

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ DEPOLAMA İÇİN GRAFEN TABANLI ÜÇ BOYUTLU
ELEKTROT MALZEME UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Deniz KURUAHMET

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMA İÇİN GRAFEN TABANLI ÜÇ BOYUTLU
ELEKTROT MALZEME UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Deniz KURUAHMET

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

HAZİRAN 2023

Deniz KURUAHMET tarafından hazırlanan “Enerji Depolama İçin Grafen Tabanlı Üç Boyutlu Elektrot Malzeme Uygulamaları ” adlı tez çalışması 19.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Miraç ALAF**
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Mustafa CAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “ENERJİ DEPOLAMA İÇİN GRAFEN TABANLI ÜÇ BOYUTLU ELEKTROT MALZEME UYGULAMALARI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(19/07/2023)

Deniz KURUAHMET



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, çalışmaya teşvik eden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım, bana yol gösteren, sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen gururla çalıştığım sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, anlayışlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hatem AKBULUT ve Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Her koşulda beni destekleyen, hoş görülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli eşim Burak KURUAHMET'e ve canım annem Leyla NALCI'ya rahmetli babam Tefvik NALCI'ya gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan sevgili arkadaşlarım Aslıhan GÜLER, Hatice GÜNGÖR, Sıdika YILDIRIM, Esmâ UZUN, Mustafa Mahmut SİNGİL ve Engin ALKAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Analizlerimde bana destek olan Uzman Fuat KAYIŞ, Uzman Özlem Güldallı ve Uzman Erdem KILIÇARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Yükseköğretim Kurulu Tarafından desteklenen YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programına ve TÜBİTAK 2211-A Yurt İçi Genel Doktora Burs Programına teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı	3
1.2. Tezin Amacı	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Lityum İyon Pil Teknolojileri	5
2.1.1. Lityum iyon pil terminolojisi	7
2.1.2. Lityum iyon pillerde termodinamik	8
2.1.3. Lityum iyon pil bileşenleri	9
2.1.3.1. Pozitif elektrotlar (katot)	9
2.1.3.2. Negatif elektrotlar (anot)	15
2.1.3.3. Elektrolit	21
2.1.3.4. Seperatör	22
2.2. Grafen Aerojel	24
2.2.1. Enerji depolamada grafen aerojelin mekanizması ve rolü	27
2.2.1.1. Lityum iyon pillerde grafen aerojel ile modifiye edilmiş katotlar	27
2.2.1.2. Lityum iyon pillerde grafen aerojel ile modifiye edilmiş anotlar	28
2.3. Ni Bakımından Zengin Katot Malzemeleri	30
2.3.1. Ni bakımından zengin katot malzemelerinin sorunları ve çözümleri	39
2.4. Silisyum Esaslı Anot Malzemeleri	40
2.4.1. Silika indirgeme yöntemleri	41
2.4.1.1. Karbotermik indirgeme	41
2.4.1.2. Alüminotermik indirgeme	42
2.4.1.3. Kalsiotermik indirgeme	43
2.4.1.4. Magnezotermik indirgeme	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
3.1. Numunelerin Sentezi	47
3.1.1. Grafen oksit üretimi	47
3.1.2. Grafen aerojel üretimi	47
3.1.3. Ni bakımından zengin tabakalı katot malzemelerin üretimi	48
3.1.4. SiO ₂ üretimi	49
3.1.5. Magnezotermik indirgeme yöntemiyle silisyum üretimi	50

3.1.6. Katkılı grafenaerajel üretimi	51
3.1.7. Üretilen grafen aerajelin elektrot üretimi	51
3.1.8. Üretilen Ni bakımından zengin katot malzemelerinin elektrot üretimi....	52
3.1.9. Üretilen silisyum anot malzemesinin elektrot üretimi	52
3.1.10. Üretilen katkılı grafen aerajel kompozitlerinin elektrot üretimi	53
3.1.11. Buton pil üretimi	53
3.2. Numunelerin Karakterizasyonu	54
3.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu	54
3.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu	54
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Malzemelerin Yapısal Karakterizasyonu	55
4.1.1. Grafen aerajelin FE-SEM, XRD ve Raman karakterizasyonu.....	55
4.1.2. Ni bakımından zengin tabakalı malzemelerin yapısal karakterizasyonu .	57
4.1.2.1. XRD analizleri.....	57
4.1.2.2. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri	59
4.1.2.3. TEM analizleri.....	67
4.1.2.4. Raman analizleri.....	70
4.1.2.5. FT-IR analizleri	72
4.1.2.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)	75
4.1.2.7. BET analizleri	76
4.1.2.8. XPS analizleri.....	78
4.1.3. Si esaslı malzemelerin yapısal karakterizasyonu	86
4.2. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	96
4.2.1. Grafen aerajelin elektrokimyasal analizleri	96
4.2.2. Ni bakımından zengin malzemelerin elektrokimyasal analizleri	98
4.2.2.1. Çevrimsel voltogram (CV).....	98
4.2.2.2. Empedans spektroskopisi (EIS)	101
4.2.2.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri	104
4.2.3. Si esaslı malzemelerin elektrokimyasal analizleri	108
4.3. Çevrim Sonrası Elektrotların Karakterizasyonu ve Empedans Testleri	113
4.3.1. Ni bakımından zengin katotların yapısal karakterizasyonu ve empedans testleri	113
4.3.2. Si esaslı anotların karakterizasyonu ve empedans testleri	126
4.4. Ni Bakımından Zengin Katotlarının Tam Hücre Çalışmaları	129
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	135
5.1. Sonuçlar.....	135
5.2. Öneriler.....	138
KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİŞ.....	173

KISALTMALAR

BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CEI	: Katot elektrolit arayüzeyi
CV	: Çevrimsel voltametri
EDS	: X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FE-SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları
GA	: Grafen aerogel
LCO	: LiCoO_2
LFP	: LiFePO_4
LMO	: LiMn_2O_4
NCA	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
NMA	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
NMC-811	: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$
PP	: Polipropilen
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

A	: Amper [A]
Al	: Alüminyum
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
E	: Potansiyel
F	: Faraday sabiti [C]
Li	: Lityum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
R	: Direnç
Si	: Silisyum
V	: Potansiyel [V]
λ	: Dalga boyu
θ	: Kırınım açısı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. En yaygın kullanılan katot malzemelerinin kapsamlı karşılaştırmaları... 11	11
Tablo 2.2. Grafen Aerojel üretimi için çeşitli indirgeyiciler [135].. 26	26
Tablo 2.3. Literatür çalışmalarından Si anodu için elde edilen sonuçların karşılaştırılması.. 30	30
Tablo 4.1. Saf NMC-811, NCA ve NMA nano tozlarının kafes parametreleri..... 58	58
Tablo 4.2. EIS verilerinden elde edilen GA için elektrokimyasal parametrelerin eşitlenmiş değerleri.. 97	97
Tablo 4.3. Ni bakımından zengin katot malzemeleri için hesaplanan R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri..... 102	102
Tablo 4.4. Ni bakımından zengin katot malzemeleri için hesaplanan spesifik deşarj değerleri..... 106	106
Tablo 4.5. Ni bakımından zengin katotların farklı şarj/deşarj oranlarında deşarj kapasitesi.. 108	108
Tablo 4.6. Si ve Si/GA anot malzemeleri için hesaplanan R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.... 110	110
Tablo 4.7. Farklı şarj/deşarj hızlarında saf Si ve Si/GA anotlarının spesifik deşarj kapasitesi. 113	113
Tablo 4.8. GA katkılı Ni bakımından zengin katot malzemeleri için çevrim öncesi ve sonrası hesaplanan kafes parametreleri.. 116	116
Tablo 4.9. GA katkılı Ni bakımından zengin katot malzemeleri için çevrim öncesi ve sonrası hesaplanan I_D/I_G değerleri. 119	119
Tablo 4.10. NMC-811/GA yarı hücresinin çevrim öncesi, ve sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri..... 126	126
Tablo 4.11. NCA/GA yarı hücresinin çevrim öncesi ve sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri..... 126	126
Tablo 4.12. NMA/GA yarı hücresinin çevrim öncesi ve sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri..... 126	126
Tablo 4.13. Si/GA anodu için çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrim sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri..... 129	129
Tablo 4.14. Ni bakımından zengin katotlarının tam hücre için çevrim öncesi ve 500. çevrim sonrası R_s ve R_{ct} değerleri..... 129	129
Tablo 4.15. Ni bakımından zengin katotlarının tam hücre için hesaplanan spesifik deşarj değerleri. 132	132



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması [2].	1
Şekil 2.1. Çeşitli pil sistemlerinin spesifik enerji değerleri [8].	5
Şekil 2.2. Li-iyon hücresindeki Li^+ iyonlarının hareketinin şematik gösterimi.	6
Şekil 2.3. Anyonun derecesine göre redoks enerjilerinin konumları [15].	11
Şekil 2.4. Lityum iyon piller için birkaç temsili nanoyapılı anot malzemesinin şematik diyagramı.	15
Şekil 2.5. Grafen aerogelin çekilmiş fotoğrafları.	25
Şekil 2.6. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ için temsili $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı [169].	31
Şekil 2.7. Katmanlı NMC'nin kristal yapısı [180].	32
Şekil 2.8. Katmanlı NCA'nin kristal yapısı [185].	34
Şekil 2.9. Kobalt, nikel, alüminyum ve mangan için market fiyatları grafiği.	35
Şekil 2.10. NMA kristal yapısının şematik gösterimi.	39
Şekil 3.1. Grafen aerogelin üretiminin şematik gösterimi.	47
Şekil 3.2. Ni bakımından zengin tabakalı katot malzemelerinin üretiminin gösterimi.	48
Şekil 3.3. SiO_2 sentez yolunun şematik gösterimi.	49
Şekil 3.4. Nanoparçacık silisyum sentez yönteminin şematik gösterimi.	50
Şekil 3.5. Katkılı grafen aerogel üretiminin şematik gösterimi.	51
Şekil 3.6. Çamur hazırlanışının şematik diyagramı.	52
Şekil 4.1. Grafen oksit ve grafen aerogelin FE-SEM görüntüleri.	55
Şekil 4.2. Grafen aerogel ve grafen oksitin XRD paternleri.	56
Şekil 4.3. Grafen aerogel ve grafen oksitin raman spektrumları.	56
Şekil 4.4. NMC-811, NCA ve NMA katmanlı yapılarının XRD paternleri.	57
Şekil 4.5. NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA yapılarının XRD paternleri.	59
Şekil 4.6. NMC-811 tozların FE-SEM görüntüleri.	59
Şekil 4.7. NMC-811 nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.	60
Şekil 4.8. NCA tozların FE-SEM görüntüleri.	60
Şekil 4.9. NCA nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.	61
Şekil 4.10. NMA tozların FE-SEM görüntüleri.	62
Şekil 4.11. NMA nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.	62
Şekil 4.12. NMC-811/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.	63
Şekil 4.13. NMC-811/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.	63
Şekil 4.14. NCA/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.	64
Şekil 4.15. NCA/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.	65
Şekil 4.16. NMA/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.17. NMA/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.	66
Şekil 4.18. NMC-811/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.	68
Şekil 4.19. NCA/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.	68
Şekil 4.20. NMA/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.	69
Şekil 4.21. NMC-811/GA kompozitinin Raman spektrumu.	70

Şekil 4.22. NCA/GA kompozitinin Raman spektrumu.....	71
Şekil 4.23. NMA/GA kompozitinin Raman spektrumu.....	72
Şekil 4.24. NMC-811 ve NMC-811/GA numunelerinin FT-IR analizleri.....	72
Şekil 4.25. NCA ve NCA/GA numunelerinin FT-IR analizleri.....	73
Şekil 4.26. NMA ve NMA/GA numunelerinin FT-IR analizleri.....	74
Şekil 4.27. Ni bakımından zengin katotların TGA analizleri.	75
Şekil 4.28. Ni bakımından zengin katotların BET analizleri..	76
Şekil 4.29. a) NMC-811 ve NMC-811/GA'nın XPS spektrumları (b-g) NMC-811 ve NMC-811/GA'nın Li1s, Ni2p, Mn2p, Co2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	78
Şekil 4.30. a) NCA ve NCA/GA'nın XPS spektrumları (b-g) NCA ve NCA/GA'nın Li1s, Ni2p, Co2p, Al2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	81
Şekil 4.31. a) NMA ve NMA/GA'nın (b-g) NMA ve NMA/GA'nın Li1s, Ni2p, Mn2p, Al2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	84
Şekil 4.32. SiO ₂ , SiO ₂ -Mg, SiO ₂ -Mg HCl dağlamalı ve Si'nin XRD paternleri..	86
Şekil 4.33. Saf Si ve Si/GA elektrotlarının XRD paternleri..	87
Şekil 4.34. a) 50000x b) 200000x büyütmede SiO ₂ nanokürelerinin FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi..	88
Şekil 4.35. SiO ₂ ve Mg partiküllerinin ısıtıl işlem sonrası a) 10000x ve b) 50000x büyütmede FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.	89
Şekil 4.36. SiO ₂ ve Mg partiküllerinin ısıtıl işlem sonrası HCl ile dağlanmış a) 10000x b) 50000x büyütmede FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.....	89
Şekil 4.37. Sentezlenmiş Si'nin a) 50000x ve b) 200000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.	90
Şekil 4.38. Si/GA anotunun a) 50000x ve b) 30000x c)100000x d) 200000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri..	91
Şekil 4.39. Si/GA elektrotunun EDS noktasal haritalama ve EDS analizi..	92
Şekil 4.40. a) 100 nm, b) 20 nm, c) 1 nm çözünürlükte TEM görüntüleri. ve (d) Si/GA nanokompozitin SAED modeli.	92
Şekil 4.41. a) Si ve b) Si/GA nanokompozit elektrotların Raman spektrumları.....	93
Şekil 4.42. a) Si/GA elektrotunun XPS spektrumları b) Si2p, c)C1s ve d)O1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları..	94
Şekil 4.43. Si/GA nanokompozit elektrotun FT-IR spektrumu..	95
Şekil 4.44. Si ve Si/GA nanokompozit elektrotlarının nitrojen adsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrileri.....	96
Şekil 4.45. a) GA anotunun çevrimsel voltametri ve b)EIS spektrumu..	97
Şekil 4.46. GA anotunun a) galvanostatik şarj/deşarj testleri ve b) çevrim sayısının fonksiyonu olarakdeşarj kapasitesi.....	98
Şekil 4.47. İlk 4 döngü için a) NMC-811 ve b) NMC-811/GA'nın CV eğrileri..	98
Şekil 4.48. İlk 5 döngü için a) NCA ve b) NCA/GA'nın CV eğrileri..	99
Şekil 4.49. İlk 5 döngü için a) NMA ve b) NMA/GA'nın CV eğrileri.....	100
Şekil 4.50. Ni bakımından zengin katotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri ve difüzyon katsayısı grafikleri a-b) NMC-811 c-d) NCA e-f) NMA.....	101
Şekil 4.51. Ni bakımından zengin katotların galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin grafikleri a) NMC-811 b)NMC-811/GA c) NCA d) NCA/GA e) NMA f) NMA/GA.....	104

Şekil 4.52. NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, ve NMA/GA katotlarının çevrim sayılarının fonksiyonu olarak spesifik kapasitesi grafiği..	106
Şekil 4.53. NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, ve NMA/GA katotlarına ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği..	107
Şekil 4.54. a)Si ve b) Si/GA anotlarının döngüsel voltametrişi.....	108
Şekil 4.55. a)Si ve b)Si/GA yarı hücresinin çevrim öncesi EIS analizi.....	110
Şekil 4.56. a) Saf Si b) Si/GA anodunun galvanostatikdeşarj-yük eğrileri c) saf Si elektrodunun ilk 3 çevrimi için voltaj-zaman eğrisi d) Si/GA anodunun ilk 3 çevrimi için voltaj-zaman eğrisi e) saf Si ve Si/GA anotların döngüsel performansı f) farklı şarj/deşarj hızlarında Saf Si ve Si/GA anotların spesifikdeşarj kapasitesi-döngü sayısı.....	111
Şekil 4.57. Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası XRD paternleri a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e-f) NMA/GA.....	114
Şekil 4.58. Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası Raman spektrumları a)NMC-811/GA b) NCA/GA c) NMA/GA..	117
Şekil 4.59. NMC-811/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50.çevrim sonrası, i-l) 250.çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.....	119
Şekil 4.60. NCA/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50.çevrim sonrası, i-l) 250.çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.....	121
Şekil 4.61. NMA/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50.çevrim sonrası, i-l) 250.çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.....	122
Şekil 4.62. Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası empedans spektroskopisi eğrileri ve difüzyon katsayı grafikleri a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e-f) NMA/GA.....	124
Şekil 4.63. Çevrim öncesi çamur, 50. çevrim, 250. çevrim ve 500.çevrim sonrasında gözlenen Si/GA malzemenin karakteristik tepe noktasının durumu ve Raman analizi sonuçları..	127
Şekil 4.64. Si/GA anodunun a) çevrim öncesi, b) 50. çevrim, c) 250. çevrim ve d) 500. çevrim sonrası FE-SEM yüzey görüntüleri.....	127
Şekil 4.65. Si/GA anodunun çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrim sonrası a) EIS analizi ve b) Z' ile $\omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişki..	128
Şekil 4.66. Si/GA anodu ile hazırlanmış NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim öncesi ve sonrası EIS spektrumları.....	129
Şekil 4.67. Si/GA anodu ile hazırlanmış a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e- f) NMA/GA katotlarının 500 çevrim galvanostatik şarj-deşarj eğrileri...	131
Şekil 4.68. Si/GA anodu ile hazırlanmış NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim fonksiyonu olarak spesifik kapasiteleri..	132



ENERJİ DEPOLAMA İÇİN GRAFEN TABANLI ÜÇ BOYUTLU ELEKTROT MALZEME UYGULAMALARI

ÖZET

Gelişen teknoloji ve artan nüfus nedeniyle enerji depolamanın önemi her geçen gün artmaktadır. Dünyadaki mevcut neslin elektrokimyasal enerji depolama, artan çevresel kaygılar ve yaşam döngüsü değerlendirmesi gibi birçok alanda çeşitli araştırma türleri planlanmaktadır. Sürdürülebilir bir teknolojiye enerji geçişinin başarılı olması için, depolama teknolojisinde önemli ilerleme sağlanması şarttır.

Lityum-iyon piller, elektrikli araçlarda ve enerji depolamada yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme açısından sınırsız potansiyel göstermiştir. Li-iyon piller, diğer şarj edilebilir pil sistemlerine kıyasla yüksek enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri sayesinde hızla büyümeye devam etmektedir. Bugüne kadar, çeşitli katot malzemeleri, lityum-iyon pillerdeki yapısal evrimleri ve elektrokimyasal karmaşıklıkları nedeniyle geniş ilgi görmüştür. Bunlar arasında, yüksek nikel katot malzemeleri, yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek çalışma voltajına sahip piller üretmek için umut verici bir aday olarak kabul edilmektedir. Yüksek nikel içeriğine sahip olan $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) katmanlı metal oksitler gelişmiş yapısal kararlılıkları ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle geleneksel LiNiO_2 'den daha fazla dikkat çekmektedir.

Elektrikli arabalar için kobalt kullanımının rezervlerinin tükenmesine yol açabileceğine dair bir endişe vardır. Son dönemde ise kobalt fiyatlarının beklenmedik küresel gelişmelerden büyük ölçüde etkilendiği gözlemlenmiştir. Önde gelen pil üreticileri, katot malzemelerindeki kobalt bağımlılığını ortadan kaldırarak üretim maliyetlerini daha da düşürmeye çalışmaktadır. Bu nedenle kobalt yerine kullanılabilecek alternatif malzemeler aranmaktadır. Nikel bakımından zengin (%80), yüksek kapasite sağlaması ve nikelin bir kısmını benzer iyonik yarıçapa sahip küçük miktarlarda alüminyum ve mangan ile değiştirmesi nedeniyle daha iyi yapısal stabilite, daha fazla güvenlik ve daha iyi çevrim ömrüne yol açacaktır. Al'ın yapısal kararlılığı artırdığı ve Ni, Mn ve Co'nun çeşitli kombinasyonlarının aynı anda termal ve elektrokimyasal özellikleri optimize etmek için kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, Mn, Co'ya kıyasla bol miktarda bulunur ve çevreye zarar vermez. Bu nedenle eğilim, tabakalı yapılardaki Ni içeriğini aşamalı olarak artırmak ve Co içeriğini yok etmektir, böylece maliyet düşerken kapasite artırılabilir. Bu nedenle yüksek Ni katmanlı oksitlerde Mn ve Al'in doğal bir kombinasyonunun iyi bir bileşik olduğu düşünülmektedir. Burada, yeni nesil Li-iyon pillerin geliştirilmesi için genel formül $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$, $x + y + z = 1$) ile nikel açısından zengin, kobalt içermeyen Li-iyon pil katot malzemesinin yeni bir sınıfı sunulmaktadır. Bu yeni kobalt içermeyen NMA katotları, mangan ve alüminyumun sağladığı yapısal stabilite ve güvenlik avantajlarını ve nikelin sunduğu yüksek kapasiteyi korurken, maliyeti düşürür ve kapasiteyi artırır. Bunu yaparken, NCA ve NMC katotlarının avantajları, kobalta

başvurmadan $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ derecesine aktarılabilir. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ malzemelerinin kapasiteleri ve çalışma voltajı NMC-811 ve NCA'ya benzemekte, ancak pahalı kobaltın ucuz mangan ve alüminyum ile değiştirilmesi nedeniyle malzeme maliyeti önemli ölçüde düşük olacaktır.

Nano boyutlu tabakalı Ni bakımından zengin, mükemmel hız performansı, yüksek potansiyeli, düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve yüksek güvenliği nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Mikro boyutlu ile nano boyutlu tabakalı oksit malzemeler karşılaştırıldığında, parçacık boyutundaki azalma, Li^+ iyonlarının ve parçacıklar içindeki elektronların difüzyon mesafeleri kısaldığından, Li^+ iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon oranında önemli bir artışa yol açmaktadır. Parçacık boyutundaki azalma ayrıca elektrolit ile daha büyük bir temas alanı ve arayüz boyunca daha büyük bir Li^+ akışına izin veren daha büyük bir yüzey alanı ile sonuçlanır.

Ek olarak, Ni bakımından zengin katmanlı katot malzemelerinin zayıf iletkenliği ve nanopartiküllerin toplanma eğilimi göz önüne alındığında, yük transferini teşvik etmek ve aktif malzemeleri desteklemek için iletken substratlara oldukça ihtiyaç vardır. Grafen aerogel (GA), makro gözenekli mimarisi, yüksek elektriksel iletkenliği ve iyi mekanik stabilitesi dahil olmak üzere grafen levhaların ilginç özelliklerinin üç boyutlu (3B) birbirine bağlı bir çerçevesine sahiptir. Birbirine kenetlenen üç boyutlu makro gözenekli iletken yapı, hem Li^+ hem de elektronların hızlı difüzyonunu kolaylaştırabilir, elektrolit depolamasını iyileştirebilir, Li^+ 'nın taşıma yolunu zenginleştirebilir ve elektrot kapasitesini ve tersine çevrilebilirliği artırabilir. Ayrıca, grafen ile iç içe geçen üç boyutlu iletken ağ, elektron transferini büyük ölçüde hızlandırır, bu da lityum iyon pillerin hız kapasitesini daha da artırmak için faydalıdır.

Bu tezde Ni bakımından zengin $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC-811), NCA ve kobalt içermeyen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NMA) sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen Ni bakımından zengin tabakalı yapıların iletkenliklerini, pratik enerji yoğunluğunu ve performans kabiliyetini artırmak için 3B GA ile kendiliğinden oluşan ve L-askorbik asit indirgeme işlemi ile takviye yaparak oluşturulan kompozit yapılar (NMC-811/GA, NCA/GA, NMA/GA) üretilmiştir. Kolay bir dondurarak kurutma yaklaşımıyla, aktif malzemeler nanoparçacıkları GA üzerinde düzgün bir şekilde dağıtılmış ve GA sayesinde yapıyı ve iletkenliği önemli ölçüde iyileştirerek güçlü ve iletken bir çerçeve oluşturmuştur. 3 boyutlu yapısı sayesinde kompozit yapının geniş özgül yüzeyini artırır ve katot ile elektrolitin temas yüzeyini genişletmiştir.

Oluşturulan malzemelerin yapısal karakterizasyonunu incelemek için, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FT-IR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi tekniklerle katotların karakterizasyon verileri tartışılmıştır. Alan, emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile ve GA'lar arasında homojen bir şekilde dağıldığını açıkça göstermiştir. Ayrıca, dispersiyon mekanizmalarını belirlemek için transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak kompozit yapıları incelenmiştir. Elektrokimyasal döngü performansı testi, hız kapasitansı, döngüsel voltametri (CV) ve elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal testlerin sonuçlarına göre, GA sayesinde gözenekli yapısı ile iletken bir ağ oluşturmuş, yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmuş, katot ile elektrolit arasındaki yan reaksiyonları engellemiş, katodun empedansını düşürmüş ve redoks kinetiğini arttırmıştır. Ayrıca 50., 250. ve 500. döngü sonunda XRD, FE-SEM ve Raman analizleri ile kompozitlerin katot ile yapıdaki değişimler incelenmiştir. Sonuçlara göre, üretilen kompozitlerin 3 boyutlu

gözenekli yapısının Li^+ iyonlarının hareketliliğini kolaylaştırdığı ve GA'nın elektrik iletkenliğinin yanı sıra artan kusurlar nedeniyle katotların mükemmel elektrokimyasal performanslarının iyileştirildiği gözlemlenmiştir.

Tam hücre oluşturmak için kullanılan Silisyum nanopartiküller, stober yöntemiyle üretilen SiO_2 ler ile magnezotermik indirgeme yöntemi uygulayarak üretilmiştir. Daha sonra L-askorbik asit kullanılarak basit bir tek adımlı dondurarak kurutma işlemiyle hazırlanan üç boyutlu GA formunda elde edilmiştir. Silisyum /grafen aerojel (Si/GA) nanokompoziti XRD, FE-SEM, TEM ve XPS ile incelenmiştir. Si/GA nanokompozit, 500. döngüden sonra 550 mAh g^{-1} 'lik üstün kapasite göstermektedir. Si/GA anotları, saf Si ile karşılaştırıldığında çevrim stabilitesinde gelişme göstermiştir.



GRAPHENE-BASED THREE-DIMENSIONAL ELECTRODE MATERIAL APPLICATIONS FOR ENERGY STORAGE

SUMMARY

The importance of energy storage is increasing day by day due to developing technology and increasing population. Various types of research are planned in many areas, such as current generation electrochemical energy storage in the world, increasing environmental concerns and life cycle assessment. For the energy transition to a sustainable technology to be successful, significant progress in storage technology is essential.

Lithium-ion batteries have shown unlimited potential for electrochemical energy storage and conversion, which is widely used in electric vehicles and energy storage. Li-ion batteries continue to grow rapidly in sales, thanks to their high energy density and long life compared to other rechargeable battery systems. To date, various cathode materials have received wide attention due to their structural evolution and electrochemical complexity in lithium-ion batteries. Among them, high nickel cathode materials are recognized as a promising candidates for producing batteries with high energy density and high operating voltage. Layered metal oxides $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) with high nickel content are attracting more attention than traditional LiNiO_2 due to their improved structural stability and electrochemical properties.

There is a concern that the use of cobalt for electric cars could lead to depletion of its reserves. Recently, it has been observed that cobalt prices have been greatly affected by unexpected global developments. Leading battery manufacturers are trying to further reduce their production costs by eliminating the dependence on cobalt in their cathode materials. Therefore, alternative materials that can be used instead of cobalt are sought. High nickel content up to 80% by weight will lead to better structural stability, greater safety and better cycle life as it provides high capacity and replaces some of the nickel with small amounts of aluminum and manganese of similar ionic radius. It has been stated that Aluminum increases the structural stability and various combinations of Nickel, Manganese and Cobalt can be used to simultaneously optimize the thermal and electrochemical properties. In addition, Manganese is abundant compared to Cobalt and does not harm the environment. Therefore, the trend is to gradually increase the Nickel content in the layered structures and destroy the Cobalt content, so that the capacity can be increased while the cost is reduced. Therefore, a natural combination of Manganese and Aluminum in high Nickel layered oxides is considered to be a good compound. Here, a new class of Nickel-rich, Cobalt-free Li-ion battery cathode material with the general formula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0,8$, $x + y + z = 1$) is presented for the development of next-generation Li-ion batteries.

These new cobalt-free $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ cathodes reduce cost and increase capacity while maintaining the structural stability and safety advantages of manganese and aluminum and the high capacity offered by nickel. In doing so, the advantages of NCA and NMC cathodes can be transferred to the $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ grade without resorting to cobalt. The capacities and voltage of NMA materials are similar to NMC and NCA, but the material cost will be significantly lower due to replacing expensive cobalt with cheap manganese and aluminum.

It attracts particular attention due to its high nano-sized layered Nickel ratio, excellent speed performance, high potential, low cost, low toxicity and high safety. When comparing micro-sized and nano-sized layered oxide materials, the reduction in particle size leads to a significant increase in the deintercalation/interference ratio of Lithium ions, as the diffusion distances of Lithium ions and electrons within the particles are shortened. The reduction in particle size also results in a larger contact area with the electrolyte and a larger surface area, allowing a greater Li ions flow across the interface.

In addition, given the poor conductivity of Nickel-rich layered cathode materials and the tendency of nanoparticles to aggregate, conductive substrates are highly needed to promote charge transfer and support active materials.

Graphene aerogel (GA) has a three-dimensional (3D) interconnected framework of interesting properties of graphene sheets, including its macroporous architecture, high electrical conductivity, and good mechanical stability. The interlocking three-dimensional macroporous conductor structure can facilitate rapid diffusion of both Li ions and electrons, improve electrolyte storage, enrich the transport pathway of Li^+ , and increase electrode capacity and reversibility. Moreover, the three-dimensional conductive network intertwined with graphene greatly accelerates electron transfer, which is beneficial to further increase the speed capacity of lithium-ion batteries.

In this thesis, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NMA), which does not contain cobalt and has high nickel content, together with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC-811) and NCA with high Nickel content, was synthesized by the sol-gel method. Composite structures (NMC-811/GA, NCA/GA, NMA/GA) were produced by self-forming and L-ascorbic acid reduction process with 3D GA in order to increase the conductivity, practical energy density and performance capability of the produced layered structures with high Nickel content. With an easy freeze-drying approach, the active materials nanoparticles were uniformly dispersed on the graphene sheets and significantly improved the structure and conductivity thanks to GA, creating a strong and conductive framework. Thanks to its 3D structure, it increases the large specific surface of the composite structure and widens the contact surface of the cathode and the electrolyte.

Characterization data of cathodes with techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are discussed. The field clearly showed that it is homogeneously distributed between and among the GAs by emission scanning electron microscopy (FE-SEM). In addition, composite structures were investigated using transmission electron microscopy (TEM) to determine the dispersion mechanisms. Electrochemical loop performance testing was evaluated by rate capacitance, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the results of the electrochemical tests, GA formed a conductive

network with its porous structure, formed a protective layer on the surface, prevented side reactions between the cathode and the electrolyte, decreased the impedance of the cathode and increased the redox kinetics. In addition, at the end of the 50th, 250th and 500th cycles, the changes in the structure of the composites with the cathode were examined by XRD, FE-SEM and Raman analyzes. According to the results, it was observed that the 3D porous structure of the produced composites facilitated the mobility of Li⁺ ions and the excellent electrochemical performance of the cathodes was improved due to the increased defects as well as the electrical conductivity of the GA.

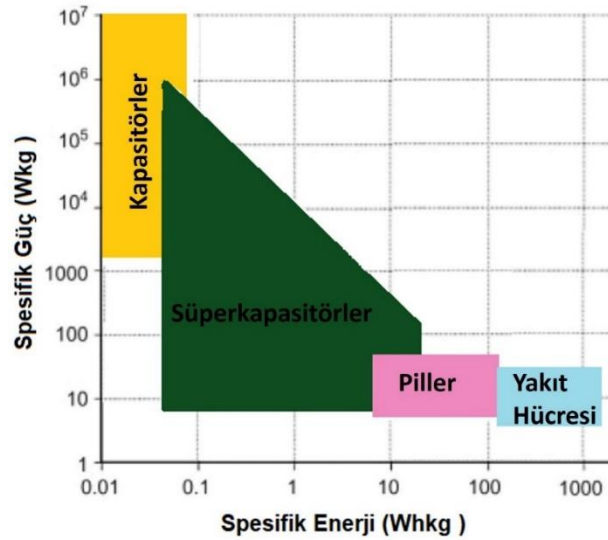
The electrochemical performance of the cathodes was evaluated by galvanostatic charge-discharge measurement between 2,5V and 4,5V for NMC-811 and NMA, and 2,8V - 4,3V for NCA at room temperature using a computer-controlled battery tester. The galvanostatic charge/discharge curves of the nNMC-811, NCA, NMA, nNMC-811/GA, NCA/GA and NMA cathods electrochemical characterization was first performed in coin half cells paired with Li-metal anodes. Electrochemical tests were carried out at C/2 constant current density. While the initial capacity of NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, NMA/GA were 186,72 mAh g⁻¹, 182,84 mAh g⁻¹, 174,8 mAh g⁻¹, 191,58 mAh g⁻¹, 188.88 mAh g⁻¹, 183,8 mAh g⁻¹ respectively, they decreased to 155,38 mAh g⁻¹, 148,8 mAh g⁻¹, 143,58 mAh g⁻¹, 172,82 mAh g⁻¹, 168,17 mAh g⁻¹ and 165,08 mAh g⁻¹ after 500th cycle. Capacity retention were measured as %83,21%, %82,38, %82,13, 90,20%, 89,42% and 89,81% for NMC-811, NCA and NMA nanoparticles, NMC-811/GA, NCA/GA and NMA/GA composite electrodes after 500th cycle, respectively.

Silicon nanoparticles used to form full cells were produced by magnesiothermic reduction methods. It was then obtained in three-dimensional GA form prepared by a simple one-step freeze-drying process using L-ascorbic acid. Silicon/graphene aerogel (Si/GA) nanocomposite was investigated by XRD, FE-SEM, TEM and XPS. Si/GA nanocomposite shows a superior capacity of 550 mAh g⁻¹ after 500th cycle. Si/GA anodes showed improvement in cycle stability compared to pure Si.



1. GİRİŞ

Enerji sistemleri, çeşitli kaynaklardan enerjinin toplanmasında ve bunun kamu hizmetleri, endüstri, inşaat ve ulaşım gibi çeşitli sektörlerdeki uygulamalar için gereken enerji formlarına dönüştürülmesinde kilit bir rol oynamaktadır. Fosil yakıtlar gibi enerji kaynakları, müşteri talebine göre enerji sağlamak için kullanılabilir, yani ihtiyaç duyulmadığında kolayca depolanabilirler. Ancak güneş ve rüzgâr enerjisi gibi diğer kaynakların, mümkün olduğunca ihtiyaç duyulana kadar saklanması gerekir. Enerji depolamanın uygulanması, yenilenebilir enerjinin daha fazla yaygınlaşmasına ve daha iyi ekonomik performansa izin verilmesi gibi enerji sistemleri için çeşitli avantajlar sağlayabilir. Ayrıca, enerji depolama, elektrik sistemleri için önemlidir; yük dengeleme ve tepe noktası tıraşı, frekans düzenlemesi, enerji salınımlarını sönümleme ve güç kalitesini ve güvenilirliğini artırmaya olanak tanımaktadır [1]. Şekil 1.1’de enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması [2].

Nüfusun hızlı büyümesi ve sanayileşmenin sürekli teşviki nedeniyle, modern toplumda enerji talebi keskin bir şekilde artmaktadır. Şu anda dünyada kullanılan enerjinin %80'den fazlası fosil enerji ile temsil edilen yenilenemez enerjidir. Fosil enerji ağırlıklı olarak sırasıyla %27, %32 ve %22 pay alan kömür, petrol ve doğal gazı içermektedir [3]. Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli'nin yaptığı araştırmaya

göre, insan faaliyetlerinden kaynaklanan küresel ısınma, sanayileşme öncesine göre yaklaşık 1,0 °C daha yüksektir ve bu eğilime göre 2030 ile 2050 yılları arasında 1,5 °C'ye ulaşacaktır [4]. Fosil yakıtların yoğun tüketimi çevre sorunlarına neden olan önemli bir faktördür ve aynı zamanda sürdürülebilir kalkınmanın inşasında çözülmesi gereken önemli konulardan biridir [5]. Büyük miktarda fosil enerji kullanan geleneksel enerji endüstrisi, hava kirliliği, gürültü, duman vb. dahil olmak üzere ciddi çevre kirliliği sorunlarına neden olmaktadır ve sürdürülebilir kalkınmaya büyük zorluklar getirmektedir. Fosil yakıtların sınırlı rezervlerle yakılmasına ve eşit olmayan dağılıma bağlı olarak insan faaliyetleri ve sosyal gelişme, sürekli artan enerji talebi ve sürekli çevresel bozulma nedeniyle kaçınılmaz olarak ciddi bir endişe yaratacaktır [6]. Geleneksel fosil enerjinin neden olduğu bir dizi soruna yanıt olarak, pil, hidrojen enerjisi ve güneş enerjisi gibi alternatif yeni enerji teknolojileri çeşitli alanlarda büyük ilgi görmüştür.

Pil, aktif malzemelerinde bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal oksidasyon azaltma (redoks) reaksiyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Pil kullanım şekillerine bağlı olarak üç sınıfta değerlendirilebilir.

Bunlar;

1. Birincil
2. İkincil
3. Rezerve piller

Birincil piller sadece bir defa kullanılan ve kullanıldıktan sonra atılan pillerdir. Bu tip pillere en uygun örnek olarak alkali piller verilebilir. İkincil piller ise tekrar şarj edilebilir pillerdir. Şarj edilebilir bir sistem durumunda, pil işlemin tersine çevrilmesiyle şarj edilir. Bu tip reaksiyon, elektronların bir elektrik devresinden bir malzemeden diğerine aktarılmasını içermektedir. Paslanma veya yanma gibi elektrokimyasal olmayan bir redoks reaksiyonunda, elektronların transferi doğrudan meydana gelir ve sadece ısı dahildir. Rezerve piller aslında tek kullanımlık birincil pillerdir ve birçok farklı kimyasal yapıda olabilmektedir. Rezerve pillerde mantık pilin kullanım zamanına kadar içindeki elektrolite temas etmemesidir. Kullanım anında pilin içindeki elektrolit bulunan hazne kırılır ve pil elektrolit ile dolar böylelikle reaksiyon başlamaktadır [7].

“Pil” terimi sıklıkla kullanılırken, atıfta bulunulan temel elektrokimyasal birim “hücre” dir. Bir hücre, kimyasal enerjinin doğrudan dönüştürülmesiyle bir elektrik enerjisi kaynağı sağlayan temel elektrokimyasal birimdir. Hücre, elektrotlar, ayırıcılar, elektrolit, kap ve terminallerden oluşan bir tertibattan oluşmaktadır.

1.1. Tezin Kapsamı

Bu tez aşağıdaki beş bölümden oluşmaktadır.

Bölüm-1, Bu bölüm, enerji sistemleri ve pillerin genel bir bakış ve önemi içermektedir ve çalışmanın amacını detaylandırmaktadır.

Bölüm-2, Bu bölüm, lityum iyon piller ve lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot malzemelerinin son gelişmeleri hakkında ayrıntılı bir literatür taraması sunmaktadır.

Bölüm-3, Bu bölüm, lityum iyon pillerde kullanılmak üzere üretilen katot ve anot malzemelerini, bunları takviyelendirmek için kullanılan grafen aerogeli, katkılanma prosedürlerini, çamur yapma, bakır ve alüminyum folyo üzerine kaplama, elektrot kurutma, hücre montajı, elektrokimyasal ölçümler ve malzeme karakterizasyonu gibi elektrotların hazırlanmasına yönelik araştırma metodolojisini açıklamaktadır.

Bölüm-4, Bu bölümde farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenen yarım ve tam hücreli pillerin elektrokimyasal ve fiziksel karakterizasyonun sonuçları anlatılmaktadır.

Bölüm-5, Tezin özeti ve daha sonra bu konunun geliştirilebilmesi için öneriler yer almaktadır.

1.2. Tezin Amacı

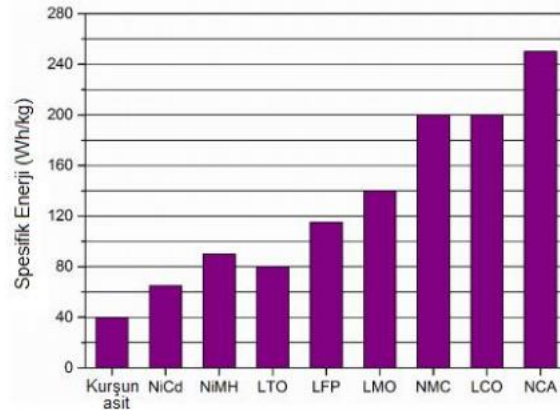
Bu tezin amacı lityum iyon piller için nano boyutlu nikel bakımından zengin $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ve kobalt içermeyen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ sol jel metodu ile üretmektir. Nano boyutlu morfolojiye sahip pozitif elektrot malzemeleri, geniş temas alanı nedeniyle lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak, lityum iyon pillerin yüksek akımlarda bile kapasite kaybı olmadan çalışmasına olanak tanımaktadır. Lityum iyon pillerde kullanılan pozitif elektrotlarda yaygın olarak görülen hızlı kapasite kaybı, katyon karmaşası ve zayıf iletkenlik gibi eksiklikler, yüksek nikel içeriğine sahip katmanlı oksit malzemelerin ticari

uygulamalarını hala engellemektedir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için üretilen Ni bakımından zengin katot malzemelerini hem yapısal iskelet hem de iletken ağ olarak grafen aerogel ile çerçevesi ile takviyesi yapılmıştır. 3B gözenekli mimariler, lityum iyon pillerin performansını geliştirebilir kompozit yapının geniş özgül yüzeyini artırır ve katot ile elektrolitin temas yüzeyini genişletir. Ek olarak, aktif malzemenin partikül boyutunun azalması, elektrolit ile daha geniş bir temas alanı ve arayüz boyunca daha büyük bir Li^+ difüzyonu ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca üretilen grafen aerogel takviyeli katotları tam hücre yapmak için kullanılan silisyumun magnezyum termik yöntemle üretmektir. Oluşturulan katot ve anot malzemeleri XRD, Raman spektroskopisi, FT-IR ve XPS gibi tekniklerle tartışılmıştır. Hem FE-SEM hem de TEM görüntüleme ile katot malzemesinin 3B GA ağı ve numunelerin üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Üretilen katotlarının elektrokimyasal performansı, bilgisayar kontrollü bir pil test cihazı kullanılarak oda sıcaklığında galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ile değerlendirilmiştir. Ayrıca değişken hızlı kapasitans oranları (C/20, C/10, C/5, C, 3C, 5C), EIS ve CV analizleri de yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda grafen aerogelin yapıya iletkenlik sağladığı ve katyon karışımını azalttığı için hücre polarizasyonunu azalttığı ve kapasite performansını artırdığı belirlenmiştir. Grafen aerogel destekli kompozitler, benzersiz gözenekli yapıları, mükemmel elektriksel iletkenlikleri ve özel yüzey alanları nedeniyle enerji depolama uygulamaları ve yukarıda belirtilen sorunlara çözümler için çekici malzemeler olarak görülmektedir. Bu yeni yaklaşımla elde edilen kompozit pozitif elektrotların, 3B ve gözenekli ağ yapısı gelişmiş elektrokimyasal özellikler sağladığından, lityum iyon pillerde kullanılan pozitif elektrotlar için umut verici bir kompozit malzemeler olarak görülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Lityum İyon Pil Teknolojileri

Lityum iyon pil, yıllar içinde göze çarpan elektrokimyasal özelliklerden dolayı en önemli ikincil (şarj edilebilir) pillerden biridir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasından dolayı, lityum iyon pilleri diğer pil sistemlerinden daha avantajlı kılmaktadır. Şekil 2.1’de lityum iyon pil sistemlerinde kullanılan farklı katot malzemeleri açısından kurşun asit, nikel kadmiyum, nikel metal hidrit ve lityum iyon akülerin belirli enerjilerinin karşılaştırılmasını göstermektedir [8].

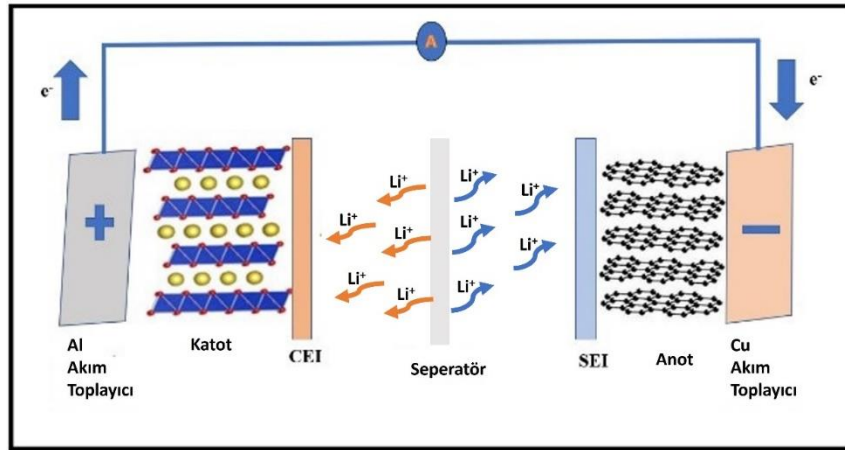


Şekil 2.1. Çeşitli pil sistemlerinin spesifik enerji değerleri [8].

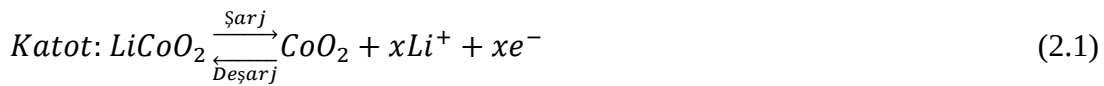
Enerji depolama aygıtları arasında, süper kapasitörler tipik olarak yüksek güç yoğunluklarına ve düşük enerji yoğunluklarına, bataryalar ise yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük güç yoğunluğuna sahiptir. İdeal depolama aygıtları yüksek güç ve enerji yoğunluğunun yanı sıra hızlı şarj / şarj etme ve uzun çevrim ömrüne sahip olmalıdır. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj gerilimine (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olup halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde şarj edilebilir piller her ne kadar umut verici olsalar da optimize edilmesi konusunda hala birçok problem mevcuttur. Artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Dolayısıyla kullanılmış pillerin tehlike oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir.

Ayrıca pillerdeki tehlikeli ve zararlı metallerin azaltılması da önemli bir konudur. Bu yüzden zehirleyici olmayan, birçok malzeme ve farklı üretim yöntemleriyle üretilen bu piller tekrar kullanılabilir kaynaklar sunmaktadır. Uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında meydana gelen ısının kontrol edilmesi, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar, üzerinde daha fazla çalışma yapılması gereken konulardır [9,10]. Şu ana kadar gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür.

