak üzere elektroğirme tekniği ile PVA/CuO-NiO nanofiberleri elde edilerek 350 °C’da 5 saatlik kalsinasyon işlemi uygulanmış ve nanofiberlerin çaplarının ~ 200 -250 nm olduğu görülmüştür [125].

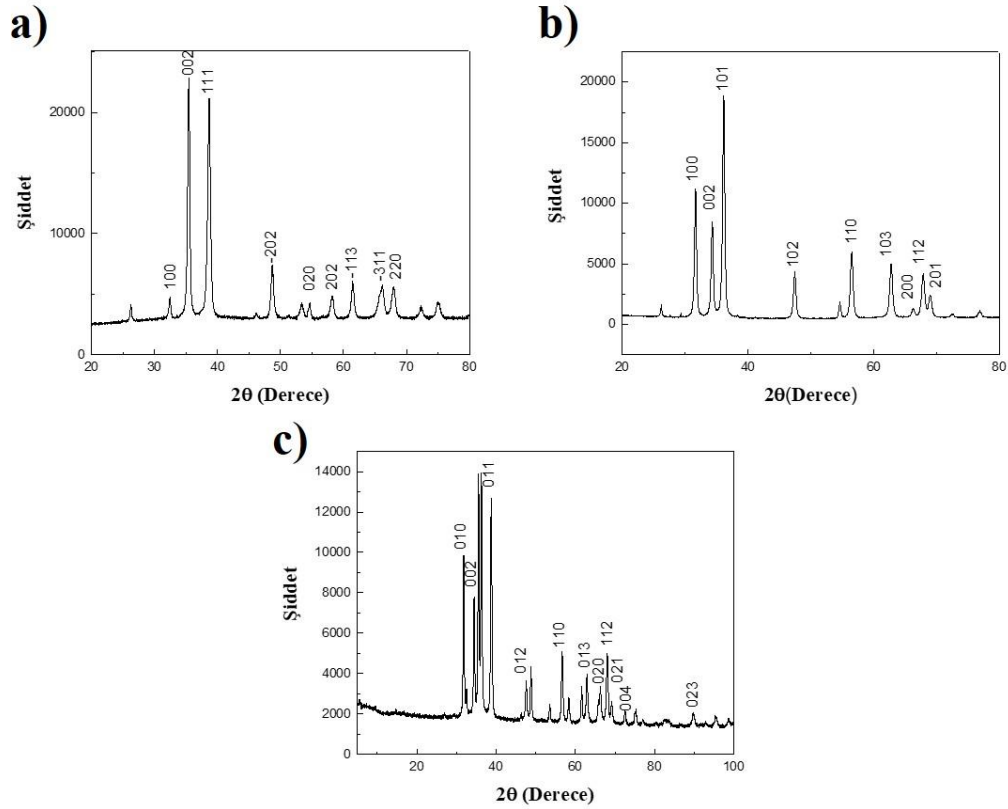
CuO-ZnO hibrit nanofiberlere ait TGA, XRD analizleri, SEM görüntüleri ve boyut analizi aşağıda yer almaktadır.



Şekil 70. Kalsine edilmemiş **a)** PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O nanofiberlerine ait, **b)** PVA / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanofiberlerine ait, **c)** PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanofiberlerine ait TGA analiz sonuçları

Şekil 70a,b'de tekli metal oksit (PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ve PVA / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) nanofiberleri için Şekil 70c'de ise, 1:1 oranında PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kalsine edilmemiş nanofiberlerinin termal kararlılığını incelemek amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Şekil 70a,b'den görüldüğü üzere PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O nanofiberleri ve PVA / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanofiberleri karşılaştırma amacı ile konulmuştur. Bu malzemelerden 1:1 oranında birleştirilerek elde edilmiş olan PVA / Cu(NO₃)₂·2.5H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O nanofiberleri için ~100 °C'lara gelindiğinde ~%11 oranında bir kütle kaybı ile malzemedeki su ve diğer uçucu malzemeler uzaklaşmaya başlamıştır. Bununla birlikte ~1200 °C'lere kadar kademeli kütle kaybı ile ~%10 oranında CuO-ZnO hibrit

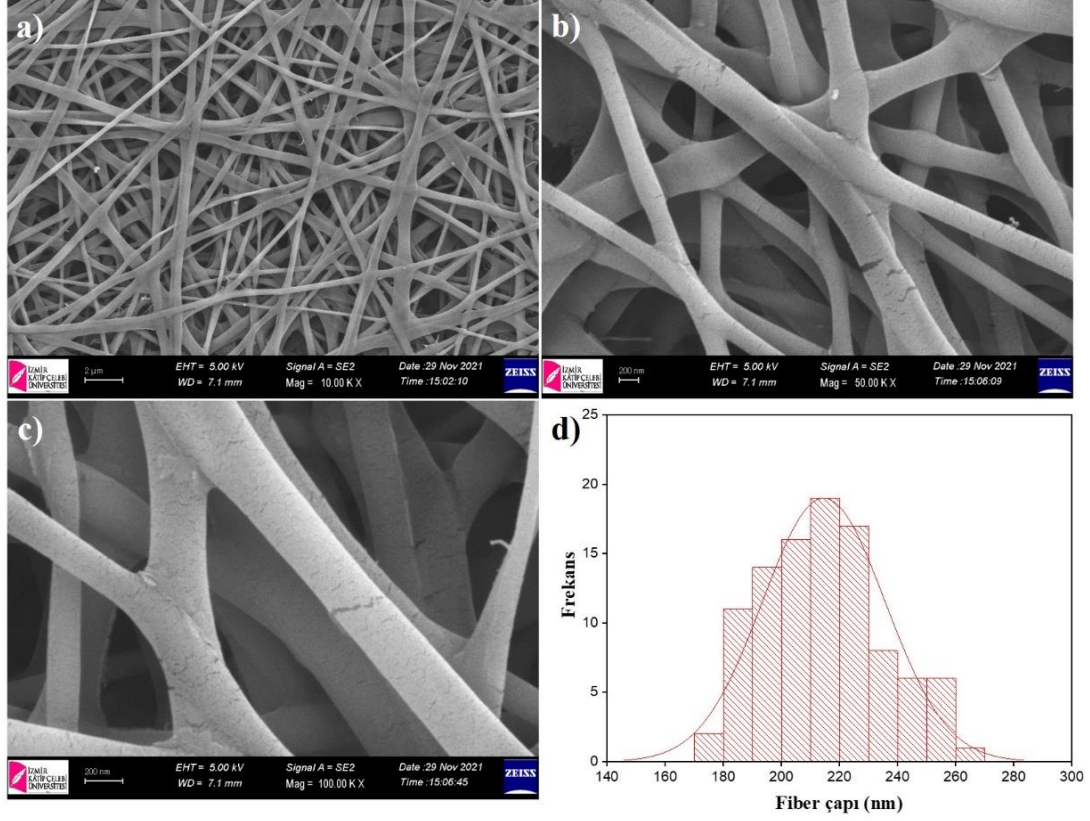
nanofiberleri elde edildiği görülmektedir. Kalsinasyon parametreleri (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıklarında 5 sa süre) sonrası elde edilmiş CuO ve ZnO nanofiberlerine ait XRD sonuçları elde edilmiştir. Bu XRD kırınım desenlerinin hibrit CuZnO nanofiberleri ile karşılaştırılması Şekil 71’te verilmiştir.



Şekil 71. 400 °C’de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş a) CuO, b) ZnO nanofiberlerine, c) CuZnO hibrit nanofiberlerine ait XRD analiz sonuçları

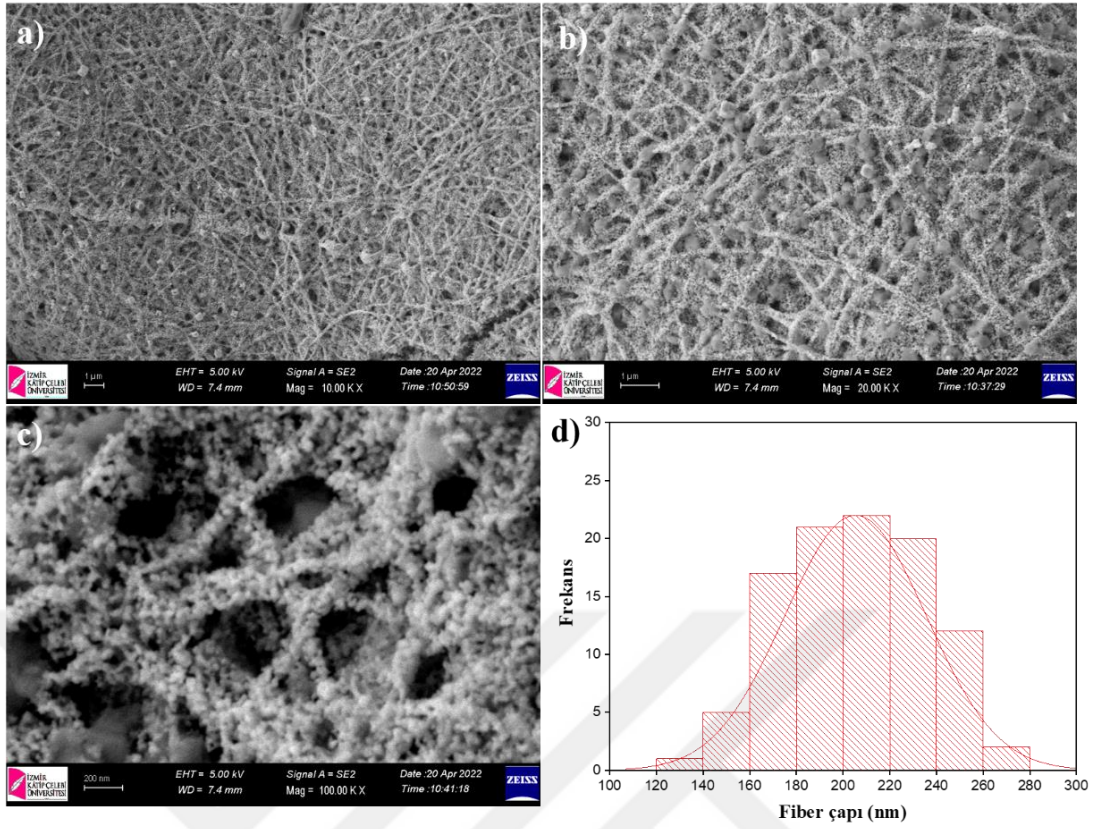
Şekil 71a,b’de 400 °C’ de 10 °C/dk 5 sa süre ile kalsine edilmiş nanotaneçiklerine ait XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Tekli yapılar olan CuO, ZnO nanofiberler ile karşılaştırma amacı ile konulmuştur. Şekil 71c’de ise, CuZnO hibrit nanofiberlerine ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Kırınım sinyallerine karşılık gelen kristalik düzlemler sırası ile gösterilmiştir. Şekil 71c’de referans sistemi ile yapılan eşleştirme sonucunda sentezlenen malzemelerin 98-018-6303 referans kodu ile %63 oranında CuZnO ($Cu_{(0.9)}Zn_{(0.1)}O$) hibrit nano kristali olduğu tespit edilmiştir. İşaretlenmemiş diğer sinyallerin CuO ve ZnO ile eşleştiği görülmüştür. CuZnO hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi

sonucunda ortalama kristalit boyutunun 20,8553 nm olduğu hesaplama sonucunda elde edilmiştir.