Lityum-iyon piller, pozitif ve negatif malzemeler olarak lityum interkalasyon bileşiklerini kullanan hücrelerden oluşmaktadır. Pil, şarj ve deşarj sırasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında lityum iyonları (Li^+) değiş tokuşu yapılmaktadır. Hücre şarj ve deşarj olurken lityum iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında ileri geri "sallandığından" sallanan sandalye pilleri olarak da adlandırılmaktadır. Pozitif elektrot malzemesi tipik olarak lityum kobalt oksit (LiCoO_2) gibi tabakalı bir yapıya sahip bir metal oksit veya alüminyum folyodan bir akım toplayıcı üzerinde negatif elektrot malzemesi ise tipik olarak bir bakır akım toplayıcı üzerinde yine katmanlı bir malzeme olan bir grafit karbondur. Denklem 2.1 ve 2.2'de oluşan reaksiyonlar verilmiştir. Şarj/deşarj işleminde, lityum iyonları aktif malzemeler içindeki atomik katmanlar arasındaki ara boşluktan eklenir veya çıkarılır. Şekil 2.2'de Li iyon hücresindeki Li^+ iyonlarının hareketinin şematik gösterimi verilmiştir [11].



Şekil 2.2. Li-iyon hücresindeki Li^+ iyonlarının hareketinin şematik gösterimi.





2.1.1. Lityum iyon pil terminolojisi

Lityum iyon piller için geçerli olan bazı temel kavramlar şunlardır:

1. Deşarj: Hücre harici bir yüke bağlandığında, elektronlar, oksitlenen anottan katoda doğru aktarım olmaktadır. Elektrik devresi elektrolitte anyonların akışı (negatif iyonlar) ve katyonlar (pozitif iyonlar) anot ve katot ile tamamlanır [12].
2. Şarj: Şarj edilebilir bir veya depolama hücresinin şarjı sırasında, akım akışı tersine çevrilir ve negatif elektrotta pozitif elektrotta ve azalma oksidasyonu gerçekleşir. Anot, tanım gereği, oksidasyonun meydana geldiği elektrot ve katot indirgemenin gerçekleştiği yerdedir, pozitif elektrot şimdi anot ve negatif katottur [12].
3. Teorik voltaj: Hücrenin standart potansiyeli, hücrede bulunan aktif malzemelerin tipine göre belirlenir. Serbest enerji verilerinden hesaplanabilir veya deneysel olarak elde edilebilir.
4. Teorik Kapasite: Bir hücrenin teorik kapasitesi, hücredeki aktif malzeme miktarı ile belirlenir. Elektrokimyasal reaksiyonda yer alan toplam elektrik miktarı olarak ifade edilir ve coulombs veya amper saat olarak tanımlanmaktadır. Bir bataryanın amper saat kapasitesi elde edilen elektrik miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Teorik olarak 1 gram eşdeğer malzeme ağırlığı 96,487 C veya 26,8 Ah sağlayacaktır.
5. Kesme voltajı (V): Kesme voltajı, pilin "boş" olarak kabul edildiği voltajdır.
6. Döngü ömrü: Döngü ömrü, bir pilin belirli performans kriterlerini karşılamadan önce geçebileceği deşarj ve şarj döngülerinin sayısıdır.
7. Spesifik enerji (Wh/kg): Spesifik enerji, gravimetrik enerji yoğunluğu olarak da bilinen birim kütle başına nominal pil enerjisidir. Farklı durumlarda ne kadar enerji kullanıldığının yanı sıra, bir pilin belirli bir toplam enerjiye ulaşması için ne kadar ağır olması gerektiğini söyler.
8. Enerji yoğunluğu (Wh/L): Hacimsel enerji yoğunluğu olarak da bilinen enerji yoğunluğu, birim hacim başına nominal pil enerjisidir. Farklı uygulamaların enerji tüketimi ile birlikte belirli bir toplam enerjiye ulaşmak için gerekli olan pil boyutunu belirlemektedir.

9. Özgül Güç: Pilin gerilimi ile deşarj akım hızının çarpımı ile bulunur.
10. Dahili direnç (IR) (Ω): Pilin içinde bulunan direnç. Şarj ve deşarj sırasında genellikle farklıdır ve pilin şarj durumuna bağlıdır. İç direnç ne kadar yüksek olursa, pil verimliliği o kadar düşük olur. Bir pil veya hücre deşarj edilirken gerilim değeri teorik değerin altında gözlenir. Bu aradaki farka IR kaybı denilmektedir ve aktif malzemelerin direnci ve polarizasyonu nedeniyle meydana gelmektedir [13].

2.1.2. Lityum iyon pillerde termodinamik

Bir lityum iyon pilin termodinamiği, çalışması sırasında meydana gelen enerji değişiklikleri olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların Gibbs serbest enerjisi hücrenin gerilimini ve reaksiyonun termodinamik olarak elverişli olup olmadığını belirlemektedir. Bir lityum iyon pilde ise, deşarj sırasındaki Gibbs serbest enerji değişimi, pilin voltajını ve enerji yoğunluğunu belirlenmesinde kullanılmaktadır. Gibbs serbest enerjisi Denklem 2.3’de gösterilmektedir:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.3)$$

Burada;

F=Sabit Faraday olarak bilinir (96.500 C veya 26.8 Ah)

n=Stokiyometrik reaksiyonda yer alan elektron sayısı

E^0 =Standart potansiyel (V)

Lityum iyon piller, pilin standart elektrot potansiyeli (E^0), katodun standart elektrot potansiyeli (E^0_{katot}) ve anodun standart elektrot potansiyeli (E^0_{anot}) farkına eşittir (Denklem 2.4)

$$E^0 = E^0_{\text{katot}} - E^0_{\text{anot}} \quad (2.4)$$

Elektrokimyasal potansiyel zamanla katot ve anotta dengeye ulaşmaktadır. Dolayısıyla hücre gerilimi Nernst eşitliği ile Denklem 2.5’de gösterildiği gibi ifade edilebilmektedir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.5)$$

Burada;

R= gaz sabiti olarak bilinir (R=8,31J/kmol)

Q= reaksiyon katsayısıdır.

Hücre gerilimi katot ve anot arasında hareket eden lityum iyonun kimyasal potansiyelidir. Hücrede şarj ve deşarj sırasında gerilim; lityumun kimyasal potansiyelinden kaynaklanan gerilim ile aynıdır. Entropi, bir sistemin düzensizliğinin veya rastgeleliğinin bir ölçüsüdür. Bir kimyasal reaksiyon sırasındaki entropi değişimi, salınan veya emilen ısı miktarını etkiler. Bir lityum iyon pilde, deşarj sırasındaki entropi değişimi pilin sıcaklığını ve iç direncini etkiler. Entalpi, hem iç enerjiyi hem de sistem üzerinde veya sistem tarafından yapılan işi içeren bir sistemin toplam enerjisinin bir ölçüsüdür. Bir lityum iyon pilde, deşarj sırasındaki entalpi değişimi, pil tarafından üretilen ısı miktarını belirler. Elektrokimyasal potansiyel, bir elektronu bir elektrottan diğerine taşımak için gereken enerjinin bir ölçüsüdür. Bir lityum iyon pilde, anot ve katot arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkı, pilin voltajını ve enerji çıkışını belirlemektedir. Genel olarak, bir lityum iyon pilin termodinamiği, performansının ve verimliliğinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Lityum-iyon pillerin arkasındaki termodinamik ilkeleri anlamak, bunların tasarımı, optimizasyonu ve çeşitli uygulamalarda kullanımı için çok önemlidir.

2.1.3. Lityum iyon pil bileşenleri

Pilin ana bileşenleri şunlardır:

1. Elektrot: Kimyasal bağlar veya çift katmanlı kapasitans yoluyla şarj depolayan malzemedir.
2. Akım toplayıcı: Elektriksel iletkenliği iyileştirmek için elektrodun sarıldığı/yapıştırıldığı metal levhadır.
3. Elektrolit: iyonik iletkenlik sağlamak için iyonları bir elektrottan diğerine taşıyan bir çözeltidir.
4. Separatör: İki elektrodu ve akım toplayıcıyı kısa devre yapmamaları için ayıran ve elektrolit iyonlarının zardan geçmesine izin vermektedir.

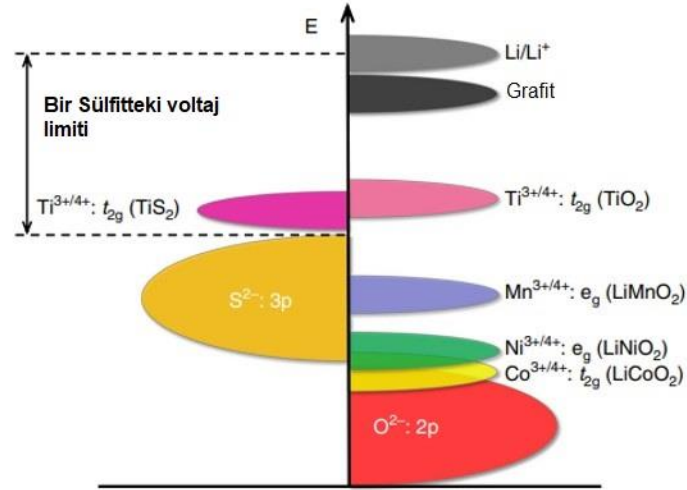
2.1.3.1. Pozitif elektrotlar (katot)

Pozitif elektrotlar, lityum iyon pillerin bileşenlerinden biridir. Gerekli yapısal kararlılığa sahip doğru malzemeyi bulmak büyük bir zorluktur. Deşarj döngüsü sırasında, lityum iyonları katot malzemesine geri taşınır ve anottan gelen elektronlar tarafından katottaki geçiş metali iyonlarının indirgenmesi gerçekleştirilir. Maksimum deşarj akımı, bu iki işlemin hızları ve ayrıca elektrolit içindeki lityum iyonlarının

elektrot yüzeyine erişimi ile kontrol edilir. Katot performansı doğrudan elektrot mikroyapısı ve morfolojisinin yanı sıra elektrolit ile lityum iyon değişiminin yalnızca elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşmesi nedeniyle katot malzemesinin doğal elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır.

Katot malzemeleri, (1) interkalasyon ve (2) dönüşüm reaksiyonu olmak üzere iki farklı mekanizma yoluyla enerji depolayabilmektedir. Dönüşüm elektrotları, interkalasyon/deinterkalasyon sırasında katı hal redoks reaksiyonuna maruz kalmakta ve burada kristal yapıda bir değişiklik olmaktadır. Kimyasal bağların kırılması ve yeniden birleştirilmesiyle, interkalasyon katot malzemeleri Li^+ iyonları için bir konak görevi görürken, iyonların malzemeye geri dönüşümlü olarak girmesi veya malzemeden çıkması sağlanır [14].

Oksit katotların keşfi Hücre voltajını artırmak ve zaten içinde lityum bulunan katotlar geliştirmek amacıyla Goodenough'un grubu, 1980'lerde İngiltere'deki Oxford Üniversitesi'nde oksit katotları keşfetmeye başlamıştır. Hücre voltajı, anot ve katodun redoks enerjileri arasındaki enerji farkı ile belirlenmektedir. Bu, katot enerjisinin mümkün olduğu kadar düşük olması ve anot enerjisinin mümkün olduğunca yüksek olması ve bu, katodun daha düşük bir enerji bandıyla daha yüksek oksidasyon durumlarının stabilizasyonunu gerektireceği, anotun ise stabilizasyonu gerektireceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle soru, hücre voltajının artırılabilmesi için bir malzemede yeterince yüksek oksidasyon durumlarına sahip bir metal iyonunun alt enerji bandına nasıl erişileceğidir. 1950 ve 1980 yılları arasında, özellikle geçiş metali oksitleri olmak üzere malzemelerin özellikleri üzerine otuz yıllık temel araştırmadan sonra, Goodenough, oksit katotları tasarlamak için $\text{S}^{2-}:3p$ bandının tepesinin $\text{O}^{2-}:2p$ bandının tepesinden daha yüksek bir enerjide olduğu şeklindeki temel anlayışı kullanmıştır (Şekil 2.3) [15]. Şekil 2.3'de anyonun derecesine göre redoks enerjilerinin konumları verilmiştir.



Şekil 2.3. Anyonun derecesine göre redoks enerjilerinin konumları [15].

Bu temel fikir, 1980’lerde Goodenough’s grubu tarafından, katmanlı oksit katotlar üzerinde çalışan Japonya’dan Koichi Mizushima ve Güney Afrika’dan Michael Thackeray dahil olmak üzere dünyanın üç farklı yerinden üç misafir bilim insanının dahil olduğu üç oksit katot sınıfının keşfedilmesine yol açmıştır. Bu üç sınıf tabakalı, spinel ve olivinler olarak adlandırılmıştır [15]. (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. En yaygın kullanılan katot malzemelerinin kapsamlı karşılaştırmaları.

Katot Tipleri	LCO	LMO	LFP	NCA	NMC
Kimyasal Formülü	LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
Yapı					
Pazar Payı	Terk edilmiş	Küçük	Gelişmekte	Sabit	Ana kuvvet
Tipik Kullanımı	Taşınabilir elektronik cihazlar	Elektrikli aletler ve elektrikli bisikletler	Elektrikli bisikletler, büyük elektrikli arabalar ve elektrikli aletler	Tesla elektrikli arabalar için Panasonic piller	Taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli arabalar
Yorumlar	Düşük güvenlik, yüksek maliyet, orta performans	Orta güvenlik, düşük maliyet, orta enerji yoğunluğu, düşük ömür	İyi güvenlik, düşük maliyet, orta enerji yoğunluğu, yüksek termal kararlılık	Orta güvenlik, orta maliyet, daha yüksek enerji yoğunluğu	Orta güvenlik, orta maliyet, daha yüksek enerji yoğunluğu, yüksek ömür

Lityum iyon pillerde en yaygın olarak kullanılan katot malzemesi LiCoO_2 ’dir [16]. LiCoO_2 , katyonların birbirini izleyen (111) düzlemlerde düzenlendiği, bozulmuş bir kaya tuzu yapısı olan $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısını oluşturmaktadır. Bu, trigonal bir yapı ($R\bar{3}m$) ve LiCoO_2 için lityum iyonlarının litasyon ve delitasyon oluşabileceği düzlemlerle sonuçlanmaktadır [17].

LiCoO_2 'den lityumun çıkarılmasından kaynaklanan maksimum potansiyel kabaca 4.2 V'dir (Li/Li^{++} ya karşı), bu da teorik kapasitesinin yaklaşık yarısı olan katot kapasitesinin LiCoO_2 ve $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ arasındaki faz geçişinden en fazla 140 mAh g^{-1} 'inin kullanıldığı anlamına gelmektedir. LiCoO_2 başarılı bir katot malzemesi olmasına rağmen, maliyeti düşürmek ve stabiliteyi artırmak için alternatifler geliştirilmektedir. Kobalt, manganez, nikel ve demir gibi diğer geçiş metallerinden daha az bulunur ve dolayısıyla daha maliyetlidir. Ek olarak, LiCoO_2 diğer potansiyel elektrot malzemeleri kadar kararlı değildir ve aşırı şarj edildiğinde performans düşüşüne veya arızaya maruz kalabilmektedir [18]. Şarj voltajındaki artış hücre kapasitesini artırabilir, ancak şarj sırasında hücre çevrim yaptığı için kapasitede daha hızlı azalmaya da yol açabilir [19].

Şarj ve deşarj sırasında bozulma için çeşitli nedenler verilmiştir. Birincisi, şarj sırasında elektrot delitasyona uğradığında kobaltın elektrolit içinde çözülmesidir [20], böylece deşarj sırasında daha az lityum araya girebilir. Bir diğeri ise, elektrot yüzeyinden [21] tam delitasyondan sonra oluşan CoO_2 tabakasının lityum interkalasyonu için daha az kapasiteye yol açmasıdır. Ek olarak, lityum içeriğindeki [22] değişikliklerle birlikte kafes parametresinde keskin bir değişiklik vardır, bu da katot parçacıklarının [23] gerilmelerine ve mikro çatlamasına yol açabilir. Stokiyometrik olarak LiCoO_2 elde etmek zor olabilir [24], bu nedenle döngü sırasında performansı artırmak için yüzey fazı içeriğini kontrol etmek için ısıtma işlemi gereklidir [25].

$\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısını da oluşturan başka bir tabakalı katot olan LiNiO_2 , maliyeti daha düşüktür ve daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir (hacimce %15 daha yüksek, ağırlıkça %20 daha yüksek) [26], ancak daha az kararlıdır [27] ve daha az düzenlidir [28], LiCoO_2 ile karşılaştırıldığında. Daha düşük sıralama derecesi, lityum düzlemindeki yerleri işgal eden nikel iyonları ile sonuçlanır, bu da litasyon ve delitasyonu engellemekte ve ayrıca uygun bileşimin elde edilmesinde zorluklar yaratmaktadır [29]. LiNO_2 'ye kobalt eklenmesi sıralama derecesini artırır, bu da nikel iyonlarının lityum düzleminde ziyade nikel/kobalt düzlemindeki yerleri işgal etmesine yol açmaktadır [30]. Bu nedenle, tipik olarak çoğunlukla nikel ($x \sim 0.8$) içeren $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, kobalta göre nikelin düşük maliyeti ve daha yüksek kapasitesinden yararlanmak için kullanılmıştır [31].

LiMnO_2 ise döngü sırasında katmanlı bir altıgen yapıya dönüşebilen [32] eşkenar dörtgen yerine monoklinik bir yapı oluşturmaktadır [33]. Nikelin [34] veya daha yaygın olarak nikel ve kobaltın LiMnO_2 'e eklenmesi, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [35] oluşumuna yol

açabilir. Trigonal kafes parametrelerinin oranı (c/a), bileşime bağlıdır ve bu oran 1,633'e yaklaştıkça kübik simetriden bozulma azalır, bu da lityum iyon düzleminde daha az sıralamaya ve dolayısıyla daha fazla geçiş metali iyonuna yol açmaktadır [30]. En yaygın olarak kullanılan $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ bileşimi, üç geçiş metalinden, yani $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 'den eşit miktarda içerir ve yüksek kapasiteye [36], iyi hız kabiliyetine [37] ve yüksek voltajlarda çalışabilir. Daha yüksek bir şarj voltajı kapasiteyi artırır, ancak döngü sırasında daha hızlı kapasite kaybına da yol açmaktadır [38]. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 'de olduğu gibi, kobalt lityum tabakasındaki nikel miktarını azaltmaya yardımcı olur [30] ve küçük miktarlarda kobaltın (0,20–0,25'e kadar) kapasiteyi iyileştirdiği gösterilmiştir [38]. Artan kobalt içeriği döngü sırasındaki kapasite kaybını da azaltabilir [39]. Geliştirilmiş performans, kobaltın iletkenliği artırmasına [38] ve katodun yapısal stabilitesini iyileştirmesine [39] atfedilmiştir. Lityum tabakasındaki nikel, lityum taşınmasına zararlı olabilse de, delitasyon sırasında yapıyı stabilize ettiği ve böylece döngü performansını $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, özellikle düşük kobalt içerikli elektrot performansını iyileştirdiği gösterilmiştir [40]. İlk döngü sırasında, normal döngü sırasında geri kazanılmayan oksidatif bir kayıp olabilir. Ancak, derin deşarjın bu birinci döngü kaybını telafi ettiği gösterilmiştir.

Katot malzemelerinin bir diğer sınıfı da AB_2O_4 formülüne sahip spinel oksitlerdir. Bu grupta en ünlüsü manganezin okta kenarlı bölgeleri ve lityumun ağırlıklı olarak tetrahedral bölgeleri işgal ettiği spinel yapıdaki ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) LiMn_2O_4 'tür [41]. Spinel yapı, lityum iyonlarının hareketini destekleyen üç boyutlu bir çerçeve oluşturmaktadır [42]. Bu durumda, litasyon ve delitasyon yolları, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısında olduğu gibi, düzlemlerden ziyade 3 boyutlu bir kanal ağ yapıdadır. LiMn_2O_4 , LiCoO_2 'den daha düşük maliyetli ve daha güvenlidir [30], $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısını oluşturan katot malzemelerine [36] göre daha düşük kapasiteye sahiptir. LiMn_2O_4 'ün katot malzemesi olarak kullanımındaki zorluklardan biri, döngü sırasında faz değişikliklerinin meydana gelebilmesidir [43]. Manganezin elektrolit içinde çözünmesine [44] veya partikül morfolojisi veya kristalliğindeki değişikliklere [45] bağlı olarak depolama sırasında da kapasite kaybı görülmektedir. Demir [46] ve kobalt [47] gibi diğer geçiş metalleri LiMn_2O_4 'e eklenmiştir. Demir eklenmesi, yüksek voltajlarda ek bir deşarj platosu sağlarken, kobalt, spinel kristal yapısını stabilize ederek döngü sırasında kapasitenin korunmasını geliştirmiştir. Bununla birlikte, LiMn_2O_4 'e en yaygın katkı, örgü parametresini ve LiMn_2O_4 'ün elektriksel iletkenliğini azaltan nikeldir [48]. Kapasite,

artan manganer içeriği ile artar ve 3:1 Mn:Ni oranı (yani $Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$) en yaygın kullanılan bileşimdir [49]. Manganer ve nikel katyonları oktahedral alt örgüde sıralanabilir, ancak düzensiz bir spinel yapının daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu gösterilmiştir [50]. Kobaltın nikel yerine kısmi ikamesi (yani $Li[Mn_{1.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}]O_4$), döngü sırasında hücre performansını düşürebilen $Li_xNi_{1-x}O$ oluşumunu azaltmak için kullanılmıştır [51].

Gelecek vaat eden diğeri bir katot malzemesi sınıfı, fosforun dört yüzölöl yerleri işgal ettiği, geçiş metalinin (M) sekiz köşeli yerleri işgal ettiği ve lityumun [0 1 0] boyunca tek boyutlu zincirler oluşturduğu olivin yapılı (Pnma) fosfatlardır ($LiMPO_4$) [52]. Katot için en yaygın olarak kullanılan fosfat, Fe^{+2} den Fe^{+3} 'e oksitlendiğinden $FePO_4$ 'e parçalanarak $LiFePO_4$ 'tür [53]. $LiFePO_4$ 'de elektronik iletim, küçük polaron sekmesiyle oluşur ve nispeten düşüktür (saf $LiFePO_4$ için $10^{-9} S cm^{-1}$ [30]). İletkenliğini, artırmak için ısıtıl işlemle iyileştirilebilir, ancak tatmin edici performans için genellikle iletken bir fazın eklenmesi gerekir. $LiFePO_4$ 'ün iletkenliğini artırmaya yönelik katkı maddeleri araştırılmış, ancak hazırlama ve/veya kullanım sırasında bir iletken faz olan Fe_2P oluştuğunu ve performansı iyileştirdiği gözlemlenmiştir [54], bu nedenle Fe_2P bazen kasıtlı olarak $LiFePO_4/Fe_2P$ 'ye eklenmeye başlamıştır. Fe_2P miktarı kritiktir çünkü küçük miktarlar iletkenliği artırır, ancak daha büyük miktarlar lityum iyon yollarını bloke etmektedir [55]. Lityum iyon pillerde katot olarak kullanılan diğeri fosfatlar arasında $LiMnPO_4$ [56] ve $LiCoPO_4$ [56] yer almaktadır. $LiMnPO_4$ ve $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$ 'ten (3,5 V) [30] daha yüksek açık devre gerilimlerine (sırasıyla 4,1 ve 4,8 V) sahiptir, ancak daha düşük kapasitelere sahiptir. Örneğin, mikrodalga hidrotermal sentezle hazırlanan $LiMnPO_4$ ve $LiCoPO_4$ 'ün kapasitelerinin, aynı işlemle hazırlanan $LiFePO_4$ 'ün sırasıyla $\sim 1/6$ ve $\sim 1/3$ olduğu bildirilmiştir [128]. $LiNiPO_4$ aynı zamanda olivin yapısını [53] oluştursa da, tipik olarak bir katot malzemesi olarak kullanılmaz. Katot olarak kullanılan diğeri fosfat, monoklinik bir yapı oluşturan ($P_{21/n}$) $Li_3V_2(PO_4)_3$ 'tür. $Li_3V_2(PO_4)_3$, yüksek çalışma voltajına ve yüksek deşarj akımlarında iyi performansa sahiptir. Örneğin, 0,2–2 C'lik deşarj akımları için 4 V'tan büyük ve 10 C'lik bir deşarj akımı için 3,9 V'tan yüksek plato voltajları bildirilmiştir [57].

2.1.3.2. Negatif elektrotlar (anot)

Negatif elektrotlar, katottan ekstrüde edilen Li^+ iyonlarını barındırır. Anot malzemesinden ortak beklentiler şu şekilde özetlenebilir [58].

1. Düşük atom ağırlığına sahip olması,
2. Yüksek yapısal kararlılığa, elektriksel iletkenliğe sahip olması,
3. Litasyon voltajının düşük olması,
4. Uygun fiyatı olması,
5. Çevre dostu olması

Lityum iyon piller için anot malzemesi olarak bugüne kadar farklı malzemeler denenmiştir. Sonuçlar, bir anot malzemesi ile Li^+ reaksiyon mekanizmasının yerleştirme, alaşımlama ve dönüştürme reaksiyonu olarak sınıflandırılabilceğini ortaya koymaktadır. Şekil 2.4’de birkaç temsili nano yapıli anot malzemesinin şematik diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Lityum iyon piller için birkaç temsili nano yapıli anot malzemesinin şematik diyagramı.

Karbon, büyük doğal bolluğu ve benzersiz özellikleri nedeniyle periyodik tablonun en çekici unsurlarından biridir [59]. Karbon, kristalden amorfaya kadar çeşitli formlarda ve 0 boyutlu fullerenler, 1 boyutlu karbon nanotüpler, 3B ağ yapı olarak da kullanılabilen

2 boyutlu (2B) grafen levhalar gibi farklı şekillerde bulunur [60]. Benzer şekilde, karbonun özellikleri de doğasına veya şekline göre değişir ve belirli uygulamalara göre ayarlanabilir. Grafit formdaki karbon atomlarının özel kimyasal yapısının varlığı, karbon bazlı malzemeleri arasında en çekici aday haline getirilmiştir [61]. Şu anda, ticari lityum iyon pillerde anot esas olarak grafitten yapılmıştır, ancak sınırlı teorik kapasitesine sahiptir [62]. Bununla birlikte, 2004 yılında Novoselov ve diğerleri tarafından grafenin tanıtılması, karbon alanında devrim yaratmış ve bu benzersiz yapılar özel nitelikler taşıdığından, karbon bazlı malzemelerin kapasitesini geliştirme umudu sağlanmıştır [63,64]. Her ne kadar grafen, sert doğası, yüksek iletkenliği ve stabilitesine rağmen, geleneksel grafitten çok daha gelişmiş bir kapasite gösterse de, başlangıçtaki geri döndürülemez büyük kapasite kaybından dolayı hücre enerjisine fazla katkıda bulunamamıştır [65].

Grafen aerogeller, elektrot olarak kullanılmaya uygun, 3B ağ, yüksek elektrik iletkenliği, geniş yüzey alanı ve gözenek hacimlerine sahip ultra hafif katılardır [66,67]. Oldukça iletken doğası ve gözenekli yapısı mimari, kolay lityum iyonları ve elektronların taşınmasında önemli bir rol oynamakta, litasyon/delitasyon işlemi sırasında ek yollar sağlamak ve yüksek hız performansını arttırmaktadır. Bu özelliklerden yararlanmak için, birçok araştırmacı tarafından lityum iyon pillerde'lerde anot olarak kullanmak cazip hale gelmiştir [68-71].

Grafit karbon yapılarının elektrokimyasal performansını iyileştirmek için başka bir yaklaşım, karbonu aromatik halkadan farklı konumlarda değiştirerek heteroatomların katkılanmasıdır. Heteroatomların katkılanması, elektronegatiflik farklarından dolayı karbon ve katkılı atom üzerindeki kısmi yükleri artırarak grafenlerin redoks özelliğini geliştirmektedir [72]. Başlangıçta, yalnızca daha yüksek elektronegatif elementlerin (nitrojen) grafenin özelliklerini artırabileceği varsayılmıştır, ancak daha sonraki çalışmalarda, karbondan daha düşük elektronegatifliğe sahip olan bor elementinin grafenin iletkenliğini ve elektrokimyasal özelliklerini de iyileştirebileceğini kanıtlanmıştır [73]. Zhang ve ark. tarafından yapılan çalışmada fosfor katkılamanın grafen üzerindeki etkisini incelediler ve daha büyük atom çapına sahip daha düşük elektronegatif elementin, grafenin elektrokimyasal özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır [74]. İyonik hareketliliği ve elektronik iletkenliği geliştirmek için Ji ve ark. tarafından 3B grafenin nitrojen atomlarının dopingini rapor etmişlerdir. Ortaya çıkan 3B yapı, nitrojen katkısıyla birlikte 642 mAh

g^{-1} 'lik mükemmel bir kapasite göstermiştir ve yalnızca 90 s şarjdan sonra 100 mAh g^{-1} kapasite sunarak yüksek hız yeteneğine sahip olduğunu bildirmişlerdir [75].

Geçiş metal oksit elektrotları yüksek teorik özgül kapasiteye ($500\text{--}1000 \text{ mAh g}^{-1}$), ayarlanabilir çalışma voltajına ve mükemmel çevrim performansına sahiptir [76,77]. M_xO_y genel formülüne sahip metal oksitler ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{vb.}$) Li^+ ile reaksiyona girer ve litasyon sırasında Li_2O matrisinde metal nanopartiküller oluşmaktadır [78]. Ticari olarak üretilen grafit anotlarla karşılaştırıldığında, geçiş metal oksit anot malzemeleri lityum dendritlerden kaçınabilir ve daha iyi güvenlik ve özgül kapasiteye sahip olabilmektedir. Alaşımlı anot malzemeleri ile karşılaştırıldığında, üretim maliyeti daha düşüktür. Bununla birlikte, mevcut ticari uygulama olgun değildir ve doğal olarak zayıf iletkenlik, büyük hacim genişlemesinin neden olduğu elektrot tozlanması, şarj ve deşarj arasındaki voltaj gecikmesi ve sürekli elektrolit ayrışması dahil çözülmesi gereken birçok sorun vardır. Geçiş metal oksitleri ve iletken karbon malzemesinin kombinasyonu, geçiş metali oksitlerinin zayıf iletkenliğini çözmek için bir stratejidir ve bu, tüm malzemenin iletkenliğini etkili bir şekilde geliştirebilir. Kendinden montaj yöntemiyle katmanlı nano yapı tasarımı, hacim genişlemesinin zorlanmasını etkili bir şekilde tamponlayabilir. Yüksek yüzey alanına dayalı hiyerarşik yapı tasarımının reaksiyon kinetiğini iyileştireceğini, ancak aynı zamanda elektrolitin sürekli ayrışmasına ve büyük bir lityum kaybına neden olacağını belirtmekte fayda var. Geçiş metal oksitli anot malzemelerinin ve lityum iyonlarının reaksiyon mekanizmaları arasında “dönüşüm reaksiyon mekanizması” ve “yerleştirme/çıkarma reaksiyon mekanizması” yer alır. Dönüşüm reaksiyonu mekanizması [79,80] esas olarak bir redoks reaksiyonudur ve Denklem 2.6 şeklinde ifade edilebilmektedir:



Burada M, yukarıda belirtilen reaktifin anahtarı olan bir geçiş metali elementel nanoparçacığını temsil etmektedir. Paozot ve ark tarafından ilk kez nano boyutlu metal oksitleri kullanılmıştır ve nano boyutlu parçacıkların Li_2O 'yu M-O ve Li^+ 'ya geri döndürmek için sallanan bağlarla yüzeyde çok sayıda atomu olduğundan, döngüsel performansı üzerinde büyük etkisi olduğunu göstermişlerdir [81]. Tersine çevrilebilirlik M yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahiptir ve Li_2O 'yu ayrıştırmak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, oldukça aktif nanoparçacıklar, elektrolitin ayrışma pozisyonuna neden olabilir ve pilin performansına zarar verebilir. Çalışmalar

[82], negatif türlerin voltaj gecikmesi sorunu üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Aynı geçiş metalinin nitrit, oksit ve sülfidlerinin voltaj gecikmeleri farklıdır. Aynı zamanda geçiş metali katyonu ile oksijen iyonu arasındaki iyonik bağın kuvveti hazırlanan negatif elektrot malzemesinin potansiyelini belirlemektedir [83,84] Demir bazlı oksitlerdeki hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4), sırasıyla 1007 mAh g^{-1} ve 926 mAh g^{-1} teorik kapasitelere sahiptir ve negatif elektrot malzemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir yandan, araştırmacılar yapıyı iyileştirmek [85-87] ve boyutu küçültmek için yeni sentetik yöntemler geliştirmeye kararlıdır. Öte yandan, demir bazlı oksitler, elektrokimyasal performansı iyileştirmek için karbon malzemeler veya karbon kaplamalarla birleştirilir. Cao ve ark. [88] tarafından yapılan çalışmada, iyi döngü kararlılığına (1000 döngüden sonra, hala $877,7 \text{ mAh g}^{-1}$ 'e kadar tersine çevrilebilir bir kapasiteye sahip) ve mükemmel hız performansına (20C akım yoğunluğunda $433,2 \text{ mAh}$ 'a kadar deşarj kapasitesi) sahip gözenekli 3B nano a- Fe_2O_3 üretmişlerdir. Co-bazlı oksitler arasında CoO ve Co_3O_4 bulunmaktadır. Her ikisi de yüksek özgül kapasiteye sahiptir. Co bazlı oksidin boyutu ve şekli, sentez yöntemi ve koşulları değiştirilerek ayarlanabilir. Yine, Cao ve ark. [89] doğrudan bakır folyo üzerinde CoO nano kümelerini büyütmişlerdir. Malzeme, 1C akım yoğunluğunda $1516,2 \text{ mAh g}^{-1}$ tersinir kapasiteye ulaşmıştır ve bu da onu bağlayıcı olmadan elektrot gelişimi için aday malzemelerden biri haline getirmiştir.

Alaşım negatif elektrot malzemesi, metalik lityumun Grup IV ve V'in metalleri/yarı metalleri ile bir alaşım oluşturacağı anlamına gelir. Alaşım oluşturuca bileşikler, sırasıyla 4200 mAh g^{-1} , 1600 mAh g^{-1} , 999 mAh g^{-1} kapasite değerlerine sahip, örneğin Si, Ge, Sn, vb. gibi yüksek teorik kapasiteli anot malzemeleri kategorisine girer [90,91]. Alaşımlı malzemelerin litasyon mekanizması, ekleme reaksiyonu ve yer değiştirme reaksiyonu olmak üzere kabaca iki kategoriye ayrılabilir. Aktif metal bileşenler lityum iyonları ile reaksiyona girerek pil voltajını, kapasitesini ve hacim değişikliklerini etkilerken, aktif olmayan bileşenler litasyon sürecine katılmaz. Aktif metal parçacıkların boyutu, pilin performansını etkileyen lityum iyon difüzyon yolunun uzunluğunu belirlemektedir. Aynı zamanda, düşük doğal iletkenlik problemini iyileştirmek için Fe, Co, Ni gibi iletkenliği daha yüksek olan elementler tanıtılmaktadır. Fe, Co, Ni gibi aktif olmayan metal elementler iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından, alaşımlı malzemelerin sünekliğini etkili bir şekilde artırabilirler. Ayrıca, karbon malzemelerle karıştırılan kompozit malzemeler daha yüksek akım

yoğunluğu elde edebilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve inaktif ikili metal alaşımları veya başka bir aktif olmayan elementin eklenmesi için ikame reaksiyonları meydana gelir. Önce ikili alaşım ayrışır ve ayrışan tek fazlı aktif metal metalik lityum ile reaksiyona girer. Yer değiştirme reaksiyonu, ekleme reaksiyonuna kıyasla yalnızca bir ayrışma adımı ekler, bu nedenle yer değiştirme reaksiyonunun ortalama voltajı ayrışma enerjisini içerir.

Silisyum bazlı malzemelerin özgül kapasitesi, ticari grafit anotlarından 10 kat daha fazladır. Oda sıcaklığında lityum iyonları ile oluşan $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 'ün teorik özgül kapasitesi 3580 mAh g^{-1} , lityum iyonları ile yüksek sıcaklıklarda oluşan $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$ 'ün özgül kapasitesi ise 4200 mAh g^{-1} 'dir. Şu anda en yüksek özgül kapasiteye sahip anot malzemesidir. Bununla birlikte, litasyon sürecinin neden olduğu büyük hacim değişikliği, gelişiminin önünde büyük bir engel haline gelmiştir [92]. Hacim değişikliğinin neden olduğu stres, aktif parçacıkların birikmesine neden olacak, lityum iyonlarının difüzyonunu engelleyecek ve hız performansını düşürecektir. Şiddetli hacim değişiklikleri elektrot malzemesinin kırılmasına neden olarak anot malzemesi ile elektrolit arasındaki arayüzde katı elektrolit interfaz (SEI) tabakasının yırtılmasına neden olur. SEI tabakası silisyum yüzeyinde oluşmaya devam ederek katottaki lityum iyonlarının miktarını tüketerek geri dönüşü olmayan kapasite kaybına ve pil güvenliği sorunlarına neden olacaktır [93]. Silisyum bazlı malzemelerin ve lityum iyonlarının reaksiyon mekanizması, alaşım reaksiyon mekanizmasıdır [94] ve her ikisi de bir dizi alaşım bileşiği (Li_xSi) üretecektir. Şarj-deşarj döngüsünde, kristalin silisyum ve amorf lityum-silisyum alaşımı, elektrokimyasal sürüşe dayalı olarak karşılıklı dönüşüme tabi tutulur [95]: Lityum araya eklendiğinde, kristalin silisyum kademeli olarak amorf $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 'e dönüşür. Lityum iyonları çıkarıldığında, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ kademeli olarak amorf silisyuma dönüştürülecek ve tüm süreç kristal silisyum ile amorf silisyum arasında bir faz değişimi gösterecektir [96,97]. Silisyum bazlı anot malzemesi lityumu ilk kez birleştirdiğinde, kristalin silisyum ve amorf silisyum alaşımı arasında belirgin bir atomik seviye arayüzü [98] oluşur. Arayüzün bir tarafında kristal silisyumun genişlemesi, amorf silisyumun diğer tarafında strese neden olur ve bu da dış katmanda çatlaklara neden olur. Reaksiyon fazı arayüzünün hareket hızı, silisyum anot malzemesinin litasyon performansını yansıtmaktadır [99,100]. Çalışmalar, lityum ekleme işlemiyle, hacim değişikliğinin neden olduğu stresin birikmeye devam ettiğini, lityum ekleme reaksiyonunun hızını engellediğini ve iki fazlı arayüzün hareket hızının

önemli ölçüde yavaşladığını göstermiştir [101,102]. İki fazlı arabirim, lityumun çıkarılması ve sonraki pil döngüsü sırasında artık gözlemlenemez, bu, ilk lityum yerleştirmeden sonra Si-Si bağının yok edilmesinden kaynaklanır. Lityum yerleştirilmesinden sonra silisyum bazlı anot malzemelerinin hacim genişleme oranı %320'ye ulaşabilir, bu nedenle malzeme yapısı tasarlanırken kırılma performansı göz önünde bulundurulmalıdır [103]. Kristal silisyum ve amorf silisyumun genişleme özellikleri farklıdır. Kristal silisyumun genişleme ve kırılma konumları anizotropiktir ve gerilim konsantrasyonu malzemenin kırılmasına neden olabilir. Amorf silisyumun genişlemesi izotropiktir. Her yöndeki gerilime dayanabilir, bu nedenle yapısal kararlılığı daha iyidir ve kırılma direnci daha yüksektir. Bu şekilde, amorf silisyumun kristal silisyuma ters dönüşümü önlenerek yapısal stabilite iyileştirilir, ancak kapasitesi sınırlıdır. silisyum nanopartiküller, silisyum nanoteller ve silisyum nano filmler dahil olmak üzere birçok nano yapı silisyum bazlı malzeme [104–106] incelenmiştir. Yao ve ark tarafından [107] negatif bir elektrot malzemesi olarak doğal olarak birbirine bağlı içi boş silisyum nanosferleri bildirilmiştir. Yüzey etrafındaki serbest hacim, büyük gerilmeleri barındırabilir ve elektrot yapısının hasar görmesini önleyebilir. Ölçümler, silisyum mikrokürelerin hacminin %240 genişlediğini göstermiştir ve 700. döngüden sonra bile kürelerin yapısı bozulmadan kaldığını bildirmişlerdir. Yüksek kapasite tutma oranı, içi boş kürenin elektrolit ile temas alanını azaltmasına ve bunun da yan reaksiyonların oluşumunu ve sürekli SEI oluşumunu azaltmasına bağlanmaktadır.

Kalay (Sn) lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa denemesi Foster ve arkadaşları tarafından yapılmış ve sonrasında Wen ve Huggins tarafından geliştirilmiştir [108]. $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$ 'ün oluşumu Denklem (2.7) ve (2.8) reaksiyonlarında gösterilmektedir ve özgül kapasitesi ise 999 mAh g^{-1} 'dir. Silisyumun müzdarip olduğu hacimde genişleme kalay içinde geçerlidir.



Ge yaygın bir yarı iletken malzemedir. Si ile aynı ana gruba aittir ve benzer özelliklere sahiptirler. Silisyum ile karşılaştırıldığında Ge'nin iletkenliği ve lityum iyon difüzyon hızı daha iyidir; yüzey oksit tabakası daha incedir ve Ge bazlı negatif elektrot malzemelerinin Coulomb verimliliği genellikle daha yüksektir. Ge'nin hacim genişlemesi izotropiktir ve negatif malzeme, gerilim konsantrasyonunun neden olduğu

elektrot malzemesi çatlaması problemini önleyen düzgün gerilime maruz kalmaktadır [109]. Ge ayrıca Si ile aynı hacim genişletme sorunuyla karşı karşıyadır. Nadir bir metal olarak Ge, nispeten yüksek bir maliyete sahiptir. Pil döngüsü sırasında Ge ve lityum iyonları, Ge bazlı negatif elektrotların yüksek lityum depolama performansını açıklayan, lityum açısından zengin bir yerel bölge oluşturabilen bir lityum-germanyum alaşımı oluşturmaktadır. Wang ve ark tarafından [110], pahalı Ge bileşiklerinin kullanımından kaçınarak, yaklaşık 30 nm çapındaki Ge nanoparçacıklarını sentezlemek için Mg ile GeO_2 'yi azaltmıştır. Hazırlanan nanopartiküller, $3,2 \text{ Ag}^{-1}$ akım yoğunluğunda 909 mAh g^{-1} tersinir kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir.

2.1.3.3. Elektrolit

Bir lityum-iyon pildeki iyon taşıma ortamı, katı, sıvı veya jel halinde gerçekleştirilebilir. Katı elektrolitler yüksek iyonik dirence sahiptir. Kullanımları daha yüksek sıcaklıklar gerektirir. Son gelişmeler, bunların oda sıcaklığında da kullanılmasını mümkün kılmaktadır [111]. Bu elektrolitlerin başlıca avantajları yanmazlıkları ve yüksek mekanik dayanımlarıdır. Bu, artan bir güvenlik seviyesi ile sonuçlanmaktadır. Ticari hücreler için yükseltme, şu anda yaygın süreçler yüksek üretim hızları için yeterli olmadığı için hala bir zorluktur. Önümüzdeki yıllarda bu malzemeler muhtemelen lityum-iyon pillerin kitlesel pazarına girecek. İkinci büyük elektrolit grubu, jel elektrolitler veya polimer elektrolitlerdir. Katı ve sıvı olanlar arasında bir melez olarak işlev görürler. Bir polimerin ana avantajı, hücre kasası hasar gördüğünde sızıntı yapmamasıdır. Birçok lityum-iyon pil, polimer [112] olarak etiketlenir, ancak bunun için henüz kesin bir tanım yoktur. Son ve en önemli elektrolit grubu sıvı elektrolitlerdir. Su, $1,23 \text{ V}$ 'un üzerinde elektrolize olacağından (standart hidrojen elektroduna karşı) ve lityum iyon pillerdeki tipik voltajlar $3,0 \text{ V}$ 'u aştığından, yaygın olarak kullanılan aktif malzemelerin yüksek çalışma potansiyelleri su bazlı elektrolitleri içermez. Çünkü geniş bir voltaj aralığında termodinamik olarak kararlıdır, böylece yüksek voltaj hücrelerinde kullanım mümkündür. Bunlar için solvent gerekmez ancak moleküller büyüktür, bu nedenle iç direnç artar. Bu sıvılar üzerinde devam eden araştırmalar, iletkenlik gibi özellikleri iyileştirmeyi, ancak özellikle en maliyetli bileşenleri değiştirmeyi amaçlıyor. İyonik sıvılar, organik elektrolitlerden çok daha pahalıdır, bu nedenle şu anda ticari hücrelerde kullanılmazlar. Ticari lityum-iyon pillerin elektroliti tipik olarak, diğer hücre bileşenlerine kıyasla pahalı olan ve aynı zamanda yanıcı olan organik çözücülere

dayanan susuz bir sıvıdır. Elektrolitin iletkenliğinden sorumlu olan bir iyon iletkeni eklenir. Elektrolit özellikleri kullanılan çözücülere, iletken tuza ve molaritesine bağlıdır. Tipik olarak kullanılan çözücüler etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), vinilen karbonat (VC), etil metil karbonat (EMC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonattır (DEC) [113, 114]. Yaygın lityum tuzları türleri şunlardır: Lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6), lityum tetrafloroborat (LiBF_4) ve lityum perklorat (LiClO_4) [115,116]. PC, VC ve EC uygun film oluşumu için eklenen karbonatlardır. PC, lityum-iyon pillerin ticarileştirilmesinin başlangıcında kullanıldı, daha sonra Lityum-iyon pillerin anodunda kararlı bir SEI oluşturmak için daha iyi özellikler nedeniyle EC ile değiştirilmiştir [117]. EC tipik olarak metalik lityuma karşı 0,8 V'luk bir potansiyelde ayrışır ve bununla birlikte uygulanan diğer solventlere kıyasla daha yüksek bir ayrışma voltajı sergilemektedir. Bu, ilk şarj sırasında EC'nin erken ayrışmasına yol açar, ancak diğer solventlerde neredeyse hiç azalma olmaz. Film oluşumunu iyileştirmek için, VC gibi az miktarda diğer siklik karbonlar katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Lityuma karşı 1,5 V'ta ve bununla EC'den bile daha erken ayrışır [112]. Kullanılan katkı maddelerinin ve benzer şekilde iyileştirilmesi gereken özelliklerin listesi neredeyse sonsuzdur. Yerleştirilen katkı bileşiklerinin tam listesi üreticilerin bir sırrıdır ve bu nedenle bir ölüm sonrası analizde bulunması zordur. Kullanılan başka bir katkı maddesi için bir örnek bifenildir. Batarya aşırı şarj edildiğinde katotta ayrışır ve direnci artırır, böylece aşırı şarj bastırılır.

2.1.3.4. Seperatör

Lityum-iyon pillerin seperatörü, reaksiyona katılmayan ancak genel hücre davranışı üzerinde etkisi olan aktif olmayan bir bileşendir. Mekanik bir teması önlemek ve bu sayede elektrotlar arasındaki elektrik akımını bloke etmek için pozitif ve negatif elektrot arasına yerleştirilmiştir. Seperatör, elektrolit boyunca bir elektrottan diğerine iyonik taşımaya izin vermelidir. Özellikle kuvvetli oksidatif ve indirgeyici ortamlarda elektrotlara ve elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olan gözenekli bir zardır [118]. Malzeme, yeterli bir mekanik mukavemet ile yüksek bir gözeneklilik sağlamalıdır. İyonik yoldaki varlığı ile taşıma yolunu uzatır ve bununla hücre sisteminin direncini etkiler.

Seperatörün kalınlığı, enerji yoğunluğu ve özgül enerji üzerindeki etkisi nedeniyle en önemli özelliğidir. Şu anda standart kalınlık yaklaşık 25 μm olup, yüksek enerji uygulamaları için 10 μm 'ye kadar düşmektedir. Ayrıca, elektrotların homojen

olmayan şekilde yüklenmesini önlemek için tekdüze bir kalınlık önemlidir. Gözeneklilik, yeterli elektrolit tutmak için yeterli olmalı ve elektrotlar arasındaki iyonik yolu çok fazla uzatmamalıdır. Seperatörler yaklaşık olarak %35-45 gözenekliliğine sahiptir. Düzgün bir akım dağılımı için aynı boyutu ve kıvrımlılığı korumak için gözeneklerin boyutu çok fazla değişmemelidir. Aktif malzemelerin en küçük parçacıklarından daha küçük gözenek boyutları tercih edilmektedir. Çoğu aktif malzeme için partiküller mikro ölçeğindedir ve katkı bileşenleri nano ölçeğindedir. Ticari bir ayırıcının tipik bir gözenek boyutu 30-100 nm arasındadır [119]. Mekanik dayanım özellikle montaj, penetrasyon veya arıza durumu için önemlidir, güvenli ve uzun ömürlü bir batarya için daha yüksek mekanik dayanım istenmektedir.

Seperatörler, bileşim ve yapıya göre üç tipe ayrılabilir: mikro gözenekli polimer membranlar, dokunmamış kumaş keçeler ve inorganik kompozit membranlar. Mevcut pillerde kullanılan neredeyse tüm mikro gözenekli polimer membranlar, polietilen (PE) [120,121], polipropilen (PP) [122-124] ve bunların PE-PP [125-127] gibi karışımları dahil olmak üzere yarı kristalli poliolefin malzemelerine dayanmaktadır. Özelliklerine göre temel fark, malzemelerin erime noktasıdır. PE ayırıcılar, PE'nin erime noktası olan 120-130°C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Buna karşın PP ayırıcılar 165 °C erime noktasına kadar kullanılabilir. Bu malzemelerin bir kombinasyonu, erime noktasındaki farkın kapatma özelliğini sağlamak için kullanıldığı PE-PP ayırıcılarda kullanılır. 130 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda mekanik stabiliteden en az bir PP tabakası sorumludur. PE, gözenekleri doldurur ve iyonik yolu lokal olarak bloke eder, böylece sıcaklık artışı yeterince yavaşsa termal bir kaçak önlenir. Seramik ayırıcılar olarak da adlandırılan inorganik kompozit ayırıcılar, az miktarda bağlayıcı ile bağlanmış ince seramik parçacıklardan oluşan bir mattan oluşur. Ayrıca sıklıkla polimer membranlarla kombinasyon halinde kullanılırlar [128]. Yalnızca az miktarda ticari hücre, örneğin Leclanché veya Litec [129] gibi seramik seperatörler kullanılmaktadır.

2.2. Grafen Aerojel

Aerojel, bir polimeri bir çözücüyle birleştirerek ve daha sonra sıvının jelden ayrılması ve yerine gazla (genellikle hava ile) dolması ile oluşur. Aerojelin keşfi, 1930’lu yıllarda Samuel Stephen Kistler tarafından arkadaşlarıyla girdiği bir iddia sonucunda gerçekleşmiştir. Kistler’in arkadaşı Charles Learned ile birlikte girdiği bu iddiada amaç, ‘jellerin içindeki sıvıyı havayla değiştirirken çökmeye yol açmamaktır. Bunun devamında gelen araştırmalar sonucu 1931 yılında Nature dergisinde yayımlanan makaleyle, bilim dünyası aerojelle tanışır ve bundan sonraki yıllardan günümüze aerojellerin yolculuğu başlamış olur. Yüksek hava içeriğinden dolayı (hacimce % 99.98), dünyanın en hafif katı malzemelerinden biri olmaktadır. Aerojeller, çeşitli kimyasal bileşiklerden yapılabilir ve benzersiz özelliklere sahiptirler. Bunlara ek olarak aerojeller ışığı geçirgen bir yapıdadırlar. Tüm bu özellikleri aerojelleri mevcut malzemelerden ayırmaktadır [130].

Karbonun 2B tabaka benzeri bir allotropu olan grafen, yüksek mukavemet, yüksek kopma-dayanımı, yüksek yüzey alanı, kimyasal stabilite ve yüksek mekanik özelliklerinin kombinasyonundan ötürü yoğun biçimde çalışılmış bir nano malzemedir. Özellikle nano elektronik, enerji uygulamalarında, sensörlerde, biyomedikal uygulamalarında oldukça verimli bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Grafen polimerler içine alındığında, üretilen kompozitlerin özellikleri teorik tahminlerden daha düşüktür. Bu, polimerik matrislerde zayıf grafen dağılımına ve grafen tabakaları arasındaki π - π istifleme etkileşimlerine bağlı olarak ortaya çıkan topaklanmaya bağlanmıştır. Grafenin özelliklerinden tam olarak yararlanabilmek için, 2B grafenin 3B formlara birleştirilmesinin, “aşağıdan yukarıya” nanoteknoloji için en elverişli yaklaşımlardan biri olduğu ve son 5 yıl içinde en umut verici araştırma alanlarından biri olduğu bilinmektedir. [131,132]

Grafen aerojel, yüzeyi süngerli bir yapıya sahip, içeriğinde %99,98 miktarında hava bulunduran, düşük yoğunluklu bünyesinde birçok farklı fiziksel ve kimyasal özelliğin barındığı dünyanın en hafif katısı olarak gelecek vaat eden bir malzemedir. Ayarlanabilir dielektrik sabitine, üstün iletkenliğe, spesifik grafen aerojel morfolojisine, hiyerarşik gözenekliliğe, yüksek temas alanına, geri dönüşümlü şarj / deşarj işlemleri sırasında iyonların / elektronların hızlı taşınmasını için gerekli olan kalitatif gözenekliliğine sahiptirler. Dayanıklı grafen aerojel 3B ağı, tekrarlanan interkalasyon ve deinterkalasyon sırasında, grafen aerojel tabanlı cihazlar için uzun

çevrim ömürleri sağlayan fiziksel ve kimyasal stabiliteyi sağlamaktadırlar. Her ne kadar ismi bir sıvıyı andırsa da bunun aksine katı ve kuru maddelerdir. Bir başak kadar hafif olan grafen aerojel, görünümüne rağmen oldukça elastik ve dayanıklı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.5’de üretilen grafen aerojelin çekilmiş fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 2.5. Grafen aerojelin çekilmiş fotoğrafları.

Grafenden nispeten daha pahalıdır ve daha nadir olarak bulunmaktadır. Mikro ve mezopor yapıları, yüksek spesifik yüzey alanına katkıda bulunur ve makro gözenekler aktif yüzeylere erişilebilirlik sağlamaktadır. Aynı zamanda, 3B aerojellerin ultra hafif yoğunluğu ve esnekliği, mükemmel mekanik stabilite ve yüksek eğilme mukavemeti sağlayan taşınabilir elektronikler için faydalıdır [133]. Grafen bazlı malzemelerin kimyasal olarak indirgenmesi işlemi, çeşitli tabakalar arasında etkileşime izin veren grafen oksit üzerinde oksijen içeren fonksiyonel grupların bolluğu nedeniyle boyutlu grafen aerojel tasarımı için en etkili yöntemdir. Bu gruplar Van Der Waals kuvvetleri, $\pi-\pi$ istifleme etkileşimleri, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve grafen yaprakların dipol etkileşimleri gibi kuvvetleri artırır ve grafeni hidrofobik hale getirirler [134]. Grafen aerojel başlangıç olarak homojen sulu süspansiyonlar hazırlamak için grafen yerine grafen oksit (GO) yerine tercih edilir, çünkü GO yüzeyindeki bol miktarda oksijen içeren gruplar, yüksek hidrofobikliğe neden olur ve bu hidrofobik özellik grafenin aglomerasyonunu engeller. Kararlı GO süspansiyonunda, bireysel GO tabakaları, GO tabakalarındaki fonksiyonel gruplardan

elektrostatik itilmeleri ve GO tabakalarının bazal düzlemlerindeki çekiciliğe sahip olmaları nedeniyle iyi dağılırlar. Bir GO süspansiyonunun jelleşmesi, bu kuvvetler arasındaki denge kaybolduğunda başlar, bu da GO levhalarının birbirleriyle aralarında bağlantı kurmasına neden olur. Hidrojelin (3,76 Å) ara tabaka mesafesinin GO (6.94 Å) ile karşılaştırıldığında daha küçük olmasından dolayı grafen yapraklarının π - π istifleme etkileşimleri oluşmaktadır. Bunun nedeni, GO tabakalarının jelleşmesi üzerine π - π istifleme etkileşimlerinin geri kazanılmasıdır. Kimyasal indirgeme yöntemi, inert veya indirgeyici ortamdaki yüksek sıcaklık yoluyla ısıl indirgemenin aksine, sp² ağını tekrar kurmak için hidrazin, askorbik asit (vitamin C), sodyum askorbat vb. kimyasal indirgeme ajanları olarak asit veya baz kullanılarak kimyasal indirgeme gerçekleştirilebilir. Grafen aerojeli kimyasal indirgeme yöntemi için kullanılan farklı indirgeyici ajanlar aşağıdaki Tablo 2.2’de verilmiştir [135].

Tablo 2.2. Grafen Aerojel üretimi için çeşitli indirgeyiciler [135].

Tipleri	İndirgeyici ajanlar
Asitler	L-Askorbik asit (C Vitamini)
	Hipofosfor asit
	Oksalik asit
	Merkaptoasetik asit
	Fenolik asitler
Aminler	Hidrazin
	Tiyoüre
	Dopamin
	Glikoz
Karbonhidratlar	B-siklodekstrin
	Kitosan
	NaHSO ₃
Diğerleri	Na ₂ S
	Hidrokinon
	L-Glutatyon

Dondurarak kurutma işlemi sırasında, birçok mezopor, buz kristallerinin büyümesinin yol açtığı bir işlem olan makro gözenekleri oluşturmak için bir araya gelirler. Bu yaklaşımlar genel olarak, izotropik, nano gözenekli düzeneklerden düzenli, makroskobik hücresel ağlara kadar çeşitli tipte mikro yapıları olan ultra hafif dökme malzemeler sağlamaktadır. Bu nedenle, bu bağlamda, 3B makroskobik düzenekleri iyonların ve moleküllerin daha kolay erişilmesi ve yayılması için daha fazla yol, geniş yüzey alanı, büyük mekanik dayanım, yüksek elektriksel iletkenlik ve üstün termal, kimyasal veya elektrokimyasal stabilite gibi birçok doğal yarar sağlamaktadır. Ayrıca,

geniş uygulamalarda yararlı olan uyarıcılara, bol oksijen içeren fonksiyonel gruplara ve konjuge alanlara karşı duyarlılık sergilerler.

2.2.1. Enerji depolamada grafen aerogelin mekanizmaları ve rolü

Enerji depolama teknolojisi özellikle mobil uygulamalar için önemlidir. Örneğin, cep telefonu pilleri, yüksek enerji yoğunlukları ve hızlı şarj süreleri gerektirir. Uzaktan kumandalı dronlar ve elektrikli araçlar da yüksek gravimetrik enerji yoğunlukları gerektirir ve azalan maliyetleri ve artan güvenlikleri nedeniyle önemli ölçüde gelişmiştir. Hem süper kapasitörler hem de piller, devam eden önemli potansiyel iyileştirmeler nedeniyle büyük ilgi çeken temel elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. Metal oksitler ve iletken polimerlerle işlevselleştirilmiş grafen aerojelleri ve türevleri, lityum iyon pillerde katot ve anot modifiyesi ve süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [136].

2.2.1.1. Lityum iyon pillerde grafen aerogel ile modifiye edilmiş katotlar

Katot malzemeleri, lityum iyon pillerin enerji depolama kapasitesine katkıda bulunan önemli bir bileşendir. Elektrot malzemesi için 3B gözenekli ağlar tasarlamak, elektrot boyunca iyon yolları oluşturma ve elektrik iletkenliğini iyileştirmenin etkili bir yoludur [137]. Zhao ve ark. N-katkılı grafen aerojelleri LiFePO_4 (LFP) ile kombine ettiklerini bildirmişlerdir. Bu, LFP kristallerindeki lityum iyonu difüzyon uzunluğunu kısaltır ve lityum iyonu taşınması için yeni ve hızlı yollar sağlamaktadır. 3B grafen ile modifiye edilmiş LFP'den oluşan bir katot, yüksek hız kapasitesi ($100\text{ }1\text{C'de }78\text{ mA hg}^{-1}$) ve mükemmel döngü kararlılığı sergilemiştir [138]. GA tarafından sağlanan 3 boyutlu yapı ve geniş yüzey alanı nedeniyle GA tabanlı kompozitler oluşturulabilir, bu da daha aktif alanlar ve hızlı elektron taşıma kinetiği sağlamaktadır [139-142]. GA'nın birbirine kenetlenen 3B makro gözenekleri, elektrolitin daha iyi nüfuz etmesine izin vererek Li^+ iyonlarının taşıma yolunu iyileştirebilir, böylece elektrot kapasitesini artırır ve lityum iyon pillerin nominal kapasitesini daha da artırmak için gerekli olan elektron transferini önemli ölçüde hızlandırır [143]. Tian ve ark. tarafından, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ nanopartikülünün katot ve elektrolit ile temas alanını artırmak için yeni bir 3B gözenekli grafen aerogel kompozit geliştirmiştir ve saf $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 'ye kıyasla üstün elektrokimyasal özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir [144]. Xu ve ark. tarafından sulu lityum-iyon hibrit süper kapasitörler için katodik malzeme olarak LiMnPO_4 /indirgenmiş grafen oksit aerogel kompoziti üç boyutlu gözenekli grafen aerogel ağ yapılarına sabitlenmiş iyi dağılmış LiMnPO_4

(LMP) nanoparçacıkları, solvotermal ve yeniden istifleme yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elektronik iletkenliği büyük ölçüde geliştiğini, geniş spesifik yüzey alanı sayesinde elektrot/elektrolit arayüz alanını genişlettiği, LMP/rGO kompozitlerinin elektrokimyasal özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Grafen aerojel bazlı LiMnPO_4 kompozitleri, bozulmamış LMP'ye kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş spesifik kapasite, hız kapasitesi ve döngü stabilitesi sergilediğini göstermişlerdir [145]. Lityum iyon pillerin teorik depolamasının 5-10 katı olduğundan, lityum-oksijen (Li-O_2) piller, katot olarak gazlı O_2 ve anot olarak lityum metalle kaplı gözenekli karbon malzemelere dayanan bir başka umut vaat eden lityum pil teknolojisidir [146,147] Bununla birlikte, O_2 , şarj-deşarj işlemi sırasında çözünmez Li_2O veya Li_2O_2 oluşturmak için Li^+ 'yı kolayca oksitleyebilir. Bu, oksijen yollarının bloke olmasına ve performansın düşmesine neden olabilir [146]. Eklenen grafen aerojelin büyük gözenek hacmi, yolu bloke eden çözünmez lityum peroksit ve lityum oksit oluşumunu azaltmak için anahtardır ve böylece pil ömrünü uzatır [147]. Zhang ve ark. tarafından Li-O_2 piller için gözenekli grafen aerojel/ O_2 katotları hazırlanmıştır. Piller, $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ 'de (280 mAhg^{-1}) $11\,060 \text{ mAhg}^{-1}$ ve 2 mA cm^{-2} 'de 2020 mA hg^{-1} kapasiteye ulaşmıştır [148].

2.2.1.2. Lityum iyon pillerde grafen aerojel ile modifiye edilmiş anotlar

Grafen aerojel katot malzemelerinin modifiye edilmesinin yanı sıra anot malzemelerinin modifiyesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksitler çeşitli avantajları nedeniyle lityum iyon piller için ideal anot malzemeleridir [149]. Bununla birlikte, çoğu metal oksit anot, lityum iyon depolamadaki performanslarını sınırlayan, doğal olarak zayıf elektrik iletkenliğine sahip yarı iletkenlerdir [150]. Sınırlamaları ele almak onları iletken grafen levhalarla sarmak ve genel iletkenliği iyileştirilmiş ve şarj etme ve boşaltma sırasında hacim değişikliklerine daha iyi uyum sağlayan bir 3B ağ malzemesi üretmektir [151]. Feng ve ark tarafından birbirine bağlı bir makro gözenekli 3B Fe_3O_2 /grafen aerojel üretilmiştir. 50 döngüden sonra 100 mA g^{-1} 'de 5000 mA g^{-1} ve 995 mA hg^{-1} hızında 372 mA hg^{-1} gibi yüksek ters çevrilebilir bir kapasite gösterdiğini bildirmişlerdir [152]. Zhou ve ark tarafından üç boyutlu grafen aerojel içinde dağılmış karbon kaplı MoO_2 üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit mükemmel döngü performansı ve yüksek tersinirlik kapasitesi sergilemiştir. İlk çevrim kapasitesi 80 mA g^{-1} sabit akım yoğunluğunda 1515 mAh g^{-1} olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca 60 döngüden sonra

kapasitesi hala 1113 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesi gözlenmiştir [153]. Benzer şekilde, bir TiO₂/grafen aerogeli, Qiu ve ark tarafından üretilmiştir. 50 döngüden sonra 0,59C'de 200mAh g⁻¹ ve 5000 mA g⁻¹'de 99 mAh g⁻¹ gibi mükemmel bir kapasite sergilemiştir [154]. Liu ve ark tarafından üç boyutlu gözenekli CuO grafen/karbon nanotüpler (GCC) hibrit aerogel, hidrotermal işlemle oluşturulmuştur. Oluşturulan bağlayıcı içermeyen hibrit aerogel kompozit saf CuO ile karşılaştırıldığında 80 döngüden sonra 636,9 mAhg⁻¹'lik spesifik kapasite ile mükemmel döngüsel performans ve lityum depolama için mükemmel hız performansı gösterdiğini bildirmişlerdir [155]. Kim ve ark. tarafından yapılan çalışmada 0,2, 0,5 ve 1,0 A g⁻¹'de karşılık gelen 1001, 900 ve 798 mAh g⁻¹ spesifik kapasitelerini gösteren bir Co₃O₄/grafen aerogel anodunda gelişmiş döngü stabilitesi için gelişmiş elektron ve iyon taşınmasını göstermiştir [156]. Hızlı iyon taşınmasını kolaylaştırmak ve yapı genelinde difüzyon sınırlamalarını en aza indirmek için grafen aerogel gözenekliliğini sistematik olarak uyarlamışlardır. Değişen, dünyada bol miktarda bulunan Si, Sn, Ge alaşımları ve ilgili oksitleri lityum iyon pillerde kullanım için büyük ilgi çekmiştir. Araştırmacıların yatırımları anot uygulamaları için bu tür malzemelerin çalışma mekanizmasını geliştirmiştir. Bununla birlikte, çok sayıda lityum iyonunun yapıya girip çıkması, büyük hacim değişikliklerine ve ardından anot malzemesinin nihai olarak toz haline gelmesine yol açmaktadır ve pil ömrünü kısaltmaktadır [157]. Grafen, mükemmel elektrik iletkenliği, esnekliği ve yüksek yüzey alanı sayesinde, onu coulombik verimliliği ve çeşitli birleşik alaşımların hız kapasitesini artırmak için uygun bir takviye malzemesi yapılmaktadır [158]. 3 boyutlu ağlar yapısal kararlılığı attırır ve Li⁺ iyonlarının taşınmasını kolaylaştırır [159]. Fan ve ark. tarafından yapılan çalışmada, yüksek performanslı SnO₂/GA kompozit anotlar, basit bir hidrotermal yaklaşımla başarıyla sentezlenmiştir. Saf SnO₂, SnO₂/GA ile karşılaştırıldığında, SnO₂/GA kompozitleri gelişmiş bir lityum depolama kapasitesi ve çevrim performansı sunmaktadır. SnO₂/GA kompozitleri için sonuçlar, hidrotermal reaksiyon süresinin anot performansını oldukça etkilediğini göstermektedir. SnO₂/GA kompozitleri, oldukça tersinir bir kapasite, daha iyi döngü performansı ve üstün oran kapasitesi sergilediği görülmektedir [160]. He ve ark. tarafından 200 mA g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda 1022 mA hg⁻¹ kapasitans ve ve 1000 döngüden sonra %96,3 performans tutma gösteren Sn/3B grafen aerogel kompoziti üretilmiştir [161]. Zheng ve ark. tarafından 500 mA g⁻¹ sabit akım yoğunluğunda 300 mA hg⁻¹ tersinir kapasite ve kararlı döngü performansı gösteren sentezlenmiş amorf SiO₂/GA anodu üretilmiştir [162]. Silisyum için birçok

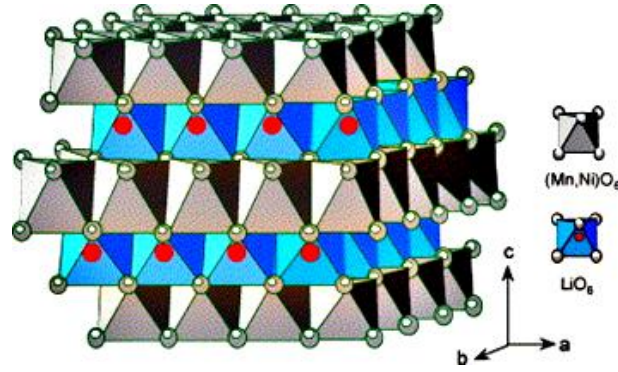
çalışma yapılmış olup, lityum piller için yapılan çeşitli çalışmaların kapasitesi ve çevrim sayısı Tablo 2.3’de listelenmiştir.

Tablo 2.3. Literatür çalışmalarından Si anotu için elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

Anot malzemesi	Jel Türü	Kapasite (mAh g ⁻¹)	Çevrim sayısı	Rate	Ref
Si@G	Hidrojel	326	100	0,5 A g ⁻¹	163
Si/G	Aerojel	850	250	0,5 C	164
Si/G	Aerojel	1330	100	0,2 A g ⁻¹	165
Si@SiO _x /GH	Hidrojel	1640	140	0,1 A g ⁻¹	166
SiO ₂ /NGA1	Aerojel	1052	80	0,1 A g ⁻¹	167
Si/G	Aerojel	370	100		168

2.3. Ni Bakımından Zengin Katot Malzemeleri

Günümüzde lityum iyon piller, hibrit elektrikli araç (HEA) ve elektrikli araçlar (EA) için büyük ölçüde tercih edilen güç kaynaklarıdır. LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn, Al, vb) gibi tabakalı oksitler ilgi çeken katot malzemeleridir. Şekil 2.6 ’da verilmiş olan ve ilk kez Ohzuku tarafından sentezlenmiş olan LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ iyi elektrokimyasal performanslara sahip olduğu görülmüştür. Fakat Li tabakalarında lityum difüzyonunu engelleyen %8 - %10 arası miktarda Ni iyonları bulunmuştur. Bu yapıda Li tabakaları arasındaki iyon geçişini kolaylaştırmak için yapıya Co eklenerek yapısal kararlılık sağlanmanın yanı sıra iletkenlikte önemli ölçüde geliştirilmiştir [169,170]. LiCoO₂, yukarıda bahsedildiği gibi ticari lityum iyon pillerde en yaygın olarak kullanılan katot malzemelerinden biridir. Bununla birlikte LiCoO₂, yüksek maliyet, zayıf termal stabilitesi, zehirleyici etkilerinden ötürü ve 130 - 140 mAh g⁻¹’lık düşük kapasite gibi dezavantajları nedeniyle HEA ve EA’da kullanımı sınırlandırılmıştır. HEA ve EA’ların gereksinim duyduğu gücü kesintisiz olarak sağlayabilmek amacıyla, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç kapasitesi ve uzun çevrim ömrü ile yeni nesil lityum iyon pillerlerin geliştirilmesi için önemli ölçüde talep vardır. Doğru katot materyalinin seçimi, lityum iyon pillerin elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesindeki temel faktörlerden birisidir.

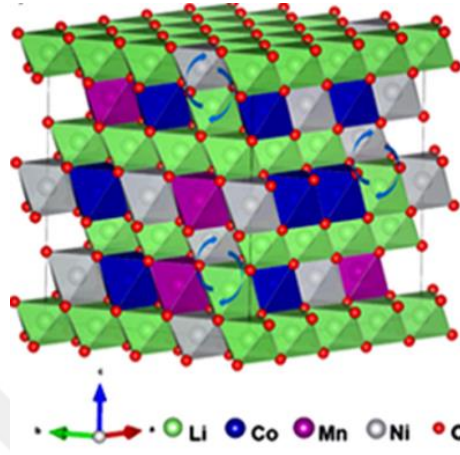


Şekil 2.6. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ için temsili $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısı [169].

Son zamanlarda, (NMC), (NCA) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111), NMC-811, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-622) ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-532) tabakalı metal oksitler, geliştirilmiş yapısal stabiliteleri ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, geleneksel LiCoO_2 'ye kıyasla daha çok dikkat çekmektedir [171].

Çeşitli alternatifler arasında NMC tabanlı bileşikler, belirli güç ve enerji, çevrim ömrü, yüksek teorik kapasite (280 mAh g^{-1}) [172] ve makul stabilite üzerindeki ideal elektrokimyasal performansları nedeniyle ilgi çekmektedir. NMC tabanlı malzemeler esasen LiNiO_2 , LiMnO_2 ve LiCoO_2 'nin birleşimi ile oluşmaktadır. Burada nikel (Ni) yüksek kapasite sağlamaktadır. Kobalt (Co) hız kapasitesini geliştirmektedir ve mangan (Mn) ise yapısal dayanıklılığı arttırmaktadır. [173]. Litasyon/delitasyon sırasında $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+4}$ ve $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{Co}^{+4}$ iyonlarının oksidasyonu / redüksiyonu ile gerçekleşirken, Mn^{+4} ise inaktif kalır ve yapısal stabiliteyi korumaktadır [174]. NMC-111, ve $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-442) gibi bazı Ni bakımından zengin olmayan NMC bileşimleri yüksek çalışma voltajı, kararlı döngü performansı, nispeten düşük maliyeti ve iyi sıcaklık performansı nedeniyle lityum iyon pillerde ticarileştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak EA, büyük ölçekli enerji depolama ve akıllı güç şebekelerindeki ihtiyaçları karşılayacak kadar kapasiteleri ($150\text{-}160 \text{ mAhg}^{-1}$) yüksek değildir [175,176]. Bu nedenle, daha yüksek kapasitelere sahip (180 mAhg^{-1} 'nin üzerinde), Ni bakımından zengin NMC-532, NMC-622 ve NMC-811 gibi NMC bileşimleri ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ $x \geq 0.5$) hücrelerin yüksek potansiyel altında ($\geq 4,5 \text{ V}$ 'a karşı Li/Li^+) ekstra kapasite elde edilebileceği düşünüldüğü için umut verici katot malzemeleridir. Bununla birlikte, aktif malzemelerdeki daha yüksek Ni içeriği, Ni ve elektrolit arasında meydana gelen yan reaksiyonlar nedeniyle $\text{Ni}^{+4} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ 'ye indirgendiğinden dolayı yapısal istikrarın bozulmasına ve termal stabiliteye neden olabilmektedir. NMC bileşimini hazırlama yöntemini modifiye ederek Ni bakımından

zengin bileşiklerin kapasite bozunmasını kontrol etmek için pek çok çaba gösterilmiştir [177-179]. Bozulma mekanizmasına ilişkin kapsamlı bir kavrayış, temelde Ni bakımından zengin bu NMC malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesine yardımcı olacaktır.



Şekil 2.7. Katmanlı NMC'nin kristal yapısı [180].

Katmanlı NMC'nin ideal yapısı, Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Oksijen anyonlar, 6 koordineli oktahedral kristal bölgesinde yer alan katyonlara sahip kübik, kapalı bir kafes oluşturmaktadır. Bu yapıda MO_2 (M: Ni, Mn, Co) plakaları ve Li tabakaları üst üste istiflenmektedir. Li atomları 3a bölgelerinde, Ni, Mn ve Co atomları 3b bölgelerinde, oksijen atomları ise 6c bölgelerinde bulunmaktadır. Li^{+} 'nin ($0,76 \text{ \AA}$) iyonik yarıçapı, Ni^{+2} ($0,69 \text{ \AA}$)'nin iyonik yarıçapına yakındır, dolayısıyla az miktardaki Ni, 3a Li bölgelerini işgal etmektedir ve bu da yapıda katyonların karışmasına sebep olmaktadır [180].

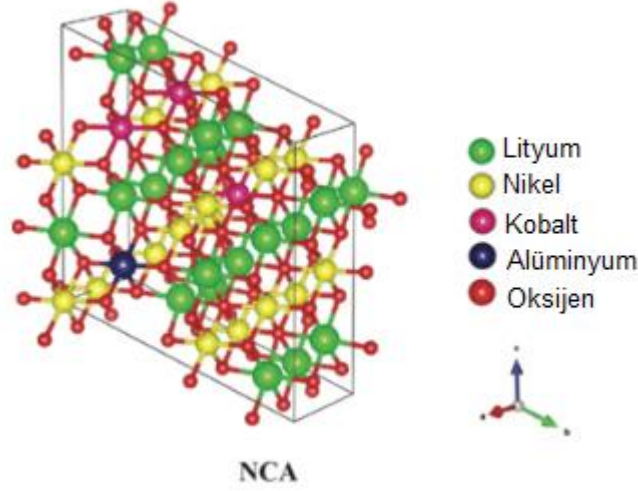
NMC katot elektrotlarının sentezi ve elektrokimyasal özellikleri ile olarak Dahn ve Ohzuku tarafından rapor edilmiştir [181]. Sonrasında yapılmış olan araştırmalar ise farklı stokiometrik oranlarda Ni, Mn, ve Co içeren NMC türlerinin yanı sıra yüzey kaplama uygulamaları, yeni sentez yöntemleri ile ilgili olmuştur.

Lue ve ark. tarafından 1999 yılında Ni-Mn-Co dioksidin ilk karışım sentezini çalışmışlardır. Bu katot türünün tipik bir bileşimi, Ohzuku ve Makimura tarafından 2001 yılında piyasaya sürülen ve çok iyi performans sergileyen simetrik yapıdaki geçiş metali olan NMC'dir. Bu yapı 2,5-4,6 V potansiyel aralığında emniyetli olarak 200 mAh g^{-1} 'lık bir kapasite değeri sunmaktadır ve yüksek güç oranında bile düşük kapasite kaybı göstermektedir [182].

Geçiş metallerinin farklı stokiometrik oranlarda katkılanmaları sağlanarak $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Co}_y)\text{O}_2$, bileşimi optimize edilmiş ve daha yüksek kapasiteli katot malzemeleri sentezi sağlanmıştır. $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ve LiNiO_2 gibi diğer tabakalı oksitler, metal oksit tabakalarının geçiş metaline ve oksijen iyonlarına bağlı olarak istiflendiği bir yapıya sahiptir. Bu tip yapıda lityum iyonlarının metal oksit tabakaları arasında hareket etmesi sağlanmaktadır. 2001 yılında kobalt içeren ve içermeyen lityum nikel mangan oksit, LiCoO_2 'e alternatif katot malzemesi olarak piyasaya sürülmüştür. NMC yapısı Co^{+3} , Ni^{+2} ve Mn^{+4} iyonlarından oluşurken $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ yapısı ise Ni^{+2} ve Mn^{+4} iyonlarından oluşmaktadır. LiCoO_2 esaslı katot elektrotları ile karşılaştırıldığında NMC katot elektrotları daha düşük çalışma potansiyeline sahiptir. Ancak tersinir kapasite değeri daha yüksektir ve katodun maliyetinin düşmesini sağlayan 1/3 oranında Co içermektedir [183].

NMC, daha düşük maliyet ve üstün güvenlik özellikleri nedeni ile LiCoO_2 yerine benzer bir potansiyel aralığında, benzer enerji yoğunluğu sunarak yeni nesil şarj edilebilir Li iyon pillerde katot olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda, NMC'nin 4,6 V'a ulaşan üst voltaj sınırı, 200 mAhg^{-1} 'a yaklaşan bir kapasitenin sağlanmasına yol açmaktadır. Pek çok açıdan çekici bir katot elektrotu olmasına rağmen, NMC'nin olağan sentezinde hidroksili $[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{OH}_2]$ veya karbonatlı $[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{CO}_3]$ bileşiklerinin hazırlanması ve daha sonra nihai ürünü oluşturmak için bir lityum kaynağı ile reaksiyona girmesi üretimini zorlaştırmaktadır [184].

NCA türü katot elektrotları Panasonic tarafından sentezlenen ve Tesla elektrikli araçlarında ticari katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tabakalı LiCoO_2 katot elektrotları ile karşılaştırıldığında LiCoO_2 , kobalt sayesinde yüksek malzeme maliyeti ve yüksek yoğunlukta güç yoğunluğu, termal stabilite ve kimyasal stabilite sınırlamaları nedeniyle HEA'ler ve EA'ler gibi büyük cihazlar için yeterli bir güç kaynağı değildir. Bunun yerine LiNiO_2 bazlı katmanlı oksitler dünya çapında araştırılmış ve büyük cihazlar için NCA geliştirilmiştir [185]. Şekil 2.8'de NCA'nin kristal yapısı verilmiştir.

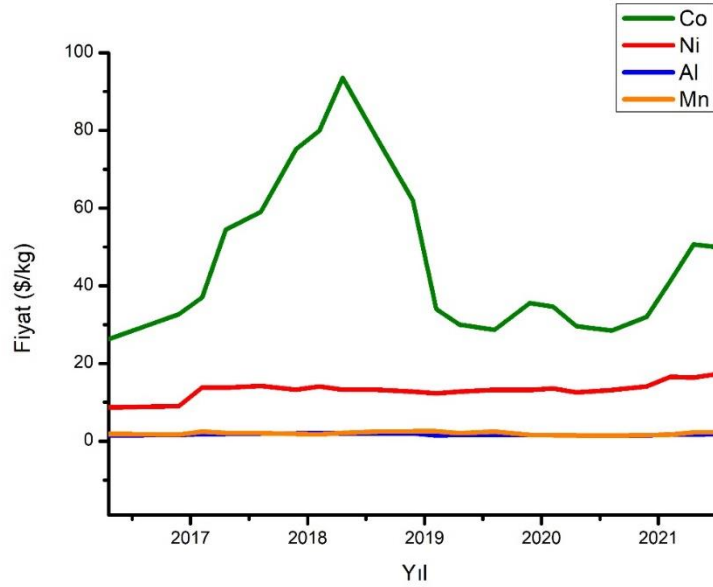


Şekil 2.8. Katmanlı NCA'nin kristal yapısı [185].

LiNiO_2 'nin stabilitesi ve elektrokimyasal performansı, LiNiO_2 'deki Ni yerine Co ve Al eklenerek yapısal kararlılık sağlanmanın yanı sıra iletkenlik özelliğide önemli ölçüde geliştirilmiştir. Co^{+3} ve Al^{+3} yarıçapları Ni^{+3} 'ten daha küçük olduğu için, bu iyonların yer değiştirmesi, eksenli bir büzölmeye neden olarak katmanlı yapının dengelenmesine neden olur. Bununla birlikte, LiNiO_2 katot malzemesinin üretilmesi zordur ve ısı olarak kararsız bir bileşiktir. Nikel atomlarının iki değerli nikel iyonlarına ayrışması ve bu iyonların lityum bölgesine taşınması katyon karışımına neden olmaktadır. Katyon karışımının bir pilin kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu şekilde, LiCO_2 bileşimini ucuzlaştırmak ve elektrokimyasal özellikleri iyileştirmek için Ni-Co karma oksitler üretilmiştir [186]. Alüminyum ile alaşımlamanın bu bileşiğin dengesini arttırdığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, NCA bileşiği ticari uygulamalarda daha ucuz ve daha yüksek kapasiteye, enerji yoğunluğuna ve çok yüksek oran performansına sahip bir katot aktif madde olarak kullanılmaya başlanmıştır [187].

Kristal yapı açısından, Ni bakımından zengin NCA ve NMC'nin tümü, Ni'nin kısmi katyon ikamesi ile LiNiO_2 'den kaynaklanır ve LiNiO_2 eşkenar dörtgen fazı $R\bar{3}m$ ile benzer katmanlı faza sahiptir. Ni bakımından zengin katotların döngü stabilitesini ve güvenliğini iyileştirmeye yönelik araştırmalar büyük önem taşımaktadır [171]. Bu nedenle çevrim ömrünü uzatmak, ilk kapasite kaybını azaltmak, termal kararlılığı ve depolama performansını iyileştirmek için Ni yerine Co^{+3} , Mn^{+4} ve Al^{+3} gibi katyonlar kullanılmıştır.

Kobalt nadir bulunan bir metaldir (yerkabuğunun sadece yaklaşık %0,0025'i) [188] ve çoğunlukla bakır veya nikel madenlerinde yan ürün olarak çıkarılır. Bu nedenlerle kobaltın çeşitli endüstrilerde pahalı bir metal olduğu bilinmektedir. Elektrikli arabalar için kobalt kullanımının rezervlerinin tükenmesine yol açabileceğine dair bir endişe vardır. Son dönemde ise kobalt fiyatlarının beklenmedik küresel gelişmelerden büyük ölçüde etkilendiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Kobalt, nikel, alüminyum ve mangan için market fiyatları grafiği.

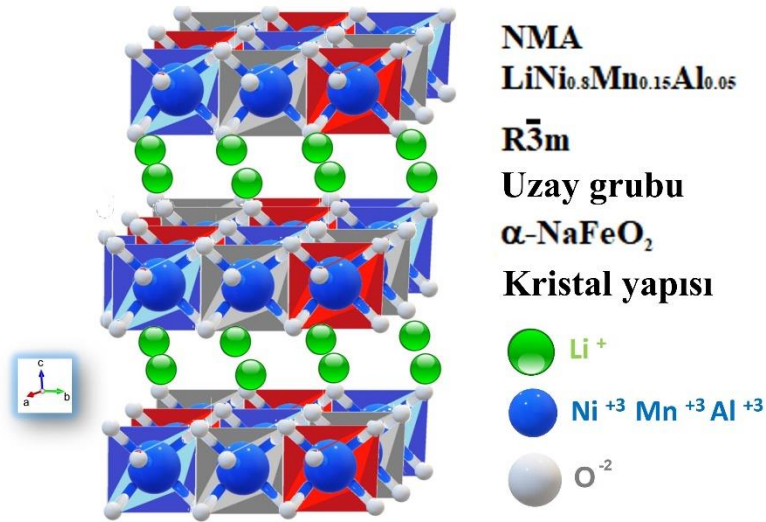
Önde gelen pil üreticileri, katot malzemelerindeki kobalt bağımlılığını ortadan kaldırarak üretim maliyetlerini daha da düşürmeye çalışmaktadır. Özellikle, EA tedarik zinciri, çoğu tüketici için EA üretimi kobalta dayanır. Bu nedenle, pil paketi seviyesindeki yüksek fiyat, uzun süredir EA pazarının hızlı büyümesi için sınırlayıcı bir faktör olmuştur. Kısacası, taşınabilir elektronik pazarında büyük başarıya yol açan katodun bu kobalt bağımlılığı, nispeten yüksek kobalt fiyatı ve $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 'nin kimyasal kararsızlığı nedeniyle düşük özgül kapasite nedeniyle EA pazarının büyümesini engellemektedir [189]. Kırılgan bir küresel tedarik zincirinin yanı sıra, mevcut katot formülasyonlarında hiçbir şey değişmezse, yalnızca EA'larda en az on kat üretim artışı öngörülürü ile Co'ya olan talep önümüzdeki on yılda üretimi geride bırakabilir. Küresel elektro mobilitenin hızla genişlemesiyle, Li bazlı pil katot malzemelerinde kobalt kullanımını azaltmak için büyüyen bir fikir birliği vardır. Tesla, EA'lar için lityum iyon pillerde %3'ten az kobalt içeriğine sahip katot malzemeleri geliştireceğini ve kullanacağını duyurmuştur. O zamandan beri, "kobalt içermeyen" katotlar büyük ilgi

görmeye devam etmektedir. Kobalt içermeyen Ni bakımından zengin tabakalı oksitler son zamanlarda ticari katot malzemelerine bir alternatif olarak araştırılmış olsada, pratik uygulamaları ne yazık ki hala zordur. “Kobalt içermeyen” ve “yüksek Ni” terimleri, odak noktamızın, onlarca yıl önce araştırılan ve stokiometri ile ilgili birçok doğal sorunu nedeniyle uzun süredir göz ardı edilen LiNiO_2 ailesine geri dönmek olduğu anlamına gelmektedir. Uygun katkılama ve çeşitli elementlerin ikamesi yoluyla kararlı ve yüksek enerji yoğunluğu kobalt içermeyen Ni bakımından zengin tabakalı oksitler geliştirmek gereklidir. $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımı, Ni bakımından zengin tabakalı oksitlerdeki içsel sorunlarla ilgili olarak bilinen bir sorundur. Özellikle, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ karışımı esas olarak tersinir kapasite, hız performansı ve döngü tutmayı içeren elektrokimyasal performansları etkilemektedir. Yüksek nikel katmanlı oksit katotlarında $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımının doğal sorununu iyileştirmek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır ve TM katyonlarının manyetik etkileşimini değiştirerek $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımının derecesini kontrol edilebileceği öne sürülmüştür. Ayrıca, TM katmanındaki manyetik etkileşimin, LiNiO_2 'de $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ karışımını stabilize ettiği bilinmektedir. TM katmanında manyetik olmayan Co^{+3} 'nün kısmi ikamesi, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ karışımının derecesini azaltmak için etkili olabilir. D kabuğunda eşleşmemiş elektron dönüşü olmaması nedeniyle, 90° süper değişim için düşük dönüşlü Co^{+3} tercih edilmektedir. Buna karşılık, Mn ikamesi, 180° Ni^{+2} - O^{2-} - Mn^{+4} değişim etkileşimi ve manyetik engel nedeniyle daha yüksek derecede $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımı meydana getirecektir. Bu nedenle, bu teorik manyetik etkileşim yönlerine göre Mn diğer alternatiflere göre daha az çekicidir. Manyetik etkileşim sayesinde, halihazırda yaygın olarak kullanılan, manyetik olmayan özelliklere sahip ve eşleşmemiş dönüşü olmayan ikame ediciler havuzundan güvenilir kobalt alternatiflerini araştırabilir. Mg^{+2} , Al^{+2} ve Ti^{+4} gibi eşleşmemiş elektronları olmayan sübstitüentler, manyetik etkileşim açısından $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımını bastırmak için kobaltın yerini alacak uygun alternatifler olabilir. Termal kararsızlık tipik olarak, faz dönüşümü ve oksijen salınımı ile önemli ölçüde ilgili olan, yüksek yüklü bir durumda katmanlı oksit katot malzemelerinin kararsız doğasına atfedilmektedir. Özellikle katotlardan üretilen oksijen, yanıcı organik elektrolit ile reaksiyona girerek termal kaçaklara neden olabilir. Ni katmanlı oksitlerde termal stabiliteyi arttırmak için alternatif ikameleri araştırmak için, çeşitli ikame edicilerle sabit nikel içeriğinde temel anlayış ve adil karşılaştırma çalışmaları gereklidir. Bunun için oksijen kararsızlığına dayalı sistematik bir hesaplama çalışmasının, yüksek nikel katot malzemelerinde Mn

ve Co kısmi ikamesi ile termal kararlılığın anlaşılmasına yönelik fikir vermesi beklenmektedir. Zheng ve ark tarafından önerilen termal kararlılık, yerel koordinasyon yapısı birimindeki oksijen kararsızlığı ile ilişkilidir [190]. Çalışma, Mn-O ve Co-O için Ni-O'dan daha güçlü bağlanmanın, kafes oksijen anyonlarını stabilize ederek oksijen gelişiminin baskılanmasına katkıda bulunabileceğini ve bunun da termal stabilitede bir artışa yol açabileceğini göstermiştir. Çünkü Al-O ($-1675 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve Mg-O (-601 kJ mol^{-1}) için 298 K'da standart oluşum entalpileri, Ni-O ($-489.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) için olandan daha güçlüdür. Termal kararlılıktaki iyileşmenin, yüksek nikel katmanlı oksitlerde Al ve/veya Mg kısmen ikame edildiğinde de elde edilebileceğini söyleyebiliriz. Literatür araştırmalarına bakıldığında Al, Mg, Mn ve Co için yapılan TGA sonuçları karşılaştırılmış olup, tüm katot numunelerinin kütle kaybındaki eğilim, aralarında neredeyse benzer olduğu görülmüştür. Bu da yüksek sıcaklıkta aynı bozunma yolunu göstermektedir. Ayrıca, Al ikame edilmiş katot malzemelerinde, dikkate değer bir termal stabilite gösterir, bu da termal stabiliteyi kobalt olmadan iyileştirmenin yeterli olduğunu düşündürür. Ek olarak, yüksek nikel katot malzemelerinde Al dopingi, artık lityum miktarında kayda değer bir azalmanın yanı sıra yüksek kapasite tutma göstermektedir. Özellikle, Al katkılı yüksek nikelli katot malzemeleri, 30 gün boyunca havaya maruz kalmasına rağmen yüksek geri dönüşümlü bir kapasiteyi korumuştur. Güçlü kovalent Al-O bağı, nem/karbon dioksit ile yüksek nikel oksitlerin yüzeyi arasındaki kimyasal reaksiyonu etkili bir şekilde engeller. NMC ve NCA'nın ticari başarısından ilham alan Mn ve Al, son yıllarda katot malzemelerinin olağanüstü döngü ve termal stabilitelerine katkılarından dolayı büyük ilgi görmektedir.