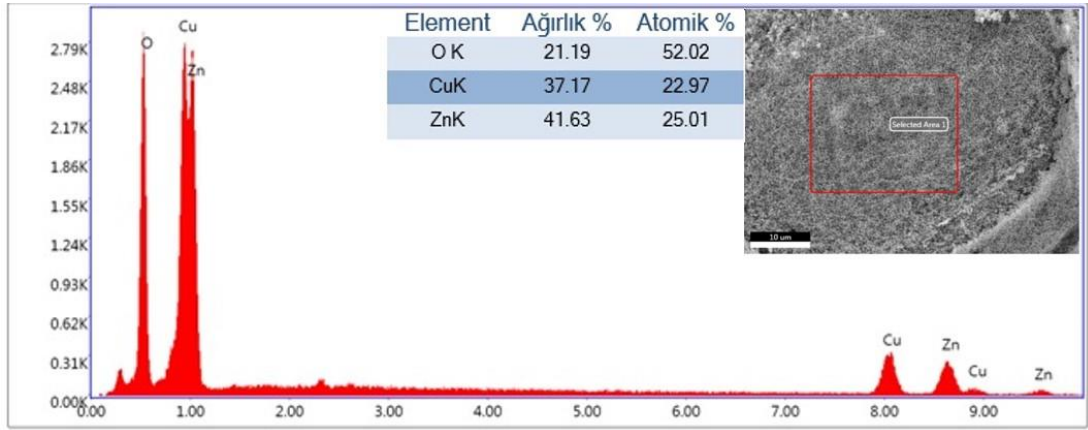
Şekil 72. Elektroçirime tekniği ile elde edilmiş PVA / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri **a)** 10,00 K X, **b)** 50,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

Şekil 72a-c'de elektroçirime tekniği ile elde edilmiş PVA/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanofiberlerine ait farklı büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 72d'de görüldüğü üzere PVA/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompozit nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 216 \pm 4$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 73. Elektroğirme tekniği ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’ de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucu elde edilmiş CuZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri **a)**10,00 K X, **b)** 20,00 K X, **c)** 100,00 K X, **d)** SEM görüntülerine ait fiber boyut analizi

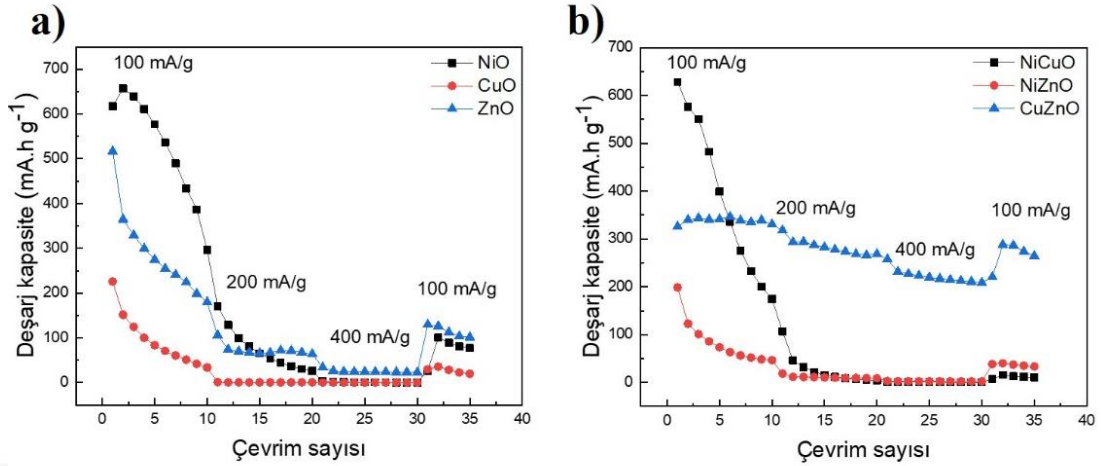
Şekil 73a-c’de elektroğirme tekniği kullanılarak elde edilen PVA/ Cu(NO₃)₂·2.5H₂O / Zn(CH₃COO)₂·2H₂O kompozit nanofiberlerine 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C’de 5 sa süre ile yapılan kalsinasyon sonucunda elde edilen CuZnO nanofiberlerine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 73d’de görüldüğü üzere CuZnO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması ~208±7 nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 74. CuZnO nanofiberleri için EDS analizi spektrumu

Şekil 74’da görüldüğü üzere elde edilen kalsine edilmiş CuZnO nanofiberlerinin SEM görüntülemesi ile birlikte gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda malzemenin ağırlıkça %41,63’inin Zn, %37,17’inin Cu ve %21,19’ının ise O elementlerine ait olduğu elde edilen yapının herhangi bir safsızlık içermeksizin CuZnO yapısının varlığını doğruladığı görülmektedir.

4.4 Tekli ve hibrit nanofiberlere ait pil performans ölçüm testleri



Şekil 75. Nanofiberlere ait deşarj-şarj çevrim kapasitesi grafikleri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar

Şekil 75a’da NiO, CuO ve ZnO tekli metal oksit nanofiberleri için üretilen anot elektrotların 0,01-3 V voltaj değişim aralığında ve 100, 200 ve 400 mA⁻¹ deşarj oranlarındaki ve tekrardan 100 mA⁻¹ deşarj performansını göstermektedir. NiO nanofiberlerden üretilen Li-iyon pil anot malzemesi için başlangıç deşarj kapasitesi 617 mA^hg⁻¹ olarak görülmüştür. Her 10 ölçümden sonra elde edilen deşarj kapasite değerleri 100 mA^g⁻¹’de 296 mA^hg⁻¹’e, 200 mA^g⁻¹’de 26 mA^hg⁻¹’e, 400 mA^g⁻¹’de 0,3 mA^hg⁻¹’e düşüş gösterdiği ve tekrar 100 mA^g⁻¹ şarj/deşarj hızına dönüldüğünde ise 77 mA^hg⁻¹ kapasiteye ulaşarak, hızlı şarj/deşarj işlemleri sırasında kaybedilen kapasitesinin bir kısmını geri kazandığı görülmektedir. NiO nanofiberlerinin başlangıç kapasitesi CuO ve ZnO nanofiberleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olmasına rağmen, kapasite tutma özelliğinin zayıf olduğunu ve başlangıç kapasitesinin %0,04’ne karşılık geldiği görülmektedir. CuO nanofiberlere bakıldığında ise 226 mA^hg⁻¹ deşarj kapasitesi ile daha düşük başlangıç kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ancak, 30 döngüden sonra kapasitesi 0,12 mA^hg⁻¹ değerine düşerek kapasite tutma değerinin %0,01 olduğu yani neredeyse tamamen yok olduğu söylenebilir. Bunun ile birlikte tekrar şarj işleminin ardından 100 mA^g⁻¹ çıkıldığında sahip olduğu kapasite yaklaşık 30 mA^hg⁻¹ olduğu görülmüştür. ZnO nanofiberlerinde ise başlangıç deşarj kapasitesi 517 mA^hg⁻¹ iken 100 mA^g⁻¹’de ilk 10 döngüden sonra kapasite kaybının

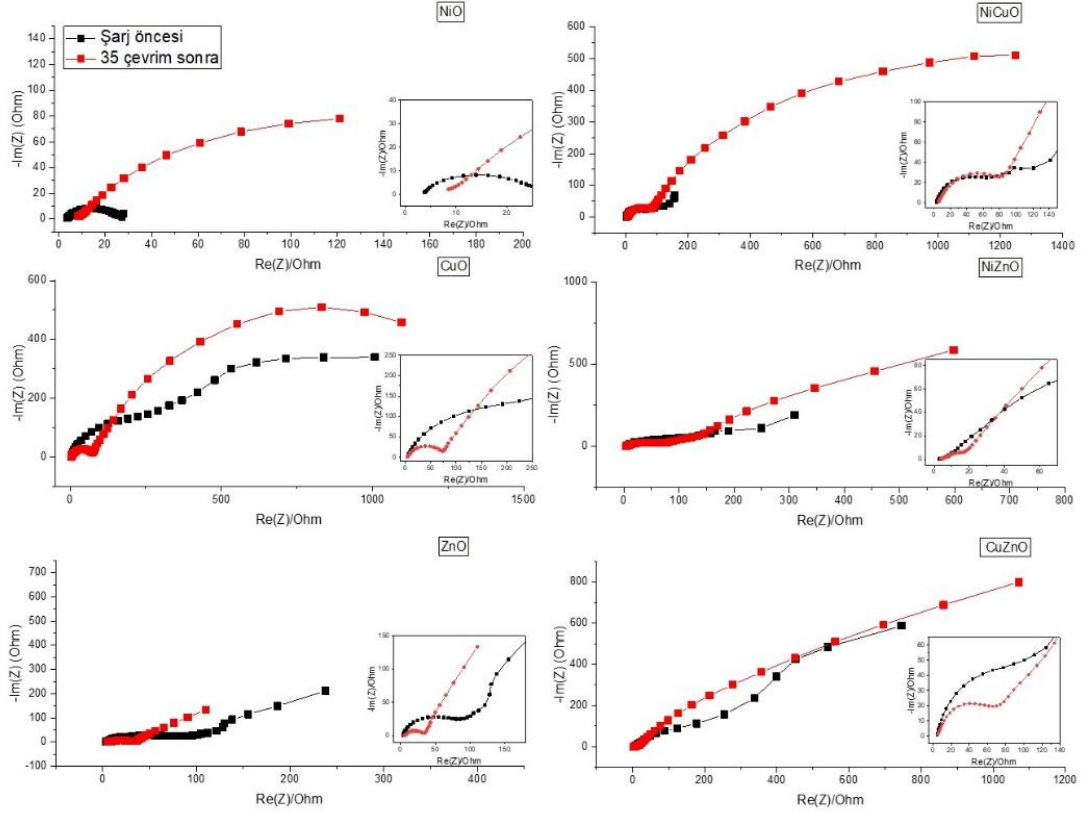
%65 olduğu görülmektedir. ZnO nanofiberlerinin 30 döngüden sonra ise 33 mAhg^{-1} seviyelerine düşerek yaklaşık %95'lik bir kayıp meydana gelmiştir. Pil tekrar başlangıç durumuna yani 100 mAhg^{-1} deşarj hızına getirildiğinde ise $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ kapasite elde edilmiş olup en yüksek geri dönüş bu malzeme için gerçekleşmiştir.

Şekil 75 b)'de ikili metal oksitlerden üretilen nanofiber anot malzemelerinin toplam 30 döngü üzerinden deşarj ve başlangıç deşarj hızına döndürülerek elde edilen 5 döngü deşarj kapasitesi gösterilmiştir. NiCuO, NiZnO ve CuZnO malzemelerinin başlangıç deşarj kapasitelerinin sırasıyla 628, 198 ve 326 mAhg^{-1} olup en yüksek başlangıç kapasitesinin NiCuO malzemesi olduğu görülebilir. On çevrimden sonra, NiCuO, NiZnO ve CuZnO'nun kapasitesi 100 mAhg^{-1} ' de %72, %76 ve %1 azalırken 100 mAhg^{-1} için CuZnO malzemesinin sabit kaldığı söylenebilir. 200 mAhg^{-1} deşarj hızında ise kapasite kaybı sırasıyla %96, %53 ve %15 olup CuZnO malzemesinin yine kapasite değerini koruyan en uygun malzeme olduğu görülmektedir. 30 döngüden sonra ise kapasite tutma özelliğinin NiCuO için %0,05, NiZnO için %1,1 ve CuZnO için %36 olduğu ve daha fazla kapasite azalmasının olmadığı görülmektedir. Malzemeleri tekrar 100 mAhg^{-1} ile şarj işlemi uygulandığında ise sırası ile %45, %13 ve %20 lik kapasite geri kazanımı gerçekleşmiştir.

İkili metal oksitler ile tekli metal oksitler karşılaştırıldığında, teklilerde düşük kapasiteye sahip malzemelerin ikili yapılarında Li-iyon pil performansında kapasiteyi yükselttiği açık bir şekilde söylenebilir. CuO tekli nanofiberlerinden üretilen anot malzemesi için başlangıç kapasite değerleri oldukça düşükken, NiO ve ZnO malzemeleri ile katkılanarak oluşturulan ikili yapılarda ise başlangıç kapasite değerleri daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, CuZnO malzemesinin kapasite tutma değerleri CuO tekli yapısında stabil olmamasına rağmen hibrit yapısında verimliliğin arttığı görülmektedir.

30 döngü sonrasında, 100 mAhg^{-1} için 5 döngü daha gerçekleştirildiğinde kapasitenin NiO, CuO ve ZnO için sırası ile %4.21, %13.19 ve %25.10'unun geri kazanıldığı görülmektedir. Kapasiteyi geri kazanabilme özelliğinin ZnO için diğer iki metal oksite göre daha yüksek olduğu görülmektedir. ZnO'nun bu davranışını CuO izlemektedir. İkili metal oksitlere bakıldığında ise NiCuO, NiZnO ve CuZnO sırası ile başlangıç kapasitelerinin %1.15, %19,42 ve %67,64'unu geri kazanabilmiştir. İkili

metal oksitlerde ise kapasite geri kazanımı için en verimli malzeme CuZnO olmuştur ve bunu NiZnO izlemektedir.

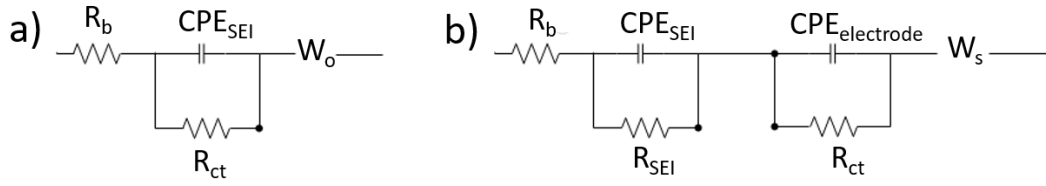


Şekil 76. Nanofiberlere ait EIS eğrileri a) tekli metal oksitler, b) ikili metal oksit yapılar

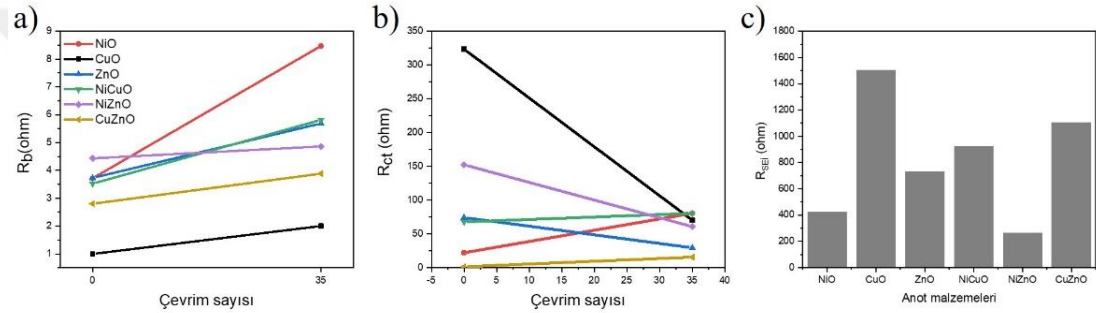
Tekli ve ikili metal oksit nanofiberlerin elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) Şekil 76'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere her bir metal oksit anot malzemesi için başlangıçta deşarj işleminden önce olmak üzere 10 ve 35 şarj/deşarj döngüsünden sonra 10 mHz – 100 kHz aralığında empedans grafikleri elde edilmiştir.

Şekil 76'deki EIS sonuçlarına bakıldığında altı metal oksit anot malzemesinin her biri için şarj ve deşarj döngülerinden ilki tek bir yarım daire şeklinde gösterilmiştir. Bu değerlere bakıldığında R_s ve R_{ct} değerleri elde edilmiş olup ancak düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansı nanotaniciklerde olduğu gibi bu değerlendirmeden çıkarılmıştır. 35 çevrimden sonra ilk kapasite değerine kıyasla tekli nanofiberler olan NiO, CuO, ZnO için kapasitesi koruması; %13, %9, %20 olurken, ikili nanofiberler

olan NiCuO, NiZnO ve CuZnO için; %2, %17, %81 değerlerine sahiptir. En düşük kapasite kaybı CuZnO malzemesinde iken, NiCuO kapasite tutma özelliği neredeyse tamamen kaybolmuştur.

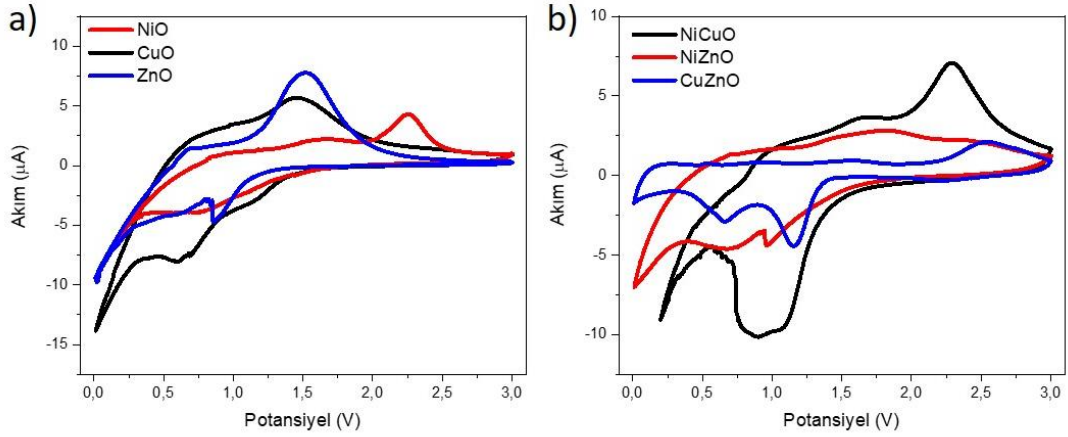


Şekil 77. Nanofiberler için EC-Lab programı ile fit işlemi yapılması için kullanılan eşdeğer devre elemanları ile oluşturulan iki farklı devre modeli



Şekil 78. Altı farklı nanofiber metal oksit anot malzemesi için 10 çevrim ve 35 çevrimden sonraki eşdeğer devre modelleri baz alınarak fit edilmiş grafikler

EC Lab programı yardımı ile Şekil 77a ve b' de görülen eşdeğer devre modelleri kullanılarak elektrokimyasal impedans parametreleri fit edilmiştir. Sonucunda R_b , R_{ct} ve R_{sei} değerleri elde edilmiş olup, direncinin artması ile pil kapasitesinin düştüğünü görülmektedir. Ayrıca pil yapısı içerisinde elektron transfer aktarımının güçleşmesi kapasiteyi arttırmıştır. Elde edilen verilere ait grafikler Şekil 78'de görülmektedir. Nanotanecikler ve nanolifler ile yapılan impedans spektroskopisi sonuçlarında pil performanslarının deşarj döngüleri göz önüne alındığında, R_{ct} değerleri ile ilişkili olduğu saptanmıştır. Elde edilen R_{ct} değerleri NiCuO, NiO, CuO, NiZnO, ZnO, CuZnO sırası ile azalırken, kapasite geri kazanımı bu malzeme sıralaması ile en düşüğe en yükseğe doğrudur. Bu sonuçlar nanotanecikler ve nanolifler için aynı doğrultuda bulunmuştur. Fakat nanotanecikler için kapasitesi en yüksek malzeme NiCuO iken, nanolifler için CuZnO olarak tespit edilmiştir. Bu da malzeme morfolojisinin kapasite üzerine etkisini açık bir şekilde göstermektedir.

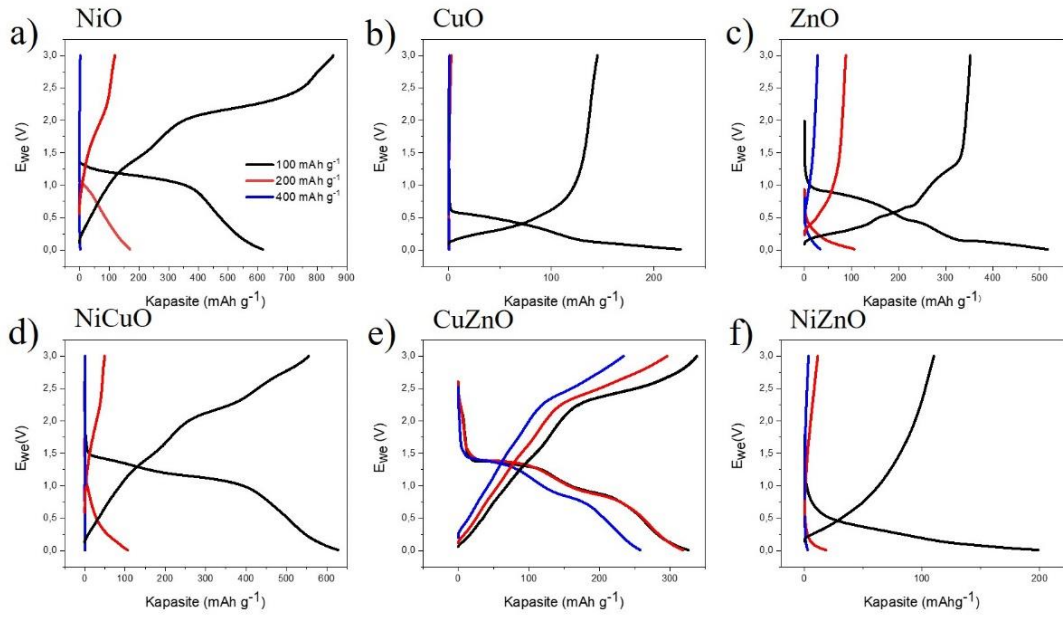


Şekil 79. a) tekli metal oksitler nanofiberler, **b)** ikili metal oksit nanofiberlere ait CV eğrileri.