Her iki ikame edici, LiNiO_2 'nin faz geçişlerini önemli ölçüde bastırabilir. Ayrıca bu maddeler yukarıda açıklandığı gibi $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımı açısından tamamlayıcıdır ve Al, TM çözünmesini hafifletmede etkilidir. Bu arada, herhangi bir yapısal değişiklik olmaksızın, Al'dan daha fazla Mn, Ni bazlı katmanlı oksitlerin yerini alabilir. Mn dopingi büyük ekzotermik reaksiyonu bastırdığından, Mn^{+4} ilavesinin termal kararlılığı iyileştirmede etkili olduğu gösterilmiştir, ancak $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+4}$, yük kompanzasyonu için eşdeğer miktarlarda Ni^{+3} iyonları Ni^{+2} 'ye dönüştürüldüğü için katyonik bozukluğu şiddetlendirebilir. Al katkılı LiNiO_2 'nin rolü, Mn ve Co'ya benzemektedir, zararlı faz geçişini en aza indirir ve katodun termal davranışını artırır. Al'ın yapısal kararlılığı arttırdığı ve Ni, Mn ve Co'nun çeşitli kombinasyonlarının aynı anda termal ve elektrokimyasal özellikleri optimize etmek için kullanılabileceği

belirtilmiştir. Wang ve ark. [191] Al ikamesinin NMC'nin döngülenebilirliğini geliştirdiğini bulmuştur. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen çalışmaların ışığında, yüksek Ni katmanlı oksitlerde Mn ve Al'in doğal bir kombinasyonunun iyi bir bileşik olduğu düşünülmektedir. Ni bakımından zengin (%80), yüksek kapasite sağlaması ve nikelin bir kısmını benzer iyonik yarıçapa sahip küçük miktarlarda alüminyum ve manganez ile değiştirmesi nedeniyle daha iyi yapısal stabilite, daha fazla güvenlik ve daha iyi çevrim ömrüne yol açacaktır. Geçiş metalleri Mn, Ni'nin katı çözeltilerine dayanan kobalt içermeyen katmanlı katotların geliştirilmesine yönelik çalışmalar Al'in Mn'ye üçüncü bir element olarak eklenmesi, geçiş metalleri, geniş teorik kapasitesi, düşük maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle ek iyileştirmeler sağlayabilir. Al'in kristal yapıya yer değiştirmesi, katot malzemelerinin ve lityum iyon pillerin maliyetini düşürmeye yardımcı olabilir. Ayrıca, katmanlı sistemlerde toksik elementlerin sayısını azaltmak için Al kullanımı en iyi seçim olarak kabul edilebilir. Yeni nesil lityum iyon pillerin geliştirilmesi için genel formül $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$, $x + y + z = 1$, NMA) ile nikel açısından zengin, kobalt içermeyen NMA katotları, manganez ve alüminyumun sağladığı yapısal stabilite ve güvenlik avantajlarını ve nikelin sunduğu yüksek kapasiteyi korurken, maliyeti düşürür ve kapasiteyi artırır. Bunu yaparken, NCA ve NMC katotlarının avantajları, kobalta başvurmadan NMA derecesine aktarılabilir. NMA malzemelerinin kapasiteleri ve voltajı NMC-811 ve NCA'ya benzemektedir, ancak pahalı kobaltın ucuz manganez ve alüminyum ile değiştirilmesi nedeniyle malzeme maliyeti önemli ölçüde düşük olacaktır. Ayrıca, Mn, Co'ya kıyasla bol miktarda bulunur ve çevreye zarar vermez. Bu nedenle eğilim, tabakalı yapılardaki Ni içeriğini aşamalı olarak artırmak ve Co içeriğini yok etmektir, böylece maliyet düşerken kapasite artırılabilir. Geçiş metali iyonları için az miktarda inert Al^{+3} ile katkılama, uzun menzilli metal-metal etkileşimini bozarak elektron lokalizasyonunu artırır, uzun menzilli metal-oksijen kovalansını azaltır, kafes oluşturur güçlü metal-oksijen bağları ile sağlamdır ve böylece geçiş metali iyonunun çözünmesini bastırır ve uzun vadeli çevrim ömrünü iyileştirir. Bu nedenle yüksek Ni katmanlı oksitlerde Mn ve Al'in doğal bir kombinasyonunun iyi bir bileşik olduğu düşünülmektedir. Co'nun aksine Mn, kafesten oksijen salınımını içeren herhangi bir kimyasal kararsızlıktan etkilenmez. Şekil 2.10'da NMA kristal yapısı şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10. NMA kristal yapısının şematik gösterimi.

Özetle; yüksek nikel içeriği (%80), yüksek kapasite sağlaması ve nikelin bir kısmını benzer iyonik yarıçapa sahip küçük miktarlarda alüminyum ve manganez ile değiştirmesi nedeniyle daha iyi yapısal stabilite, daha fazla güvenlik ve daha iyi çevrim ömrüne yol açacaktır. Geçiş metalleri Mn, Ni'nin katı çözeltilerine dayanan kobalt içermeyen katmanlı katotların geliştirilmesine yönelik çalışmalar Al'ın Mn'ye üçüncü bir element olarak eklenmesi, Ni geçiş metalleri, geniş teorik kapasitesi, düşük maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle ek iyileştirmeler sağlayabilir.

2.3.1. Ni bakımından zengin katot malzemelerinin sorunları ve çözümleri

Hızlı kapasite azalması, zayıf döngü performansı, katyon karışımı ve zayıf iletkenlik gibi eksiklikler, yüksek nikel tabakalı katot malzemelerinin ticari uygulamasını hala engellemektedir [192]. Nikel bakımından zengin katotlardaki bozunma olayları, yüksek oksidasyon potansiyellerine (yani >4,5 V) maruz kaldığında bir problem olmaya devam etmektedir. Bu tür olaylar, kademeli faz dönüşümlerini (yani, katmanlı $R\bar{3}m$ 'den kaya tuzu $Fm\bar{3}m$ 'ye), geçiş metali (TM) çözünmesini ve yüksek oksidasyon durumları etkilerinde TM'ler ile elektrolit reaksiyonlarını indükleyerek döngü stabilitesini arttırır. [193]. Ayrıca, yüksek nikel tabakalı katot malzemelerinde nikel içeriğinin artmasıyla, benzer yarıçaplı Li^+ ve Ni^{+2} nedeniyle Ni^{+2} , Li^+ pozisyonunu işgal edecek ve katyonik karışım olgusuna yol açacaktır [194,195]. Yukarıdaki sorunları çözmek için, son yıllarda, Ni tabanlı katotların döngü kararlılığını ve hız performansını iyileştirdiğine dair çok sayıda rapor edilmiştir. Elektrot malzemelerinin boyutunun küçültülmesi pillerin çok daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasını

sağladığından, son yıllarda lityum iyon piller için nano yapıli elektrot malzemelerinin üretimi dikkat çekmiştir. Nano boyutlu katmanlı Ni bakımından zengin, mükemmel hız performansı, yüksek potansiyeli, düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve yüksek güvenliğı nedeniyle özellikle dikkat çekiyor. Mikro boyutlu ile nano boyutlu tabakalı oksit malzemeler karşılaştırıldığında, parçacık boyutundaki azalma, Li^+ iyonlarının ve parçacıklar içindeki elektronların difüzyon mesafeleri kısaltıldığından, Li^+ iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon sırasında önemli bir artışa yol açmaktadır. Parçacık boyutundaki azalma ayrıca elektrolit ile daha büyük bir temas alanı ve arayüz boyunca daha büyük bir Li^+ akışına izin veren daha büyük bir yüzey alanı ile sonuçlanır [196]. Ni bakımından zengin katmanlı katot malzemesinin diğeri bir dezavantajı, nispeten düşük elektrik iletkenliğidir ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ile $\sim 10^{-2} \text{ S}$) [197]. Ni oranı yüksek tabakalı katot malzemelerin zayıf iletkenliğı göz önüne alındığında, yük transferini hızlandırmak ve katodu desteklemek için iletken bir iskelete ihtiyaç vardır [198]. Yoon ve ark tarafından [199] NCA/Grafen kompoziti üretilmiş ve elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda grafenin iletkenliğı sayesinde hücre polarizasyonunu azalttığı ve kapasite performansını artırdığı tespit edilmiştir. Luo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /grafen nanokompozit malzeme üretmişlerdir. Araştırmalarının sonuçları, grafenin nominal kapasitesinin, çevrim stabilitesinin ve 3B nano yapısının NCA katoduna katkıda bulunduğunu göstermiştir [200]. Grafen destekli kompozitler, benzersiz gözenekli yapıları, olağanüstü elektriksel iletkenlikleri ve özel yüzey alanları nedeniyle enerji depolama uygulamaları için çekici malzemeler olarak görülüyor [201-203].

2.4. Silisyum Esaslı Anot Malzemeleri

Silisyum (Si), lityum iyon piller için kullanılabilecek anot malzemeleri arasında en çok gelecek vaat eden malzemelerden biridir. Si esaslı kompozit anot malzemeleri, grafit (372 mAh g^{-1}) ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek 4200 mAh g^{-1} özgül kapasiteleri ve nispeten düşük olmaları nedeniyle lityum iyon pil sistemleri için artık en güvenilir yeni nesil elektrot aktif malzeme adayları olarak kabul edilmektedir. Silisyumun yüksek kapasitesine rağmen silisyumun anot olarak lityum iyon pillerde kullanımı üç ana sorunla sınırlıdır. Bunlar çok büyük yapıdan dolayı elektrodun hızlı bozunması, şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değışiklikler (%300' den daha fazla) ve malzemenin düşük elektronik iletkenliğe sahip olmasıdır. Meydana gelen yüksek miktarda hacimsel değışimden kaynaklanan gerilim, anotta çatlamalara ve

pulverizasyona yol açarak, elektriksel kontağın kaybolmasına ve kapasitede düşüşe neden olmaktadır [204]. Ayrıca, elektrotların toz haline getirilmesi, elektrot yüzeyindeki kararlı SEI katmanını ortadan kaldırabilir ve hızlı kapasite kaybına neden olabilmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, Si nanoyapıları [205] (nanoyapı olmak elektronların Li^{+} 'nın difüzyon yolunu kısaltır ve daha yüksek gerilim/uzama toleransı nedeniyle döngü performansları iyileştirilir.)ve karbonlu malzemeler [206-208] (Karbon matrisi sayesinde Si'nin hacimsel genişmesi korunur, elektrik iletkenliği iyileşir ve hızlı Li^{+} iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır.). ile bir Si yapısı oluşturmak gibi popüler stratejiler vardır.

2.4.1. Silika indirgeme yöntemleri

Silisyumu elde etmek için öncelikle SiO_2 kürelerini elde etmek gerekmektedir. SiO_2 nanoparçacıkları içeren sol hazırlanırken öncü başlangıç malzemesi olarak tetraetilortosilikat (TEOS), baz katalizör, deiyonize su ve alkol olarak da etanol kullanılmaktadır. Bu malzemeler ve toz numune oluşturmak amacıyla kullanılan Stöber metodu adı verilen yöntemle uygulanmaktadır [209]. Bu yöntemle, silisyum alkoksit TEOS, amonyak gibi bazik bir katalizör varlığında alkolde hidrolize edilir. Soler yaşlandırılmak üzere bekletilip içerdiği alkol buharlaşana kadar belli bir sıcaklıkta santrifüj cihazında işlem görmektedir. Böylece toz halinde parçacıklar elde etmek mümkündür [210].

2.4.1.1 Karbotermik indirgeme

Silisyum, yüksek sıcaklıkta karbon varlığında kuvarsın indirgenmesinden elde edilebilir. Şu anda, karbotermik reaksiyona dayalı elektrik ark ocağı kullanılarak silisyum (metalürjik dereceli silisyum) üretilmektedir. Bu yöntemde kuvars kayası ve kok kömürü, kömür ve talaş gibi çeşitli indirgeyici maddeler fırına yüklenir ve elektrik arkıyla sıcaklık 2400K'ye ($2127^{\circ}C$) yükseltilir. Silika, karbon ile reaksiyona girerek indirgenir. İndirgeme sürecini tamamlamak için Denklem 2.9, 2.10 ve 2.11'deki gibi ara reaksiyonlar gerçekleşmektedir. [211]:



Bu süreçte linyit, petrol-kok, odun kömürü ve talaştan oluşan indirgeyici karışımı, nihai ürünlerdeki çeşitli kirleticilerin ve dolayısıyla saflık seviyesinin ana kaynağıdır. Brezilya'da, metalürjik silisyum elde etme işleminde indirgeme maddesi olarak yalnızca yüksek kaliteli kuvars değil, aynı zamanda odun kömürü de kullanılmaktadır. Bu, iyi kontrol edilen işleme koşulları ve ham madde altında %99,88'e varan bir saflığa ulaşabilen Brezilya metalürjik silisyumunun kalitesine yansıtmaktadır [212].

2.4.1.2. Alüminotermik indirgeme

İndirgeyici ajan olarak alüminyumun kullanıldığı bu indirgeme işlemi, yaygın olarak alüminotermik indirgeme olarak bilinir. Alüminyum, silisyumdan daha aktif bir metal olduğundan, silisyum üretmek için silisyum dioksiti azaltabilir. Bu tür bir reaksiyon, doğası gereği oldukça ekzotermiktir ve serbest kalan ısı, daha fazla enerji ilavesi olmaksızın bir yanma cephesinin hızla yayılmasıyla reaksiyonu sürdürmek için yeterlidir. Kompozit malzemelerin üretimi için alüminotermik indirgemenin kullanılması önerilmiştir. Kompozit malzemeler yapmak için reaksiyon örnekleri Krom için Denklem 2.12, titanyum için Denklem 2.13 ve silisyum için Denklem 2.14 olarak verilmiştir. [213]:



Ayrıca alümina-alüminyum-silisyum kompozit malzemelerin sentezi, aşağıdaki reaksiyonla Al ve SiO₂ karışımı ile alüminotermik indirgeme yöntemi ile oluşan reaksiyon Denklem 2.15'de gösterilmiştir. [214,215].



Bu reaksiyon silisyum üretimi için uygulanabilir. Bununla birlikte, yukarıdaki reaksiyon yoluyla ve silis varlığında alümina oluştuğunda, mullit oluşumu ve silisyumun mullitten indirgenmesi için diğer iki olası reaksiyon Denklem 2.16 ve 2.17'de verilmiştir.



2.4.1.3. Kalsioterminik indirgeme

Kalsioterminik indirgeme, alüminoterminik indirgemeye benzemektedir. Kalsiyum kullanılarak kalsioterminik bir işlemle amorf silikanın (pirinç kabuğundan elde edilen) makul saflıkta silisyuma indirgenmesine ilişkin bir araştırma projesi Mishra ve ark tarafından gerçekleştirilmiştir [216]. Meydana gelen indirgeme reaksiyon Denklem 2.18'deki gibidir:



Amorf silikanın kalsiyum ile silisyuma indirgenmesi 720°C'de gerçekleşmektedir ve konsantre HNO₃ ve HF ile asit liçinden sonra silisyumun nihai saflığının %99.9 olduğunu bildirilmiştir [216].

2.4.1.4. Magnezoterminik indirgeme

Son yıllarda, mikro ile nano yapıları morfolojiye sahip çeşitli Silika (SiO₂) türlerinin magnezoterminik indirgenmesi çok dikkat çekmiştir. SiO₂'nin indirgeme reaksiyonu Denklem 2.19'da verilmiştir.



reaksiyonu yoluyla Mg tarafından Si'ye indirgenebileceğini birçok çalışmada yer almaktadır. Bu reaksiyon, yaklaşık 600°C–900°C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden orijinal mikro ve nano yapılarını koruyarak silisyuma indirgenmektedir [217].

Magnezoterminik indirgeme umut verici ve uygun maliyetli bir süreç olmasına rağmen, bu yöntemle üretilen silisyum bugüne kadar önemli miktarlara ulaşmamıştır. İndirgeme sırasında şiddetli ekzoterminik bir reaksiyon gerçekleştiği için, iyi kontrol edilmediği takdirde ciddi hasarlara neden olabilir, diğer yandan yan reaksiyonların oluşması magnezyum silisit (Mg₂Si) ve magnezyum silikat (Mg₂SiO₄), gibi istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olabilir. İndirgeme işleminden sonra oluşan bu yan ürünler silisyum miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Ayrıca, Mg₂Si'nin hidroklorik asit ile aşındırma yoluyla uzaklaştırılması, hava ile temas ettiğinde yandığı veya kıvılcım şeklinde küçük patlamalar ürettiği iyi bilinen silan (SiH₄) üretecektir. Bu nedenle, reaksiyonu uygun şekilde izlemek gereklidir [218].

Bununla birlikte, magnezotermik indirgeme yoluyla silisyum üretimi, reaksiyona girmemiş silika Mg_2Si , oluşumuyla sonuçlanan kaçınılmaz eksik indirgemenin neden olduğu kritik bir sınırlamaya sahiptir [219]. Reaksiyon, erken aşamalarda Mg_2Si oluşumunu, ardından aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla SiO_2 'nin Mg_2Si ile indirgenmesi Denklem 2.19 ve 2.20'de verilmiştir. [220]:



Mg'nin erime noktası olan $650^\circ C$ 'de Mg buharını kullanarak SiO_2 nano kristalleri silisyuma dönüşümü gerçekleşir. Bu durumda SiO_2 partiküllerinin yüzeyinden iç kısmına indirgeme reaksiyonu meydana gelir ve MgO ve Si karışımını verir. Silikanın indirgenmesi, yeterli bir Mg buharı ile olacaktır. Mg buharının basıncı yeterince yüksek değilse, özellikle SiO_2 ve MgO'nun arayüzey bölgesinde, Mg_2SiO_4 ve $MgSiO_3$ Denklem 2.21 ve 2.22'de gösterildiği gibi yan ürünler oluşabilir [221].



Zhang ve ark. tarafından değiştirilmiş Stober ve Mg-termal indirgeme yöntemlerinin bir kombinasyonu ile üretilen içi boş Si/C elektrotlarının, kulombik bir verimlilikle 50 döngüden sonra 470 mAh g^{-1} 'lik bir başlangıç deşarj kapasitesi ve 554 mAh g^{-1} 'lik sabit bir şarj kapasitesi gösterdiğini bildirmiştir. %71,4 [222].

Bao ve ark. tarafından, Mg'nin erime noktası olan $650^\circ C$ 'de Mg buharı kullanılarak SiO_2 gözenekli nano kristalin silisyuma dönüştürüldüğünü bildirilmiştir. Bu durumda silisyum partiküllerinin yüzeyinden içlerine doğru indirgeme reaksiyonu meydana gelir ve MgO ve Si karışımını verir. $650^\circ C$ 'de nispeten düşük indirgeme sıcaklığı ve silisyum ürünle iç içe geçmiş MgO fazlarının oluşumu, silisyum ürünün önemli ölçüde kabalaşmasını ve sinterlenmesini engellenmiştir [223].

Mg_2Si oluşumu, fazla Mg ve indirgeme sıcaklığından etkilenmektedir. Magnezyum miktarının azalması Mg_2Si 'nin azalmasına neden olmuş ve Mg'nin SiO_2 'ye sabit oranında sıcaklığın artmasıyla Mg_2Si oluşumu artmıştır [224]. Ancak Kalem ve ark. tarafından yapılan bu çalışmada Mg_2SiO_4 belirli koşullar altında dikkate alınmamıştır. Ayrıca indirgeme ürünlerinin fazlarının kantitatif çalışması yapılmamıştır ve fazların değerlendirilmesi yalnızca Mg_2Si , MgO ve Si piklerinin yoğunluğuna

dayandırılmıştır. Bu nedenle, indirgeme koşullarının faz oluşumu üzerindeki kesin etkisi tam olarak belirlenememiştir. Gaz-katı reaksiyon sistemlerinin çoğunda birkaç ara adım söz konusu olabilir [224].





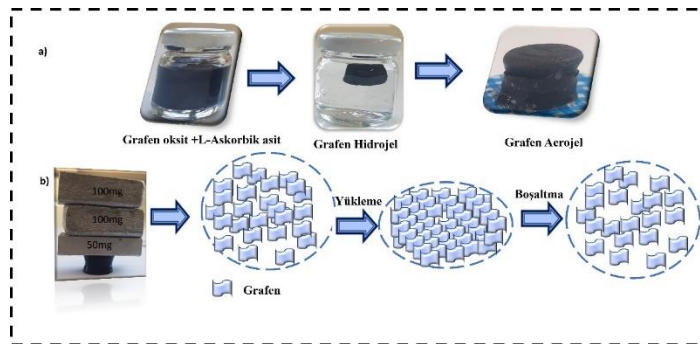
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Numunelerin Sentezi

3.1.1. Grafen oksit üretimi

Grafen oksit hummers metodu ile üretilmiştir. Asidik işleme maruz bırakılmış 1 gr ön işlemlili grafiti 0,5 g NaNO_3 ile birlikte 23 mL H_2SO_4 içinde üç saat karıştırılmıştır. Karışım buz banyosuna alınarak ve sıcaklık 0°C 'ye geldiğinde 3 g KMnO_4 yavaşça eklenmiştir. Su ilavesinin hemen ardından şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon oluşmuştur, bu reaksiyonu bir süre daha devam ettirmek 15 dk karıştırılmıştır. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL H_2O_2 eklenerek açık sarı bir renk elde edilmiştir, elde edilen çözelti 2 saat boyunca karıştırılmış ve süzülerek 100 mL'lik %30'luk HCl çözeltisi ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Elde edilen çözelti süzülüp tekrardan 210 mL saf su 90 mL HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 5-5,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj yapılarak süzölmüş ve 50°C 'de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda pulluklu grafitin grafit okside dönüştürülmesi sağlanmıştır.

3.1.2. Grafen aerjel üretimi

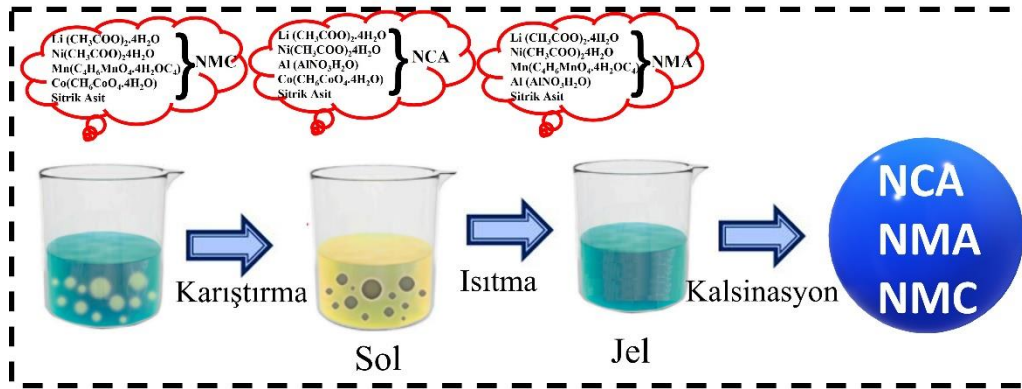


Şekil 3.1. Grafen aerjel üretiminin şematik gösterimi.

İlk önce, GO sulu çözeltisi hazırlamak için 4.0 mg mL^{-1} grafen oksit, ultrasonik homojenizatör yardımıyla 20 mL'lik saf su içerisinde dağıtılmıştır. Elde edilen grafen oksit çözeltisine yavaş yavaş askorbik asit ilave edilmiştir. Askorbik asitin

seçilmesinin nedeni indirgeme tepkimesinin bir yan ürünü olarak gaz oluşmaması, aksi takdirde GA'nın gözenekli yapısına zarar verebilecek olması nedeniyle indirgeyici madde olmasıdır [28]. Karışım, grafen hidrojel oluşturmak için 4 saat boyunca 65°C 'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen hidrojel saf su ile yıkanmıştır. Bu hidrojeli, grafen aerogeli elde etmek için dondurularak kurutulmuştur. Şekil 3.1'de Grafen aerogelin üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.3. Ni bakımından zengin katot malzemelerinin üretimi

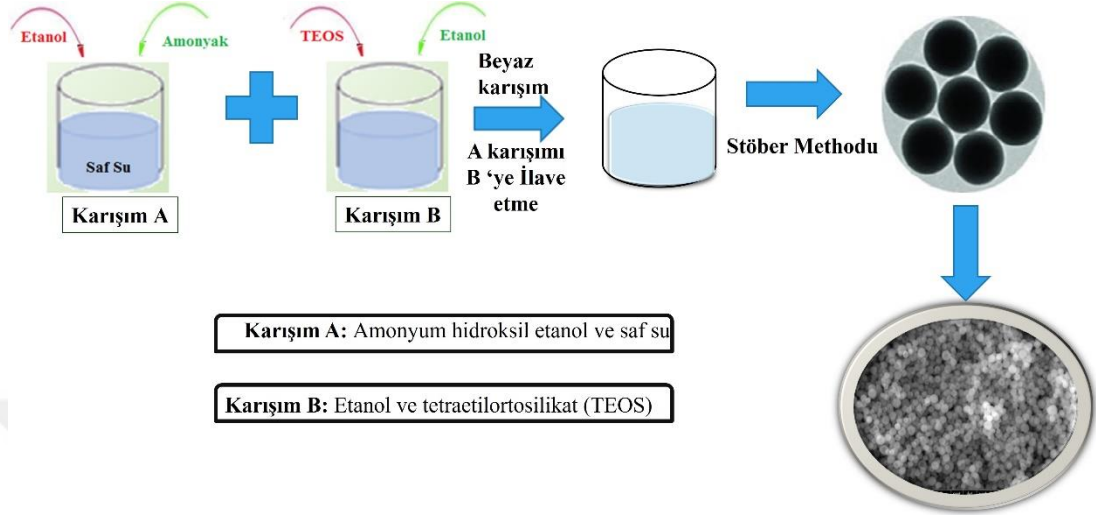


Şekil 3.2. Ni bakımından zengin tabakalı katot malzemelerinin üretiminin gösterimi.

Tez kapsamında üretilmiş olan nano boyutta toz formundaki NMC-811, NCA ve NMA sol-jel prosesi ile üretilmiştir. NMC-811 üretiminde prosesinde saf su içerisinde 1 mmol Li nitrat (LiNO_3) (Sigma Aldrich) ile beraber 0,8 mmol Ni-asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,1 mmol Mn-asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{OC}_4$) (Sigma Aldrich), 0,1 mmol Co asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) karıştırılmıştır. Aynı şekilde NCA üretiminde prosesinde saf su içerisinde 1 mmol Li nitrat (LiNO_3) (Sigma Aldrich), 0,8 mmol Ni-asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,15 mmol Co-asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,05 mmol Al-nitrat ($\text{AlNO}_3\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) karıştırılmıştır. NMA üretiminde de prosesinde saf su içerisinde 1 mmol Li nitrat (LiNO_3) (Sigma Aldrich), 0,8 mmol Ni-asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), 0,15 mmol Mn-asetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{OC}_4$) (Sigma Aldrich), 0,05 mmol Al-nitrat ($\text{AlNO}_3\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) karıştırılmıştır. Daha sonra bu üç çözeltiye ayrı ayrı 1 mmol sitrik asit ilave edilerek manyetik karıştırma işlemine 90°C'de devam edilmiştir. Jelleşen karışımlar doğrudan alümina pota içerisine alınmış ve 12 saat süresince 60°C etüvde kurutulmuştur. Ardından

5°C/dk hızla 350°C’de 4 saat, 700°C’ de 6 saat kül fırında kalsine edilmiştir. Şekil 3.2’de Ni oranı yüksek tabakalı katot malzemelerinin üretiminin gösterimi verilmiştir.

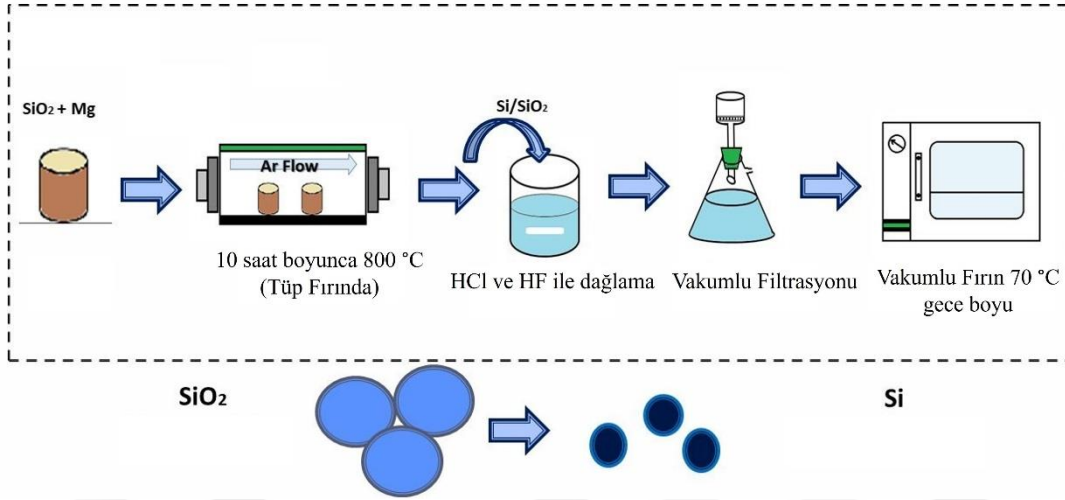
3.1.4. SiO₂ üretimi



Şekil 3.3. SiO₂ sentez yolunun şematik gösterimi.

Nanoyapılı Silisyum üretmek için, TEOS başlangıç malzemesi ile SiO₂ kürelerinin hazırlanması gerekmektedir. Bunun için SiO₂ küreleri değiştirilmiş bir Stober metodu ile hazırlanmıştır. Tipik bir sentez için 9 mL amonyum (ağırlıkça% 25), 16 mL etanol ve 25 mL saf su, çözelti A'yı oluşturmak için manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti B'yi oluşturmak için 45,5 mL etanole 4,5 mL TEOS ilave edilmiştir. Çözelti B hızlı bir şekilde manyetik karıştırıcıda 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışan B çözeltisi, A çözeltisine yavaş bir şekilde ilave edilmiştir ve ardından beyaz bir çözelti oluşturmak için 2 saat daha yavaş karıştırılmıştır. Ardından saf su ile yıkanıp santrifüj yapılarak süzölmüş ve 80 °C’de hava ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Şekil 3.3’de SiO₂ sentez yolunun şematik gösterimi verilmiştir.

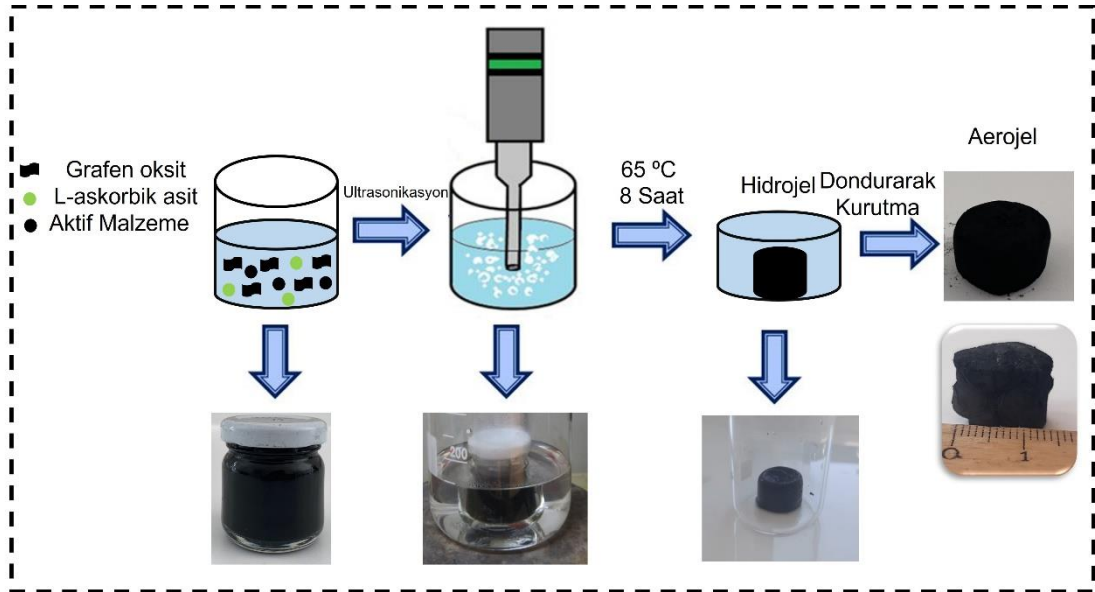
3.1.5. Magnezotermik indirgeme yöntemiyle silisyum üretimi



Şekil 3.4. Nanoparçacık silisyum sentez yönteminin şematik gösterimi.

Silisyum üretimi için üretilen SiO_2 (0,3 g) toz ve Mg (0,24 g) toz, aparat içinde argonla dolu olan eldiven kutusu içinde karıştırılmıştır. Daha sonra karışım tüp fırının ortasına yerleştirilmiştir ve argon atmosferi altında içinde 10 saat boyunca $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmıştır ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra üretilen malzemede oluşan MgO ve Mg_2SiO_4 yan ürün ve kalıntıları yok etmek için sırasıyla 1 mol L^{-1} HCl çözeltisinin içerisinde 5 saat bekletilmiştir. Daha sonra yapıda geride kalan Mg_2SiO_4 ve reaksiyona girmeyen SiO_2 'leri yapıdan uzaklaştırmak için üretilen malzeme ağırlıkça %5 HF ile karıştırılmıştır ve gece boyunca vakumlu fırında kurutulmuştur. Şekil 3.4'de silisyum sentez yolunun şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.6. Katkılı grafen aerjel üretimi



Şekil 3.5. Katkılı grafen aerjel üretiminin şematik gösterimi.

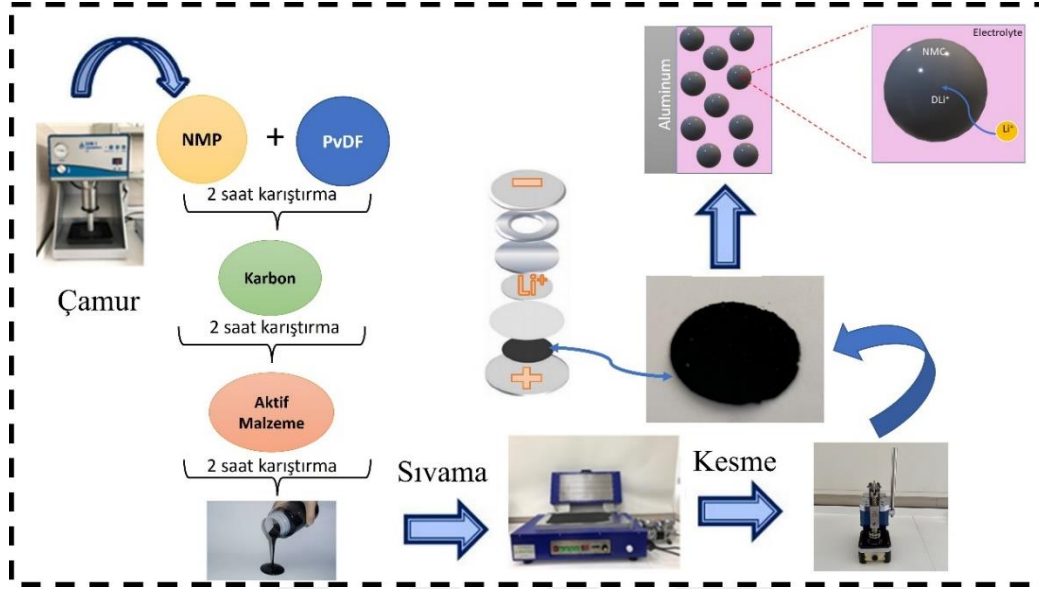
GO, önceden bildirilen modifiye Hummers'ın yöntemi kullanılarak önceden hazırlanmıştır. İlk önce, GO sulu çözeltisi hazırlamak için $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$ grafen oksit, ultrasonik homojenizatör yardımıyla 20 mL 'lik saf su içerisinde dağıtılmıştır. Elde edilen grafen oksit çözeltisine yavaş yavaş askorbik asit ilave edilmiştir. Askorbik asitin seçilmesinin nedeni indirgeme tepkimesinin bir yan ürünü olarak gaz oluşmaması, aksi takdirde GA'nın gözenekli yapısına zarar verebilecek olması nedeniyle indirgeyici madde olmasıdır. Sentezlenen tozlar, ayrı ayrı çözeltilerde olmak üzere yoğun karıştırma altında hazırlandığı gibi $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$ hazırlanan GO çözeltisinin içinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla yeniden dağıtılmıştır. Katkılı grafen hidrojel oluşturmak için 8 saat boyunca 65 santigrat dereceye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen hidrojel saf su ile yıkanmıştır. Bu hidrojel, grafen aerjeli elde etmek için dondurularak kurutulmuştur. Şekil 3.5'de katkılı grafen aerjel üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.7. Üretilen grafen aerjelin elektrot üretimi

Grafen aerjel anot üretimi için 3 mL saf suyun içine ağırlıkça %5 CMC (Karboksimetil selüloz tozu manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra Ağırlıkça %85 GA, %10 C-black (Super C65, TIMCAL) (200 mg) manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla çözelti jelleşene kadar

kariştırılmıştır. Jelleşme olduktan sonra doktor blade ile temizlenmiş ve döz zemine yayılmış bakır folyo üzerine kalınlığı 500 µm olacak şekilde sıvanmıştır. Sıvanan karişım kuruması için sıcaklığı 50°C olan vakumlu etövide 24 saat bekletilmıştir.

3.1.8. Üretilen Ni bakımından zengin katot malzemelerinin elektrot üretimi



Şekil 3.6. Çamur hazırlanışının şematik diyagramı.

NMC-811, NCA ve NMA katotlarının üretimi için 9 mL NMP (1-metil-2-prolidin, Sigma Aldrich çözücüsü içinde, ağırlıkça %10 PVDF (poliviniliden florür, Kynar HSV 900) (100 mg) bağlayıcı tozunun manyetik kariştırıcıda 1000 devir/dk hızla 2 saat kariştırılmıştır. Daha sonra %70 Aktif malzeme tozu (700mg), %20 Karbon karası (Super C65, TIMCAL) (200 mg) manyetik kariştırıcıda 1000 devir/dk hızla ve 110°C’de NMP buharlaşıp çözelti jelleşene kadar kariştırılmıştır. Jelleşme olduktan sonra doktor blade ile temizlenmiş ve döz zemine yayılmış alüminyum folyo üzerine kalınlığı 500 µm olacak şekilde sıvanmıştır. Sıvanan karişım kuruması için sıcaklığı 50°C olan vakumlu etövide 24 saat bekletilmıştır. Aynı işlem tüm tozlar içinde yapılmıştır.

3.1.9. Üretilen silisyum anot malzemesinin elektrot üretimi

Silisyum anotunun üretimi için 9 mL NMP (1-metil-2-prolidin, Sigma Aldrich çözücüsü içinde, ağırlıkça %10 PVDF (poliviniliden florür, Kynar HSV 900) (100 mg) bağlayıcı tozunun manyetik kariştırıcıda 1000 devir/dk hızla 2 saat kariştırılmıştır. Daha sonra %70 magnezotermik yöntemle üretilen silisyum nano tozu (700mg), %20 Karbon karası (Super C65, TIMCAL) (200 mg) manyetik kariştırıcıda 1000 devir/dk

hızla ve 110°C’de NMP buharlaşıp çözelti jelleşene kadar karıştırılmıştır. Jelleşme olduktan sonra doktor blade ile temizlenmiş ve düz zemine yayılmış bakır folyo üzerine kalınlığı 500 µm olacak şekilde sıvanmıştır. Sıvanan karışım kuruması için sıcaklığı 50°C olan vakumlu etüvde 24 saat bekletilmiştir.

3.1.10. Üretilen katkılı grafen aerojel kompozitlerinin elektrot üretimi

Grafen aerojel katot üretimi için 2 mL NMP içine ağırlıkça %10 PVDF manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra Ağırlıkça %85 GA, %5 karbon karası (Super C65, TIMCAL) (200 mg) manyetik karıştırıcıda 1000 devir/dk hızla çözelti jelleşene kadar karıştırılmıştır. Jelleşme olduktan sonra doktor blade ile temizlenmiş ve düz zemine yayılmış alüminyum folyo üzerine kalınlığı 300 µm olacak şekilde sıvanmıştır. Sıvanan karışım kuruması için sıcaklığı 50°C olan vakumlu etüvde 24 saat bekletilmiştir. Aynı işlen Si/GA anot üretimi için bakır folyo üzerine sıvanarak uygulanmıştır.

3.1.11. Buton pil üretimi

Yarım hücre testleri CR2032 düğme tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testlerde öncelikle alüminyum folyo üzerine kaplanmış olan NMC-811, NCA, NMA esaslı ve bakır folyo üzerine kaplanmış olan GA ve Silisyum esaslı çamurlar CR2032 pil boyutlarına kesilerek uygun bir biçimde hazırlanmıştır. Benzer şekilde Polipropilen (PP) seperatör (Cellgard 2300) aynı büyüklükte kesilmiştir. Kullanın pil aparatları paslanmaz çelik olan altlık, yay, üst kapak ve yarım hücre için karşıt elektrot olarak kullanılan lityum plakadan oluşmaktadır. Pil basma işlemi Eldivenli Kutu (MBraun, Labstar) olarak adlandırılan argon atmosfer kontrollü olan kapalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Pil üretimi için ticari elektrolit kullanılmıştır. Öncelikle Alt kapağa katot malzemesi yerleştirilmiş daha sonra yerleştirilen alt kapağın üzerine katot malzemesi konulmuştur. Konulan katot malzemesinin üzerine daha önce kesilen PP seperatör (Cellgard 2300) yerleştirilmiştir. Ticari olarak temin edilen LiPF₆ elektroliti (1M: LiPF₆: EC: DEC: DMC) damlatılmıştır. Karşıt elektrot malzemesi olarak kullanılacak olan Lityum levha ve üzerine yay yerleştirilmiştir. Son olarak üst kapak kapatılmıştır. Pilin hava almayacak şekilde kapanması için kalıba yerleştirilip pres işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Numunelerin Karakterizasyonu

3.2.1. Numunelerin morfolojik karakterizasyonu

Tez çalışmasında üretilen numunelerin kimyasal bileşenleri ve kristal yapılarının karakterizasyonları XRD yöntemi ile Cu-K α radyasyonu 10°-80° aralığında Rigaku DMax 2200 XRD kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojilerini ve kimyasal bileşimlerini araştırmak için FE-SEM (FEI Quanta Q400) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanıldı. TEM görüntüleri, 200 kV elektron kaynağına sahip bir Tecnai T20 mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümü ile belirlendi. Raman spektrumları, bir Kaiser RXN1 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR, bir FT-IR spektrometresine kaydedildi. Üretilen numunelerin termal davranışı, hava atmosferinde 30°C –900 °C ısıtma hızı 5°C min⁻¹ aralığında Netzsch STA 441 Jupiter ile termal gravimetrik analiz (TGA) ile değerlendirilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimlerini ve yüzey elektron yapısını belirlemek için XPS, (Thermo Scientific K-Alpha) kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı, çok noktalı Brunauere Emmette Teller (BET) yöntemiyle hesaplanmıştır.

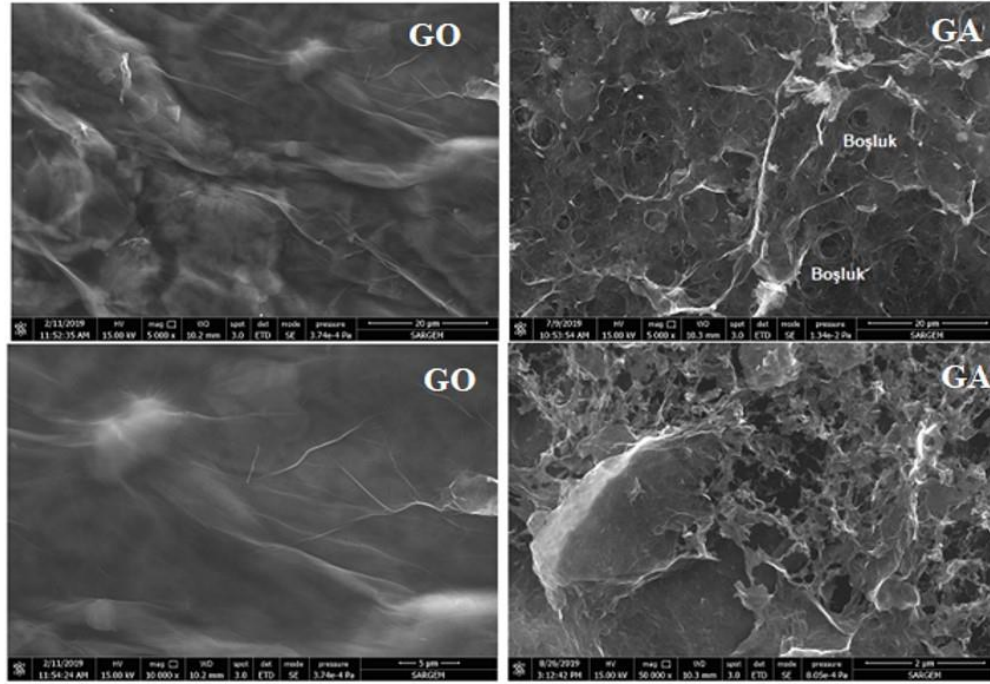
3.2.2. Numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Tez çalışmasında üretilen numunelerin elektrokimyasal karakterizasyonu CR2032 tipi pil hücreleri, Argon dolgulu bir torpido gözünde toplanmıştır. Elektrotlar arasındaki kısa devreleri engellemek için ayırıcı olarak gözenekli cam elyaf membran kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan elektrolit 1M ticari LiPF₆'dır. Galvanostatik testler katotlarda NMC-811 ve NMA esaslılar için; C/2'de 2,5 V-4,5 V arasında NCA esaslılar için C/2'de 2,8 V ile 4,3 V Si esaslı anotlarda 0,01V-2,5V arasında belirlenmiştir. Tüm elektrokimyasal testler oda sıcaklığında yapılmıştır. EIS ve CV, bir elektrokimyasal iş istasyonunda (Gamry Instruments Reference 3000) gerçekleştirilmiştir. CV testleri için tarama hızı 0,1 mV s⁻¹ olarak seçilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

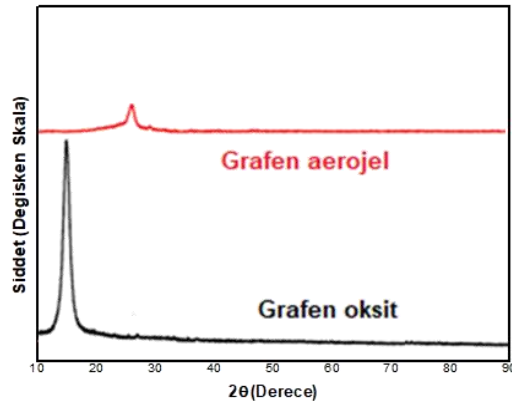
4.1. Malzemelerin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. Grafen aerojelin FE-SEM, XRD ve Raman karakterizasyonu



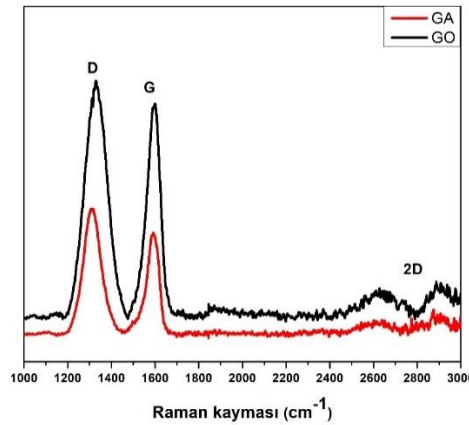
Şekil 4.1. Grafen oksit ve grafen aerojelin FE-SEM görüntüleri.

Şekil 4.1’de grafen oksit ve grafen aerojele ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Grafen oksidin yüzey görüntüsünden nano tabakaların birbiri üzerine örtüldüğü görülmektedir. Grafen oksitin gözeneksiz yapısına karşın grafen aerojelde birkaç yüz nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen gözenek boyutuna sahip üç boyutlu makro gözenekli birbirine bağlı ağ yapısı sergilediğini göstermektedir. Gözenek duvarı nano ölçekli kalınlığa sahip ince katmanlı istiflenmiş grafen tabakalardan oluşmaktadır. Bu üç boyutlu gözenekli yapı, elektrolit tarafından kolayca daldırılabilir ve Li^+ difüzyon yolunu kısaltabilir. Gözenekli yapı, elektrokimyasal performansı iyileştirmek için hayati öneme sahiptir. Malzemelerin gözenekli yapısı elektrokimyasal performanslarını arttırmaktadır.



Şekil 4.2. Grafen aerjel ve grafen oksitin XRD paternleri.

Grafen Aerojel ve grafen oksitin X-ışınları analizleri Şekil 4.2’de verilmiştir. İndirgeme sonrası yapıda bulunan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmış ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşmasına sebep olmuştur. Bu grupların yapıyı terk etmesinin ardından geride sadece karbon örgüsü kalmaktadır. Bu nedenle oksidasyon sonrası 10,7°’ye kayan pik tekrar tipik karbon piki olan 26,6°’de gözlenmiştir [225].