Şekil 79'de 1 mV/s tarama hızında metal oksit nanofiberler için CV eğrileri gösterilmektedir. Malzemelerin elektrokimyasal davranış mekanizmasını anlamak için CV eğrileri, 0 ila 3 V (Li/Li⁺'ya karşı) arasında değişen bir voltaj spektrumu boyunca ölçülmüştür. Şekil 79a, tekli metal oksit nanofiber anot malzemelerinden elde edilen pil hücreleri için CV ölçümlerini göstermektedir. Katodik tarama boyunca, NiO nanofiber elektrotlar için indirgeme piki 2.26 V'da görünmektedir. Bu pikin oluşturduğu güçlü tepe, NiO'nun Ni'e indirgenmesi ile ilgili olduğu düşünülebilir ve SEI tabakasının oluşumuna yol açan elektrolit ayrışmasının yanı sıra amorf Li₂O oluşumundan kaynaklanmaktadır. NiO nanoparçacıkları için anotik tarama, Ni' in Ni²⁺ ya oksidasyonuna karşılık gelen 0.72 V'ta indirgeyici keskin olmayan bir pik bulunmaktadır. CuO nanoparçacıkları için 1,46 V'daki katodik pik, SEI oluşumuna bağlanabilir. Anotik tarama sırasında, SEI filminin deformasyonu, Cu'nun Cu₂O ve CuO'ya oksidasyonu ile ilişkilendirilebilen 0.59 ve 1.16 V'de iki oksidatif pik ortaya çıktığı görülmektedir. Fakat her iki oksidasyon potansiyellerine karşılık gelen indirgeme pikleri görülmemektedir. Bu nedenle, CuO malzemesinin hızlı kapasite sönümlemesi, tersinmez elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle açıklanabilir.

ZnO nanofiberleri için ise 1.52 ve 0.69 V'ta iki anotik pik noktası bulunmaktadır. 0.85 V'da meydana gelen oksidasyon pik noktası ZnO'in Li⁺ depolanması oksidasyona bağlı olmaktadır [103], [104]. Şekil 79b'de, hibrit

nanofiberler için CV eğrileri görülmektedir. Parçacıkların ikili karışımları, tersine çevrilebilir oksidasyon ve indirgeme potansiyeli pikleri sergilemektedir. NiZnO malzemesinin ilk kapasite değerinin ve kapasite korunumunun düşük olması zayıf oksidasyon piki ile açıklanabilir.



Şekil 80. Anot malzemesi olarak üretilen **a)** NiO, **b)** CuO, **c)** ZnO, **d)** NiCuO, **e)** CuZnO, **f)** NiZnO nanofiberlerinden elde edilen Li-iyon hücre pilleri için 0,01 – 3,0 V aralığında ve 100, 200, 400 mA g⁻¹ akım yoğunluğu altındaki şarj-deşarj eğrileri.

Altı farklı metal oksit nanofiberden üretilen anot hücreleri oda sıcaklığında 0,01-3 V voltaj aralığında 100, 200 ve 400 mA g⁻¹ akım yüklerinde şarj edildi ve boşaltılma işlemi gerçekleşti. Şekil 80’de, özgül kapasite ve akım yükü, anot malzemesinin toplam kütesine göre hesaplanması ile elde edilerek farklı anot metal oksit malzemelerinden oluşan hücreler aynı olmayan şarj-deşarj döngüleri sergilediği görülmüştür. NiO, metal oksit nanofiber anot malzemeler içerisinde en yüksek başlangıç kapasitesi olan 854 mA g⁻¹ değerine sahiptir vedeşarj işleminden sonra 617 mA g⁻¹ kapasite değerine düşmüştür. 200 mA g⁻¹ akım yoğunluğu altında şarj işlemi sonrasındadeşarj edildiğinde kapasitesi 170 mA g⁻¹ değerine gelmiştir. Ancak kapasitesinin 100 mA h/g akım yoğunluğu altında şarj işlemi sonucunda tamamen tükendiği gözlenmiştir. CuO nanofiberlerden oluşan nanofiber anot malzemeler ise 200 mA h/g şarj işleminde tükenirken, ZnO nanofiber anot malzemesi tekli anotlar

içerisinde başlangıç şarj kapasitesine kıyasla sadece kapasitesinin %9'unu koruyarak tekli anot malzemeleri içerisinde en yüksek performansı sergilemektedir. Ancak ikili nanofiber anot malzemesi olan CuZnO şarj/deşarj döngüsü Şekil 80e'de görüldüğü gibi oldukça yüksek bir verimliliğe sahip olup ilk kapasitesinin %76'sını koruyabilmiştir. NiZnO ve NiCuO anot malzemeleri ise 400 mA g^{-1} akım yoğunluğu altında neredeyse tamamen tükenmiştir. Bu sonuçlar EIS grafikleri ile uyum göstermektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, termal bozundurma yöntemi ile hibrit metal oksit nanotaneceklerin, elektroçirme tekniğı ile ise nanofiberlerin üretimi ve üretilen nanotanecek ve nanofiberlerin anot malzemesi olarak kullanılmasıyla, yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun çalışma ömrüne sahip, yeni nesil Li-iyon pillerin üretimi amaçlanmıştır. Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak hibrit metal oksit yapılarının tercih edilmesinin başlıca nedeni, metal oksitlerin yüksek teorik performansa sahip olması, ikili ve üçlü bileşiklerinin sinerjik etkilerinin güçlü olması ve değıştirilebilir morfolojilere sahip olmasıdır. Bu özellikler, Li-iyon pillerde sık karşılaşılan düşük Coulombik verimlilik, hacim genişlemesi ve termodinamik kısıtlamalar gibi tipik problemlerin üstesinden gelinebileceğini göstermektedir. Ayrıca, anot malzemesi olarak metal oksitlerin hibrit yapılarının henüz yeterince incelenmediğı saptanmıştır.

Metal oksit nanoyapıların sentezinde literatürde yer edinmiş birçok metot bulunmaktadır. Sentez metodu dolayısıyla elde edilen malzemenin spesifik yüzey alanı, gözeneklilik, kristallik, faz bileşimi, parçacık boyutu gibi özellikleri uygulama alanlarındaki performanslarını büyük ölçüde etkilemektedir. Ayrıca başlangıç malzemelerinin türü, ısıl işlemi (sıcaklık, süre, ısıtma ve soğutma hızı) ve çevreleyen atmosfer metal oksit yapıların oluşumuna etki etmektedir. Genellikle metal asetat ve nitrat hidratlar, termal veya oksidatif bozunma ile kolayca oksit formlarına dönüştürülebildiklerinden, metal oksitlerin öncülü olarak sıklıkla tercih edilmektedir.

İlk olarak farklı kalsinasyon parametrelerinde CuO, NiO, ZnO, CuNiO, CuZnO ve NiZnO nanotanecekler ve nanofiberler sentezlenmiş olup, en uygun kalsinasyon parametreleri 10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C'de ve 5 sa süre olarak bulunmuştur. Literatürde kullanılan kalsinasyon sıcaklıkları genel olarak 500 °C ve üzerinde olduğu görülmüştür [108], [113], [122]. Sıcaklık artışı ile birlikte (800 °C ve üzerinde) malzemelerin morfolojisinde bozulmalar gözlemlenmiştir. Bu bulgu, çalışmada daha düşük sıcaklık koşullarının tercih edilmesine yol açmıştır. Düşük sıcaklıkta işlem yapılması, morfolojik bütünlüğün korunmasına yardımcı olmakta ve bu da malzemenin performansı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, gelecekteki çalışmalarda yüksek sıcaklık koşullarının deneyimlenmesi önem arz etmektedir. Özellikle, yüksek sıcaklıkta polimer uzaklaştırma işleminin verimliliğı

ve elde edilen kapasite değerlerinin düşük sıcaklıkta elde edilen sonuçlarla kıyaslanması gerekmektedir. Bu, yüksek sıcaklık işlemlerinin malzeme performansına etkisinin daha iyi anlaşılmasına ve potansiyel olarak daha yüksek verimlilik sağlayabilecek yöntemlerin geliştirilmesine katkıda bulunacaktır.

Ni, Cu ve Zn tuzları kullanılarak elde edilen metal oksit nanotaneçikler Li-iyon pillerde anot aktif elektrot olarak kullanılmış ve elektrokimyasal ölçümleri yapılarak pil performansları karşılaştırılmıştır. Tekli (CuO, NiO, ZnO) ve hibrit (CuNiO, CuZnO ve NiZnO) metal oksit nanotaneçikler farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlenerek bu malzemelerin anot olarak kullanımında performansları incelenmiştir [126]. Teorik performansları oldukça yüksek olan bu metal oksit nanotaneçikler ile oluşturulabilecek Li-iyon pillerin verimlilik ve kararlılık performansları geliştirilerek ileride pek çok elektronik cihazlar için kullanımının artabileceği düşünülmektedir.

Nanotaneçikler için elde edilen sonuçlara bakıldığında; CuO mikrotaneçiklerine ait XRD analizinden malzemenin %82 CuO kristali olduğu tespit edilmiş olup SEM görüntülemeleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda parçacıkların boyutlarının ortalaması $2\pm 0,3$ μm olup bu elde edilen parçacıklar üzerlerinde nanoyapıların bulunduğu (~ 300 nm uzunluğunda ve ~ 80 nm genişliğinde) ve homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. NiO mikrotaneçiklerine bakıldığında elde edilen XRD kırınım deseninden malzemenin %79 NiO kristali olduğu tespit edilmiş ve SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda elde edilen küresel taneçiklerin boyutunun $\sim 850\pm 80$ nm olup homojen dağılıma sahip olduğu görülmüştür. ZnO mikrotaneçiklerine ait XRD kırınım deseninden malzemenin %85 ZnO nano kristali olduğu tespit edilmiş olup ZnO malzemesi için alınan SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda elde edilen küresel parçacıkların yaklaşık ortalaması 145 ± 12 nm olup elde edilen parçacıklar homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen farklı metal oksit malzemeler için farklı parçacık boyutları, malzemelerin yüzey alanlarını değiştirmekte bunun sonucu olarak da pil performans sonuçlarına etki etmesi gerektiği öngörülmüştür. Tekli nanotaneçiklere bakıldığında, en küçük taneçik boyutuna sahip (145 ± 12 nm) ve en saf malzemenin (%85 ZnO nano kristali) ZnO nanotaneçikleri olduğu söylenebilir.

SEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut analizi sonucunda CuNiO nanotaneceklerinin ortalama çapının $\sim 96 \pm 6$ nm olduğu görülmektedir. XRD kırınım deseni literatürde yapılmış olan analizler ile eşleştirildiğinde %62 oranında CuNiO (Cu(0.05)Ni(0.95)O) hibrit nanokristali olduğu görülmüştür. Scherrer eşitliği ile ortalama kristal boyutu 32,184 nm olarak bulunmuştur. Bir diğer hibrit nanotanecekler olan CuZnO malzemesinde ise SEM görüntülemesi sonucunda ortalama nanotanecek boyutunun $\sim 63 \pm 7$ nm olduğu görülmüş olup XRD kırınım desenine bakılarak %70 oranında CuZnO (Cu(0.9)Zn(0.1)O) hibrit nanokristali olduğu ve elde edilen nanokristal boyutunda Scherrer eşitliğinden 17,316 nm olarak tespit edilmiştir. Son olarak NiZnO nanotanecekleri ile ilgili yapılmış olana analizleri incelendiğinde, SEM görüntülemesi sonucunda ortalama nanotanecek boyutunun $\sim 248 \pm 17$ nm olduğu ve homojen dağıldığı görülmektedir. XRD kırınım deseninden %76 oranında NiZnO (Ni(0.05)Zn(0.95)O) hibrit nanokristali olduğu ve kristal boyutunun 18,332 nm olduğu Scherrer eşitliği ile yapılan hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Termal bozundurma yöntemi ile elde edilen farklı hibrit nanotanecekler (CuNiO, CuZnO ve NiZnO) aynı kalsinasyon parametreleri (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C' de 5 sa süre) uygulanmasına karşın, başlangıç metal tuzlarına bağlı olarak nanotanecek ve kristal boyutunda değişiklikler görülmektedir. Elde edilen veriler ışığında en küçük nanotanecek ve kristal boyutu CuZnO ($\sim 63 \pm 7$ nm ve $17,316$ nm) malzemesinde elde edilmiştir.

Elde edilen tekli ve hibrit nanotaneceklerin morfolojik, kristal yapı ve termal analizlerinden sonra incelenen pil performans değerlerine göre, NiO nanotaneceklerinin başlangıç deşarj kapasitesi $691 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ olup, CuO ve ZnO nanotanecekleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olmasına rağmen kapasite tutma özelliğinin zayıf olduğu söylenebilir. CuO nanotaneceklerine bakıldığında ise, $233 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deşarj kapasitesi ile başlangıç kapasitesi daha düşük olduğu ve 30 döngüden sonra ise kapasite tutma özelliğinin %49 ile en yüksek seviyede olmaktadır. ZnO nanotaneceklerinde ise ilk 10 döngüden sonra kapasite kaybının %99 olduğu görülmektedir. ZnO nanotaneceklerinin 30 döngüden sonra ise elektrot aktivitesini kaybetmiştir. Elde edilen sonuçlardan başlangıç kapasitesi en yüksek olan NiO nanotanecekleri olurken, kapasite tutma özelliği en iyi olanın CuO nanotanecekleri olduğu söylenebilir. Çalışılan malzemelere bağlı olarak çevrim sayısına göre kapasite

tutma özelliklerinin farklı olmasının başlıca nedeni, metallerin elektriksel özelliklerinin yanında morfolojik özelliklerinde farklı olması gösterilebilir.

Hibrit nanotaniciklerin pil performans değerleri ise, NiCuO, NiZnO ve CuZnO malzemelerinin başlangıç deşarj kapasitelerinin sırasıyla 567, 604 ve 572 mAh·g⁻¹ ile hemen hemen benzer olduğu görülmüştür. Kapasite tutma özelliğinin 30 çevrim sonunda NiCuO malzemesi için diğerleri ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu %24'ünü koruduğu söylenebilir. Dolayısıyla tekli NiO ve CuO malzemeleri ZnO malzemesi ile karşılaştırıldığında kapasite tutma özelliği yüksek olduğu için bunların hibrit yapısı olan NiCuO nanotaniciklerinde de beklenildiği üzere birbirlerini destekleyerek en yüksek kapasite tutma özelliği elde edilmiştir. NiCuO nanotaniciklerinin CuO nanotaniciklerinden daha düşük kapasite tutma özelliğine sahip olmasına rağmen, 30 döngüden sonra deşarj kapasitesi 2,5 kat daha fazladır. Bu durum ikili ürünlerin tek metal oksit nanotaniciklere kıyasla kapasite özelliklerini koruduğunu ve yüksek performanslı anot malzemelerinin sinerjik etkisinin elde edildiğini göstermektedir. İkili metal oksitlerin avantajına bakıldığında; ilk olarak, tekli metal oksitler ile karşılaştırıldığında başlangıç kapasitesinin yüksek olduğu, ikinci olarak ise Li-iyon pil performansında kapasiteyi yükselttiği açık bir şekilde görülmüştür.

Elde edilen anot malzemelerinin empedans verilerini daha iyi anlamak ve yorumlamak için EC-Lab programı kullanılarak oluşturulan iki farklı devre modeli ile fit işlemi yapılmıştır. Elde edilen empedans grafiklerine bakıldığında CuO malzemesinin diğer tekli ve ikili metal oksit nanotaniciklerine kıyasla nispeten daha düşük bir iç direnç sergilediği söylenebilir. Empedans verilerinde ZnO nanotanicikleri hariç diğer metal oksit nanotaniciklerde hafif bir artış olduğu görülmektedir.

Yaptığımız çalışmada metal oksit malzemelerden elde edilen nanotaniciklerle birlikte nanofiberlerinde özellikleri incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Metal oksit nanofiberler genel olarak küçük çapa ve büyük yüzey alanına sahip olması nedeni ile etkileşim alanları artmakta buda daha iyi mekanik mukavemet göstermesine sebep olmaktadır. Bu mekanik mukavemet malzemenin farklı kristal yapısına ve morfoloji ile de yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Metal oksit nanofiberler için de

nanotaneceklerde yapıldığı gibi termal özellikleri, kristal ve morfolojik yapılarının yanısıra pil performans özellikleri incelenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

CuO nanofiberleri için yapılan XRD analizi sonucunda %72 CuO nanokristali olduğu tespit edilmiş olup SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 95 \pm 15$ nm olduğu ve elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. NiO nanofiberlerine bakıldığında ise yapılan XRD analizi sonucunda malzemenin %80 NiO nanokristali olduğu tespit edilmiş ve SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerinin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması 193 ± 22 nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. ZnO nanofiberleri için ise yapılan XRD analizinden %76 ZnO nanokristali olduğu ve SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerinin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çapları ortalama 273 ± 55 nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Dolayısı ile farklı metal oksit malzemelere bağlı olarak farklı fiber çapına sahip nanofiberler elde edildiği görülmektedir. Elde edilen bu farklı çaplardaki farklı metal oksit nanofiberlerin yüzey alanlarında da bir değişime neden olmakta ve bu morfoloji farklılıklarının da pil performans değerlerini etkilemesi beklenmektedir. Tekli nanofiberler için elde edilen sonuçlara baktıldığında, malzemelerin saflık oranları birbirine yakın olup (%(72-80)) en küçük fiber çapına sahip olan malzemenin CuO nanofiberleri ($\sim 95 \pm 15$ nm) olduğu saptanmıştır.

Hibrit nanofiberler için elde edilen analiz sonuçlarından, ilk olarak CuNiO nanofiberlerine bakıldığında farklı kalsinasyon parametreleri (10 °C/dk ısıtma hızıyla ($400, 800, 1100$ °C) sıcaklıklarında 5 sa süre) denenmiştir. Nanofiber morfolojisi ve yapısı için en uygun parametre bu malzeme içinde (10 °C/dk ısıtma hızıyla 400 °C sıcaklıklarında 5 sa süre) belirlenmiş olup, yapılan XRD analizi sonucunda %60 CuNiO ($\text{Cu}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}$) hibrit nanokristali olduğu tespit edilmiştir. CuNiO hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun $5,46$ nm olduğu hesaplama sonucunda elde edilmiştir. Yapılan SEM görüntülemesi üzerinden nanofiberlerin boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 58 \pm 5$ nm olup elde edilen fiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. NiZnO nanofiberlerine bakıldığında, yapılan XRD analizi sonucunda %43 oranında NiZnO ($\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}$) hibrit nanofiberi olduğu tespit

edilmiştir. NiZnO hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristal boyutunun 17,75 nm olduğu yapılan hesaplama sonucunda elde edildi. Kalsinasyon uygulanmış NiZnO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 92 \pm 3$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Son olarak CuZnO hibrit nanofiberlerine bakıldığında ise, XRD analizi sonucunda %63 oranında CuZnO (Cu(0.9)Zn(0.1)O) hibrit nano kristali olduğu tespit edilmiştir. CuZnO hibrit nanofiberleri için sinyallerin Scherrer eşitliği ile analiz edilmesi sonucunda ortalama kristalit boyutunun 20,8553 nm olduğu görüldü. Kalsine edilmiş CuZnO nanofiberleri için alınan SEM görüntülemesi üzerinden boyut analizi sonucunda nanofiberlerin çaplarının ortalaması $\sim 208 \pm 7$ nm olup, elde edilen nanofiberlerin homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü. Hibrit nanofiberlere yapılan analizler sonucunda, en düşük fiber çapının $\sim 92 \pm 3$ nm NiZnO nanofiberleri olduğu gözlenmiştir.

Tekli ve hibrit, nanotanecik ve nanofiberlerin morfolojik, kristal yapı ve termal özellikleri ve pil performans değerlerine incelenmiştir. Tekli nanotaneciklere bakıldığında, NiO nanotaneciklerinin başlangıç deşarj kapasitesi 691 mAhg^{-1} olup, CuO ve ZnO nanotanecikleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olmasına rağmen kapasite tutma özelliğinin zayıf olduğu söylenebilir. CuO nanotaneciklerine bakıldığında ise, 233 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi ile başlangıç kapasitesi daha düşük olduğu ve 30 döngüden sonra ise kapasite tutma özelliğinin %49 ile en yüksek seviyede olmaktadır. ZnO nanotaneciklerinde ise, ilk 10 döngüden sonra kapasite kaybının %99 olduğu görülmektedir. ZnO nanotaneciklerinin 30 döngüden sonra ise elektrot aktivitesini kaybetmiştir. Elde edilen sonuçlardan, başlangıç kapasitesi en yüksek olan NiO nanotanecikleri olurken, kapasite tutma özelliği en iyi olanın CuO nanotanecikleri olduğu söylenebilir. Çalışılan malzemelere bağlı olarak çevrim sayısına göre göre kapasite tutma özelliklerinin farklı olmasının başlıca nedeni, incelenen metallerin elektriksel özelliklerinin yanında morfolojik özelliklerinde farklı olması gösterilebilir.