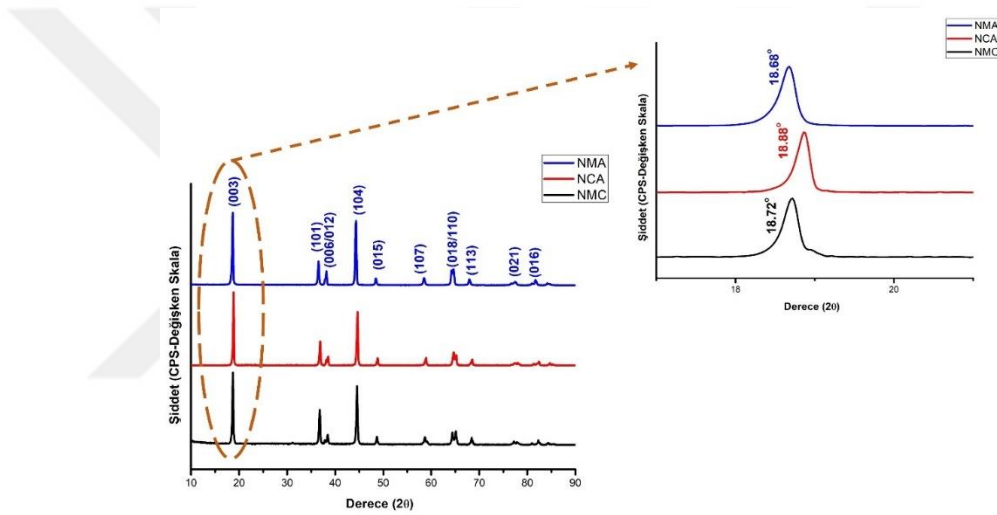
Şekil 4.3. Grafen aerjel ve grafen oksitin raman spektrumları.

Şekil 4.3’de grafen oksit ve grafen aerjelin Raman spektrumları verilmiştir. Şekilden de anlaşılaçağı üzere hem GO hem de GA için D, G ve 2D bantların varlığını göstermektedir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki altıgen karbon ağındaki düzensiz karbon atomlarını, G bandı ise bazal düzlemde karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. 2D bandı ise yapının istiflenmesi ile ilişkilidir. Grafen oksit için, G bandı 1595 cm⁻¹’de bulunurken, grafen aerjel için G bandı 1589 cm⁻¹’e kaymıştır, bu da kimyasal işlem sırasında grafen oksidin azaldığını teyit etmektedir. Bununla birlikte, 1329 ve 1311cm⁻¹’de, grafen oksit ve grafen aerjeline

karşılık gelen D bandının varlığı, numunenin kusurlarına atanabilir. D bandının şiddetindeki artış oksidasyon işlemi sırasında yapıda kusurların artması ve boşlukların oluşmasından kaynaklanmaktadır. 2D bant G bandından önemli ölçüde daha düşük ve daha geniştir, bu da çok katmanlı grafen türevlerinin varlığını göstermektedir. Raman analizinde, karbon malzemelerindeki yapısal hataların varlığını gösteren D bandı ile G bandı (I_D/I_G) arasındaki pik şiddeti oranı ile belirlenmektedir. GO için bu oranı 0,93 olurken GA için bu oran 1,08 olduğu görülmektedir. GA’da I_D/I_G oranının yüksek olması, yapıda daha fazla kusur olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Ni bakımından zengin tabakalı malzemelerin yapısal karakterizasyonu

4.1.2.1. XRD analizleri



Şekil 4.4. NMC-811, NCA ve NMA katmanlı yapılarının XRD paternleri.

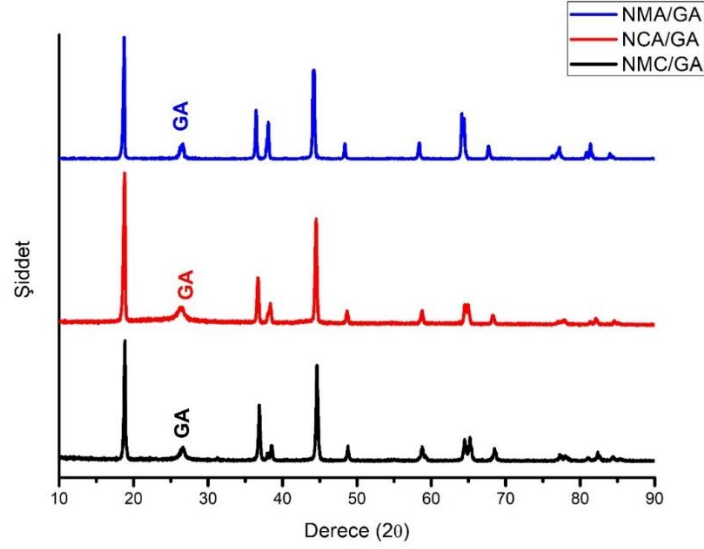
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen NMC-811, NCA ve NMA tozlarına ait XRD desenleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Üçünde de pik noktaları, herhangi bir safsızlık olmadan R3m uzay grubundaki altıgen α -NaFeO₂ yapısıyla uyumludur. (NMC-811 için JCPDS 70-4314 [226], NCA için JCPDS 87-1562 [227]) Tablo 4.1’de NMC-811, NCA ve NMA için latis parametreleri hesaplanmıştır. Kafes sabitleri sırasıyla NMC-811 için; $a = 2,8634 \text{ Å}$ ve $c = 14,2095 \text{ Å}$, NCA için; $a = 2,8594 \text{ Å}$ ve $c = 14,1036 \text{ Å}$, NMA için; $a = 2,8824 \text{ Å}$ ve $c = 14,2395 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. XRD verilerinden elde edilen c/a değerlerini göstermektedir. Görülebileceği üzere, sentezlenen NMC-811, NCA ve NMA numunelerini c/a değerleri sırasıyla 4,962, 4,932, 4,94’tür. Bu sonuçlar sol-jel yöntemi ile üretilen numunenin son derece düzenli bir katmanlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Kafes distorsiyonu çoğunlukla (006)/(102) ve (108)/(110) çiftlerin

bölünmesinden kaynaklanmaktadır ve bu bölünme tabakalı bir yapının elde edildiğini doğrulamaktadır. $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranı da Li^+ ve Ni^{+2} iyonları arasındaki katyon karışımını ölçmek için kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarından elde edilen bulgular, $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranının 1,2'den düşük olması durumunda istenmeyen bir katyon karışımının elde edildiğini ifade etmektedir [228]. Bu çalışmada istenen katyon karışımı elde edildiğini açıkça gösteren $I_{(003)}/I_{(104)}$ oranı, NMC-811, NCA ve NMA numunelerinin sırasıyla 1,23 , 1,36, 1,25 olarak elde edilmiştir. R faktörü olarak tanımlanan $I_{(006)}+I_{(012)}/I_{(101)}$ oranı altıgen sıralamayı göstermektedir. Daha küçük R oranı daha iyi altıgen sıralamayı gösterir ve sonuç olarak altıgenden kübik kafes yapısına kadar daha az sapma olduğunu işaret etmektedir [229]. Bu çalışmada NMC-811, NCA ve NMA numunelerinin elde edilen R değerleri sırasıyla 0,434, 0,446 ve 0,445 değerleri elde edilmiştir ve bu değerler, sentezlenmiş numunelerin kafeslerinin daha iyi altıgen formunda düzenlendiğini göstermektedir. Şekil 4.4'deki XRD paternleri 18° ile $19,5^\circ$ arasında incelendiğinde piklerde kayma gözlenmektedir. Bu kayma (003) düzlemi ile ilişkilendirilmektedir. Düzlemler arası azaldıkça 2θ değerinde artış görülmektedir. Piklerde oluşan bu kayma katot aktif elektrotlarının kristal yapılarında katkılama elementlerinin değişmesiyle basma gerilmelerinin oluşturduğunu göstermektedir. Söz konusu basma gerilmeleri ise Mn-O, Al-O ve Co-O bağ mukavemetleri ile açıklanabilmektedir. Ayrıca NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıklarının ortalama kristal boyutu, Denklem 4.1'deki gibi Debye-Scherrer formülü [230] ile hesaplanmıştır, burada K, Scherrer sabitidir, λ , Cu-K α radyasyonu için x-ışını dalga boyudur ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$), β kırınım tepe noktasının (FWHM) yarısı yüksekliğindeki tam genişlik ve θ kırınım açısıdır. NMC-811, NCA ve NMA numunelerinin sırasıyla ortalama kristal boyutunun yaklaşık 31,53, 27,77nm ve 24 nm oldukları hesaplanmıştır.

Tablo 4.1. Saf NMC-811, NCA ve NMA nano tozlarının kafes parametreleri.

Latis Parametreleri	NMC-811	NMC-811'in istenen kafes parametreleri	NCA	NCA'in istenen kafes parametreleri	NMA
a (Å)	2,8634	~2.86	2,8594	~2.86	2.8824
c (Å)	14,2095	~14.70	14,1036	~14.70	14.2395
c/a (Å)	4,962	>4,93 [231]	4,932	>4,899 [232]	4.94
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,23	>1,2 [4]	1,362	>1,2 [233]	1.25
R	0.434	~0,45 [5]	0.446	~0,45 [234]	0.445

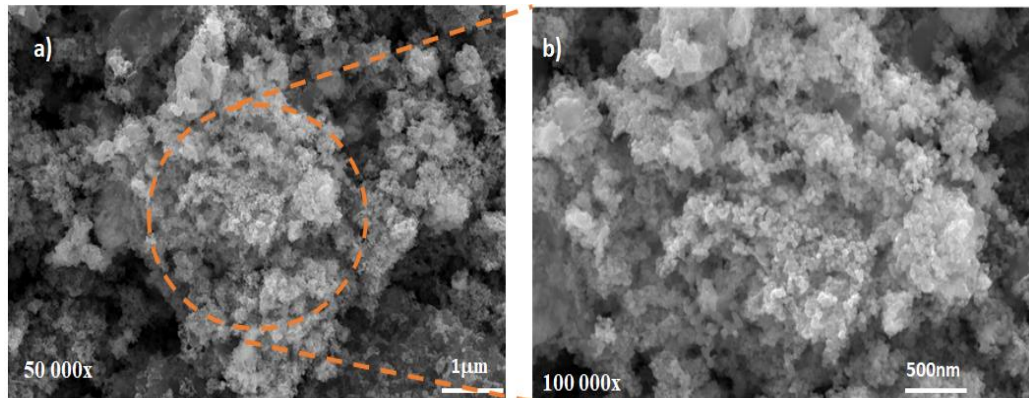
$$D = \frac{k\lambda}{\beta hkl \cos \theta} \quad (4.1)$$



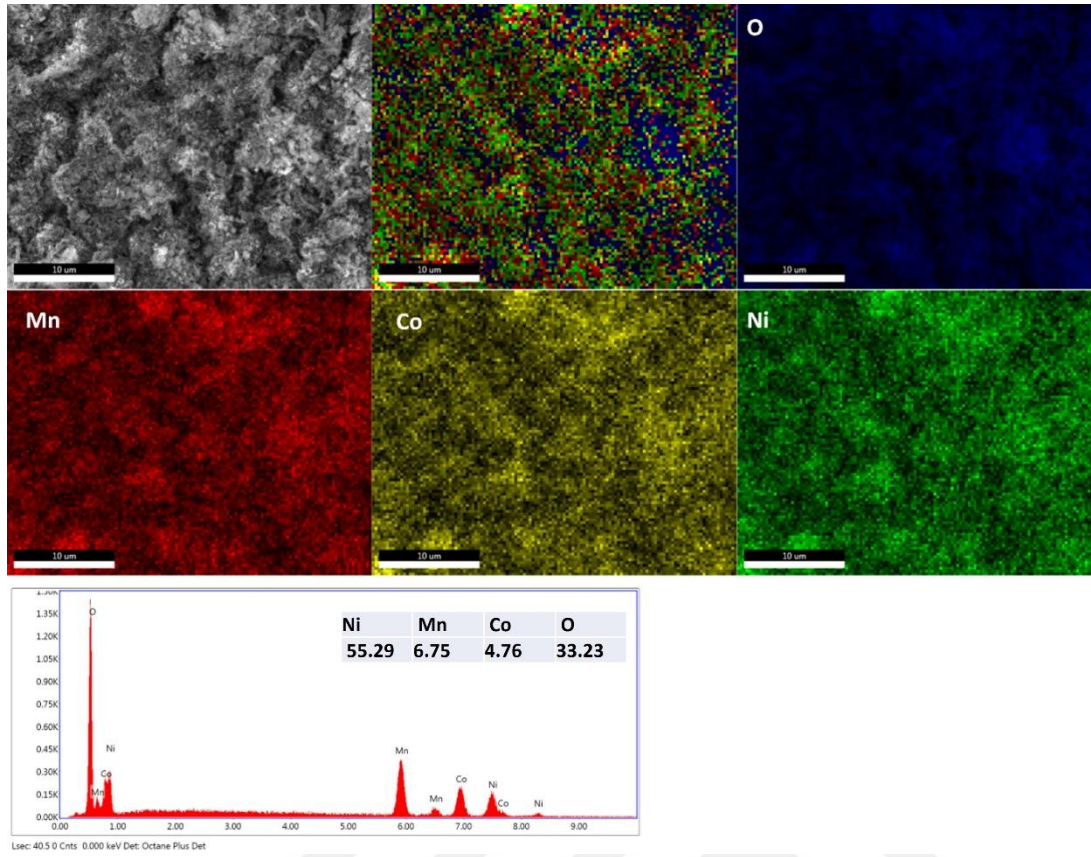
Şekil 4.5. NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA yapılarının XRD paternleri.

Şekil 4.5’de NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA nanokompozitlerinden elde edilen XRD desenleri görülmektedir. Görüleceği üzere grafeni (002) [235] tanımlayan $2\theta = 26,5^\circ$ ’de keskin ve güçlü bir kırınım tepe noktası göstermektedir. Grafen yüzeyindeki bu tür ince bir şekilde sabitlenmiş küçük nanoparçacıklar, elektrokimyasal sinerjik etkilere ve gelişmiş arayüzey stabilitesine yol açan arzu edilen avantaja sahip olabilmektedir.

4.1.2.2. FE-SEM, EDS ve noktasal haritalama analizleri

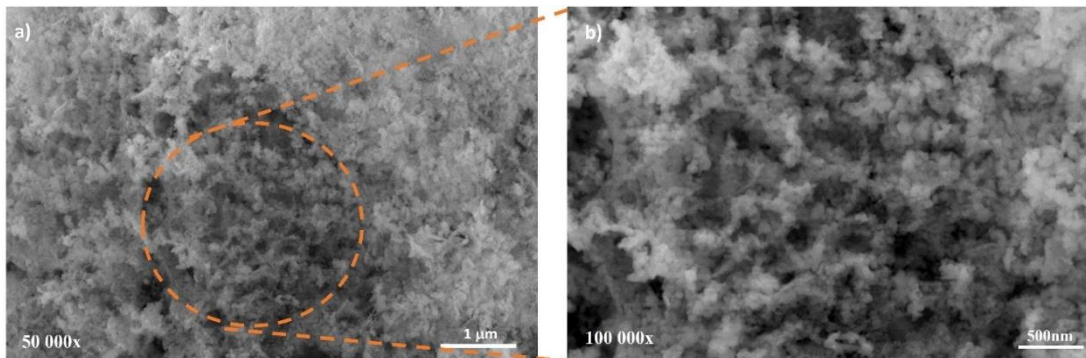


Şekil 4.6. NMC-811 tozların FE-SEM görüntüleri.



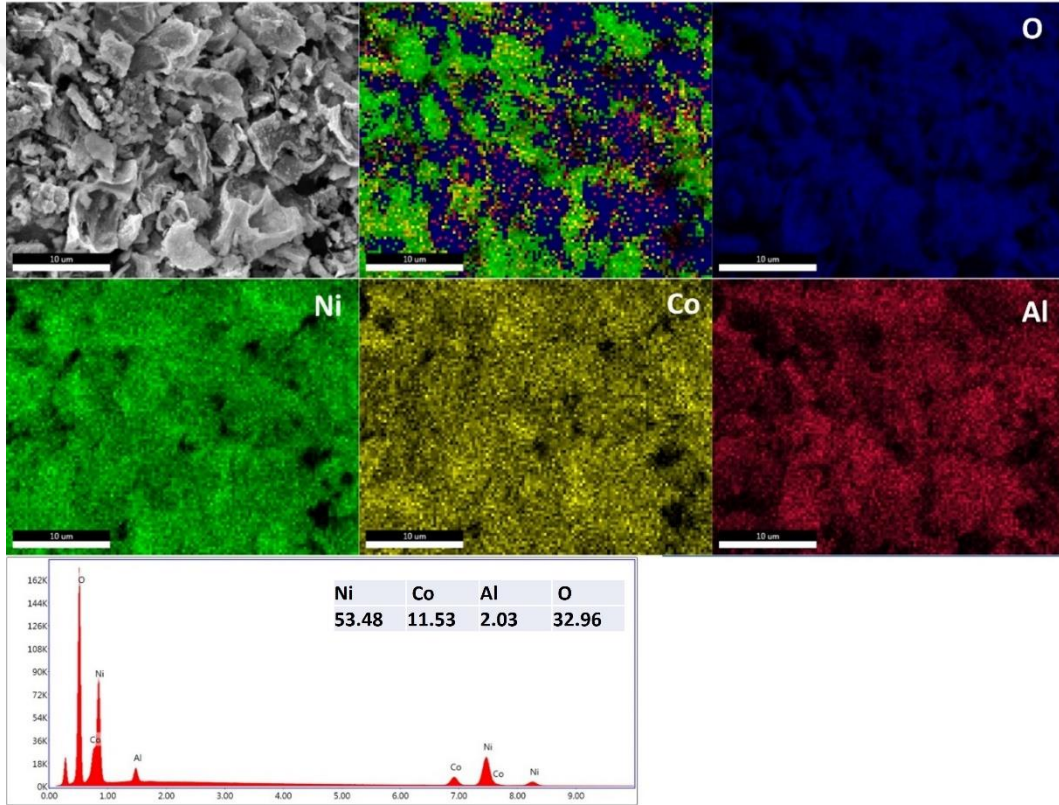
Şekil 4.7. NMC-811 nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.

Saf NMC-811 elektrotlarının yüzey morfolojileri de FE-SEM görüntüleme analizi kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Sol-jel sonrası sinterleme işleminde sıcaklık düştükçe daha küçük partiküllerin oluştuğu ve NMC-811 nanopartiküllerinin sinterleme bölgelerinin birbiriyle azaldığı görülmektedir. NMC-811 nanoparçacıklarının homojen dağılımı, Şekil 4.7’de EDS analizi ile de doğrulanmaktadır. Şekildeki nokta haritalama analizinden de anlaşılabacağı üzere Ni, Mn ve Co homojen bir dağılım elde etmiştir.



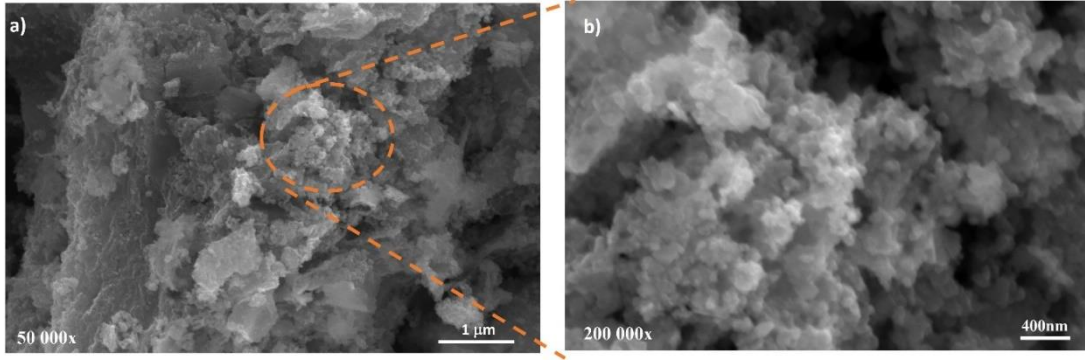
Şekil 4.8. NCA tozların FE-SEM görüntüleri.

NCA katot elektrotlarının yüzey morfolojileri de FE-SEM görüntüleme analizi kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.8’de gösterilmiştir. 700°C’de sinterlenen partiküllerin çok yüzeyli bir morfolojiye sahip olduğu ve partikül çapının yaklaşık olarak 30-50nm olduğu anlaşılmaktadır. Sol-jel sonrası sinterleme işleminde, sıcaklığın düşmesi ile NCA partiküllerinin sinterleme bölgelerindeki azalma ile daha küçük partiküllerin olduğu görülmektedir. Ayrıca sol-jel sonrası kalsinasyon işleminden sonra NCA partiküllerinin kısmen birbirine sinterlendiğini ve makro gözenekli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca parçacıkların homojen dağılımı iyi bir elektrot-elektrolit temas alanı sağlayacak ve Li^+ ve elektronların taşınmasını kolaylaştıracaktır.

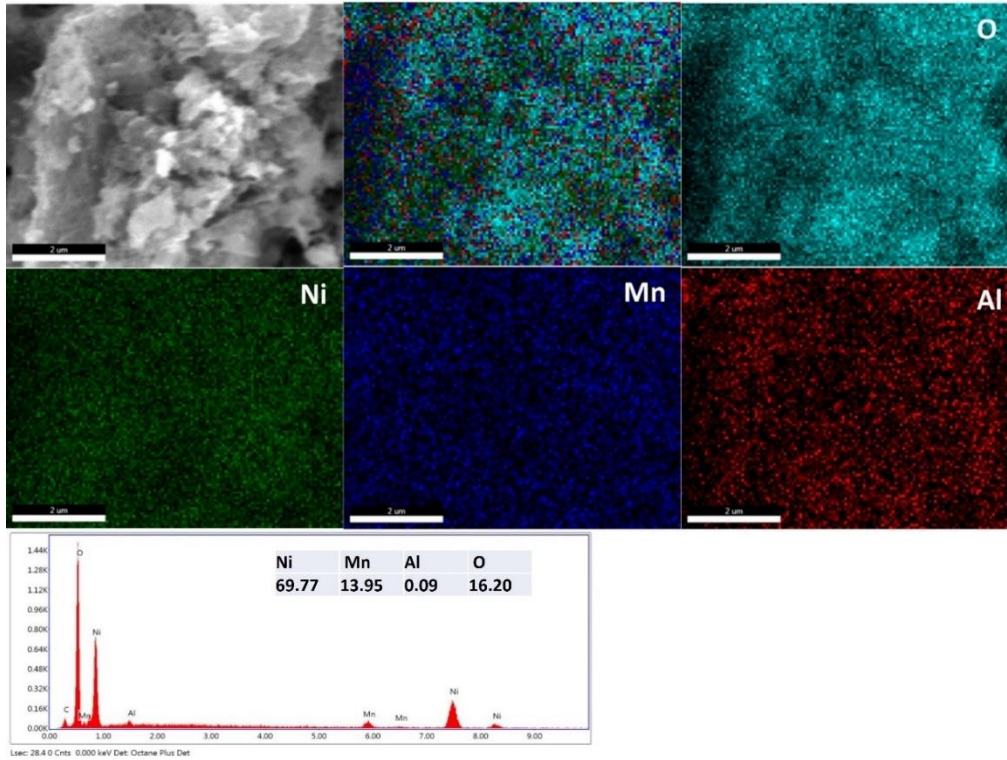


Şekil 4.9. NCA nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.

NCA nanoparçacıklarının homojen dağılımı Şekil 4.9’da EDS analizi ile doğrulanmaktadır. Şekildeki nokta haritalama analizinden de anlaşılabacağı üzere Ni, Al ve Co homojen bir dağılım elde etmişlerdir.



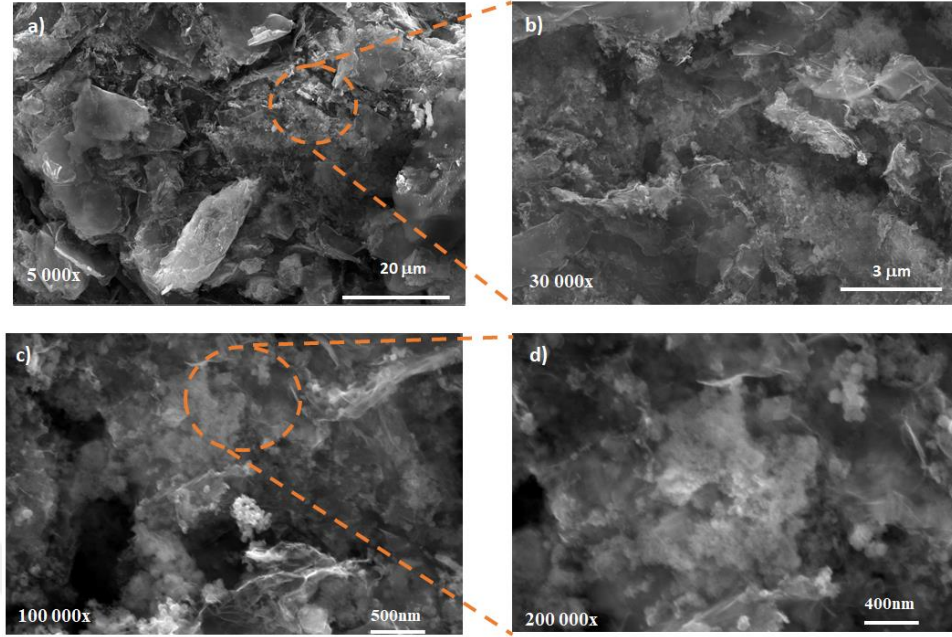
Şekil 4.10. NMA tozların FE-SEM görüntüleri.



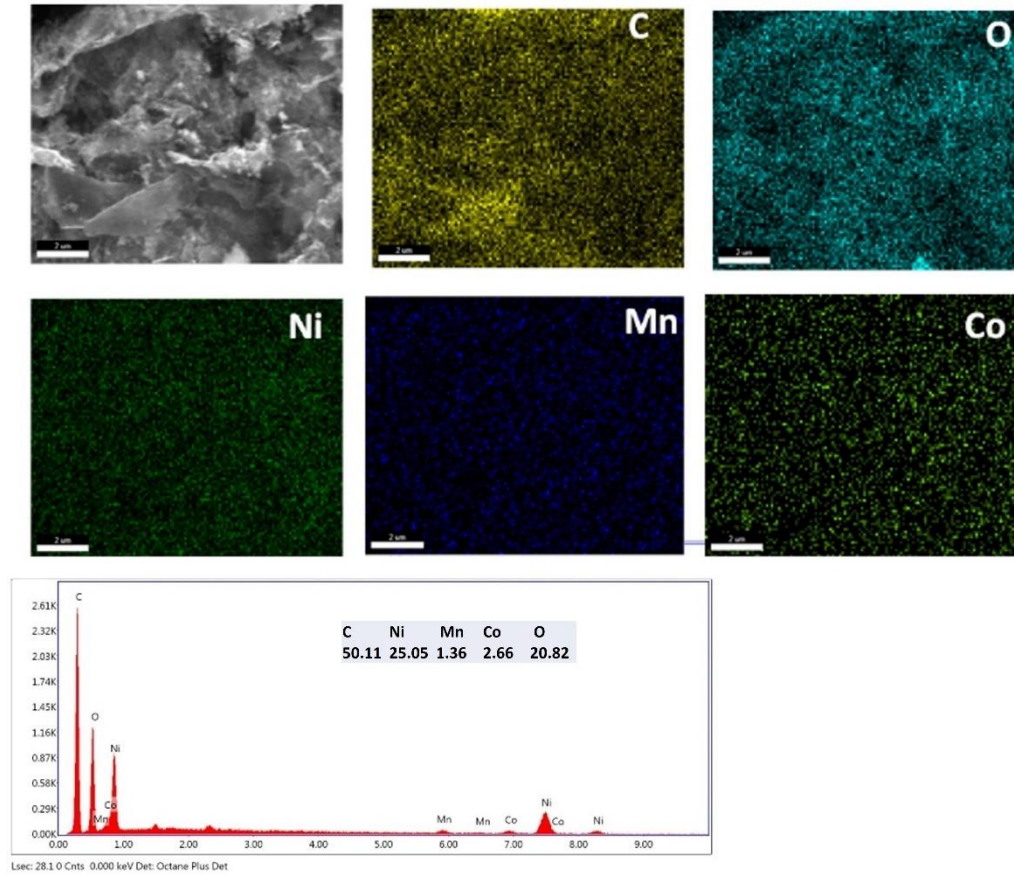
Şekil 4.11. NMA nanoyapılarının noktasal haritalama ve EDS analizi.

NMA katot aktif malzemelerinin iki büyütmede (50000x ve 200000x) FE-SEM görüntüleri Şekil 4.10’da verilmiştir. Parçacıklar çok ince morfolojiye sahip polikristal agregalardan oluşmaktadır. 700°C’de sinterlenen partiküllerin çok yüzeyli morfolojiye sahip olduğu ve bu partikül çaplarının yaklaşık 30-70 nm olduğu görülmektedir. Düzgün dağılım ve küçük boyutlu partiküller, elektrot-elektrolit temas alanını artırabilir ve Li^+ iyonlarının ve elektronların transferini kolaylaştırabilir. Ayrıca kalsinasyon işleminden sonra NMA partiküllerinin kısmen birbirine sinterlendiğini ve makro gözenekli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. NMA nanoparçacıklarının homojen dağılımı, EDS analizi ile de doğrulanır. Şekil 4.11’deki nokta haritalama

analizinden de anlaşılağı gibi, Ni, Al ve Mn'nin homojen bir dağılımı gözlenmektedir.

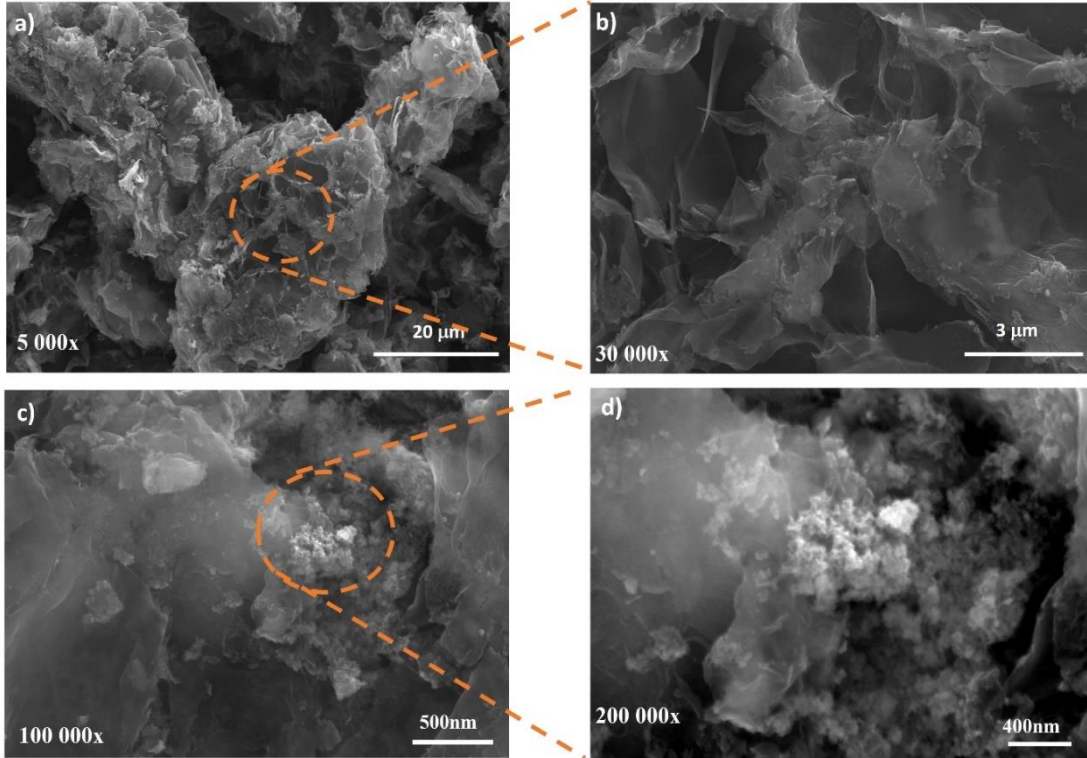


Şekil 4.12. NMC-811/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.

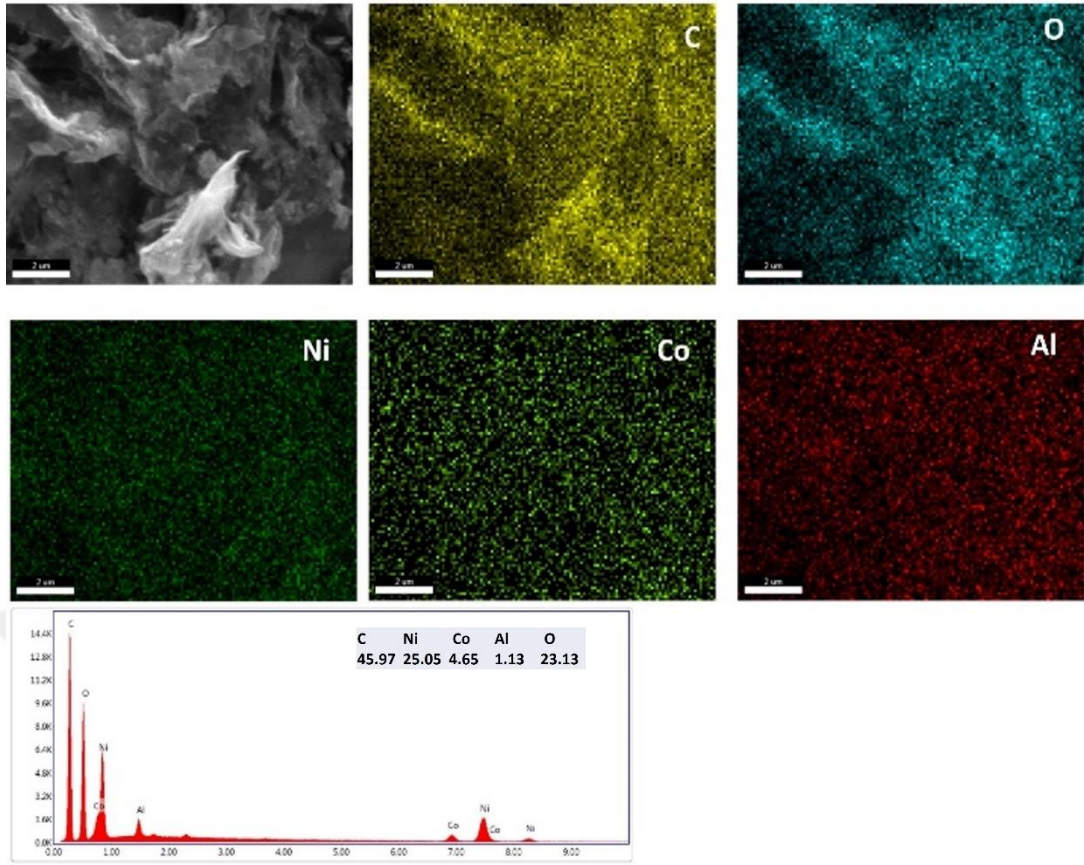


Şekil 4.13. NMC-811/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.

NMC-811/GA hibrit kompozit malzemenin morfolojik incelemeleri Şekil 4.12'deki gibidir. Görüldüğü gibi GA takviyesi sayesinde nano ve mikro gözenekli benzer bir 3 boyutlu ağ yapısına sahiptir. Bu, arzu edilen bir 3 boyutlu, gözenekli ve birbirine bağlı ağı iyi koruduğunu ortaya koymaktadır. Oluşturulan gözenekli GA iletken ağı, hem kompozitin genel elektronik iletkenliğini geliştirir hem de elektrot/elektrolit temas bölgesini genişletmek için yüksek bir yüzey alanı ve bol gözeneklilik sağlar, böylece lityum giriş ve çıkışları sırasında elektron ve Li^+ difüzyonunu etkin bir şekilde hızlandırır. Daha yüksek büyütme görüntüden, grafen nano tabakalarının düzensiz ve dalgalı bir şekilde olduğu açıktır. Küçük boyutlu nanopartiküller, döngü sırasında elektrolit ile yeterli temas anlamına gelir. Morfolojinin kapsamlı analizi, EDS analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.13'de sunulmuştur. Elemental haritalama analizi ayrıca hibrit yapının homojen olarak dağılmış grafen ve nanopartiküller içerdiğini gösterir. Sonuç olarak, FE-SEM analizinden elde edilen sonuçlar, grafen nano tabakalarının elektrokimyasal özellikleri iyileştiren oldukça iletken bir yapı oluşturduğunu doğrulamaktadır. Üretilen GA ile güçlendirilmiş katot nanoparçacık yapıları kompozit yapı içinde çok iyi dağılmış ve elektrolit erişilebilirliğini artıracak gözenekli yapılar oluşturmuştur.

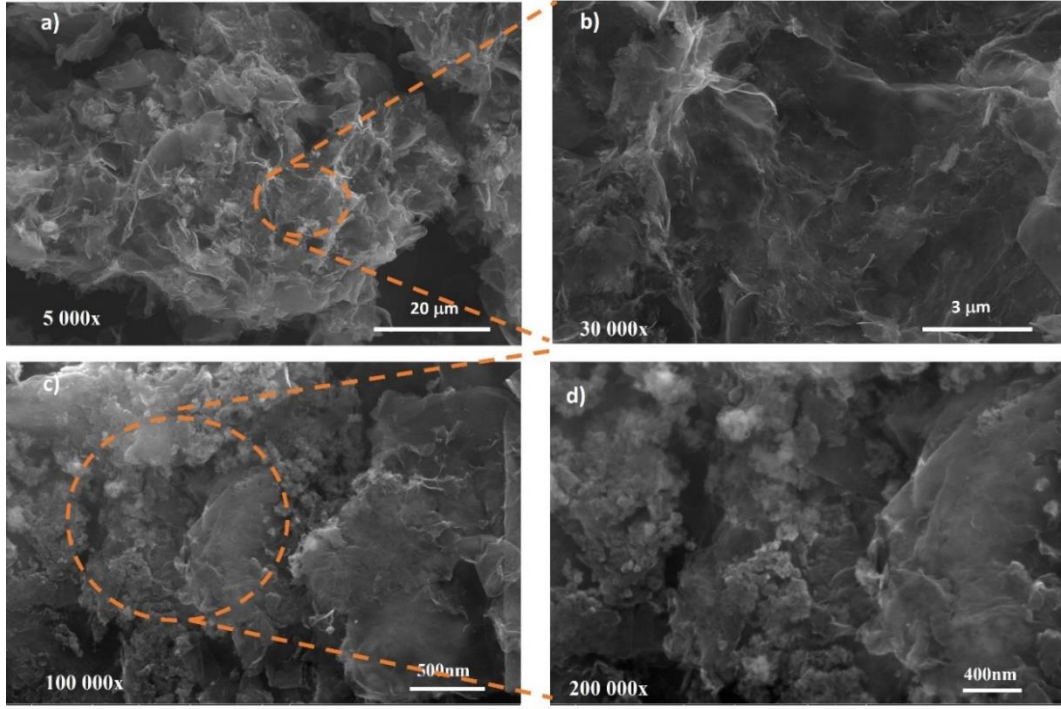


Şekil 4.14. NCA/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.

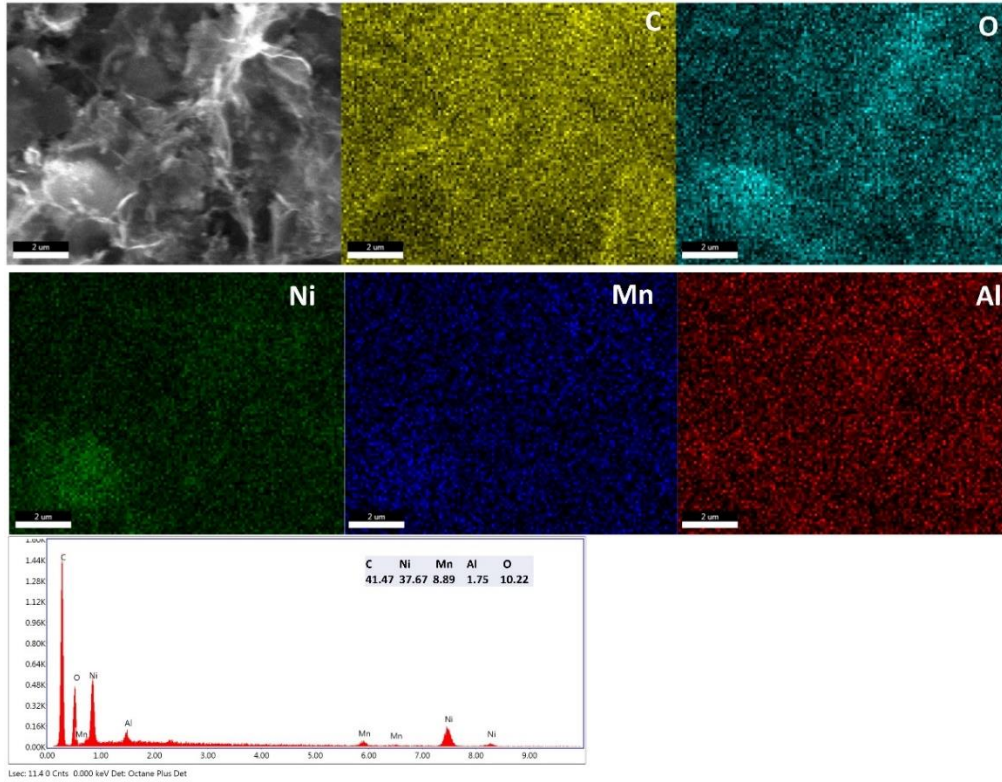


Şekil 4.15. NCA/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.

NCA/GA yapılarının yüzey morfolojileri FE-SEM görüntüleme analizi kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, GA’nın üç boyutlu gözenekli yapısı açıkça görülmektedir. GO katmanları, bir grafen hidrojel oluşturmak için düzenli olarak istiflenir ve düzenlenir. GA yapısı ile yüksek gözeneklilik, grafen aerogellerin metal iyonlarına karşı adsorbe edilmesini sağlamaktadır ve Li^+ yolunu kısaltarak elektrokimyasal performansı iyileştirmede etkilidir. Daha yüksek büyütme görüntü incelendiğinde NCA nanoyapılarının GA yapıları üzerinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu nano yapıların küçük boyutu, döngü sırasında elektrolit ile yeterli temas anlamına gelir. Morfolojinin kapsamlı analizi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.15’de sunulmuştur. Eleman haritalama analizi de hibrit yapının homojen olarak dağılmış grafen, Ni, Co, Al nanoparçacıkları içerdiğini göstermektedir.



Şekil 4.16. NMA/GA kompozitinin FE-SEM görüntüleri.

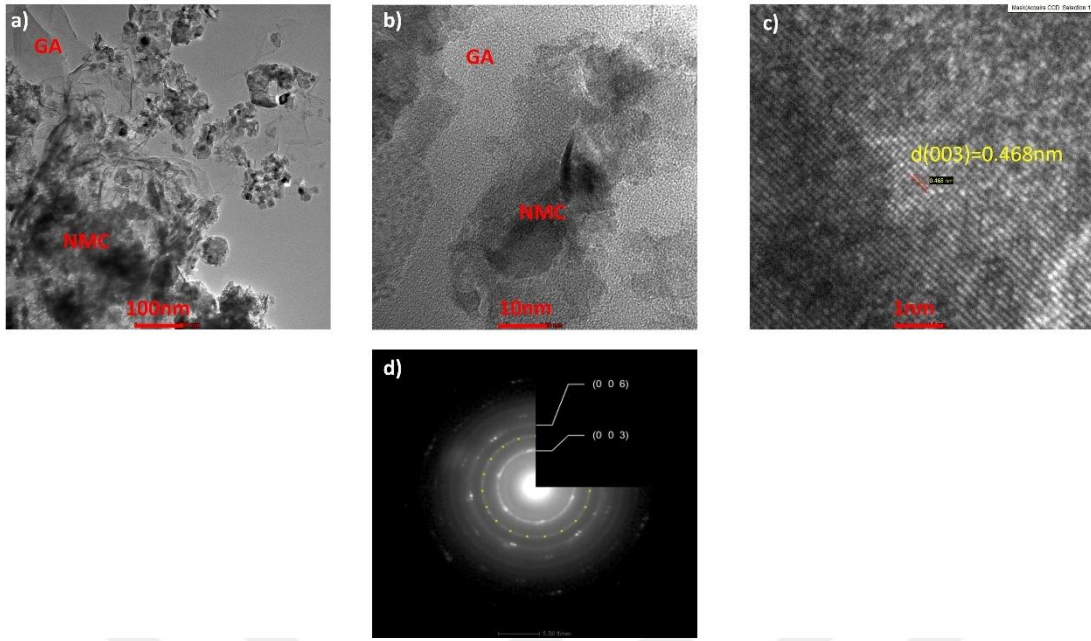


Şekil 4.17. NMA/GA kompozitinin noktasal haritalama ve EDS analizi.

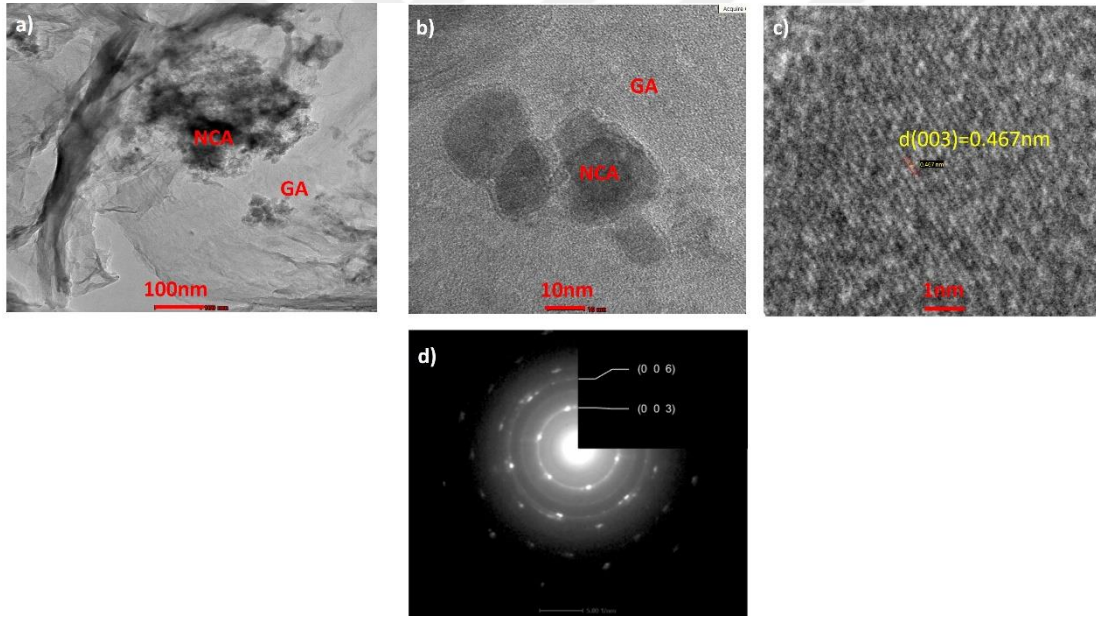
Şekil 4.16'da gösterilen NMA/GA nanokompozitinin FE-SEM görüntüsüne göre, genel olarak, bol miktarda makro gözenek ve mezo gözeneklerden oluşan saf GA'nın oldukça gözenekli bir 3B ağ yapısı üretilmiştir. Mikron boyutlu kanallar ve çapraz bağlı ince bir grafen tabakasından oluşan üç boyutlu gözenekli bir yapı gözlemlenmektedir ve NMA, grafenin yüzeyinde yapışkan bir şekilde homojen bir şekilde dağılmıştır. NMA/GA'da grafenin kütle oranı daha az olduğu için, NMA/GA nanokompozit malzemede aglomerasyonlar meydana gelir, bu nedenle nanopartiküller ve Van Der Waals kuvvetleri arasındaki elektrostatik kuvvetler önemli hale gelmiştir. Gözenekli ve birbirine bağlı grafen ağları, elektrot/elektrolit arayüzlerini genişletmek ve yerleştirme ve çıkarma işlemleri sırasında lityum iyon difüzyonunu kolaylaştırmak için kullanışlıdır [236]. Oluşturulan gözenekli GA iletken ağ, yalnızca kompozitin genel elektronik iletkenliğini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda elektrot/elektrolit temas bölgesini genişletmek için yüksek bir yüzey alanı ve bol gözenekler sağlar, böylece yerleştirme-çıkarma işlemleri sırasında elektron ve Li^+ difüzyonunu etkin bir şekilde hızlandırır [237]. Şekil 4.17'de NMA/GA kompozit elektrotların EDS nokta eşleme görüntülerini göstermektedir. NMA parçacıkları, grafen nano tabakaları arasında homojen olarak dağıtılır.

4.1.2.3. TEM analizleri

Birincil parçacıkların yönelimlerini daha da netleştirmek için TEM görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan NMC-811/GA'nın TEM görüntüleri Şekil 4.18.(a)'da gösterildiği gibi, şeffaf grafen nano tabakaları ile çevrili NMC-811 nanoparçacıkları, FE-SEM analizi ile uyumlu olarak açıkça gözlenmektedir. Şekil 4.18.(b)'de NMC-811/GA için yüksek büyütme TEM görüntüsü verilmiştir. İçeride daha da büyütülmüş NMC-811 nanoparçacıkları belirir. Şekil 4.18.(c)'de, NMC-811 nanoparçacığının net bir arayüzünü göstermektedir. Katmanlı yapısal NMC-811' nin (003) düzlemine karşılık gelen, yaklaşık 0,468 nm'lik bir düzlemler arası mesafeye sahip kafes açıkça gözlenmektedir. Şekil 4.18.(d)'de, NMC-811/GA örneğinin seçilen alan elektron kırınım (SAED) modelini ve NMC-811'deki (003) ve (006) kristal düzlemlerine karşılık gelen ayırık noktalardan oluşan kırınım halkalarını göstermektedir.



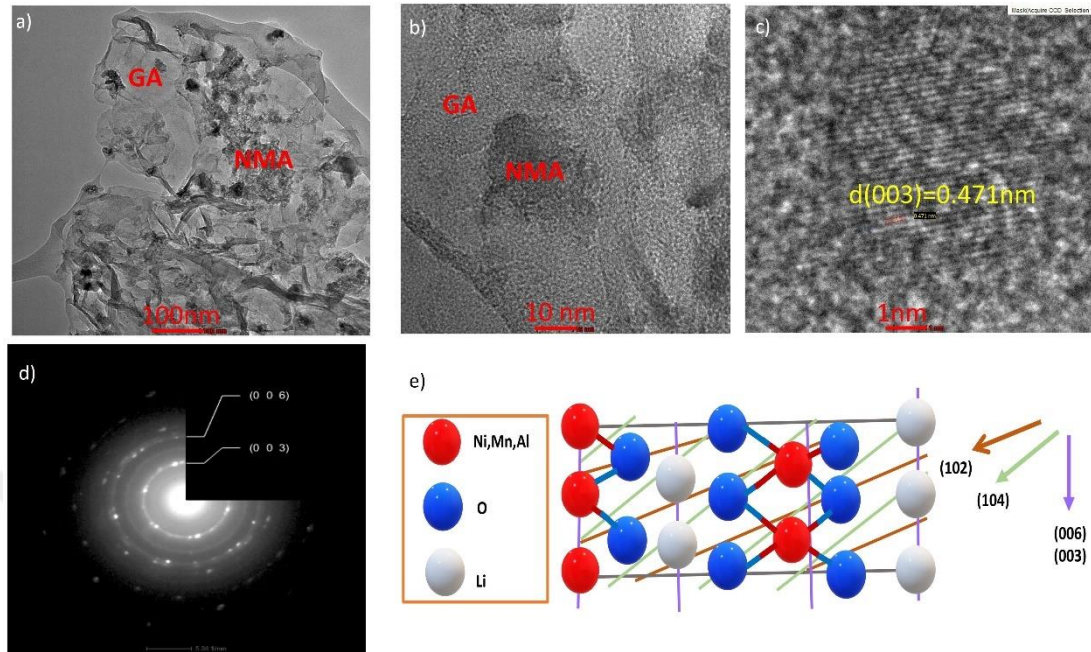
Şekil 4.18. NMC-811/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.



Şekil 4.19. NCA/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.

Şekil 4.19.(a)'da, NCA/GA nanokompozitinin TEM görüntüsünü göstermektedir. NCA nanoparçacıkları, şeffaf GA nano katmanları ile birlikte görülmektedir. Şekil 4.19.(b)'de, yüksek büyütmede NCA/GA nanokompozitinin TEM görüntüsünü göstermektedir. NCA nanoparçacığı açıkça görülebilir. Şekil 4.19.(c)'de NCA nanoparçacığının (003) düzlemine karşılık gelen arayüzü göstermekte olup, düzlemler arasındaki tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 0,467 nm olarak ölçülmüştür. Numunenin

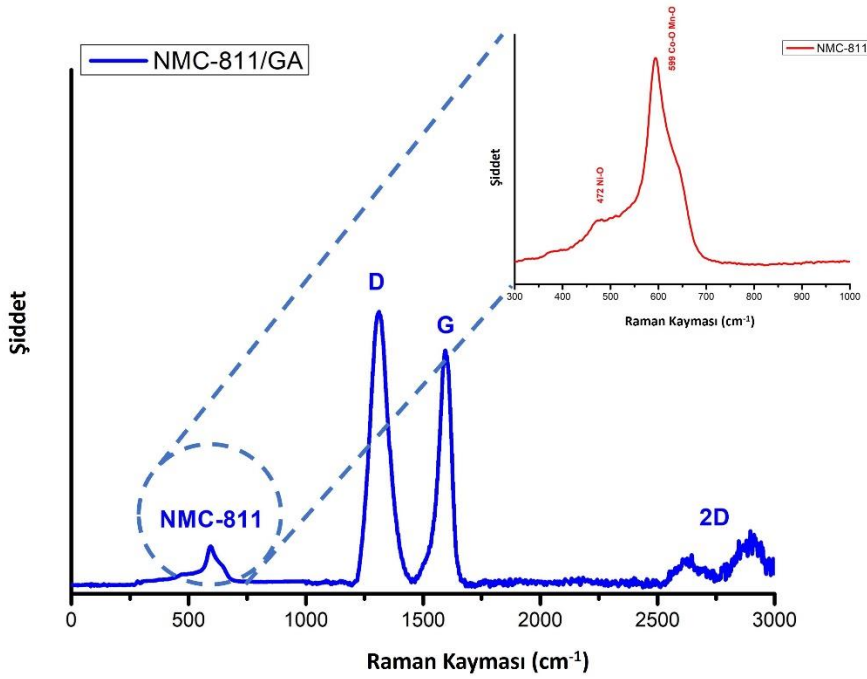
SAED modeli, NCA/GA katmanlı yapının oluşumunu 4.19.(d)'de gösterilmektedir. SAED modelindeki kırınım halkaları, numunedeki kristal modellerini göstermektedir.



Şekil 4.20. NMA/GA kompozitinin TEM görüntüleri ve SAED modeli.

NMA/GA kompozitine ait şeffaf grafen ile süslenmiş NMA parçacıkları, Şekil 4.20.(a).’da TEM görüntülerinde ve Şekil 4.20.(b)’de daha yüksek büyütmede gösterilmektedir. NMA, daha da genişleyen iç kısmında görülür. Şekil 4.20.(c)’de, NMA nanoparçacığının arayüzünü göstermektedir. Katmanlı yapısal NMA’nın (003) düzlemine karşılık gelen katman kalınlığı, yaklaşık 0,471 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.20.(d)’de, NMA’nın SAED modelini göstermektedir. Görülebileceği gibi, (006) ve (003) düzlemleri aynı eksenel yöne fakat farklı aralıklara sahiptir. Şekil 4.20.(e)’de NMA, kristal düzlemler ((006), (003), (102), (104)) arasındaki geometrik ilişkileri simüle etmektedir. Yapıda bulunan Co-O ve Al-O bağları Mn-O bağlarından dolayı latiste basma gerilmeleri uygulayarak latisi daraltmaktadır.

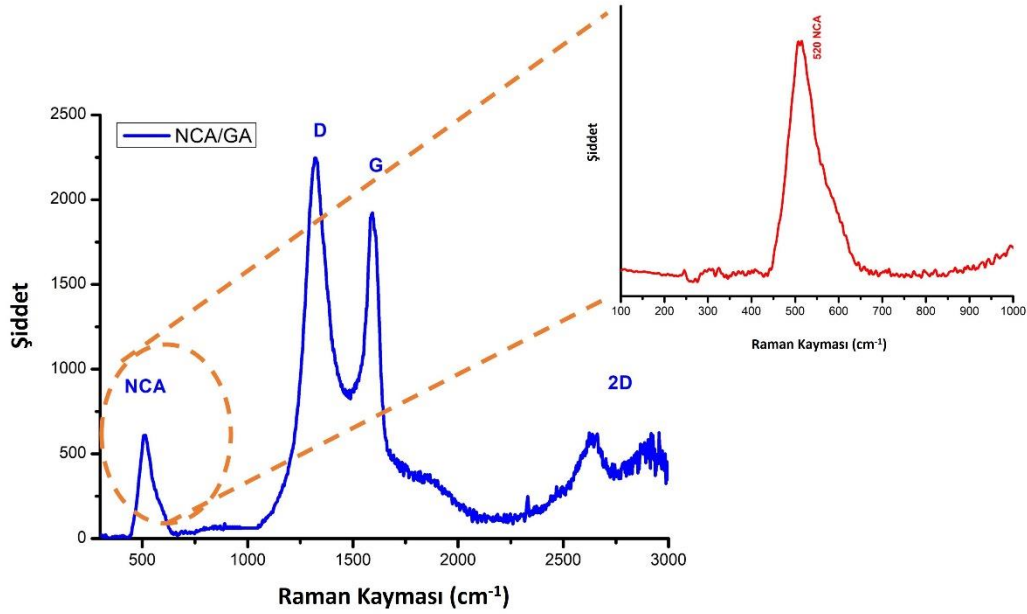
4.1.2.4. Raman analizleri



Şekil 4.21. NMC-811/GA kompozitinin Raman spektrumu.

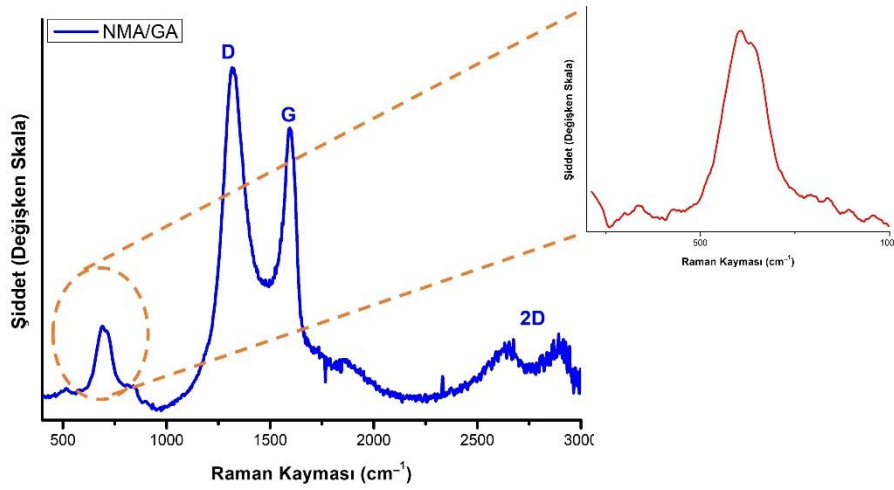
Şekil 4.21’de NMC-811/GA katotunun Raman spektrumunu göstermektedir. NMC-811’in Raman spektrumları, 472 cm^{-1} ’de Ni-O moduna karşılık gelen bir tepe gösterirken, 590 cm^{-1} ’deki keskin bir tepe, Co-O/Mn-O gerilme modlarına karşılık gelmektedir [238]. Grafen aerogelin Raman spektrumlarında 1307 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} değerlerinde pikler gözlenmiştir. 1307 cm^{-1} ve 1592 cm^{-1} tepe noktaları, GA’nın D ve G bantlarını temsil etmektedir. G-bandı, grafitik kristalin sp^2 titreşimlerinin performans özelliklerini temsil eder ve D bandı, kusurlu grafitik yapıya veya düzensiz sp^2 karbonuna karşılık gelmektedir [239-241]. 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} tepe noktaları 2D bantları temsil etmektedir [242]. Grafen aerogelin Raman analizi sonucu incelendiğinde, D bandının yoğunluğunun G bandının yoğunluğundan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. D bandının yoğunluğunun G bandının yoğunluğundan daha yüksek olması, yapıdaki grafen aerogelin daha düzensiz sp^2 karbonları içerdiğini göstermektedir. Yapıda ortaya çıkan kusurlar, lityum iyonları için gerekli difüzyon kanallarını sağlayabilir ve elektrolitin aktif malzemenin yüzeyine ulaşması için grafen aerojelden kolayca nüfuz etmesine izin vererek elektrolit ile litasyon/delitasyon sürecini ilerletebilir. NMC-811/GA için I_D/I_G oranı 1,1161 olarak hesaplanmıştır. Bu, grafen oksitin yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun yapıdan

çıkarıldığını göstermektedir. Ek olarak, I_D/I_G oranındaki bir artış, daha ince tabaka kalınlığını ve daha fazla boşluk yapısını göstermektedir [243].



Şekil 4.22. NCA/GA kompozitinin Raman spektrumu.

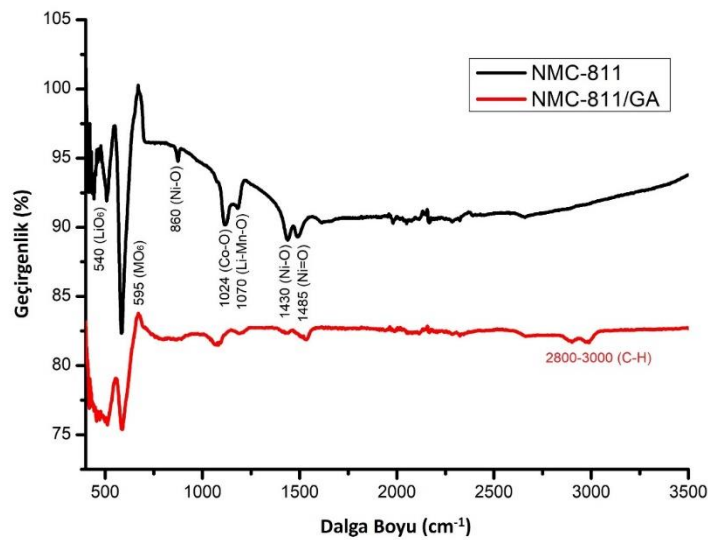
Şekil 4.22’de NCA/GA hibrit kompozit elektrotunun Raman spektrumunu göstermektedir., NCA nanoparçacıkları için spesifik zirveyi, yaklaşık 520 cm^{-1} ’de geniş zirveyi açıkça göstermektedir [244]. Bu, NCA/GA kompozitindeki bu spektrum, kompozitte NCA’nın varlığını kanıtlamaktadır. NCA/GA’nın raman spektrumlarında 1310 cm^{-1} ’de D bandına (düzensiz karbon monoksit) ve 1591 cm^{-1} ’de G bandına (sıralı grafit) uygun iki spesifik tepe vardır [245,246]. Malzemedeki düzensizlik derecesine atfedilebilecek olan I_D/I_G ’nin tepe yoğunluk oranı, grafen yapısını düşündüren 1,18’dir. 2D bant yapının istiflenmesi ile ilişkilidir [247]. 2D bandı, G bandından önemli ölçüde daha düşük ve daha geniştir, bu da çok katmanlı grafen türevlerinin varlığını göstermektedir. Buna göre, Raman spektrumu ve XRD modelinin sonucu ile kombinasyon, grafen aerojel kompozitlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini daha da kanıtlayabilir.



Şekil 4.23. NMA/GA kompozitinin Raman spektrumu.

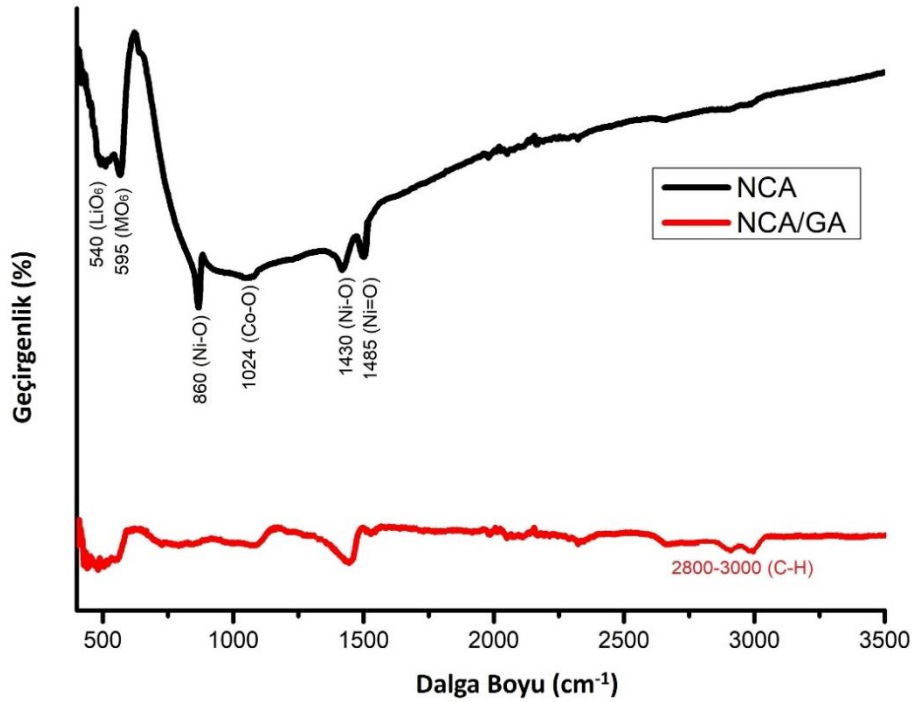
Şekil 4.23’de NMA/GA hibrit kompozit elektrotunun Raman spektrumu göstermektedir. Raman spektrumlarında yaklaşık olarak 500 cm^{-1} gözükten pik NMA olduğu düşünülmektedir. $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ’de G-bandı E_{2g} titreşim moduna karşılık gelir ve genellikle hem halkalardaki hem de zincirlerdeki tüm sp^2 karbon atom çiftlerinin düzlem içi gerilmesine bağlanır [248]. $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen D-bantları, kusur kaynaklı Raman özellikleri ile ilişkilidir. NMA/GA numunesi için I_D/I_G oranı 1,16 olarak hesaplanan bu değer, grafen oksit yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir.

4.1.2.5. FT-IR analizleri



Şekil 4.24. NMC-811 ve NMC-811/GA numunelerinin FT-IR analizleri.

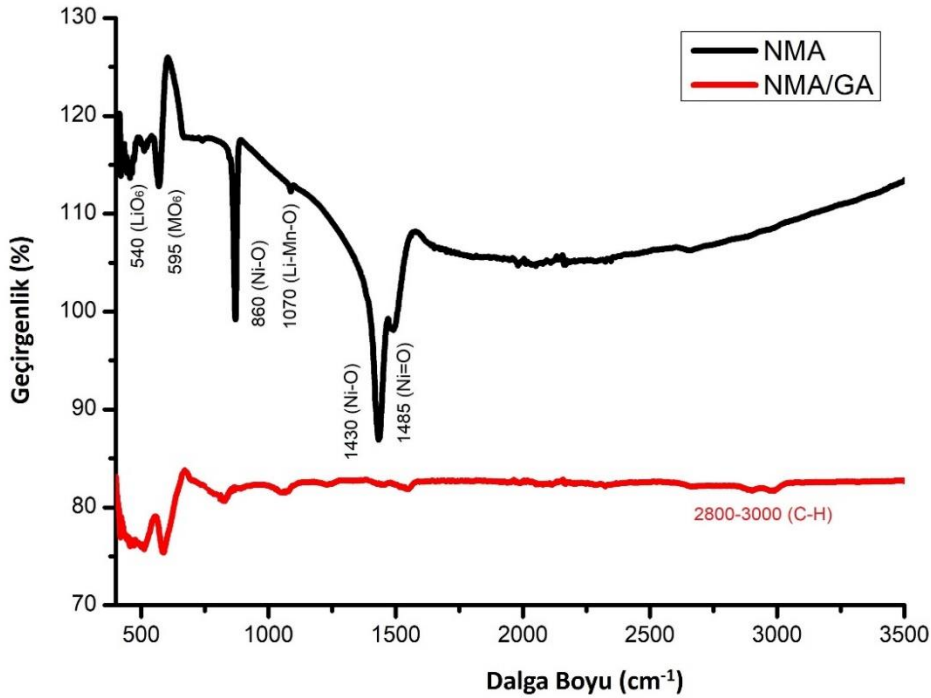
Kimyasal bağ ve faz oluşumunun fiziksel olarak anlaşılmasını daha iyi anlamak için yapı, Şekil 4.24’de gösterildiği gibi FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. 540 cm^{-1} ’de gözlenen tepe LiO_6 [249] ve 595 cm^{-1} ’de gözlenen tepe noktası, MO_6 oktahedradaki M–O ağlarının asimetrik gerilmesine bağlanabilir [250]. 860 ve 1430 cm^{-1} civarındaki pikler, Ni–O bağının varlığını gösterir [251]. 1024 cm^{-1} ’deki bant Co–O bağı oluşumudur [252]. 1070 cm^{-1} bandı, Li–Mn–O’ya [253] karşılık gelmektedir. $1499,67\text{ cm}^{-1}$ ’deki tepe noktası, Ni = O eğiliminin bağ enerjisine atfedilmektedir [254]. Tüm NMC-811 karakteristik bantları, NMC-811/GA kompozitinin yapısında daha zayıf görünmektedir. Bununla birlikte, NMC-811/GA hibrit kompozitinin FT-IR spektrumlarında, oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıda görünmez. Bu, indirgeme işlemi sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan tamamen çıkarıldığını ve GO’nun tamamen grafene dönüştürüldüğünü gösterir. $2998,78\text{ cm}^{-1}$ ve 3100 cm^{-1} ’deki iki tepe, ürün asidik fazda üretildiğinden C–H bağı temsil etmektedir [255].



Şekil 4.25. NCA ve NCA/GA numunelerinin FT-IR analizleri.

Şekil 4.25’de Saf NCA ve NCA/GA’nın FT-IR spektrumlarını temsil etmektedir. Yaklaşık 540 cm^{-1} ’de elde edilen FT-IR bandı, LiO_6 durumlarında Li–O’nun orantısız genişlemesidir [249]. 595 cm^{-1} ’deki tepe noktası, MO_6 oktahedrada M–O bağlarının asimetrik gerilmesine atanabilir [250]. 860 ’daki bant Ni–O’ya [251] atfedilebilir. 1024

cm^{-1} 'deki tepe noktası CoO_6 'ya karşılık gelmektedir [252]. 1430 cm^{-1} ve 1485 cm^{-1} 'deki çift bantlar, değerlik elektronlarının homojenizasyonundan dolayı Ni-O ve Ni=O'nun bağ enerjisine atfedilebilir [254]. Tüm NCA karakteristik bantları, NCA/GA kompozitinin yapısında daha zayıf görünür. Beklendiği gibi, indirgeme reaksiyonu nedeniyle, GO'nun karakteristik bantları, GA'nın FT-IR spektrumlarında tamamen ortadan kalkmıştır. Bu sonuçlar, indirgeme reaksiyonundan sonra GA'nın başarıyla elde edildiğini göstermektedir. 2923.78 cm^{-1} ve 2851.64 cm^{-1} 'de iki pikin varlığı, sp^3 C-H bağı göstermektedir [255]. Bu sonuçlar, GA ve NCA'nın başarıyla birleştiğini göstermektedir.

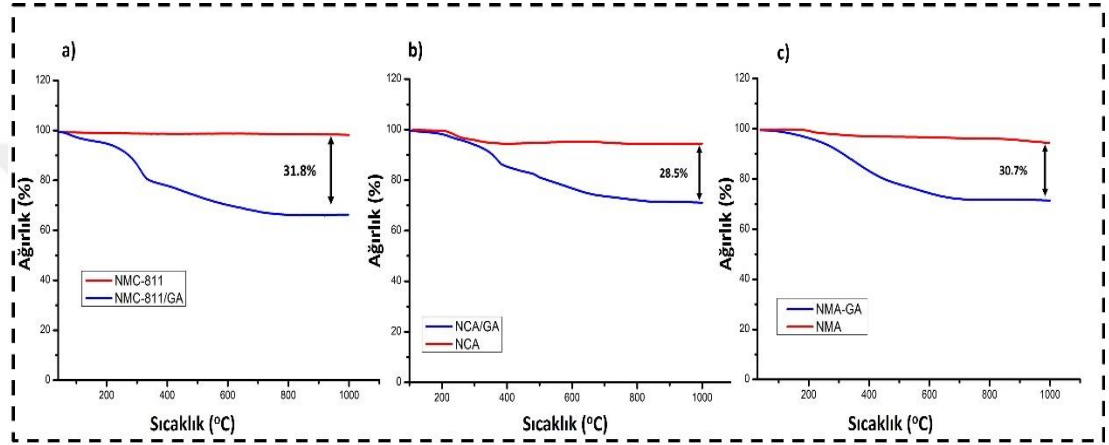


Şekil 4.26. NMA ve NMA/GA numunelerinin FT-IR analizleri.

Şekil 4.26'de Saf NMA ve NMA/GA'nın FT-IR spektrumlarını temsil etmektedir. 540 cm^{-1} 'de elde edilen bant, Li-O'nun LiO_6 durumlarında genişlemesi nedeniyle oluşmuştur [249]. 595 cm^{-1} civarında gözlenen bant, MO_6 oktahedradaki M-O bağlarının asimetrik gerilmesine bağlanabilir [250]. 860 ve 1430 cm^{-1} 'deki pikler, Ni-O bağının varlığının bir göstergesidir [251]. 1070 cm^{-1} bandı, Li-Mn-O'ya [253] karşılık gelmektedir. 1485 cm^{-1} 'deki tepe noktası, değerlik elektronlarının homojenizasyonu nedeniyle yakın olma eğiliminde olan Ni = O'nun bağ enerjisine atfedilmektedir [254]. Enstrümantal sınırlamalar nedeniyle, NMA için FT-IR

spektrumu, LiO_6 'nın titreşimlerini araştırmak için 400 cm^{-1} 'in altında kaydedilmemiştir. Tüm NMA karakteristik bantları, NMA/GA kompozitinin yapısında daha zayıf görünür. Bununla birlikte, NMA/GA'nın FT-IR spektrumlarında, oksijen içeren fonksiyonel grupların hiçbirisi görünür değildir; bu, oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgeme işlemiyle neredeyse ortadan kaldırıldığını ve GO'nun tamamen grafene dönüştürüldüğünü göstermektedir. $3010,78 \text{ cm}^{-1}$ ve $2851,64 \text{ cm}^{-1}$ 'de iki pikin varlığı, $\text{sp}^3 \text{ C-H}$ bağı göstermektedir [255].

4.1.2.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)



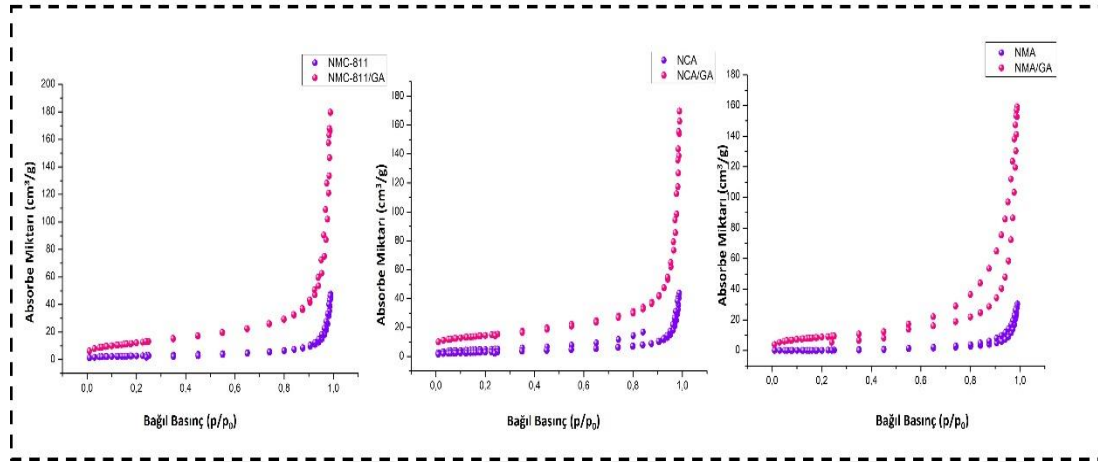
Şekil 4.27. Ni bakımından zengin katotların TGA analizleri.

Şekil 4.27.(a)'daki NMC-811 ve NMC-811/GA numunelerinin termal analizi, bir havada oda sıcaklığından $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında grafen içeriğini belirlemek için TGA analizi ile incelenmiştir. Termal analiz sırasında saf NMC-811 tozlarında neredeyse hiç ağırlık kaybı olmazken, NMC-811/GA kompozit tozlarında yaklaşık $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra %31,8'lik bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Karbonun ayrışması ve CO_2 salınımı nedeniyle, NMC-811/GA kompoziti $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar sürekli ağırlık kaybı göstermiştir [256]. Ayrıca yaklaşık 650°C sonunda GA'nın tamamen yandığı gözlenmiştir [257]. Bu yanmanın bir sonucu olarak, NMC-811/GA örneğindeki NMC-811 içeriğinin ağırlıkça %68,2 olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 4.27.(b)'deki TG analizinden de anlaşılacağı gibi saf NCA'da havadaki nem dışında herhangi bir azalma meydana gelmemiştir. Öte yandan NCA/GA kompozitinde, yaklaşık 100°C 'de, serbest suyun buharlaşmasına tekabül eden ağırlıkta %3'lük bir ilk azalma dikkat çekmektedir. Su, dondurarak kurutma sırasında kalan sudan veya havadan emilen nemden kaynaklanabilir [258]. $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında ani kilo kaybı meydana gelir. $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra GA tamamen ayrılmıştır.

NCA/GA'daki NCA içeriği, TG analizi ile hesaplandığı gibi %71,5'tir. Şekil 4.27.(c)'deki saf NMA nanoparçacıkları için, ısıtma işlemi sırasında ağırlık yaklaşık olarak değişmeden kalmaktadır. Buna karşılık, NMA/GA kompoziti, karbon ayrışması ve CO₂ salınımı nedeniyle 500 °C'ye kadar sürekli ağırlık azalması sergilemektedir [256]. Buna göre, NMA/GA'nın toplam ağırlık kaybı %69,3'dir. Bu sonuç, NMA/GA kompoziti için kompozit yapıdaki grafen miktarının yaklaşık %30,7 olduğunu açıkça göstermektedir.

4.1.2.7. BET analizi

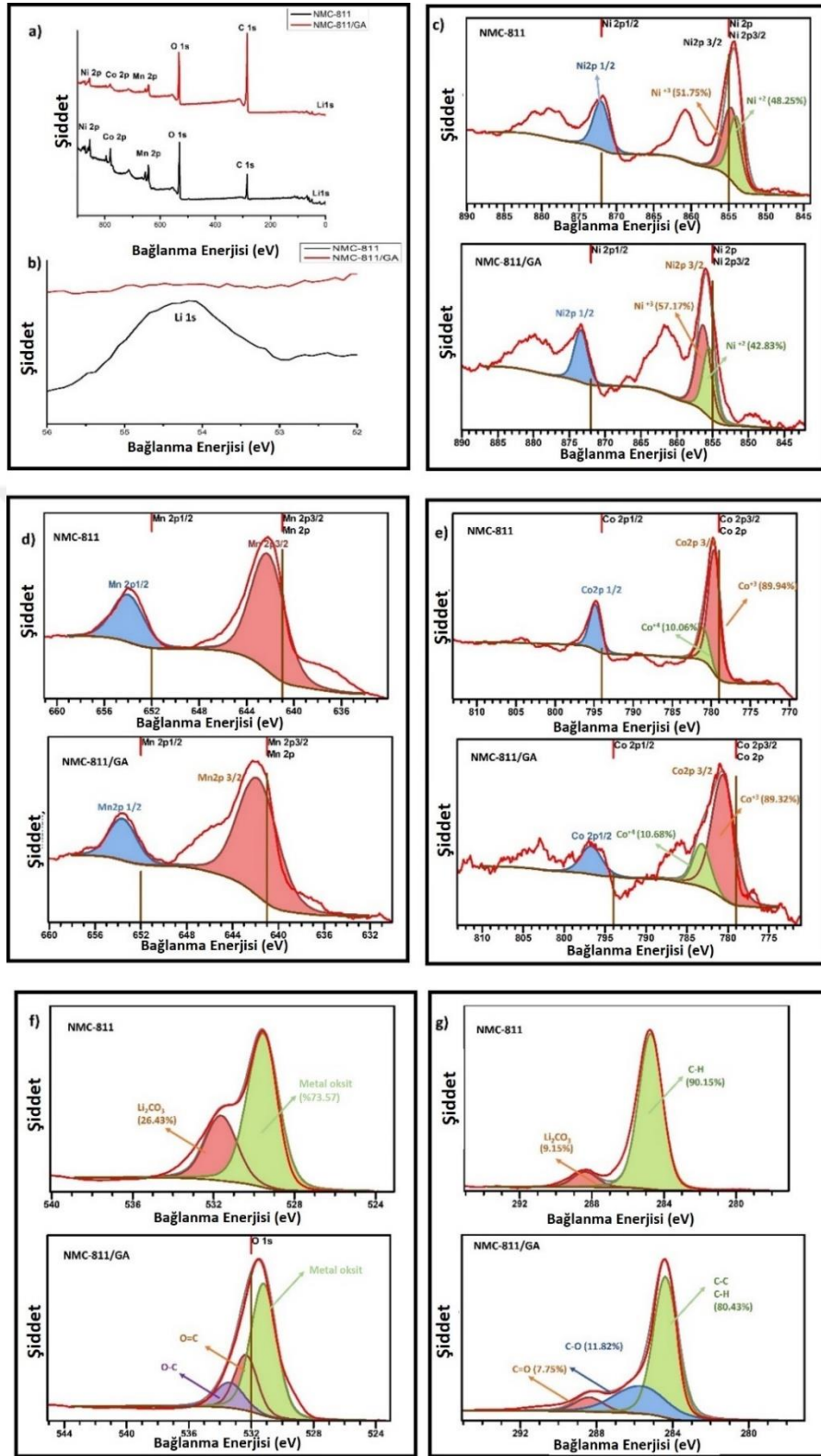


Şekil 4.28. Ni bakımından zengin katotların BET analizleri.

Şekil 4.28'de gözenek boyut dağılımını ve spesifik yüzey alanını analiz etmek için BET analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.28(a)'da NMC-811 ve NMC-811/GA katotlarının BET analizi verilmiştir. NMC-811/GA içeriğinin ağırlıkça yaklaşık olarak %69,3 olduğu tahmin edilmektedir. Saf NMC-811 ve NMC-811/GA'nın spesifik yüzey alanı (SSA) Brunauer–Emmett–Teller (BET) modelinden tahmin edilmiştir ve sonuçlar sırasıyla 18,2 ve 106,39 m²/g olarak gösterilmiştir. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modelinden tahmin edilen her iki numunenin gözenek dağılım eğrilerini göstermektedir. Buna göre saf NMC-811 ve NMC-811/GA numuneleri için ortalama gözenek hacimleri sırasıyla 0,029, 0,172 cm³/g dir. Büyük SSA ve gözenekli yapıya sahip GA ile modifiye edilmiş NMC-811 numuneleri, elektrolit infiltrasyonunun aydınlatılmasında faydalıdır. NCA/GA kompozitlerinin nitrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, spesifik yüzey alanlarını ve gözenekli yapılarını analiz etmek için 77 K'de (Şekil 4.28.(b))'de analiz edilmiştir. NCA/GA kompoziti için BET spesifik yüzey alanı 112 m²/g'dir ve bu NCA'ninkinden (9,8 m²/g) daha yüksektir. Bu, grafen içeriğine bağlanabilir. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplanan

gözenek boyutu dağılımı, sırasıyla $0,183 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve $0,034 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ortalama adsorpsiyon gözenek boyutu ile NCA/GA ve saf NCA'da mezo ve makro gözeneklerin varlığını göstermektedir. Mezogözenekler esas olarak NCA parçacıklarına atfedilirken, bazı büyük mezogözenekler ve makro gözenekler NCA parçacıkları arasındaki boşluklardan meydana gelmektedir. Grafen nano tabakalarından veya NCA ve grafen nano tabakaları arasındaki boşluklar, NCA/GA kompozitinde makro gözeneklerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu gözenekli dokular elektrokimyasal süreçlerde önemli roller oynamaktadır [259]. (Şekil 4.28.(c))'de NMA ve NMA/GA'nın BET analizi verilmiştir. Saf NMA ve NMA/GA numunelerinin gözenek boyutu BJH desorpsiyon kümülatif gözenek hacmi sırasıyla $0,039 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve $0,196 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak verilmiştir. Ayrıca Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı NMA ve NMA/GA için sırasıyla $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $113 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, NMA/GA kompozitinin GA sayesinde yüzey alanını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. Artan temas alanı, bu kompozitlerin Li-iyon pillerde katot olarak kullanıldığında yüksek akım yoğunluğunda bile iyi elektrokimyasal performans göstermesine izin vermektedir.

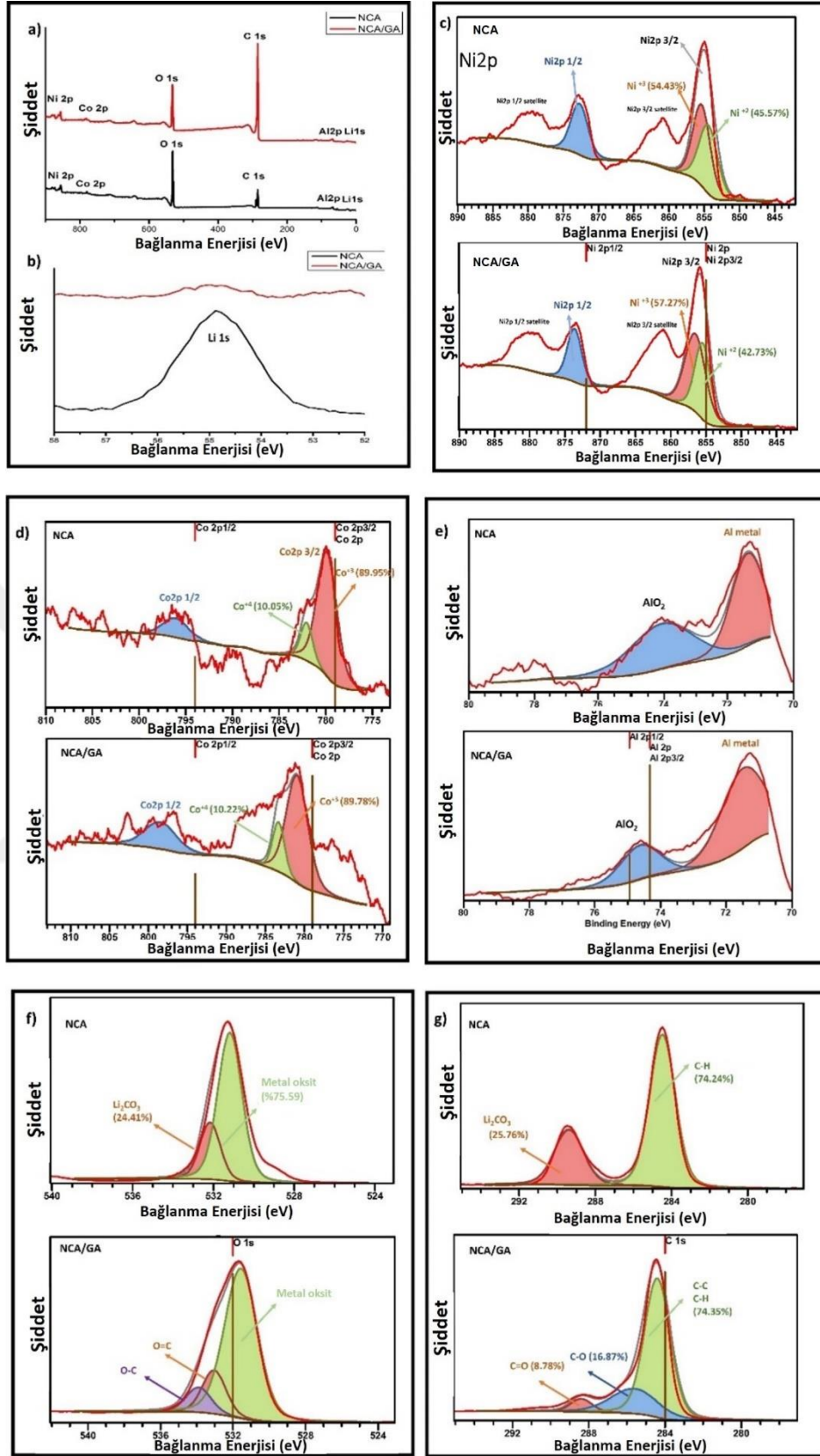
4.1.2.8. XPS analizi



Şekil 4.29. a) NMC-811 ve NMC-811/GA'nın XPS spektrumları (b-g) NMC-811 ve NMC-811/GA'nın Li1s, Ni2p, Mn2p, Co2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

XPS tekniği, bileşimsel ve kimyasal durum analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pik konumları, genişlikler ve alanlar, bir arka plan çıkarma kullanılarak ve verileri CasaXPS kullanılarak karışık Gauss-Lorentz çizgi şekillerine uydurularak elde edilmiştir. Lityum-nikel-kobalt-manganez oksitlerin kristal yapısının ve elektrokimyasal performansının değerlendirilmesinde büyük önem taşımaktadır. Şekil 4.29' da NMC-811 ve NMC-811/GA XPS spektrumları verilmiştir. Her iki numune (NMC-811 ve NMC-811/GA) için tam aralıklı XPS spektrumları (-10 ile 900 eV arasında bağlama enerjisi) gösterilmektedir. Saf NMC-811 için Li(1s), C(1s), O(1s), Mn(2p), Co(2p) ve Ni(2p)' nin sırasıyla 54,46 , 285,10 , 530,28 642,83, 780,31 ve 855,23 eV' a karşılık gelmektedir. NMC-811/GA için, Li (1s), C (1s), O (1s), Mn (2p), Co (2p) ve Ni(2p)'ye sırasıyla yaklaşık olarak 54, 285,03 , 531,91 . 642,24, 781,34 ve 856,21 eV karşılık gelmektedir. Şekil 4.29.(b-g), Şekil 4.29.(a)'nın büyütülmüş halidir. Li 1s'ye atıfta bulunan pik, artık lityum bileşiğinin (Li_2CO_3) uzaklaştırılması nedeniyle grafen ilavesinden sonra saf su ile yıkanmasından dolayı zayıflamaktadır [260] (Şekil 4.29.(b)). Hazırlanan örneklerin Ni2p spektrumları $\text{Ni}2p_{3/2}$ ve $\text{Ni}2p_{1/2}$ olmak üzere iki ana hat ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.29.(c)) [261]. Ni içeriğinin artması nedeniyle $\text{Ni}2p_{3/2}$ çizgisinin maksimumunun daha yüksek bağlanma enerjisine fark edilir bir kayması gözlemlenmiştir. Nikel iyonları iki değerlikli veya üç değerlikli halde bulunmaktadır. Bağlanma enerjisi, basit iyonik modele dayalı olarak Ni^{+3} ve Ni^{+2} iyonlarına atfedilmektedir. Sentez ve depolama sırasında, katı haldeki kararsız katyonun varlığı, üç değerlikli iyonların iki değerlikli iyonlara indirgenmesiyle sonuçlanabilir, böylece katyon oranında bir artışa yol açarak elektrokimyasal performanslarını azaltabilir. NMC-811 katotlarının daha iyi elektrokimyası için optimize edilmiş bir $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ oranı gereklidir [262]. Toplam Ni içeriği ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla $\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ dönüşümü gerçekleşmektedir. Kısaca, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{+2}$ katyonik karışımı, Ni^{+2} içeriği ile pozitif ilişkilidir, bu da artan Ni^{+2} içeriği ile yapısal bozukluğun arttığını göstermektedir. Grafen ilavesinden sonra Ni^{+2} değerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi; Bu, grafenin ayrışma reaksiyonunu yavaşlatmasıyla açıklanabilmektedir. Kısaca, nanohibritteki nispeten daha büyük etkili yüzey alanı ve daha büyük $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ oranı, yalnızca NMC-811/GA yapısını stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda ayrışma reaksiyonunu da yavaşlatmaktadır. Mn'nin ince spektrumları için sırasıyla $\text{Mn}2p_{1/2}$ ve $\text{Mn}2p_{3/2}$ 'ye karşılık gelen iki tepe vardır (Şekil 4.29.(d)). Co2p spektrumunda, 780,1 ve 795,1 eV'de $\text{Co}2p_{3/2}$ ve $\text{Co}2p_{1/2}$ 'nin iki keskin tepe noktası ve 789,5 ve 804,6 eV'de iki düşük yoğunluklu salınımlı uydu

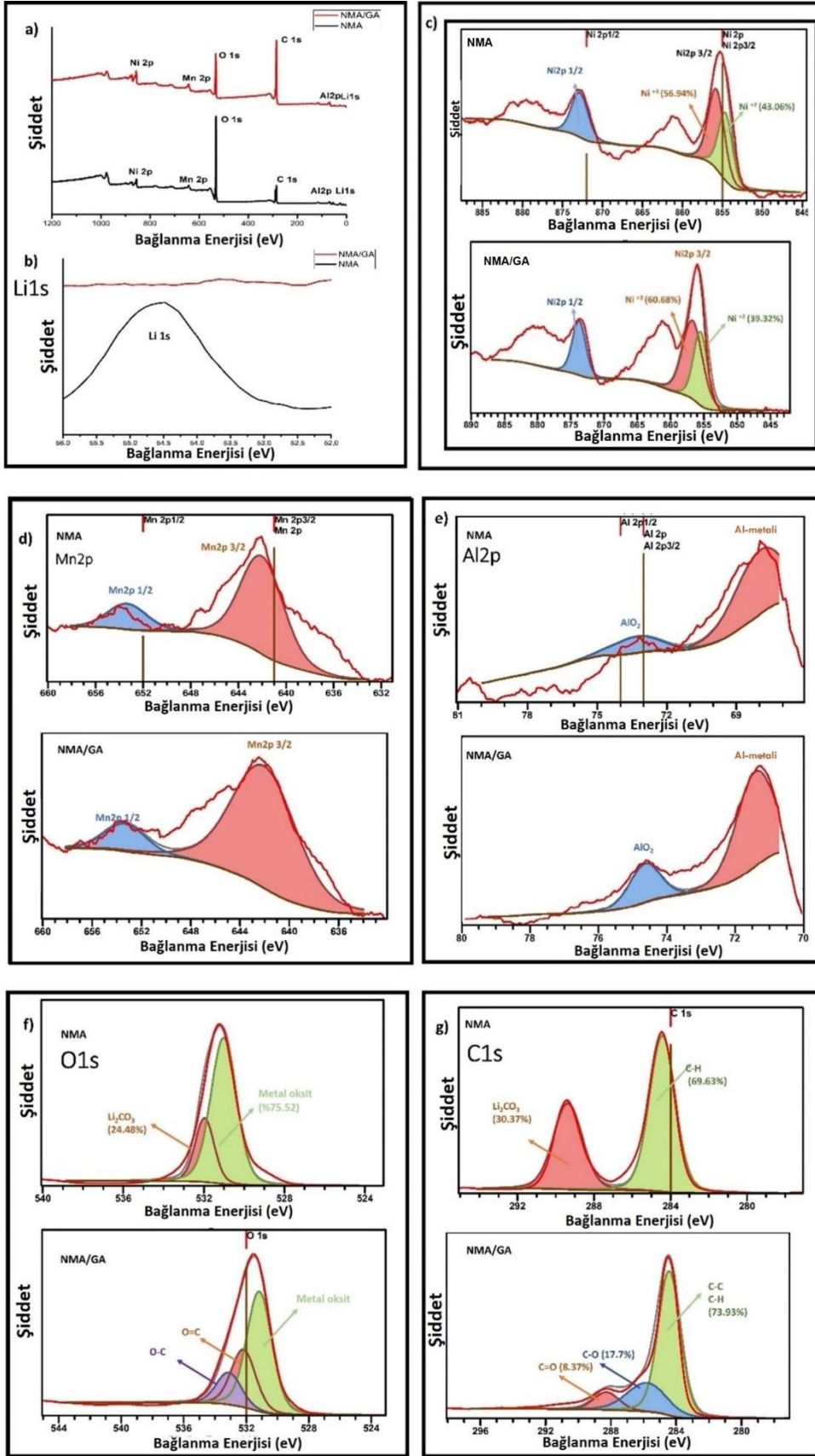
gözlemlenmektedir, bu da LiCoO_2 spektrum karakteristiğinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.29.(e)). Az miktarda Ni^{+3} , TM katmanında en yakın Co^{+3} 'dan ek bir elektron kullanarak Ni^{+2} 'ya dönüşmektedir ve yük dengeleme mekanizması sayesinde Co^{+3} ve Co^{+4} 'e dönüşmektedir [263]. O1s spektrumunda, metal-oksijen bağına 529,3 eV'de bir tepe atanmaktadır. Ni, Co ve Mn çok sayıda metal-oksijen bağına sahiptir. Yaklaşık 531 eV'de Li_2CO_3 bağlanmasını gösteren tepe noktası temsilidir. NMC-811/GA kompozitine baktığımızda Li_2CO_3 piki olmadığını, 531 eV C=O piki ve 532 eV C-O piki olduğunu göstermektedir (Şekil 4.29.(f)) [264]. Şekil 4.29.(g)'de gösterildiği gibi, 284.8 eV'deki C1s zirvesi hidrokarbona (C-H) aittir. 286 eV'deki C1s tepe noktası C-O bağına karşılık gelmektedir ve 288,9 eV'deki tepe noktası Li_2CO_3 ve C=O bağlarına karşılık gelmektedir [265]. Öte yandan, güçlendirilmiş GA ayrıca C-H, C-O ve C=O'ya atanan 284,87 eV, 286,60 eV ve 288,77 eV merkezli üç ana tepe noktasını temsil eder [266]. Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında [267], grafen oksidin C-O piklerinin daha yüksek olduğu ve O-C=O pikinin mevcut olduğu görülmektedir. Bu, oksijen bazlı fonksiyonel grupların ciddi şekilde azaldığını göstermektedir. NMC-811'in karbon tepe noktası daha düşüktür, bu da NMC-811'in GA ile çevrili olduğunu açıkça kanıtlamaktadır.