Hibrit nanotaneciklerin pil performans değerleri ise, NiCuO, NiZnO ve CuZnO malzemelerinin başlangıç deşarj kapasitelerinin sırasıyla 567, 604 ve 572 mAhg^{-1} ile

benzer olduğu görülmüştür. Kapasite tutma özelliğinin 30 çevrim sonunda NiCuO malzemesi için diğerleri ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu %24'ünü koruduğu görülmüştür. Dolayısıyla tekli NiO ve CuO malzemeleri ZnO malzemesi ile karşılaştırıldığında kapasite tutma özelliği yüksek olduğu için bunların hibrit yapısı olan NiCuO nanotaneçiklerinde de beklenildiği üzere birbirlerini destekleyerek en yüksek kapasite tutma özelliği elde edilmiştir. NiCuO nanotaneçiklerinin CuO nanotaneçiklerinden daha düşük kapasite tutma özelliğine sahip olmasına rağmen, 30 döngüden sonra deşarj kapasitesi 2,5 kat daha fazladır. Bu durum ikili ürünlerin tek metal oksit nanotaneçiklere kıyasla kapasite özelliklerini koruduğunu ve yüksek performanslı anot malzemelerinin sinerjik etkisinin elde edildiğini göstermektedir. İkili metal oksitlerin avantajına bakıldığında; ilk olarak, tekli metal oksitler ile karşılaştırıldığında başlangıç kapasitesinin yüksek olduğu, ikinci olarak ise Li-iyon pil performansında kapasiteyi yükselttiği açık bir şekilde görülmüştür.

Anot malzemelerinin empedans verilerini daha iyi anlamak ve yorumlamak için EC-Lab programı kullanılarak oluşturulan iki farklı devre modeli ile fit işlemi yapılmıştır. Elde edilen empedans grafiklerine bakıldığında CuO malzemesinin diğer tekli ve ikili metal oksit nanotaneçiklerine kıyasla nispeten daha düşük bir iç direnç sergilediği söylenebilir. Empedans verilerinde ZnO nanotaneçikleri hariç diğer metal oksit nanotaneçiklerde hafif bir artış olduğu görülmektedir.

Tekli nanofiberlerin pil performansına bakıldığında, NiO nanofiberlerinin başlangıç kapasitesi CuO ve ZnO nanofiberlere kıyasla en yüksek olmasına rağmen, kapasite tutma özelliğinin zayıf olduğu ve diğer tekli yapılara benzediği görülmektedir. Tekli nanofiberlerin hepsinde 30 çevrim deşarj işleminden sonra 5 çevrim 100 mAg^{-1} şarj/deşarj işlemi gerçekleşmiş olup en yüksek geri dönüş ZnO nanofiberleri için gerçekleştiği görülmüştür. Yine nanotaneçiklerde olduğu gibi tekli metal oksit nanofiberlerde de çevrim sayısına bağlı olarak kapasite tutma özelliklerindeki değişimin metal oksitlerin elektriksel özelliklerinin farklı olmasının yanında morfolojik farklılıklardan da kaynaklandığı görülmektedir.

İkili metal oksitlerden üretilen nanofiber anot malzemelerinin başlangıç kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek kapasite değerinin 628 mAhg^{-1} ile NiCuO nanofiber malzemesi olduğu görülebilir. Hibrit nanofiberlere uygulanan 100 mAg^{-1} 'da

10 çevrimlik deşarj işleminden sonra, 10 çevrimlik 200 mA g^{-1} 'de deşarj işleminde NiCuO ve NiZnO hızla kapasitesi düşerken CuZnO nanofiberleri daha stabil kalmış ve kapasitesini korumuştur. İkili metal oksitler tekli metal oksitler ile karşılaştırıldığında, teklilerde düşük kapasiteye sahip malzemelerin ikili yapılarında Li-iyon pil performansında kapasiteyi yükselttiği açık bir şekilde görülmektedir. CuO tekli nanofiberlerinden üretilen anot malzemesi için başlangıç kapasite değerleri oldukça düşükken, NiO ve ZnO malzemeleri ile katkılandırılarak oluşturulan ikili yapılarda ise başlangıç kapasite değerleri daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, CuZnO malzemesinin kapasite tutma değerleri CuO tekli yapısında stabil olmamasına rağmen hibrit yapısında oldukça verimli olduğu görülmüştür. Hibrit nanofiberler için kapasite tutma özelliği bakımından en uygun malzemenin CuZnO malzemesi olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışması ile üç farklı metal oksit malzemenin ve bunların ikili yapılarından oluşan hibrit malzemelerinin nanotanecik ve nanofiber yapıları sentezlenmiş olup termal özellikleri, kristal yapısı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Li-iyon pil uygulamaları için bu malzemelerden elde edilen anot elektrotları kullanılarak, çevrim kapasitesi, çevrim sayısı, çevrim oranı ve empedans özelliklerine bakılarak pil performansları karşılaştırması yapılmıştır. Yüksek enerji yoğunluğuna ve uzun çalışma ömrüne sahip, yeni nesil Li-iyon pillerin üretimini ve gelişmesini desteklemektedir. Üretilen nano yapıların pil performanslarını arttırmak için grafen, karbon nanotüp, farklı iyonik sıvılar kullanılarak daha iyi pil performansına sahip malzemelerin üretilebileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda kullanılabilir farklı metal tuzları ve farklı sentez metotları ile üretilen hibrit malzemelerinde pil performansları da ileride incelenip geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] I. Dincer, “Renewable energy and sustainable development: A crucial review,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00011-8.
- [2] M. Aktaş, “Türkiye’de,” *İTÜ Vakfı Derg.*, vol. 60, no. Türkiye’nin enerji ihtiyacının karşılanmasında TKİ’nin yeri., pp. 10–20, 2013.
- [3] G. C. Üstündağ, “Elektrospinning Yöntemi İle Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüze Üretimi Ve Uygulaması,” *Yüksek Lisans Tezi.*, no. Electrospinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanofiber Yüzey Üretimi ve Uygulaması., 2009, [Online]. Available: <https://acikerisim.uludag.edu.tr/bitstream/11452/3201/1/246450.pdf>.
- [4] B. Scrosati, “History of lithium batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1623–1630, 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [5] “Pilin İcadı (Alessandro Volta) « Bilgiustam.” <https://www.bilgiustam.com/pilin-icadi/> (accessed Feb. 23, 2023).
- [6] “Battery and Energy Technologies, Cell Chemistries,” *Alıntı yapıldığı tarih*, Feb. 2023. <https://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>.
- [7] D. POLAT and Ö. KELEŞ, “Lityum İyon Pil Teknolojisi,” *Türk Mühendis ve Mimar. Odalar Birliği Met. MÜHENDİSLERİ ODASI*, pp. 42–48, 2012, [Online]. Available: https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi162/d162_4248.pdf.
- [8] B. Scrosati and J. Garche, “Lithium batteries: Status, prospects and future,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [9] N. K. C. Nair and N. Garimella, “Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration,” *Energy Build.*, vol. 42, no. 11, pp. 2124–2130, 2010, doi: 10.1016/j.enbuild.2010.07.002.
- [10] G. Nazri and G. Pistoia, “Lithium batteries: science and technology,” 2008, Accessed: Sep. 20, 2021. [Online]. Available: [https://books.google.com/books?hl=tr&lr=&id=BW5MAAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=Lithium+Batteries:+Science+and+Technology,+Springer+Science+and+Business+Media.\(pp.+8-11\).&ots=UDjzw_GTPU&sig=wrHt3CdCu5XMgvX0AtXbQzmxW84](https://books.google.com/books?hl=tr&lr=&id=BW5MAAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15&dq=Lithium+Batteries:+Science+and+Technology,+Springer+Science+and+Business+Media.(pp.+8-11).&ots=UDjzw_GTPU&sig=wrHt3CdCu5XMgvX0AtXbQzmxW84).
- [11] H. D. Abbruña, Y. Kiya, and J. C. Henderson, “Batteries and electrochemical capacitors,” *Phys. Today*, vol. 61, no. 12, pp. 43–47, 2008, doi: 10.1063/1.3047681.
- [12] Y. Nishi, “Lithium ion secondary batteries; Past 10 years and the future,” *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 101–106, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00887-4.
- [13] P. Balbuena and Y. Wang, “Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase,” 2004, Accessed: Feb. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.google.com/books?hl=tr&lr=&id=-em3CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Lithium-Ion+Batteries:+Solid-Electrolyte+Interphase,+Singapore,+Imperial+College+Press.&ots=j3CnBcKrs7&sig=EM26pQcpW2IIZYS7HSm6fICT2NA>.
- [14] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, and M. Alcoutlabi, “Electrospun nanofiber-based

- anodes, cathodes, and separators for advanced lithium-ion batteries,” *Polym. Rev.*, vol. 51, no. 3, pp. 239–264, 2011, doi: 10.1080/15583724.2011.593390.
- [15] “How Lithium-ion Batteries Work | HowStuffWorks.”
<https://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery.htm> (accessed Feb. 23, 2023).
- [16] D. and R. Linden, *Handbook of Batteries*. 2002.
- [17] J. M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, vol. 414, no. November, pp. 171–179, 2010, doi: 10.1142/9789814317665_0024.
- [18] H. Ates and E. Bahceci, “Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri,” *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg.*, vol. 3, no. 2, pp. 492–494, 2015.
- [19] S. Gürmen and B. Ebin, “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri,” *TMMOB Met. Mühendisleri Odası*, pp. 31–38, 2010.
- [20] T. S. M. A. Jeevan, G. Tadele, L. Yizengaw, and M. F. G. Johnson, “Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries,” *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 13, no. 11, pp. 431–448, 2022, doi: 10.4236/ajac.2022.1311029.
- [21] Z. Zhang, H. Chen, H. Che, Y. Wang, and F. Su, “Facile synthesis of high surface area hedgehog-like CuO microspheres with improved lithium storage properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 593–600, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.024.
- [22] S. Jia *et al.*, “Hierarchically porous CuO nano-labyrinths as binder-free anodes for long-life and high-rate lithium ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 59, no. December 2018, pp. 229–236, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.081.
- [23] Y. Hu *et al.*, “Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes,” *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 3, pp. 662–667, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.01.013.
- [24] C. Tang, H. Zhang, D. Jiao, R. Hu, and Z. Liu, “Hierarchical C-doped CuO nanorods on carbon cloth as flexible binder-free anode for lithium storage,” *Mater. Des.*, vol. 162, pp. 52–59, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.11.042.
- [25] L. B. Chen, N. Lu, C. M. Xu, H. C. Yu, and T. H. Wang, “Electrochemical performance of polycrystalline CuO nanowires as anode material for Li ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 17, pp. 4198–4201, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.065.
- [26] Y. Dong, X. Jiang, J. Mo, Y. Zhou, and J. Zhou, “Hollow CuO nanoparticles in carbon microspheres prepared from cellulose-cuprammonium solution as anode materials for Li-ion batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, no. May 2019, p. 122614, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122614.
- [27] Y. B. Mollamahale *et al.*, “Simple fabrication of porous NiO nanoflowers: Growth mechanism, shape evolution and their application into Li-ion batteries,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 7202–7211, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.193.
- [28] Z. Zhou *et al.*, “Lignin-derived hierarchical mesoporous carbon and NiO hybrid nanospheres with exceptional Li-ion battery and pseudocapacitive properties,” *Electrochim. Acta*, vol. 274,