Şekil 4.30. a) NCA ve NCA/GA'nın XPS spektrumları (b-g) NCA ve NCA/GA'nın Li1s, Ni2p, Co2p, Al2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

NCA ve NCA/GA malzemelerinin XPS analizleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Çizgi şekilleri CasaXPS programı ile uydurularak genişlikler ve alanlar elde edilmiştir. Şekil 4.30.(a)'daki prob spektrumunun tam taraması, altı elementin varlığını göstermektedir. Bunlar Lityum, nikel kobalt, alüminyum, oksijen ve karbondur. Saf NCA için, Li (1s), Al (2p), C (1s), O (1s), Co (2p) ve Ni (2p) elementlerine karşılık gelen yaklaşık sırasıyla 54,87, 73,74, 284,99, 531,37, 780,19 ve 855,39 eV karşılık gelmektedir. NCA/GA'nın XPS'si, kompozitte grafenin varlığını gösteren ek bir arttırılmış C elementine sahiptir. NCA/GA'nın Ni(2p) ve Co(2p) spektrumlarındaki eğriler, bağlanma enerjisinin şekli ve konumu bakımından NCA'ninkilere benzemektedir, bu da grafenin nüfuz etmediğini göstermektedir. Li 1s piki, yıkamadan sonra kalıntı Li_2Co_3 bileşiğinin çıkarılması nedeniyle GA takviyeli kompozitte Li1s piki zayıflamıştır (Şekil 4.30.(b)) [268]. Ni bakımından zengin NCA'daki Ni iyonları hem iki değerlikli hem de üç değerlikli formlarda bulunmaktadır. Öte yandan, oktahedral koordineli Ni^{+3} sentez ve depolama sırasında katı halde özellikle kararlı olmayan 3d7 katyonunu içerdiğinden, Ni^{+3} iyonları iki değerli duruma indirgenebilmektedir. Ni^{+2} oluşumu, katmanlı yapıdaki hem Ni^{+2} (0,69Å) hem de Li^{+} (0,76Å) iyonları arasındaki daha küçük boyut farkı nedeniyle $\text{Li}^{+}/\text{Ni}^{+2}$ katyon karışımında bir artışa yol açmaktadır, bu da potansiyel olarak elektrokimyasal performansı bozunmasına neden olmaktadır. Bu nedenle sentez ve depolama süreçlerinde $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ oranının kontrol edilmesi çok önemlidir [269]. NiO'nun Ni2p XPS spektrumu Şekil 4.30.(c)'de gösterilmektedir. Ni2p_{3/2} XPS spektrumu, 854 eV'de büyük bir tepe noktası, hemen yanında uydu tepe noktası, 855,5 eV'de küçük bir tepe noktası ve bir uydu tepe noktası, 861 eV noktasının daha yüksek bağlanma enerjisinde geniş özellikler gösteren asimetric bir ikili tepe noktası sunulmuştur. 854 ve 855,5 eV'lik bağlanma enerjilerinin sırasıyla Ni^{+2} ve Ni^{+3} iyonlarına atfedilmektedir. NCA numunesinin Ni2p zirvesini göstermektedir. Grafen içeriği ile ayrışma reaksiyonunun azalması nedeniyle +2 oranının düştüğü görülmektedir. Co2p için spektrumlar, oksidasyon durumlarının dağılımındaki değişiklikler değerlendirilmiştir. Co2p_{3/2} ve Co2p_{1/2} olmak üzere iki ana hat ile karakterize edilmiştir. Co2p_{3/2} tepe konumu 798eV'de kaydedilirken Co2p_{1/2} tepe noktası 795,5eV'de görülmektedir, $\text{Co}^{+4}/\text{Co}^{+3}$ varyasyonu [270] (Şekil 4.30.(d).) $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ varyasyonuna benzemektedir. Burada, Ni ve Co iyonlarının değerlerindeki farklılıklar, daha düşük grafenin $\text{Li}^{+}/\text{Ni}^{+2}$ düzensizliğini azaltabileceğini de göstermektedir. Al 2p spektrumunda 74 eV'de AlO_2 bağı olarak tanımlanabilir [271] (Şekil 4.30.(e)), diğer tepe ise 72 eV Co3p uydusu veya Al metali olarak

tanımlanabilmektedir [272]. O1s spektrumu için, metal-oksijen bağının zirvesi 529 eV'de görülmektedir. Bu metal-oksijen bağı, Ni, Co ve Al'den çok sayıda metal-oksijen bağına sahiptir. Yaklaşık 531,2 eV'de Li_2CO_3 bağlanmasını gösteren zirvenin temsilini göstermektedir. NCA/GA bakıldığında Li_2CO_3 pikinin olmadığı, 531 eV C=O piki ve 532 eV C-O piki olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.30.(f)). Saf NCA için; 284,8 eV'deki C1s zirvesi hidrokarbona (C-H) aittir ve 288,9 eV'deki zirve Li_2CO_3 bağlarına karşılık gelmektedir. [264]. Grafen takviyesi ayrıca C-H, C-O ve C=O'ya atanan 284,87, 286,60 ve 288,77 eV merkezli üç ana tepe noktasını temsil etmektedir. Şekil 4.30.(g)'de gösterildiği gibi, 284.8 eV'deki C1s piki hidrokarbona (C-H) aittir ve 288,9 eV'deki pik, Li_2CO_3 'e karşılık gelmektedir [268]. Grafenin C-H, C-O ve C=O bantlarına atanan 284,87, 286,60 ve 288,77 eV merkezli üç ana tepe noktasını temsil etmektedir [273].

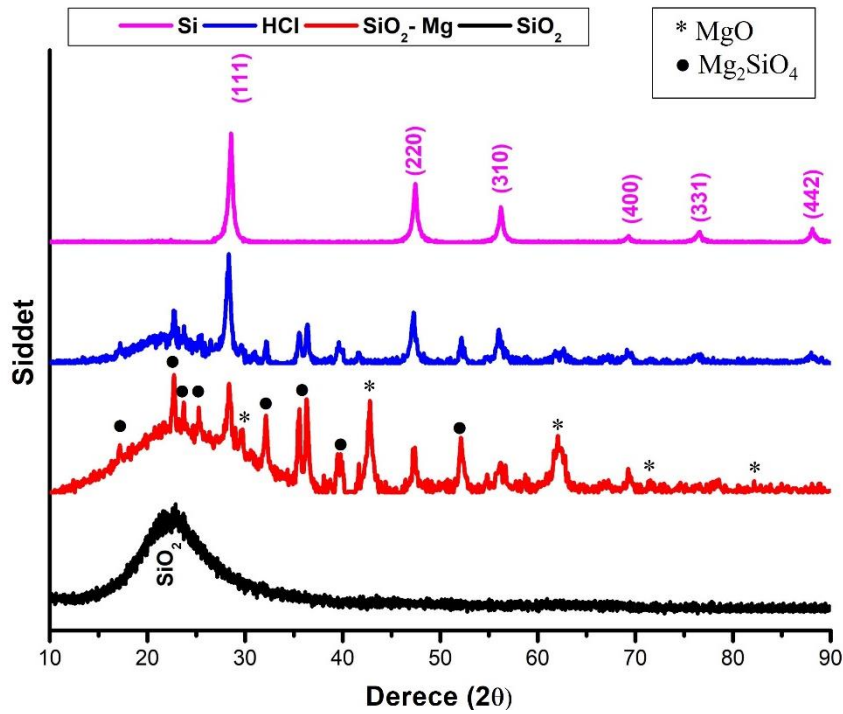


Şekil 4.31. a) NMA ve NMA/GA'nın XPS spektrumları (b-g) NMA ve NMA/GA'nın Li1s, Ni2p, Mn2p, Al2p, O1s ve C1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

Manganez, alüminyum ve nikelin kimyasal bağ ve değerlik değerini araştırmak için NMA ve NMA/GA malzemelerinin XPS analizleri Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Enerji bant değerleri saf NMA için Li (1s), Al(2p), C (1s), O (1s), Mn (2p) ve Ni (2p) sırasıyla 54,93, 74,03, 285,01, 531,38, 642,24 ve 855,51 eV’dir. NMA/GA için, enerji bantları Li (1s), Al(2p), C (1s), O (1s), Mn (2p) ve Ni (2p) elementlerine karşılık gelen yaklaşık 54, 69,08, 285,10, 532,07, 642,52, ve 856,37 eV’dir (Şekil 4.31.(a)). Elemental spektral bölgeler, spesifik oksidasyon durumlarını ayırt etmek için problemlerden daha yüksek çözünürlükle problemlenmiştir. 54,5 eV’de Li1s spektrumu, Li₂CO₃’ya karşılık gelen pik, grafen takviyesi ile saf su ile yıkanmasından dolayı Li1s piki neredeyse kaybolmuştur (Şekil 4.31.(b)) [268]. NMA katodundaki Ni miktarı doğrudan Li iyon difüzyon katsayısını etkiler. Li⁺/Ni⁺² alışverişi genellikle bu sistemde gerçekleşir. NMA oluşumu sırasında kararsız Ni⁺³ iyonları Ni⁺²’ye dönüşerek Li⁺ difüzyon yollarını engeller [263]. R-3m uzay grubundaki NMA yapısında Li ve O atomları sırasıyla 3a ve 6c bölgelerinde yer alırken, TM iyonu (Ni, Mn ve Al) 3b bölgesinde yer almaktadır. Li, O ve TM katmanları, ABC formunda (O3 tipi) art arda katman katman istiflenmektedir. NMA malzemelerinde Li⁺ iyonları için iki geçiş yolu vardır. Birinde, Li⁺ iyonu oksijen dambıl atlama (ODH) adı verilen oksijen dambıl merkezi aracılığıyla bir oktahedral bölgeden diğerine doğrudan atlamaktadır. Diğerinde, Li⁺ iyonu önce bir geçiş durumunda bir oktahedral bölgeden tetrahedral bölgeye atlamaktadır ve daha sonra tetrahedral alan sıçraması (TSH) olarak adlandırılan bir sonraki oktahedral bölgeye atlamaktadır [263]. Bu TM iyonları arasında, Ni⁺², göç eden Li⁺ iyonları ile en küçük elektrostatik itmeye sahiptir. Ni⁺² içeriği ve değeri, Li⁺ iyonlarının difüzyon katsayısını doğrudan etkilemektedir. Li⁺/Ni⁺² değişimi genellikle bu sistemde gerçekleşmektedir. Sırasıyla 3a ve 3b bölgelerindeki Li⁺ ve Ni⁺² arasındaki değişim, Li⁺ iyonlarının göç yolunu bloke etmektedir. Ek olarak, Ni⁺² iyonları malzemenin yüzeyine göç eder ve yapıyı kararsızlaştırır ve bu da hız performansının düşmesine ve kapasite kaybına neden olmaktadır [269]. Bu nedenle, katmanlı NMA malzemelerini optimize etmek için Ni⁺² konsantrasyonu ile Ni⁺³ konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi anlamak önemlidir. Ni⁺²’nin yüzeylerde kısmi oksidasyonu, yapıdaki grafenin daha yavaş bozunma reaksiyonu nedeniyle NMA/GA’da saf NMA’dan daha düşük Ni⁺²/Ni⁺³ oranları vermektedir. NMA yapısında Ni⁺³ ve serbest Ni⁺² birlikte bulunur. Nispeten yüksek iyon çapına sahip Ni⁺² katotta katyon karışımına neden olur. İyi bir emici olan GA, serbest Ni⁺³’nin yapıdan çözülmesini engellemek için kullanılmıştır. GA, Ni⁺²’nin

yapıdan göçünü nispeten önleyerek elektrokimyasal performansın iyileştirilmesine katkıda bulunur. Ni_{2p_{3/2}} tepe konumu 855,5eV'de gösterirken Ni_{2p_{1/2}} tepe noktası 872,7eV'de gösterilmektedir (Şekil 4.31.(c)). Ni hem Ni⁺² hem de Ni⁺³ iyonları olarak bulunurken, Al ve Mn sırasıyla Al⁺³ ve Mn⁺⁴ olarak kalmaktadır. Mn'nin spektrumları için sırasıyla Mn_{2p_{1/2}} ve Mn_{2p_{3/2}}'ye karşılık gelen iki tepe vardır (Şekil 4.31.(d)) [274]. Al_{2p} spektrumunda 74 eV'de AlO₂ bağı olarak atfedilmektedir [271] (Şekil 4.31.(e)), diğer piki ise 72 eV Al elementi olarak tanımlanmaktadır. O_{1s} spektrumlarında, 531,2 eV metal-oksijen bağı ve Li₂CO₃'de tek bir tepe atanmaktadır (Şekil 4.31.(f)). Şekil 4.31.(g).’de C_{1s} pikinin spektrumları gösterilmektedir. 284,8 eV'deki C_{1s} piki hidrokarbona (C-H) aittir ve 288,9 eV'deki pik, Li₂CO₃'e karşılık gelmektedir [264]. Grafenin C-H, C-O ve C=O'larına atanan 284,87, 286,60 ve 288,77 eV merkezli üç ana tepe noktasını temsil etmektedir (Şekil 4.31.(g)).

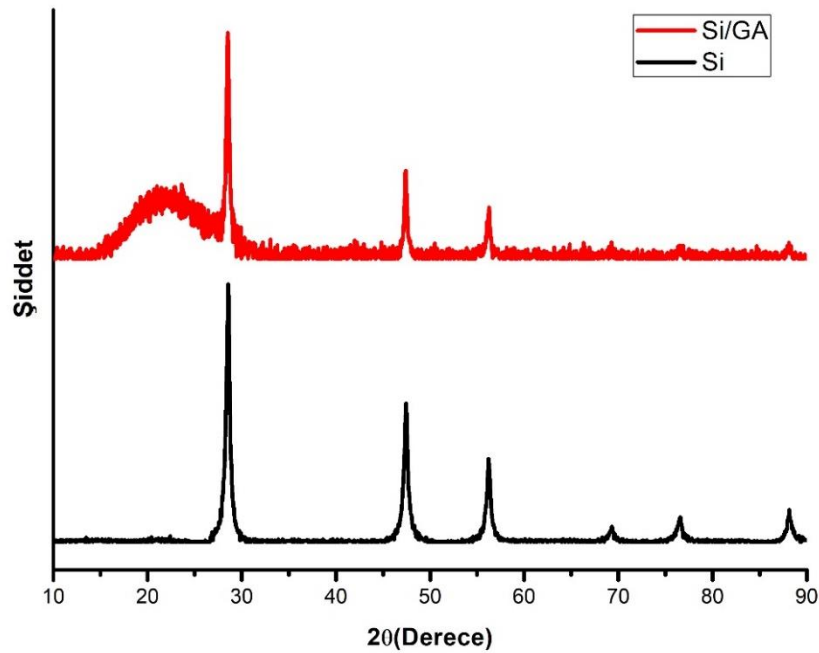
4.1.3. Si esaslı malzemelerin yapısal karakterizasyonu



Şekil 4.32. SiO₂, SiO₂-Mg, SiO₂-Mg HCl dağılmalı ve Si'nin XRD paternleri.

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan TEOS kullanarak SiO₂'yi Si için ön işlemini hazırlamak için değiştirilmiş bir Stöber yöntemi kullanılmıştır. SiO₂'ye ait X-ışını paternleri Şekil 4.32'de gösterilmiştir. SiO₂ uygulanan X-ışını analizleri JCPDS kart numarası 82-1559 ile birebir uyum göstermiştir [275]. Şekilde görüldüğü gibi, XRD paternlerinde 2θ = 22°'de geniş bir pik sergilemektedir, bu da SiO₂'nin amorf bir

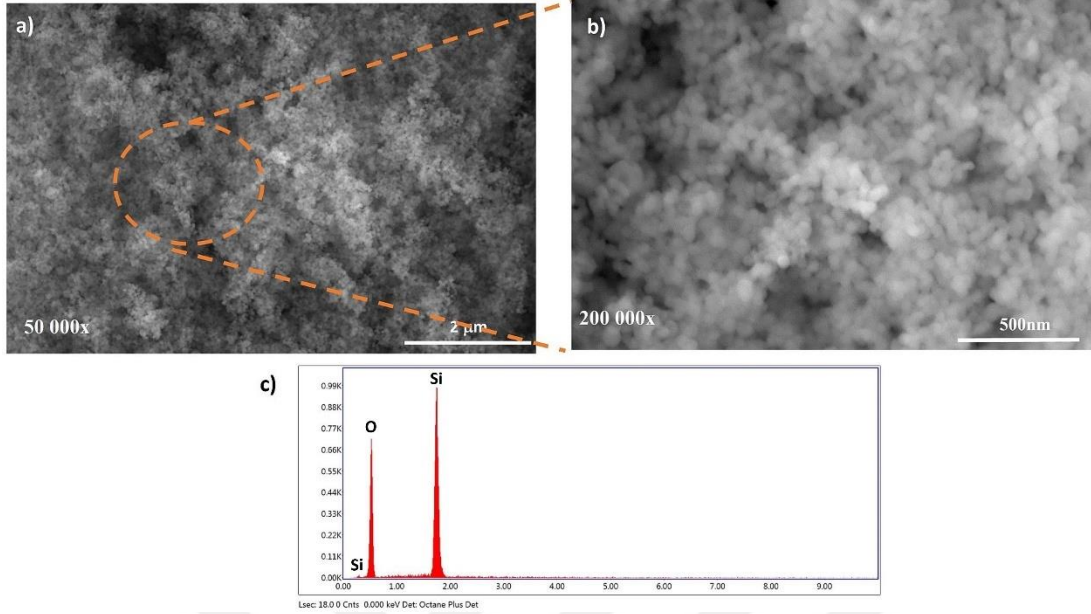
durumda olduğunu göstermektedir. Hazırlanan SiO_2 ve ticari olarak temin edilen Magnezyumun, magnezotermik işleminden sonra oluşan numunenin X-ışını paternleri gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılabacağı gibi magnezotermik işlem sonrası yapıda MgO (JCPDS No: 077-2179) [276] ve ara ürün olan Mg_2SiO_4 (JCPDS No: 072-0296)'ün oluştuğu anlaşılmıştır. Yapıda reaksiyona girmeyen SiO_2 ve Magnezotermik indirgeme sonrasında SiO_2 lerin indirgenmesiyle Silisyum oluştuğu görülmektedir. Daha sonra numunedeki MgO lerin giderilmesi için $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ işlem görmesinden sonra yapıdaki MgO ların uzaklaştığı ve Mg_2SiO_4 lerin azaldığı görülmüştür. Sonrasında ise HF işlem sonrasında ise reaksiyona girmemiş SiO_2 ve yapıda kalan Mg_2SiO_4 yapıdan uzaklaştırılmış ve geriye sadece Silisyum partikülleri kalmıştır. Grafikten de görüldüğü üzere herhangi bir kirliliğe sahip olmayan, saf Si'nin kübik fazını göstermektedir. Silisyum pikleri oldukça keskin ve iyi tanımlanmıştır. Silisyumdan 28.4 , 47.3 , 56.1 , 69.1 , 76.3 ve 88.0° elde edilen kırınım pikleri sırasıyla (111) (220) (310) (400) (331) ve (442) olarak (JPDS- 27-1402) indekslenmiştir [277]. Tüm pikler, kübik bir yapıya sahip tek fazlı Silisyum oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.33. Saf Si ve Si/GA elektrotlarının XRD paternleri.

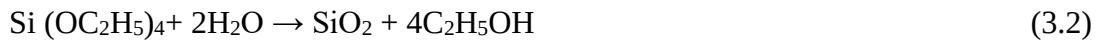
Şekil 4.33'de ise Si , Si/GA ve Çevrim öncesi Si/GA numunelerinin XRD analizleri gösterilmektedir. Si/GA, elektrotundan elde edilen XRD desenleri, $26,5^\circ$ de, grafen düzlemine (002) karşılık gelen bir karakteristik pikleri göstermektedir [278]. Çevrim

öncesi alınan numunenin XRD analizi incelendiğinde 20° ve 28° arasında indirgenmiş grafen oksite ait geniş zayıf pik görülmektedir.

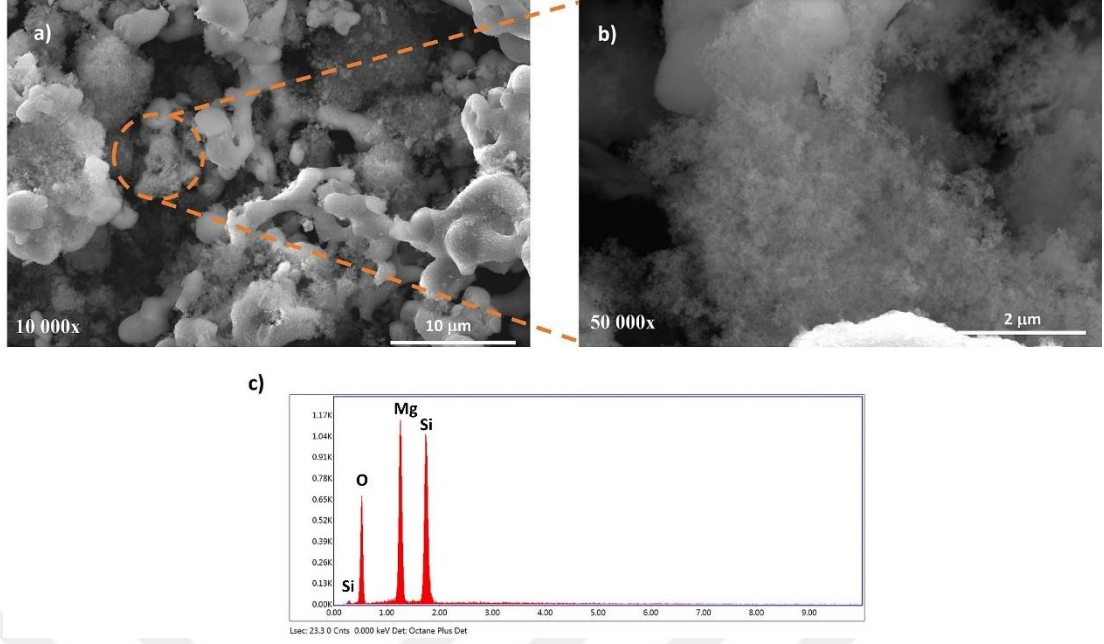


Şekil 4.34. a) 50000x b) 200000x büyütmede SiO₂ nanokürelerinin FE-SEM görüntüleri ve c)EDS analizi.

Şekil 4.34'deki FE-SEM görüntüsü, herhangi bir katkı maddesi veya yüzey aktif madde kullanılmadan monodispers SiO₂ kürelerinin elde edildiğini göstermektedir. SiO₂ kürelerinin çapları yaklaşık 30-50 nm'dir. SiO₂ oluşumu Denklem 3.2 şeklinde verilmiştir.

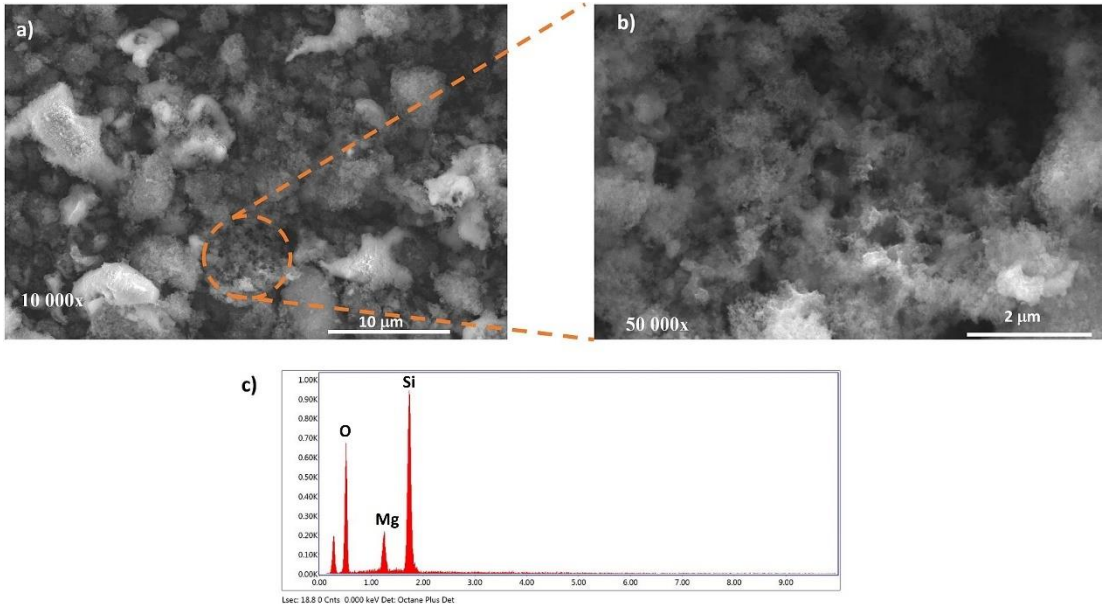


şeklinde yazılabilir. Küresel SiO₂'nin nano boyutu ve düzgün dağılımı, onu nanoyapılı silisyumun hazırlanması için ideal bir öncü yapmaktadır.



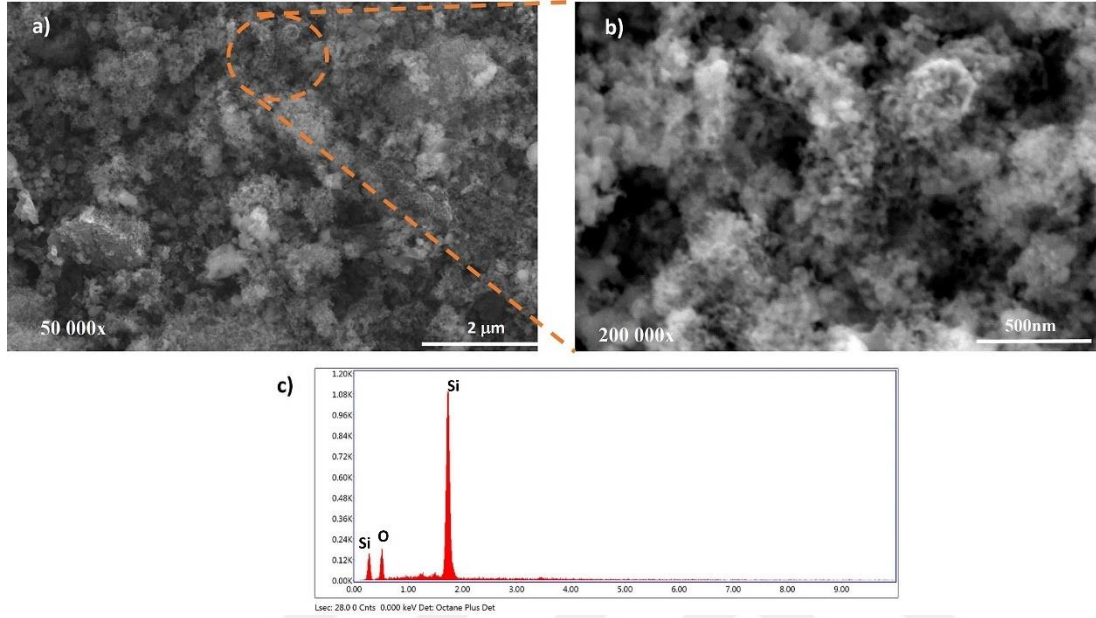
Şekil 4.35. SiO₂ ve Mg partiküllerinin ısıtıl işlem sonrası a) 10000x ve b) 50000x büyütmede FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.

Şekil 4.35’de magnezyotermik yöntemle Silisyum üretmek için kullanılan Mg tozu ve üretilen SiO₂’nin tüp fırından çıkartılmış görüntüsü ve EDS analizi verilmektedir. Bu aşamada SiO₂’nin, $\text{SiO}_2 (\text{k}) + 2\text{Mg} (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{k}) + 2\text{MgO}$ reaksiyonu yoluyla Mg tarafından Si’ye indirgemesi gerçekleştiği XRD analizinden de doğrulamaktadır. EDS analizinden görüldüğü üzere yapıda Mg, Si ve O bulunmaktadır.



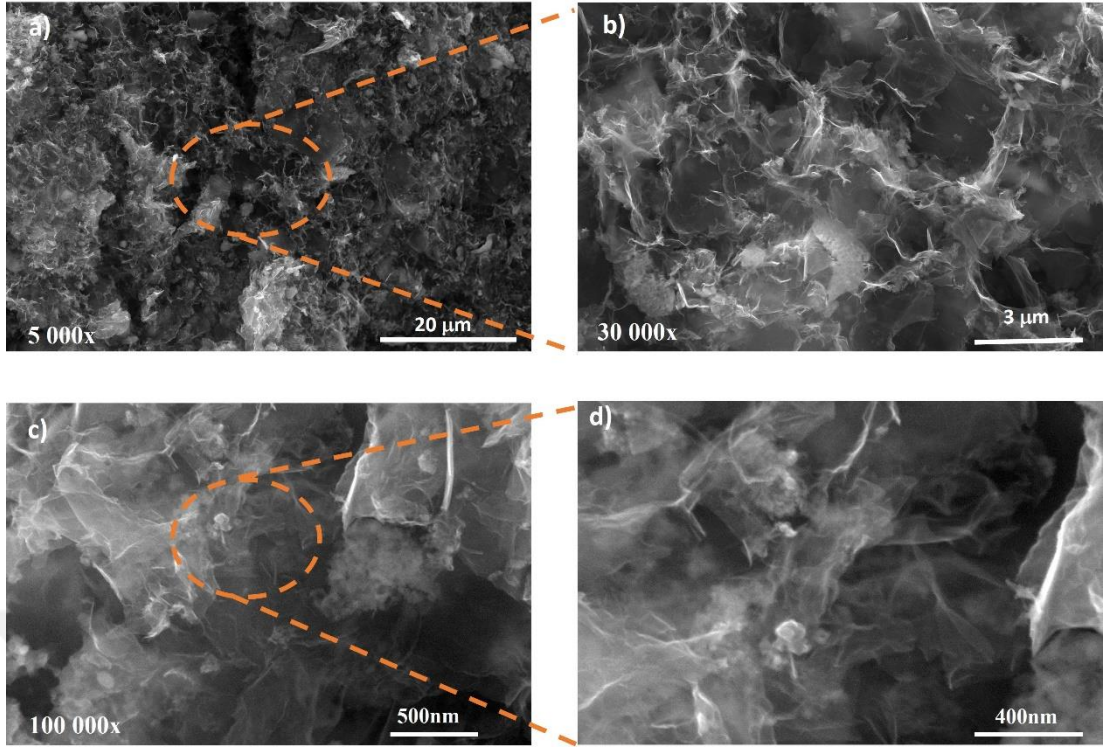
Şekil 4.36. SiO₂ ve Mg partiküllerinin ısıtıl işlem sonrası HCl ile dağlanmış a) 10000x b) 50000x büyütmede FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.

Şekil 4.36’da yukarıda bahsedilen SiO_2 ’nin Si’ye indirgenmiş halinden yapıdaki istenmeyen yan reaksiyonları uzaklaştırmak için HCl asitle dağlama yapılmış MgO-Si numunesinin görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. EDS analizinden de anlaşılabacağı gibi Mg ve O elementinde azalma olduğu görülmektedir.



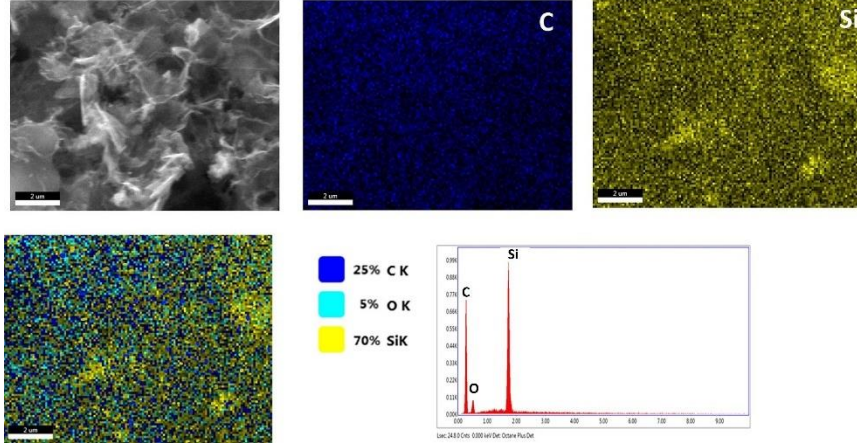
Şekil 4.37. Sentezlenmiş Si’nin a) 50000x b) 200000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri ve c) EDS analizi.

Magnezyotermik indirgeme teknikleri ile sentezlenen yukarıdaki işlemten sonra yapıdan tamamen kalan Mg, yan reaksiyonları ve indirgenmeyen SiO_2 ’leri yapıdan uzaklaştırmak için HF ile dağlama yapılmış Si nanoparçacıklarının FE-SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 4.37’de gösterilmektedir. Bu parçacıkların çapları 25 nm’den 60 nm’ye kadar nanoparçacıkların kümelenmesi mevcuttur.

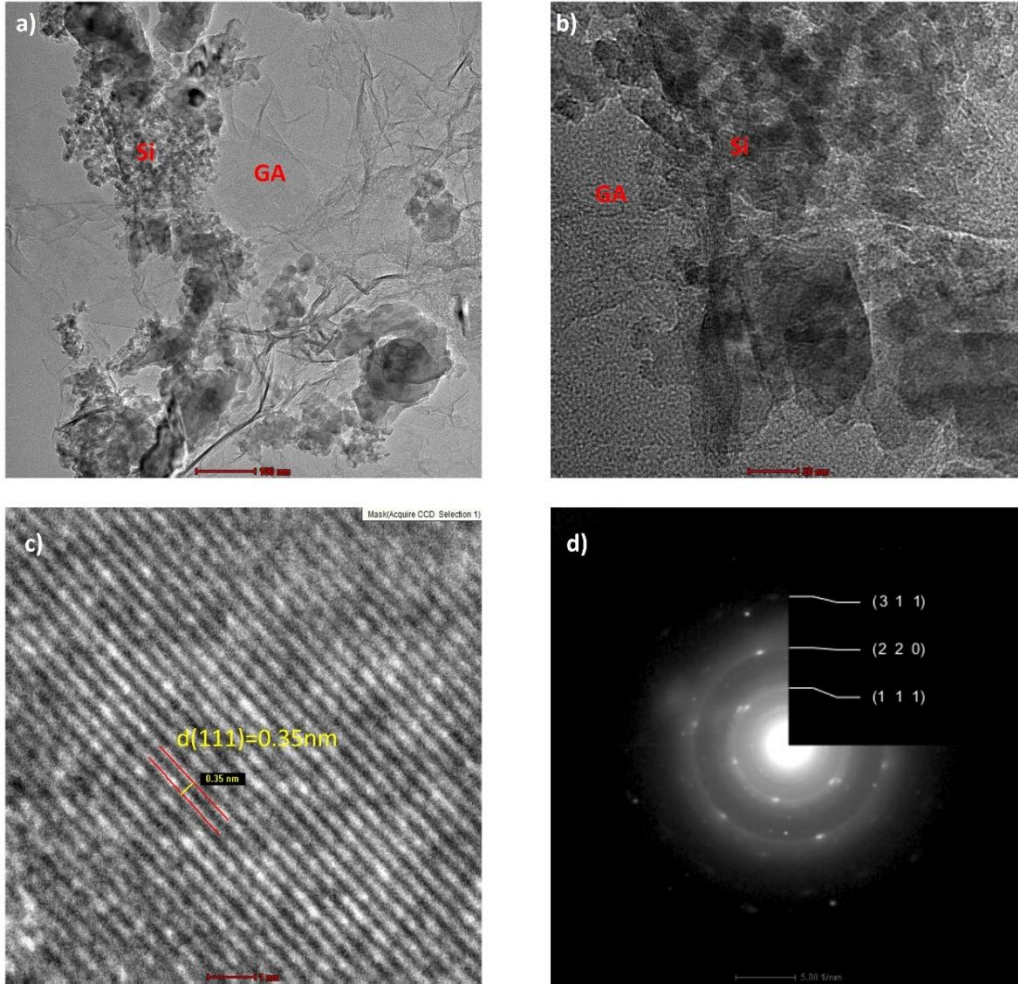


Şekil 4.38. Si/GA anotunun a)5000x b) 30000x c)100000x ve d)200000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri.

Si/GA yapılarının yüzey morfolojileri FE-SEM görüntüleme analizi kullanılarak incelenmiş ve sonuçları ise Şekil 4.38’de gösterilmektedir. Görüntüler incelendiğinde GA’ nın üç boyutlu gözenekli yapısı açıkça görülmektedir. Grafen oksit tabakaları düzenli olarak grafen hidrojel oluşturacak şekilde istiflenir ve düzenlenir. GA yapısı ile birlikte yüksek gözeneklilik, grafen aerojellerinin metal iyonlarına karşı adsorbent edilmesini sağlar ve Li^+ yolunu kısaltarak elektrokimyasal performansın iyileştirilmesinde etkili olmaktadır. Ayrıca daha yüksek büyütme görüntü incelendiğinde GA yapıları üzerinde Si nano yapılarının homojen bir şekilde dağıldığı gözükmemektedir. Bu nano yapıların küçük boyutta olması döngü sırasında elektrolit ile yeterli temas anlamına gelmektedir. Morfolojinin kapsamlı analizi, EDS analizi kullanılarak yapılmış ve Şekil 4.39’da sunulmuştur. Elementel haritalama analizi aynı zamanda hibrit yapının homojen dağılımlı grafen ve Si nanopartüküllerini içerdiğini de göstermektedir.



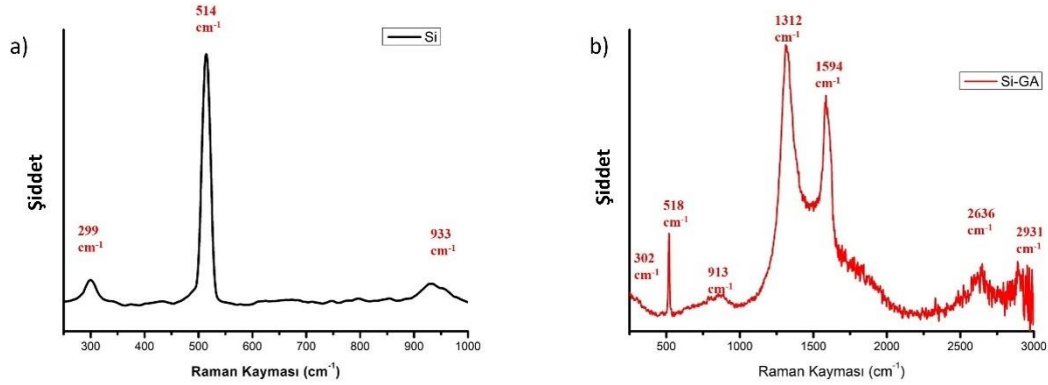
Şekil 4.39. Si/GA elektrotunun EDS noktasal haritalama ve EDS analizi.



Şekil 4.40. a)100 nm, b) 20 nm, c) 1 nm çözünürlükte TEM görüntüleri ve (d) Si/GA nanokompozitin SAED modeli.

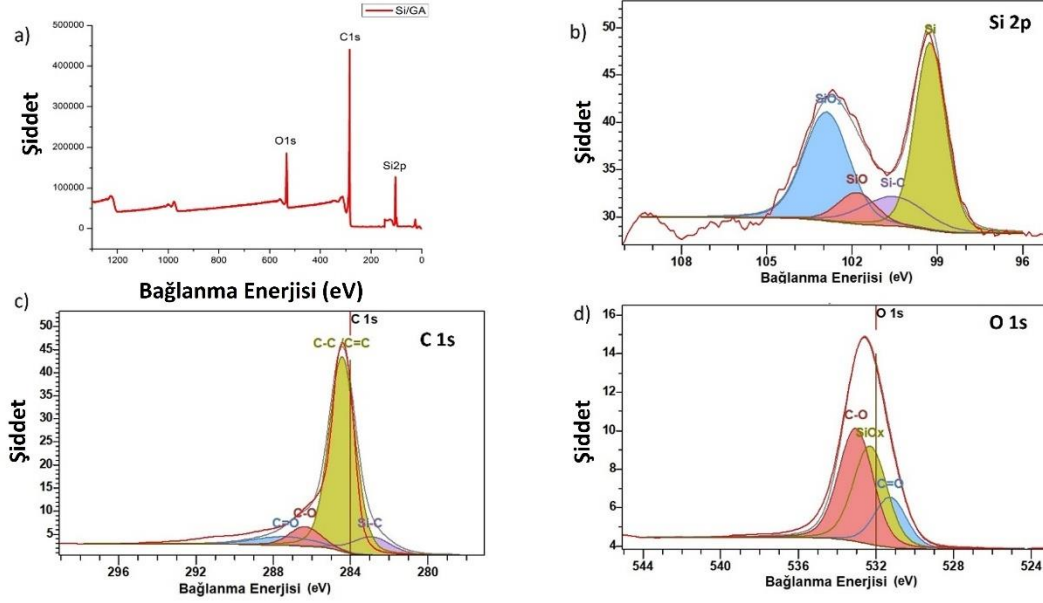
Si/GA anotunda ait GA ile dekore edilmiş Si nanoparçacıkları, Şekil 4.40.(a)'da TEM görüntülerinde ve Şekil 4.40.(b)'de daha yüksek büyütmede gösterilmektedir. Si, daha da genişleyen iç kısmında görülmektedir. Şekil 4.40.(c)'de, Si nanoparçacığının

arayüzünü göstermektedir. Katmanlı yapısal Silisyumun (111) düzlemine karşılık gelen katman kalınlığı, yaklaşık olarak 0,35 nm olarak ölçülmüştür. 4.40.(d)'de, Silisyumun SAED modelini göstermektedir. Si/GA örneğinin SAED modeli, silisyum fazında (111), (220), (311)'in kristal düzlemlerine karşılık gelen ayrı noktalardan oluşan kırınım halkalarının olduğunu göstermiştir [279].



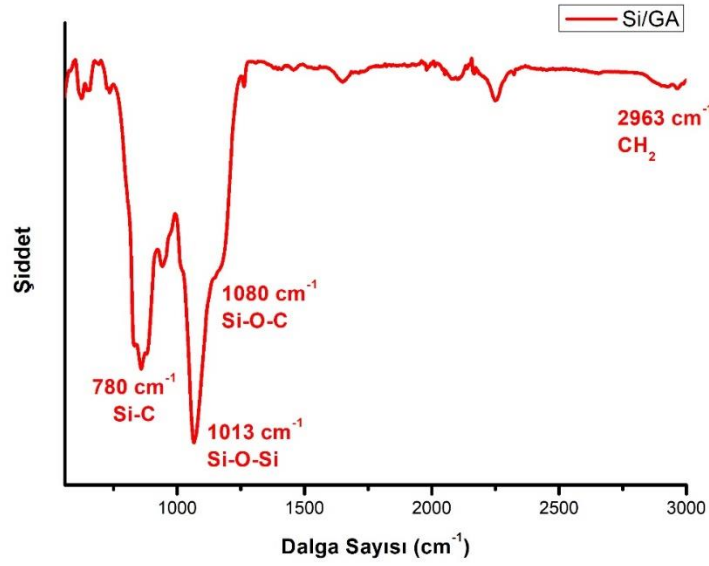
Şekil 4.41. a) Si ve b) Si/GA nanokompozit elektrotların Raman spektrumları.

Şekil 4.41'de Si ve Si/GA anot elektrotlarının Raman spektrumlarını göstermektedir. Si tozları yaklaşık olarak 299 cm^{-1} , 514 cm^{-1} ve 933 cm^{-1} değerlerinde Silisyumun karakteristik pikleri göstermektedir. Si/GA raman analizi sonucunda 302 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 913 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} , 2636 cm^{-1} ve 2931 cm^{-1} karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Si partiküllerinin raman spektrasında ise silisyumun karakteristiği olan 514 cm^{-1} 'in pikinin 518 cm^{-1} 'e kaydığı ve şiddetinin saf silisyuma göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. 1312 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} pikleri grafen aerogelin D ve G bandını 2636 cm^{-1} ve 2931 cm^{-1} pikleri ise 2D bantlarını temsil etmektedir. Grafen aerogelin raman analizi sonucu incelendiğinde, D bandının şiddetinin, G bandının şiddetinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. D bandının şiddetinin, G bandının şiddetinden fazla olması yapıdaki grafen aerogelin daha fazla miktarda düzensiz sp² karbonlarını içerdiğini göstermektedir. Raman analizinde, karbon malzemelerindeki yapısal hataların varlığını gösteren I_D/I_G arasındaki pik şiddeti oranı ile belirlenir. Si/GA için bu oranın 1,1538 olarak hesaplanmıştır. Bu da grafen oksidin yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. Ayrıca, I_D/I_G oranının artması, daha ince tabaka kalınlığını, daha fazla boşluk yapısını ifade etmektedir [280-282].