- pp. 288–297, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.111.
- [29] D. Darbar *et al.*, “Studies on spinel cobaltites, MCo_2O_4 ($M = Mn, Zn, Fe, Ni$ and Co) and their functional properties,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 4630–4639, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.010.
- [30] G. Wu, Z. Jia, Y. Cheng, H. Zhang, X. Zhou, and H. Wu, “Easy synthesis of multi-shelled ZnO hollow spheres and their conversion into hedgehog-like ZnO hollow spheres with superior rate performance for lithium ion batteries,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, no. September 2018, pp. 472–478, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.115.
- [31] F. Zhao, X. Zhou, W. Deng, and Z. Liu, “Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes,” *Nano Energy*, vol. 62, no. May, pp. 55–63, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.087.
- [32] S. Y. Kim and B. H. Kim, “Electrochemical performance of activated carbon nanofiber with ZnO nanoparticles for Li-ion battery,” *Synth. Met.*, vol. 210, pp. 386–391, 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.11.007.
- [33] W. Zhang, L. Du, Z. Chen, J. Hong, and L. Yue, “ZnO Nanocrystals as Anode Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *J. Nanomater.*, vol. 2016, no. 2012, 2016, doi: 10.1155/2016/8056302.
- [34] Ş. Şafak, “Tekstilde Nanolifler, Kullanım Alanları ve Nanolif Üretim Yöntemleri,” *Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü.*, 2011.
- [35] L. D. Jirsák O, “Nanofibers, Technology and Applications,” *Technol. Appl.*, vol. TU Liberec, 2006.
- [36] S. Ramakrishna, “An introduction to electrospinning and nanofibers,” 2005, Accessed: May 02, 2023. [Online]. Available: <https://www.google.com/books?hl=tr&lr=&id=1MBgDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=ramakrishna+2005.+An+Introduction+to+Electrospinning+and+Nanofibers.+World+Scientific+Publishing+Co.+Singapore.&ots=U2jQ600ysd&sig=ChZ1I13L0IKgfWPgrOPqTDmlm7U>.
- [37] H. Dinç, “Polivinil Borat Sentezin; Elektrospon Yöntemiyle Nanofiber Hazırlanması ve Karakterizasyonu,” *Selçuk Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü.*
- [38] A. Dural Erem and G. Özcan, “Polimer esasli nanokompozitler ve tekstil uygulamaları,” *Tekst. ve Muhendis*, vol. 20, no. 89, pp. 36–47, 2013, doi: 10.7216/130075992013208905.
- [39] G. Balaban, “Nanofiberlerin Elektrosponning Yöntemiyle Üretiminde Bazı Uygulamalar İçin Özel Tekniklerin ve Polimer Karışımların İncelenmesi,” *Çukurova Üniversitesi.*
- [40] S. H. Senthilkumar, B. Ramasubramanian, R. P. Rao, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, “Advances in Electrospun Materials and Methods for Li-Ion Batteries,” *Polymers (Basel).*, vol. 15, no. 7, 2023, doi: 10.3390/polym15071622.
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and ..., “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries,” *Nature*, vol. 407, no. September, 2000, [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/35035045>.
- [42] W. Zhang, G. Ma, H. Gu, Z. Yang, and H. Cheng, “A new lithium-ion battery: CuO nanorod array anode versus spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode,” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 561–

- 565, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.135.
- [43] U. Boesenberg *et al.*, “Asymmetric pathways in the electrochemical conversion reaction of NiO as battery electrode with high storage capacity,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1038/srep07133.
- [44] W. Yang, G. Cheng, C. Dong, Q. Bai, ... X. C.-J. of M., and undefined 2014, “NiO nanorod array anchored Ni foam as a binder-free anode for high-rate lithium ion batteries,” *pubs.rsc.org*, Accessed: Sep. 20, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ta/c4ta04809a>.
- [45] H. Kim, W. Jae, J. Song, and J. Kim, “Skein-shaped ZnO/N-doped carbon microstructures as a high performance anode material for lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 507–515, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.198.
- [46] J. Wang, Y. Liu, S. Wang, X. Guo, and Y. Liu, “Facile fabrication of pompon-like hierarchical CuO hollow microspheres for high-performance lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 5, pp. 1224–1229, 2014, doi: 10.1039/c3ta14135g.
- [47] H. Chen *et al.*, “Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemist© The Royal Society of Chemistry 2019 Hierarchical CuO x -Co 3 O 4 heterostructure nanowires decorated on 3D porous nitrogen-doped carbon nanofibers as flexib,” 2019.
- [48] H. Ning *et al.*, “Electrospinning ZnO/carbon nanofiber as binder-free and self-supported anode for Li-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 716–720, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.099.
- [49] G. H. An, D. Y. Lee, and H. J. Ahn, “Tunneled Mesoporous Carbon Nanofibers with Embedded ZnO Nanoparticles for Ultrafast Lithium Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12478–12485, Apr. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.7B01286/SUPPL_FILE/AM7B01286_SI_001.PDF.
- [50] Shilpa, B. M. Basavaraja, S. B. Majumder, and A. Sharma, “Electrospun hollow glassy carbon-reduced graphene oxide nanofibers with encapsulated ZnO nanoparticles: A free standing anode for Li-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10, pp. 5344–5351, 2015, doi: 10.1039/c4ta07220k.
- [51] W. Zhang *et al.*, “Nickel/cobalt metal-organic framework derived 1D hierarchical NiCo₂O₄/NiO/carbon nanofibers for advanced sodium storage,” *Chem. Eng. J.*, vol. 364, pp. 123–131, May 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.01.144.
- [52] Q. Wu *et al.*, “Tube-in-tube composite nanofibers with high electrochemistry performance in energy storage applications,” *Energy Storage Mater.*, vol. 19, no. July 2018, pp. 69–79, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.10.018.
- [53] S. M. Bhaway *et al.*, “Hierarchical Electrospun and Cooperatively Assembled Nanoporous Ni/NiO/MnOx/Carbon Nanofiber Composites for Lithium Ion Battery Anodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 30, pp. 19484–19493, Aug. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B05592/SUPPL_FILE/AM6B05592_SI_001.PDF.
- [54] 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, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.09.013.
- [55] Q. Yang, J. Zhao, T. Sun, and J. Yu, “Enhanced performance of SnO₂-C composite fibers containing NiO as lithium-ion battery anodes,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11213–11220, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.071.
- [56] B. Joshi *et al.*, “Hierarchically designed ZIF-8-derived Ni@ZnO/carbon nanofiber freestanding composite for stable Li storage,” *Chem. Eng. J.*, vol. 351, no. April, pp. 127–134, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.098.
- [57] V. Aravindan, P. Suresh Kumar, J. Sundaramurthy, W. C. Ling, S. Ramakrishna, and S. Madhavi, “Electrospun NiO nanofibers as high performance anode material for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 284–290, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.050.
- [58] L. Luo *et al.*, “High lithium electroactivity of electrospun CuFe₂O₄ nanofibers as anode material for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 144, pp. 85–91, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.08.048.
- [59] C. T. Cherian *et al.*, “Morphologically robust NiFe₂O₄ nanofibers as high capacity Li-Ion battery anode material,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 20, pp. 9957–9963, Oct. 2013, doi: 10.1021/AM401779P/SUPPL_FILE/AM401779P_SI_001.PDF.
- [60] T. Dong, G. Wang, and P. Yang, “Electrospun NiFe₂O₄@C fibers as high-performance anode for lithium-ion batteries,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 73, pp. 210–217, 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2016.09.024.
- [61] Y. Zhao, X. Li, L. Dong, B. Yan, H. Shan, and D. Li, “ScienceDirect Electrospun SnO₂/e ZnO nanofibers with improved electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 41, pp. 14338–14344, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.054.
- [62] L. Luo, H. Qiao, K. Chen, Y. Fei, and Q. Wei, “Electrochimica Acta Fabrication of electrospun ZnMn₂O₄ nano fibers as anode material for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 177, pp. 283–289, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.100.
- [63] R. Sahay *et al.*, “High aspect ratio electrospun CuO nanofibers as anode material for lithium-ion batteries with superior cycleability,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 34, pp. 18087–18092, 2012, doi: 10.1021/jp3053949.
- [64] A. K. Haridas, C. S. Sharma, N. Y. Hebalkar, and T. N. Rao, “Nano-grained SnO₂/Li₄Ti₅O₁₂ composite hollow fibers via sol-gel / electrospinning as anode material for Li-ion batteries,” vol. 4, pp. 14–24, 2017, doi: 10.1016/j.mtener.2017.01.002.
- [65] S. K. Sundriyal and Y. Sharma, “Applied Surface Science Controlled generation and tuning the oxygen defects in nanofibers of Ca₂Fe₂O₅ toward high and stable Li-ion battery anode,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 560, no. March, p. 150055, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150055.
- [66] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, and X. He, “Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances,” *Energy Storage Mater.*, vol. 36, no. October 2020, pp. 147–170, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.12.027.

- [67] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, "Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 5364–5457, 2013, doi: 10.1021/cr3001884.
- [68] K. Cao, T. Jin, L. Yang, and L. Jiao, "Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries," *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 11, pp. 2213–2242, 2017, doi: 10.1039/c7qm00175d.
- [69] L. Gnanasekaran, W. H. Chen, and M. Soto-Moscoco, "Highly operative NiO/ZnO nanocomposites for photocatalytic removal of azo dye," *Chemosphere*, vol. 308, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136528.
- [70] R. Packiaraj *et al.*, "Electrochemical Performances of ZnO-NiO-CuO Mixed Metal Oxides as Smart Electrode Material for Solid-State Asymmetric Device Fabrication," *Energy and Fuels*, vol. 36, no. 1, pp. 603–617, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.1C02703/SUPPL_FILE/EF1C02703_SI_001.DOCX.
- [71] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, p. 978, Nov. 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [72] G. Zhou, J. Ma, and L. Chen, "Selective carbon coating techniques for improving electrochemical properties of NiO nanosheets," *Electrochim. Acta*, vol. 133, pp. 93–99, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.161.
- [73] X. Yan, X. Tong, J. Wang, C. Gong, M. Zhang, and L. Liang, "Construction of three-dimensional porous nano-Ni/NiO nanoflake composite film for electrochemical energy storage," *Mater. Lett.*, vol. 106, pp. 250–253, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.030.
- [74] K. Varunkumar, R. Hussain, G. Hegde, and A. S. Ethiraj, "Effect of calcination temperature on Cu doped NiO nanoparticles prepared via wet-chemical method: Structural, optical and morphological studies," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 66, no. November 2016, pp. 149–156, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.04.009.
- [75] R. Yoo, S. Yoo, D. Lee, J. Kim, S. Cho, and W. Lee, "Highly selective detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) using CuO nanoparticles /ZnO flowers heterojunction," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 1099–1105, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.028.
- [76] M. Y. Lei *et al.*, "Microstructure and photoluminescence of MoS₂ decorated ZnO nanorods," *Chinese J. Phys.*, vol. 54, no. 1, pp. 51–59, 2016, doi: 10.1016/j.cjph.2016.03.003.
- [77] Y. Zhang, Z. Wang, Y. Li, and K. Zhao, "Lithiation of ZnO nanowires studied by in-situ transmission electron microscopy and theoretical analysis," *Mech. Mater.*, vol. 91, pp. 313–322, 2015, doi: 10.1016/j.mechmat.2015.05.004.
- [78] A. Emamdoust and S. Farjami Shayesteh, "Surface and electrochemical properties of flower-like Cu-NiO compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 738, pp. 432–439, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.144.
- [79] J. Ma, L. Yin, T. G.- CrystEngComm, and undefined 2015, "3D hierarchically mesoporous Cu-doped NiO nanostructures as high-performance anode materials for lithium ion batteries," *pubs.rsc.org*, Accessed: Feb. 20, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ce/c5ce00818b>.

- [80] Q. Hu *et al.*, “Hollow Cu-doped NiO microspheres as anode materials with enhanced lithium storage performance,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 36, pp. 20963–20967, 2019, doi: 10.1039/c9ra03780b.
- [81] R. Fan *et al.*, “Preparation and application of Cu/ZnO catalyst by urea hydrolysis method for low-temperature methanol synthesis from syngas,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 167, pp. 69–77, 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.06.026.
- [82] E. Abbasi, M. Haghighi, R. Shokrani, and M. Shabani, “Copper plasmon-induced Cu-doped ZnO-CuO double-nanoheterojunction: In-situ combustion synthesis and photo-decontamination of textile effluents,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 129, no. April, p. 110880, 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110880.
- [83] L. Zheng *et al.*, “Metal-organic framework derived Cu/ZnO catalysts for continuous hydrogenolysis of glycerol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 146–153, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.011.
- [84] C. C. Vidyasagar, Y. A. Naik, T. G. Venkatesh, and R. Viswanatha, “Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO, Cu-CdO and CuO nanoparticles,” *Powder Technol.*, vol. 214, no. 3, pp. 337–343, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.08.025.
- [85] H. Wang, Z. Lu, D. Lu, C. Li, P. Fang, and X. Wang, “The synthesis of Cu/plate-like ZnO nanostructures and their self-assembly mechanism,” *Solid State Sci.*, vol. 55, pp. 69–76, 2016, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.009.
- [86] J. R. Torres-Hernández *et al.*, “Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 87–92, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.02.009.
- [87] K. Kaviyaran, T. Sivasankar, V. K. Ponnusamy, and S. Anandan, “Ni–ZnO nanocomposites assembled under various morphologies like columnar, nanochains, and granular structure for removal of pollutants,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 252, no. June, p. 123299, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123299.
- [88] S. Karmakar, B. Panda, B. Sahoo, K. L. Routray, S. Varma, and D. Behera, “A Study on Optical and Dielectric Properties of Ni-ZnO nanocomposite,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 88, no. June, pp. 198–206, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.08.008.
- [89] F. Abbasi, F. Zahedi, and M. hasan Yousefi, “Fabricating and investigating high photoresponse UV photodetector based on Ni-doped ZnO nanostructures,” *Opt. Commun.*, vol. 482, no. August 2020, p. 126565, 2021, doi: 10.1016/j.optcom.2020.126565.
- [90] K. Shijina, U. Megha, and G. Varghese, “Ultraviolet multi-peak emissions of mono-dispersed polymer capped ZnNiO nanocomposites,” *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 219–223, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.07.061.
- [91] M. N. Siddique, T. Ali, A. Ahmed, and P. Tripathi, “Enhanced electrical and thermal properties of pure and Ni substituted ZnO Nanoparticles,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 16, pp. 156–166, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.06.001.
- [92] G. Li *et al.*, “Synthesis and Research of Egg shell-yolk NiO/C porous composites as Lithium-ion Battery Anode Material,” *Electrochim. Acta*, vol. 245, pp. 941–948, 2017, doi:

- 10.1016/j.electacta.2017.06.039.
- [93] J. Zhang, J. Qiao, K. Sun, and Z. Wang, "Balancing particle properties for practical lithium-ion batteries," *Particuology*, vol. 61, pp. 18–29, 2022, doi: 10.1016/j.partic.2021.05.006.
- [94] R. Singh, T. Ichikawa, A. J.-N. Z. Oxide, and undefined 2021, "Zinc oxide as promising anode material for Li-ion battery," *Elsevier*, Accessed: Feb. 20, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128189009000036>.
- [95] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 66–98, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACSAEM.9B01965/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AE9B01965_0033.GIF.
- [96] W. Choi, H. C. Shin, J. M. Kim, J. Y. Choi, and W. S. Yoon, "Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (Eis) for lithium-ion batteries," *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2020, doi: 10.33961/jecst.2019.00528.
- [97] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR030203G.
- [98] S. Rastgar and S. Shahrokhian, "Nickel hydroxide nanoparticles-reduced graphene oxide nanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application," *Talanta*, vol. 119, pp. 156–163, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2013.10.047.
- [99] H. Long, T. Shi, H. Hu, S. Jiang, S. Xi, and Z. Tang, "Growth of hierarchal mesoporous NiO nanosheets on carbon cloth as binder-free anodes for high-performance flexible lithium-ion batteries," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/srep07413.
- [100] A. Xiao, S. Zhou, C. Zuo, Y. Zhuan, and X. Ding, "Synthesis of nickel oxide nanospheres by a facile spray drying method and their application as anode materials for lithium ion batteries," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 200–203, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.04.038.
- [101] H. Zhang *et al.*, "Ultra-uniform CuO/Cu in nitrogen-doped carbon nanofibers as a stable anode for Li-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 27, pp. 10585–10592, Jul. 2016, doi: 10.1039/C6TA02875F.
- [102] Z. Deng *et al.*, "Boosting Lithium-Ion Storage Capability in CuO Nanosheets via Synergistic Engineering of Defects and Pores," *Front. Chem.*, vol. 6, no. September, pp. 1–9, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00428.
- [103] E. Thauer *et al.*, "Novel synthesis and electrochemical investigations of ZnO/C composites for lithium-ion batteries," *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 23, pp. 13227–13242, 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06125-4.
- [104] C. Zhao *et al.*, "Dual Carbon-Supported ZnO/CuO Nanocomposites as an Anode with Improved Performance for Li-Ion Batteries," *Energy and Fuels*, 2022, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C00718/SUPPL_FILE/EF2C00718_SI_001.PDF.
- [105] S. Muneekaew, K. C. Chang, A. Kurniawan, Y. Shirosaki, and M. J. Wang, "Microwave plasma treated composites of Cu/Cu₂O nanoparticles on electrospun poly(N-vinylpyrrolidone)

- fibers as highly effective photocatalysts for reduction of organic dyes and 4-nitrophenol,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 107, pp. 171–181, 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2019.11.008.
- [106] N. Can, “Electrospun CuO nanofibers for room temperature volatile organic compound sensing applications,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 6–13, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.069.
- [107] D. B. Pal, P. Singh, and P. K. Mishra, “Composite ceria nanofiber with different copper loading using electrospinning method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 10–16, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.301.
- [108] H. M. Chenari and F. Mottaghian, “Electrospun CuO/PVA fibers: Effects of heat treatment on the structural, surface morphology, optical and magnetic properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 115, no. April, p. 105121, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105121.
- [109] L. Zhang *et al.*, “Electrospun submicron NiO fibers combined with nanosized carbon black as reinforcement for multi-functional poly(lactic acid) composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 129, no. October 2019, p. 105662, 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105662.
- [110] S. Lu, Y. Shang, S. Ma, Y. Lu, Q. C. Liu, and Z. J. Li, “Porous NiO nanofibers as an efficient electrocatalyst towards long cycling life rechargeable Li–CO₂ batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 319, pp. 958–965, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.07.062.
- [111] M. Liu *et al.*, “Preparation and characterization of multilayer NiO nano-products via electrospinning,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 453–458, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.118.
- [112] M. Ristić, M. Marciuš, Ž. Petrović, and S. Musić, “Dependence of NiO microstructure on the electrospinning conditions,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART A, pp. 10119–10123, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.132.
- [113] S. R. Hosseini, S. Ghasemi, M. Kamali-Rousta, and S. R. Nabavi, “Preparation of NiO nanofibers by electrospinning and their application for electro-catalytic oxidation of ethylene glycol,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 906–913, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.116.
- [114] P. Samanta, S. Bagchi, and S. Mishra, “Synthesis and Sensing Characterization of ZnO Nanofibers Prepared by Electrospinning,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 9, pp. 4499–4502, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.10.061.
- [115] E. Ghafari, Y. Feng, Y. Liu, I. Ferguson, and N. Lu, “Investigating process-structure relations of ZnO nanofiber via electrospinning method,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 116, pp. 40–45, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.02.026.
- [116] F. Mohtaram *et al.*, “Electrospun ZnO nanofiber interlayers for enhanced performance of organic photovoltaic devices,” *Sol. Energy*, vol. 197, no. June 2019, pp. 311–316, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.079.
- [117] B. Selvaraj, J. B. Balaguru Rayappan, and K. Jayanth Babu, “Influence of calcination temperature on the growth of electrospun multi-junction ZnO nanowires: A room temperature ammonia sensor,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 112, no. October 2019, p. 105006,

- 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105006.
- [118] S. Bose and D. Sanyal, "Synthesis and Characterization of ZnO Microfiber by Electrospinning Technique," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 3, pp. 9860–9865, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.178.
- [119] S. R. Hosseini, S. Ghasemi, and M. Kamali-Rousta, "Preparation of CuO/NiO composite nanofibers by electrospinning and their application for electro-catalytic oxidation of hydrazine," *J. Power Sources*, vol. 343, pp. 467–476, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.083.
- [120] Y. Li, Y. Cui, Z. Yao, G. Liu, and F. Shan, "Fast electrochromic switching of electrospun Cu-doped NiO nanofibers," *Scr. Mater.*, vol. 178, pp. 472–476, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.035.
- [121] R. Tan *et al.*, "Enhanced open-circuit photovoltage and charge collection realized in pearl-like NiO/CuO composite nanowires based p-type dye sensitized solar cells," *Mater. Res. Bull.*, vol. 116, no. March 2018, pp. 131–136, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.04.025.
- [122] A. Yousef, N. A. M. Barakat, M. El-Newehy, and H. Y. Kim, "Chemically stable electrospun NiCu nanorods@carbon nanofibers for highly efficient dehydrogenation of ammonia borane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 17715–17723, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.038.
- [123] R. Sedghi, M. R. Nabid, M. Shariati, M. Behbahani, and H. R. Moazzami, "Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing Ni-ZnO as high performance visible light photocatalyst," *Fibers Polym.*, vol. 17, no. 12, pp. 1969–1976, 2016, doi: 10.1007/s12221-016-6731-1.
- [124] Y. Wu, Z. Dong, N. J. Jenness, and R. L. Clark, "In-situ formation of Cu metal crystals within nanostructured ZnO electrospun fibers," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 17–18, pp. 2683–2685, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.05.086.
- [125] S. E. Dilemez and K. Ecevit, "High-performance formaldehyde adsorption on CuO/ZnO composite nanofiber coated QCM sensors," *J. Alloys Compd.*, vol. 783, pp. 608–616, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.237.
- [126] A. A. E. Egesoy, Ö. Kap, F. Bardak, N. Horzum, "Single and binary nickel, copper, and zinc-based nanosized oxides as anode materials in lithium-ion batteries," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. Accepted, 2024.