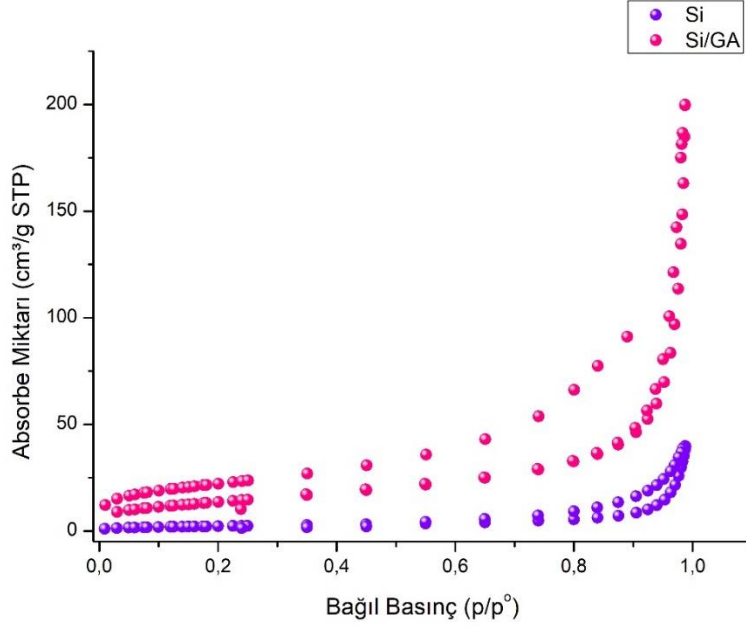
Şekil 4.42. a) Si/GA elektrotunun XPS spektrumları b) Si2p, c)C1s ve d)O1s'lerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

Si/GA'nın X-ışını fotoelektron spektroskopisi, bağlanma yapısını ve element durumlarını incelemek için kullanılmıştır. XPS spektrumu, Si/GA kompozitinde Si, C ve O elementlerinin bir arada varlığını gösteren Şekil 4.42.(a)'da gösterilmiştir. Şekil 4.42.(b)'de sırasıyla Si⁰⁺ (Si), Si²⁺ (SiO) ve Si⁴⁺ (SiO₂)'ya karşılık gelen 99,6 eV, 101,1 eV ve 103,3 eV'de üç tepe noktasına sahip Si 2p spektrumlarını göstermektedir. Sonuçlar SiO ve SiO₂ varlığını doğrulayarak Si partikül yüzeyinde amorf bir oksit olduğunu göstermiştir. C1s spektrumu, sırasıyla C-Si, C-C/C=C, C-O ve C=O'ya karşılık gelen 283,8 eV, 284,6 eV, 286,9 eV ve 289,4 eV'de dört tepe noktasına atfedilmektedir. (Şekil 4.42.(c)). Grafen aerjel işleminden sonra sp² karbon tepe yoğunluğunun arttığını açıkça görebilir. Dolayısıyla, bu sonuçlar, GA tabakalarında O içeren fonksiyonel grupların kaldırıldığını ve konjuge bağların restore edildiğini göstermiştir (Şekil 4.42.(d)) [279].



Şekil 4.43. Si/GA nanokompozit elektrotun FT-IR spektrumu.

Silisyum/GA tabakalarının etkili kombinasyonunu belirtmek için FT-IR spektrum analizi yapılmıştır ve Şekil 4.43’de gösterilmiştir. 780 cm^{-1} ’de gösterilen pik Si-C bağlarının asimetrik gerilmesine karşılık gelmektedir. $\sim 1013 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan bantlar sırasıyla Si-O-C ve Si-O-Si bağlarının [283,284] asimetrik gerilmesine atfedilmektedir. Si nanopartiküller, FT-IR’de görüldüğü gibi Si-O-Si ve Si-O-C bağları yoluyla kovalent olarak bağlanmaktadır. Yapıdaki kovalent bağlar, geliştirilmiş yapısal stabiliteye yol açar ve litasyonu / delitasyonu sırasında kritik bir rol oynayarak Li^+ iyonlarının depolama kinetiğini ve elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir [285]. Simetrik ve asimetrik duruma karşılık gelen 2963 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ gruplarının titreşimi, GA takviyesinin iyi bir kanıtını temsil etmektedir [286].



Şekil 4.44. Si ve Si/GA elektrotlarının nitrojen adsorpsiyon / desorpsiyon izoterm eğrileri.

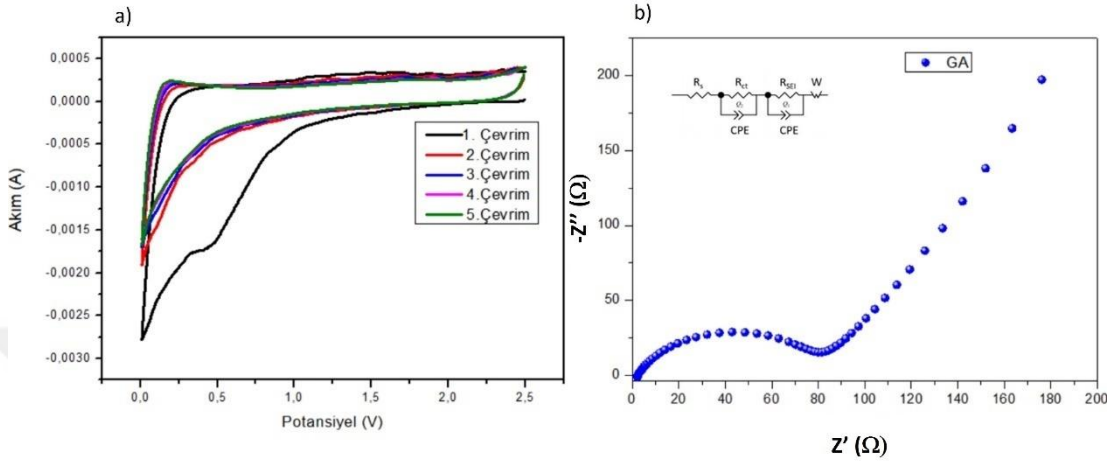
Hazırlanan numunelerin gözenekli yapısını göstermek için Si ve Si/GA numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri yapılmış olup Şekil 4.44’de gösterilmiştir. Si, Si/GA spesifik yüzey alanı BET modelinden tahmin edilmiş ve sonuçlar sırasıyla 15,62 ve 128,32 m²/g dır. BJH modelinden tahmin edilen, hazırlandığı gibi tüm numunelerin gözenek dağılım eğrilerini göstermektedir. Si ve Si/GA için ortalama gözenek hacimleri sırasıyla 0.1873, 0,0185 cm³/g dir. Büyük spesifik yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip GA ile modifiye edilmiş Si numuneleri, Si’nin hacim genişlemesini iyileştirmek ve elektrolit infiltrasyonunu aydınlatmak için faydalıdır. Bu nedenle, Si/GA numunesinin optimum spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu, kalan numunelerden daha iyi elektrokimyasal performans beklenmektedir.

4.2. Malzemelerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1 Grafen aerogelin elektrokimyasal analizleri

Şekil 4.45.(a)’da, 0,1 mV/s tarama hızında 0,01–2,5 V potansiyel aralığında sentezlenen GA anotunun CV analizini göstermektedir. Şekilde gösterildiği gibi, karbon anoduna lityum-iyon interkalasyonu nedeniyle yaklaşık 0,25 V bir pik gözlenmiştir. Tüm döngülerde 0,5 ile 0,01 V arasındaki eğri profili, şarj / deşarj süreçleri sırasında GA kümelenmesi nedeniyle aktif Li⁺ depolama alanlarının bazı kayıplarından kaynaklandığından birinci döngüdekinden daha zayıftır. İlk döngüde

yaklaşık 0,6V'de bulunan belirgin bir tepe, anot yüzeyindeki SEI oluşumuyla ilgilidir. Bu pik, SEI'nin istikrarlı varlığı nedeniyle sonraki döngülerde kaybolmaktadır. Şekil 4.45.(b)'de ise 0,01 Hz - 100 kHz frekans aralığında test edilen GA anotunun Nyquist grafiklerini göstermektedir. GA anotunun EIS eğrileri eşdeğer devre kullanılarak montelenmiştir ve hesaplanan parametreler Tablo 4.2'de gösterilmiştir.



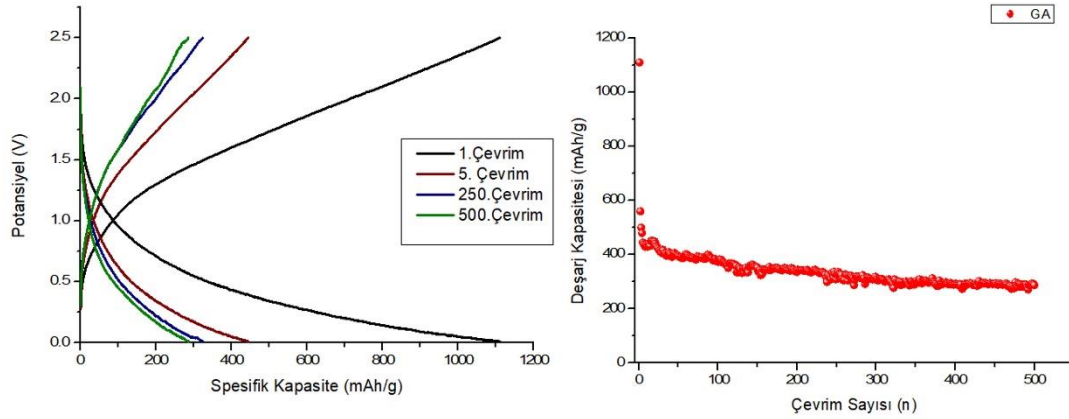
Şekil 4.45. a) GA anotunun çevrimsel voltametri ve b) EIS spektrumu.

Tablo 4.2. EIS verilerinden elde edilen GA için elektrokimyasal parametrelerin eşitlenmiş değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{sei}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$DLi^+ (cm^2/s)$
GA	2,356	2,362	83,12	$7,077 \times 10^{-8}$

Şekil 4.46.(a)'da 1., 5, 250 ve 500. çevrimlerde 0,01 ve 2,5V arasında Grafen aerojel anotunun galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. 1., 5, 250 ve 500. çevrimlerdeki tüm GA numunelerinindeşarj-şarj eğrileri benzer bir lityum depolama süreci sergilenmiştir. Belirgin bir potansiyel platoları olmayandeşarj-şarj eğrileri, Li ve ark. tarafından [287] bildirildiği gibi, GA anotları içinde elektrokimyasal ve geometrik olarak eşdeğer olmayan lityum depolama alanlarının varlığını göstermektedir. Grafen Aerojelin başlangıç kapasitesi 1110 mAhg^{-1} olup, 5. Çevrimde 444 mAhg^{-1} ve 500. döngüden sonra $287,7 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Başlangıçtaki teorik değerin ötesindeki ekstra kapasite Li^+ depolamaya yönelik ek kenarlara ve kusurlara bağlanabilir ve ilk döngüdeki geri döndürülemez kapasite kaybı, SEI oluşumuna atfedilebilir. Gözenekli yapı ve grafen nano-tabakalar arasındaki artan ara katman mesafesi ve ayrıca çok sayıda kusur oluşumu ile ilişkili olabilir. Şekil 4.46.(b)'de grafen aerojel anot elektrodunun çevrim sayılarının

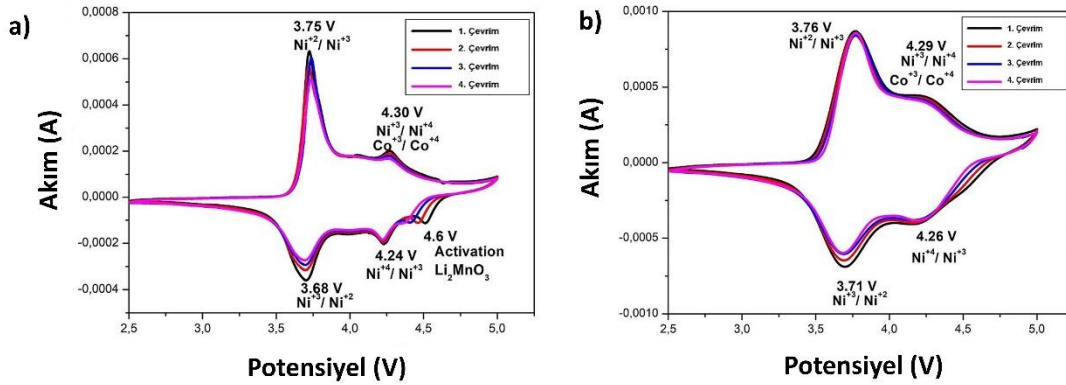
fonksiyonu olarak spesifik kapasiteyi göstermektedir. İlk 5 çevrimden sonra anotun daha kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.46. GA anotunun a) galvanostatik şarj/deşarj testleri ve b) çevrim sayısının fonksiyonu olarakdeşarj kapasitesi.

4.2.2. Ni bakımından zengin malzemelerin elektrokimyasal analizleri

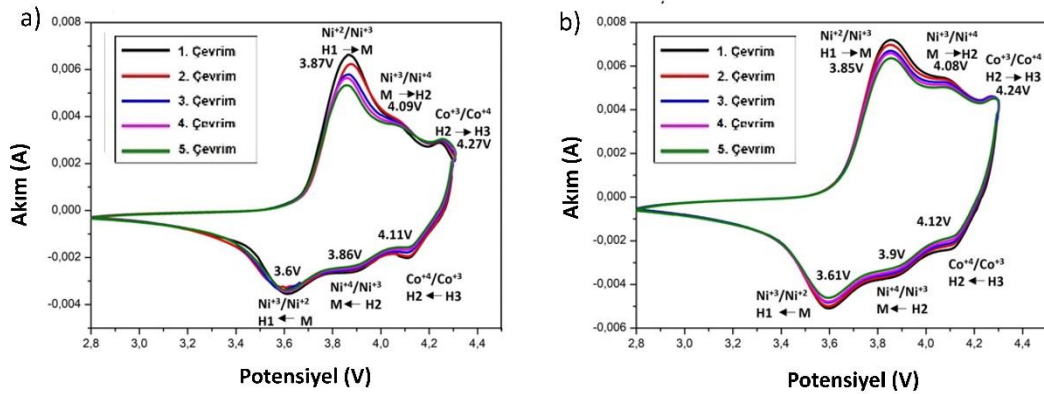
4.2.2.1. Çevrimsel voltogram (CV)



Şekil 4.47. İlk 4 döngü için a) NMC-811 ve b) NMC-811/GA'nın CV eğrileri.

NMC-811 ve NMC-811/GA katotlarının elektrokimyasal özellikleri CV testi ile araştırılmış ve 2,5 V ve 5 V potansiyel aralığında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızı gerçekleştirilmiştir. Saf NMC-811 (a) ve NMC-811/GA (b) örneklerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.47'de sunulmuştur. Çalışma elektrotları olarak NMC-811 ve NMC-811/GA elektrotları kullanılırken, referans elektrotu olarak metalik Li folyo kullanılmıştır. NMC-811 ve NMC-811 / GA için, sırasıyla 3,75 V ve 3,76 V civarındaki oksidasyon pikleri $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 'ya atfedilebilirken, 3,68 V ve 3,71 V civarındaki indirgeme pikleri $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 'ya atfedilebilmektedir [288]. NMC- 811 ve NMC-811/GA'nın $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ve $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ redoks reaksiyonundan oluşan

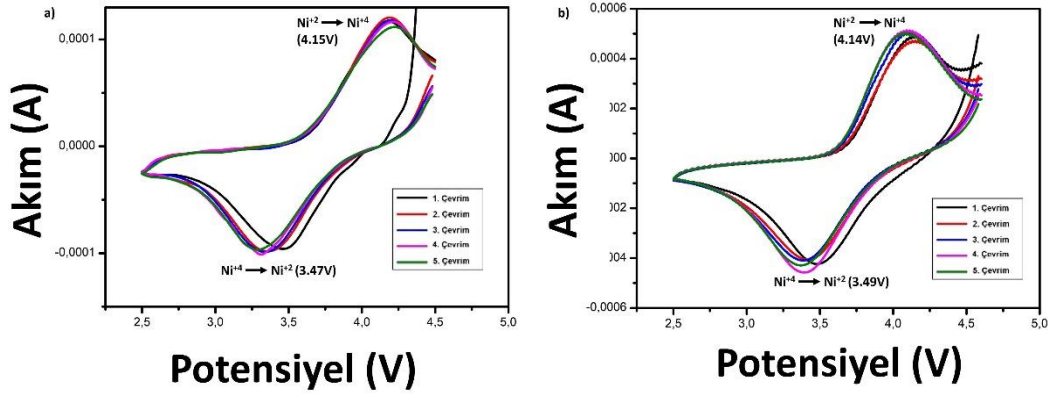
anodik/katodik pikler sırasıyla yaklaşık 4,24/4,26V ve 4,30/4,29 V'ta gözlenmektedir [288]. Ek olarak, her iki numune de 3,0 V civarında herhangi bir indirgeme zirvesinin olmaması, Mn iyonlarının yapıdaki +4 oksidasyon formunda kararlı kaldığını göstermektedir [289]. Daha yüksek bir potansiyelde, saf NMC-811 için 4.6 V'daki tepe, bu malzemelerin ekstra kapasitesinden sorumlu olan aktivasyon süreci ile ilgilidir [290]. Li_2MnO_3 dönüşümü NMC-811/GA kompozit elektrotta gözlenmemiştir. Ek olarak, NMC-811/GA'nın tepe netliği, Ni^{+3} ile grafen aerjel katmanlarının elektrostatik çekimi nedeniyle NMC-811'e kıyasla biraz azalmıştır [291]. Yapıda GA kullanımı yüksek yüzey alanı nedeniyle CV eğrilerinin daha az belirgin olmasına neden olmuştur. Birinci döngüdeki tepe noktası ile dördüncü döngüdeki ana anodik tepe noktası arasındaki yükseklik farkı, elektrotelektrolit yan reaksiyonları yoluyla lityum kaybını değerlendirmek için bir kriterdir. Grafenin katot malzemesini yerel olarak koruduğu ve hatta tepe noktaları arasındaki yükseklik farkını azalttığı görülüyor. Söz konusu sonuçlar grafenin yüksek yüzey alanı ve 3B yapısının sağladığı olağan üstü iyonik iletkenlik özellikleri, GA yapısının gözenekli olmasından dolayı Li^+ iyonlarının taşıma yolunu zenginleştirmekte ve elektrolitin depolanmasını iyileştirmektedir. Elektrolitin bütün yüzeye daha iyi difüze olmasını sağladığı için daha yüksek akım değerlerini vermektedir.



Şekil 4.48. İlk 5 döngü için a) NCA ve b) NCA/GA'nın CV eğrileri.

Saf NCA (Şekil 4.48.(a)) ve NCA/GA (Şekil 4.48.(b)) için şarj-deşarj işlemi sırasında katyon karışımının faz dönüşümleri üzerindeki etkisini incelemek için katotlar, yavaş bir tarama hızında ($0,01\text{mVs}^{-1}$) 2,8-4,3 V potansiyel aralığında CV testleri yapılmıştır. Tüm çevrimlerde hem anodik hemde katodik tepede üç pik gözlemlenmektedir. Bu piklerin her biri, lityumun interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında bir faz geçişine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 3,87- 3,85 V / 3,6-3,61 V'deki ilk oksidasyon zirvesi,

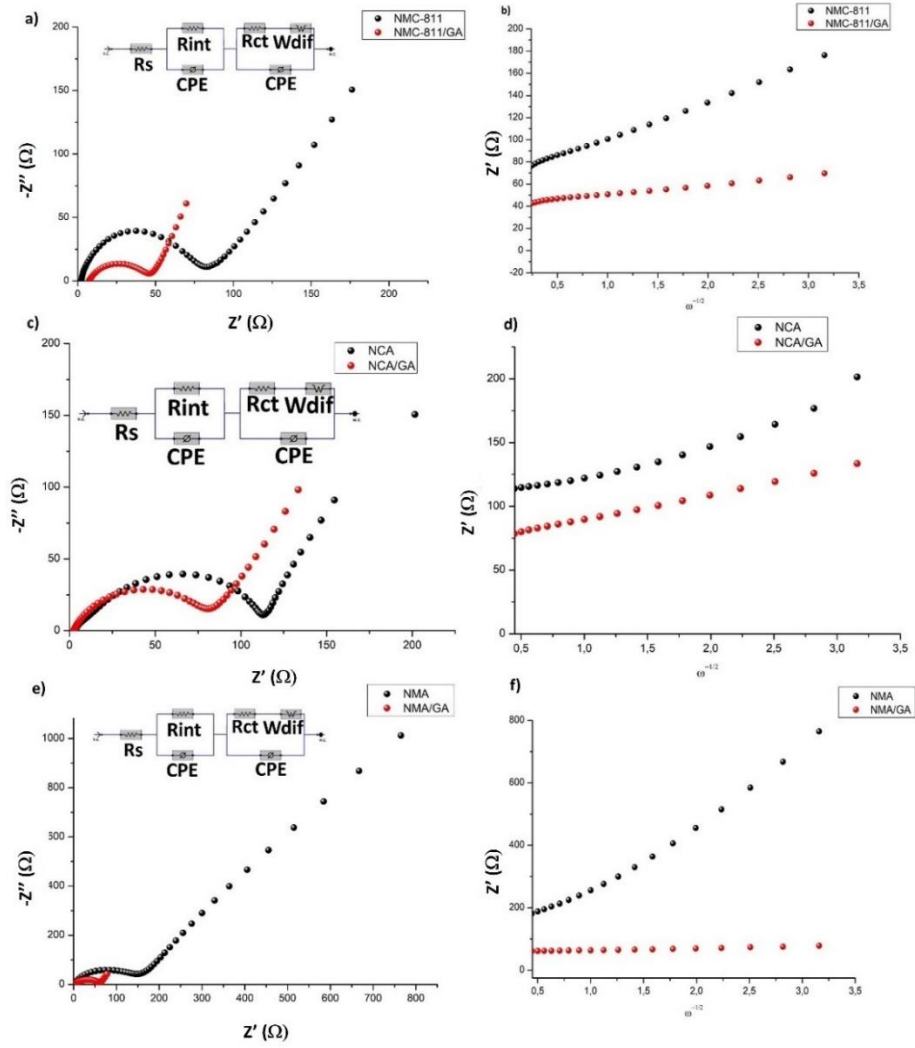
$\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ 'ün oksidasyon/indirgenmesine, 4,09- 4,08 V / 3,86-3,9 V'deki ikinci oksidasyon zirvesi, $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+4}$ 'ün oksidasyon/indirgenmesine ve 4,27-4,24 V / 4,11-4,12 V'deki üçüncü oksidasyon zirvesi $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ oksidasyonuna atfedilmektedir. [292]. Ek olarak, altıgenden (H1) monokliniğe (M), monoklinikten (M) altıgene (H2) ve altıgenden (H2) altıgenden (H3) üç fazlı dönüşümlere atfedilen, her iki malzemede de karakteristik NCA redoks çiftleri görülmektedir. [293]. Genel olarak oksidasyon/redüksiyon tepe noktası arasındaki fark değeri, elektrotların polarizasyon derecesini temsil eder. Sonuçlar, 3B grafen aerjel destekli NCA kompozitinin yalnızca elektrokimyasal reaksiyonun tersine çevrilebilirliğini etkili bir şekilde geliştirmekle kalmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal işlemler sırasında elektrotun polarizasyonunu da azalttığını göstermiştir.



Şekil 4.49. İlk 5 döngü için a) NMA ve b) NMA/GA'nın CV eğrileri.

5 döngü için 2,5 ile 4,5 V arasında $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen saf NMA ve NMA/GA katotları için CV eğrileri Şekil 4.49'da gösterilmektedir. $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$ redoks reaksiyonundan oluşan anodik tepe noktaları NMA ve NMA/GA sırasıyla yaklaşık olarak 4,15 V ve 4,14 V'de gözlenmektedir. Katodik tepeler, $\text{Ni}^{+4}/\text{Ni}^{+2}$ redoks çiftleri tarafından oluşturulan sırasıyla yaklaşık ve 3,47 V ve 3,49 V'de gözlenmektedir. NMA/GA için anodik/katodik tepe noktalarının potansiyel farkı, bozulmamış NMA ile karşılaştırıldığında çok daha küçüktür. Bu, yüksek iletkenliğin sağladığı hızlı elektron transferi nedeniyle, GA çerçevesi sayesinde elektrot polarizasyonunun büyük ölçüde azaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca numunede 3,0 V civarında herhangi bir indirgeme pikinin olmaması Mn iyonlarının yapıdaki +4 oksidasyon formunda stabil kaldığını göstermektedir [289]. Grafen katkılı olanda NMC-811 ve NCA'de de görüldüğü gibi GA katkılı olanda döngülerden sonra piklerin birbirine yakınlığı görülmektedir.

4.2.2.2. Empedans spektroskopisi (EIS)



Şekil 4.50. Ni bakımından zengin katotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri ve difüzyon katsayısı grafikleri a-b) NMC-811 c-d) NCA e-f) NMA.

Ni bakımından zengin katotlarının şarj/deşarj kinetiklerinin etkilerini araştırmak için 10^{-1} – 10^6 Hz frekans aralığında EIS analizi yapılmıştır. Şekil 4.50’de NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının Nyquist grafikleri gösterilmiştir ve eşdeğer devre eki, empedans spektrumlarına yerleştirilmiştir. Nyquist eğrilerinde, yarım daire katot/elektrolit arayüzündeki yük transfer empedansını (Rct) temsil ederken, eğri çizgi (W: warburg empedansı) difüzyonla ifade edilmektedir. Li^+ elektrot ve CPE sayesinde durağan faz elemanları olarak tanımlanmaktadır [294]. Devrede gözlenen R_s direnci, hücredeki elektrolit ve ayırıcı gibi bileşenlerin direncini temsil etmektedir. R_{int} direnci, hem bu yapıdan kaynaklanan direnci hem de partikülleri, karbon yapıları ve akım toplayıcı arasındaki bağ direncini temsil etmektedir. Bir yük transfer direnci olan Rct, orta frekans bölgesinde bir yarım

daireden oluşur. Bu direnç, aktif malzeme, GA ve iletken karbondan oluşan elektrotun direncini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesinde, difüzyon karakterizasyonunu tanımlamak için bir Warburg empedansı kullanılmıştır. Aktif malzemede kullanılan partiküllerinin boyutları ortalama olarak değişken olduğu için devre üzerinde devre elemanı seçimlerinde kapasitans yerine CPE kullanılmıştır. Düşük çaplı yarım daireye sahip olması, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasitesini korumaya yardımcı olduğunu göstermiştir bu da iyi çevrilebilirlikleri ile uyumludur. Ayrıca üretilen elektrotun kararlı yapısı ile de açıklanabilmektedir.

Li-iyon difüzyon katsayısı, empedans spektrumlarından elde edilen verilerle de elde edilebilir. Difüzyon katsayısı hesaplaması genellikle aşağıdaki Denklem 3.3'yi kullanılarak yapılmaktadır.

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (3.3)$$

D, Li⁺ difüzyon sabiti, T mutlak sıcaklık (298,15 K), R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), A katot alanı (m²), n elektron transfer sayısı, C elektrolitteki lityum iyonlarının molar yoğunluğu (1 mol/L , 1M LiPF₆), F, Faraday sabitidir (96485,33 C mol⁻¹) ve σ, EIS ölçümünün difüzyon durumundaki eğimi olarak bilinmektedir [295]. Grafikten, Li⁺ iyon interkalasyon işlemi sırasında GA'nın Ni oranı yüksek katotlarda elektronik iletkenliği ve iyonik difüzyon hızını artırmaya katkıda bulunabileceğini göstermektedir.

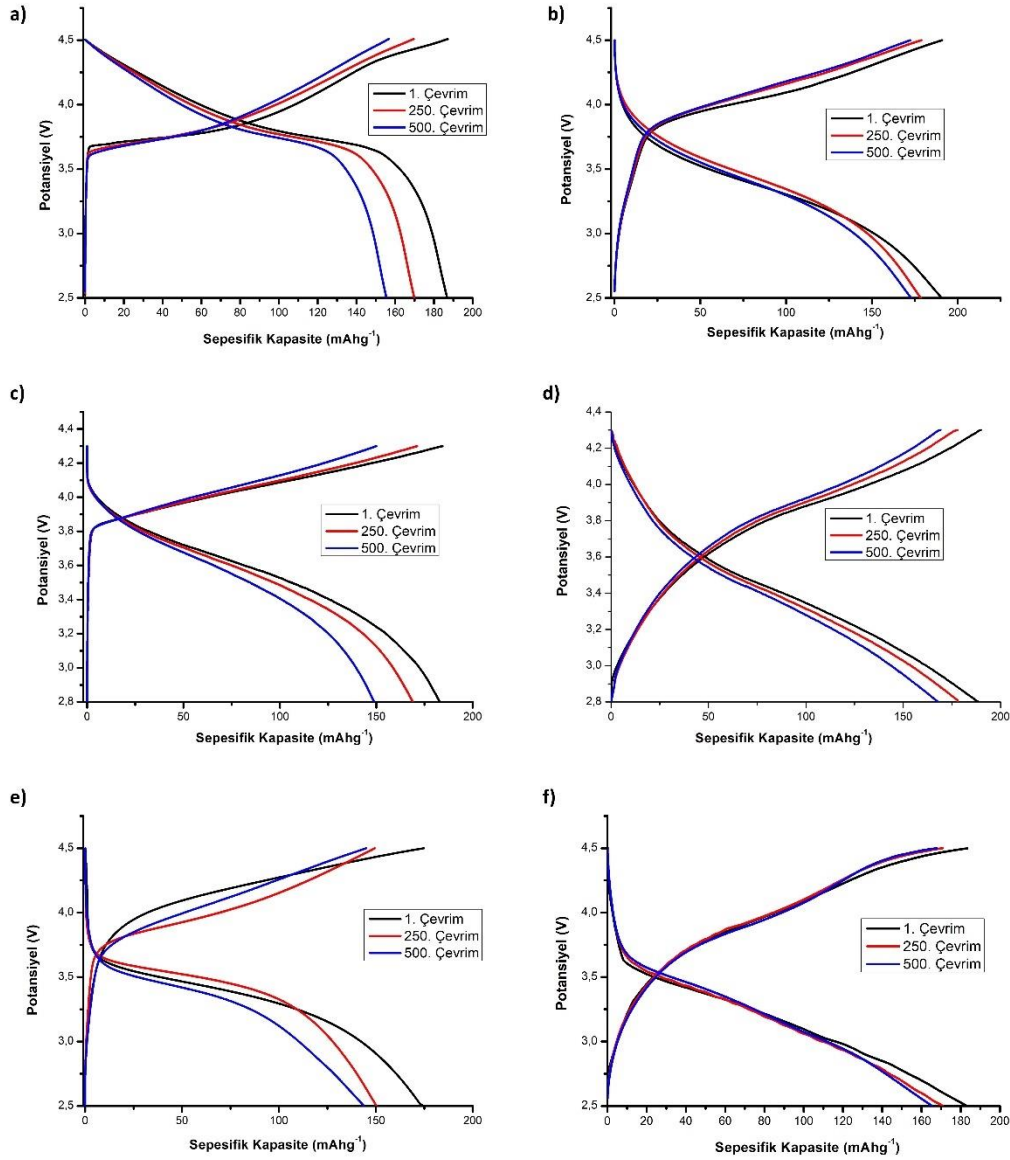
Tablo 4.3. Ni bakımından zengin katot malzemeleri için hesaplanan Rs, Rct ve DLi⁺ değerleri.

	Rs(Ω)	Rct(Ω)	σ	DLi ⁺ (cm ² /s)
NMC-811	4,356	81,9	75,18	1,56x10 ⁻⁹
NMC-811/GA	4,12	47,38	26,29	1,27 x10 ⁻⁸
NCA	3,515	115,5	74,29	1,59x10 ⁻⁹
NCA/GA	3,174	57,71	18,26	2,64 x10 ⁻⁸
NMA	2,816	146,6	71,72	1,71x10 ⁻⁹
NMA/GA	2,717	61,52	17,43	2,89 x10 ⁻⁸

Üretilen NMC-811, NMC-811/GA, NCA, NCA/GA, NMA ve NMA/GA katotlarına ait Rs, Rct, σ ,D değerleri Tablo 4.3'de belirtilmiştir. Genel olarak empedans sonuçlarına bakıldığında Rct değerlerinde NMC-811>NCA>NMA şeklinde artış

göstermektedir. Şekil 4.50’de $\omega^{-1/2}$ ve $Z_{real}(\Omega)$ grafiğini göstermektedir. σ değerinin düşük olması daha yüksek difüzyon katsayısı anlamına gelmektedir. Hesaplamalara göre $NMA > NCA > NMC-811$ olduğu görülmektedir. Ayrıca genel olarak GA katkılı numunelerin difüzyon katsayısının daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek difüzyon katsayısının olması, mükemmel Li^+ -iyon taşıma difüzyon kabiliyetine ve stabilize katot yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca bu durum hücre içi kinetik performansın gelişmiş olduğunu göstermektedir. Aerojel olarak oluşturulan yüksek iletken grafen nedeniyle 3B gözenekli iletken ağ, elektrolitlerin adsorpsiyonu ve depolanması için yüksek bir spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik ve elektrot/elektrolit temas bölgesindeki artış sağlamakla kalmaz, aynı zamanda iletkenliği de geliştirir. Ortaya çıkan benzersiz gözenekli iletken yapı, hem Li^+ hem de elektronların hızlı difüzyonunu kolaylaştırabilir ve Li^+ litasyon ve delitasyon işlemleri sırasında hacimsel değişime uyum sağlayabilir. Ayrıca, iyi dağılmış NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıkları, küçük parçacık boyutu ve daha büyük elektrolit/elektrot temas bölgesi nedeniyle Li^+ ’nın difüzyonunu destekleyen grafen nano tabakaları tarafından sıkıca sarılmaktadır. NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıklar yüzeyi üzerinde grafen nano tabakaları, NMC-811, NCA ve NMA ile elektrolit arasındaki yan reaksiyonu sınırlamak için maske görevi görebilir. Bu nedenle, gözenekli iletken aerojel yapısından ve iyi dağılmış nanoparçacıklardan oluşan NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA kompozitlerini, Li^+ ve elektron göçünü büyük ölçüde iyileştirebilir, organik sıvı elektrolit tarafından NMC-811, NCA ve NMA yüzeyinin korozyonunu önleyebilir ve elektrot yapısını etkili bir şekilde koruyabilir.

4.2.2.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri



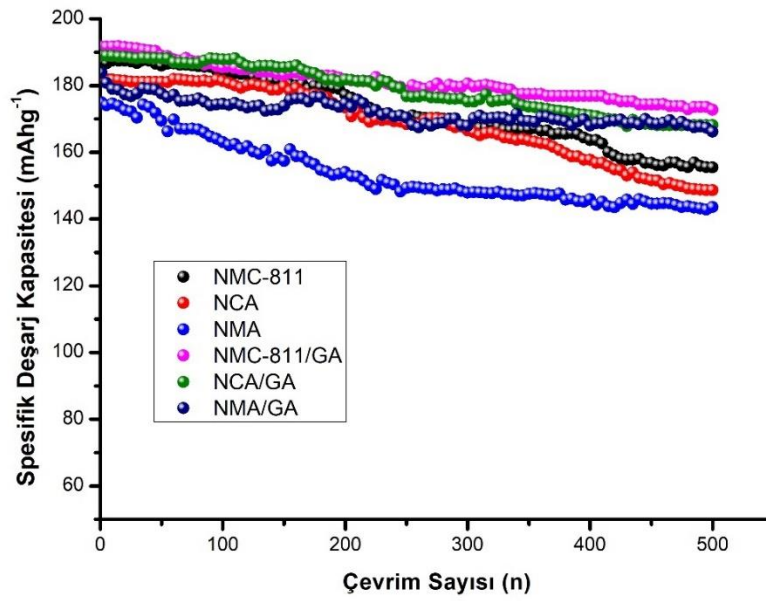
Şekil 4.51. Ni bakımından zengin katotların galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinin grafikleri a) NMC-811 b)NMC-811/GA c) NCA d) NCA/GA e) NMA f) NMA/GA.

Şekil 4.51’de 1., 250, ve 500. döngülerde NMC-811, NMC-811/GA NCA, NCA/GA NMA ve NMA/GA katotlarının galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Elektrokimyasal karakterizasyon ilk önce Li-metal anotlarla eşleştirilmiş madeni para yarım hücrelerinde ve. elektrokimyasal testler 0,5C sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Litaretür çalışmalarında NMC ve NCA gibi katmanlı nikel içeren katot malzemelerinin iyi bir döngü stabilitesine sahip olduğunu ve 3 ile 4,3 V arasında kararlı performans sunduğunu bildirmektedir [296]. Bununla birlikte, bunlar, voltaj

penceresi 4,5 V'a yükseltilmiştir. Bu araştırmada, bu malzemeleri kararlılık sınırlarına kadar zorlamak için 2,5 ile 4,5 V'luk bir voltaj penceresi seçilmiştir. NMC-811 katotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 186,72 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucu deşarj kapasitesi 155,38 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucu kapasite tutma oranı %83,21'dir. NMC-811/GA katotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 191,58 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucu deşarj kapasitesi 172,82 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucu kapasite tutma oranı %90,20'dir. NCA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 182,84 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucunda deşarj kapasitesi 148,8 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucunda %18,61 kapasitesini kaybetmiştir. NCA/GA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 188,88 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucunda deşarj kapasitesi 168,17 mAh g⁻¹'dir ve 500 çevrim sonucunda %10,53 kapasitesini kaybetmiştir. NMA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 174,8 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucunda deşarj kapasitesi 143,58 mAh g⁻¹ 'dir ve 500 çevrim sonucunda %16,87 kapasitesini kaybetmiştir. NMA/GA katot elektrotunun ilk döngü sonucu spesifik kapasitesi 183,8 mAh g⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500. çevrim sonucunda deşarj kapasitesi 165,08 mAh g⁻¹ 'dir ve 500 çevrim sonucunda %10,19 kapasitesini kaybetmiştir (Tablo 4.4). Katkılamanın gelişme aşamasındaki ek girişimden kaçınılması. Al, bu bağlamda yaygın olarak kullanılan şekildedeki biridir. Kural olarak, belirli bir voltajda azalan erişilebilir kapasitelerde eğilim Al > Mn > Co' yu takip etmektedir. Mn'yi baskılayan Li⁺/Ni⁺² katyon karışımına karşı dengeleyici bir katyon olarak Al'ın varlığının, Co'nun yokluğunda yüksek Ni NMA için kritik olduğuna inanılmaktadır. Özellikle NMA'nın şarj-deşarj performansı LiNi_{0,9}Mn_{0,1}O₂'nin [297] aksine, NMC-811 ve NCA 'ninkine çok benzemektedir. Bununla birlikte GA takviyesi ile tasarlanan gözenekli yapının hacimsel değişimi hafifletebileceğini ve döngü sırasında NMC-811, NCA, NMA nano parçacıklarının aglomerasyonunu etkili bir şekilde engelleyebileceğini göstermektedir. Ayrıca, NMC-811, NCA, NMA nanoparçacıklarının yüzeyine sarılmış grafen nano-tabakaları, aktif malzemenin elektrolit içinde çözünmesini bastırmak ve Li⁺'nin yerleştirme işlemleri sırasında yan reaksiyonların oluşumunu azaltmak için koruyucu bir kaplama görevi görebilir ve Li⁺ iyonlarının hareketini önemli ölçüde geliştirmiştir.

Tablo 4.4. Ni bakımından zengin katot malzemeleri için hesaplanan spesifik deşarj değerleri.

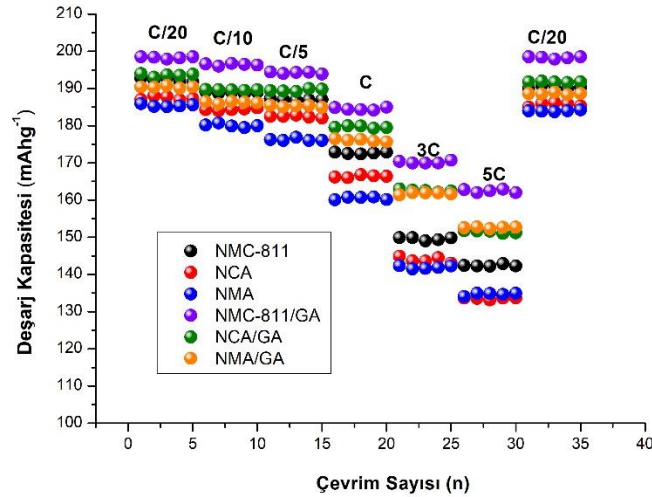
Elektrot	1.çevrim (mAhg ⁻¹)	250.çevrim (mAhg ⁻¹)	500. çevrim (mAhg ⁻¹)	% Kapasite tutma
NMC-811	186,72	169,7	155,38	83,21
NCA	182,84	168,87	148,8	81,38
NMA	174,8	149,8	143,58	82,13
NMC-811/GA	191,58	178,4	172,82	90,20
NCA/GA	188,88	177,97	168,17	89,47
NMA/GA	183,8	170,4	165,08	89,81



Şekil 4.52. NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, ve NMA/GA katotlarının çevrim sayılarının fonksiyonu olarak spesifik deşarj kapasitesi grafiği.

Şekil 4.52’de NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim sayılarının fonksiyonu olarak spesifik deşarj kapasitelerini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, 500 döngüden sonra NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının sırasıyla 155,38 mAh g⁻¹, 148, 8 mAh g⁻¹, 143,58 mAh g⁻¹, 169,32 mAh g⁻¹, 166,11 mAh g⁻¹ ve 165,08 mAh g⁻¹’lık kapasite değerleri elde edilmiştir. 500 döngü sonundaki kapasite tutmaları ise NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, ve NMA/GA elektrotları için sırasıyla %83,21, %81,38, %82,13, %90,26, %89,47 ve %89,81 olarak elde edilmiştir. NMA’nın çevrim sayıları performansına bakıldığında daha düşük kapasiteye sahip olmasına rağmen kapasite tutma oranında NMC-811’e yaklaştı ve NCA’ninkinden

biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, NMC-811 veya NCA'ye karşı rekabet edebilmesi için önemli bir performans ölçüsüdür. GA katkılı nano kompozit elektrotun daha büyük tersinir kapasitesi ve geliştirilmiş çevrim kabiliyeti gibi üstün elektrokimyasal özellikleri, grafen nano tabakalarına dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Grafen nano tabakalarının, tabakaları arasında NMC-811, NCA, NMA'nın iyi dağılımı daha büyük aktif yüzeyler sağlamaktadır. Bununla birlikte, grafen içermeyen numunelerin çamur hazırlama aşaması sırasında aktif malzemelerin aglomere olması yüzey alanını azaltmaktadır ve bu da önemli bir kapasite kaybına neden olmaktadır. Grafenin yüksek yüzey alanı, mekanik dayanımı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle NMC-811, NCA, NMA tanelerinin hacimsel gerinimini tamponlamaktadır.



Şekil 4.53. NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA, ve NMA/GA katotlarına ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

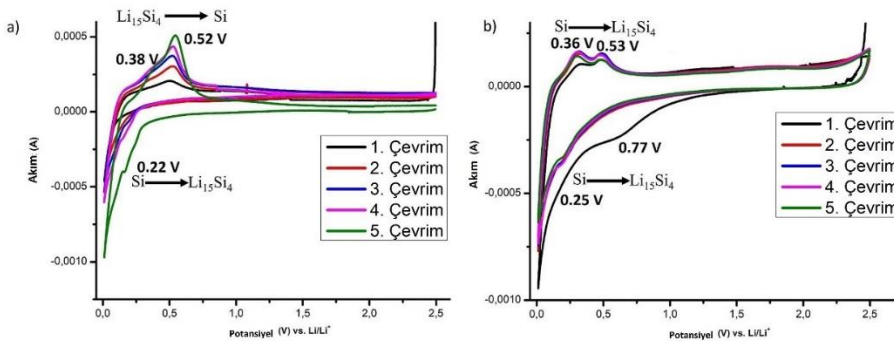
Şekil. 4.53'de NMC-811, NCA, NMA, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarına ait farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasitesine karşı çevrim sayısı grafiğini göstermektedir. 0,05, 0,1, 0,2, 1, 3 ve 5 C'deki spesifikdeşarj kapasiteleri verilmiştir. Tüm elektrotların ilk 15 çevrim C/20, C/10 ve C/5 hızındadeşarj kapasiteleri neredeyse stabilken C oranı arttıkça güçlü bir düşüş görülmektedir. Bununla birlikte, 5C'de çevrimden sonradeşarj hızının C/20'ye düşmesi,deşarj kapasitesinin geri kazanılmasına yol açmıştır (Tablo 4.5). Genel olarak çevrim sayılarının oranları baz alındığı zaman NMC-811, NCA ve NMA yüzdelik oran olarak değerlendirildiğinde birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Fakat C oranının

artmasından sonra özellikle 3C ve 5C yüksek hızında muhtemelen şiddetli partikül çatlamasından dolayı NCA katot malzemesi en az kararlı olanıdır. Sonuç olarak, hız yeteneği olarak bakıldığında NMA'nın NMC veya NCA'ya karşı rekabet edebildiği görülmektedir. NCA' e göre NMA, Mn ve Al'nin katmanlı Rm3 yapısını etkili bir şekilde stabilize ettiği ve delitasyon üzerine $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 'nin çok aşamalı faz geçişlerini bastırdığı CV eğrilerinde gösterilmiştir. 3B gözenekli iletken grafen aerojel sarılı ağ daha iyi hız yeteneği sergiler ve 3B gözenekli iletken mimarisi GA katkılı kompozitlerde farklı C oranlarda katkısız olan katot malzemelerine göre olağanüstü avantajlar sağlamaktadır. Yüksek oranların altında iki elektrot arasındaki farklar daha belirgindir. Örneğin, NMC-811/GA numunesi NMC-811 elektrotununkinden çok daha yüksektir ve elektronların artan polarizasyon ve hızlandırılmış difüzyon hızı nedeniyle olabilir. Gözenekli aerojel mimarisi, difüzyon kanallarını artıran ve Li^+ 'nin hızlı difüzyonunu destekleyen geniş bir spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik sunmaktadır. Gözenekli grafen aerojelinin eklenmesi, elektrot/elektrolit temas bölgesini daha da genişletmektedir.

Tablo 4.5. Ni bakımından zengin katotların farklı şarj/deşarj oranlarındadeşarj kapasitesi.

	C/20 (mAhg ⁻¹)	C/10 (mAhg ⁻¹)	C/5 (mAhg ⁻¹)	C (mAhg ⁻¹)	3C (mAhg ⁻¹)	5C (mAhg ⁻¹)	C/20 (mAhg ⁻¹)
NMC-811	192,1	188,8	187,1	172,1	149,9	142,3	190,7
NMC-811/GA	198,5	196,1	194,7	184,7	170,1	162,1	198,8
NCA	188,7	184,3	183,9	166,3	143,6	133,6	185,7
NCA/GA	194,2	190,6	189	180,4	162,8	151,8	189,8
NMA	185,8	179,9	176,8	160,8	142,2	134,2	184,2
NMA/GA	190,2	186,3	185,2	176,2	161,2	152,6	188,5

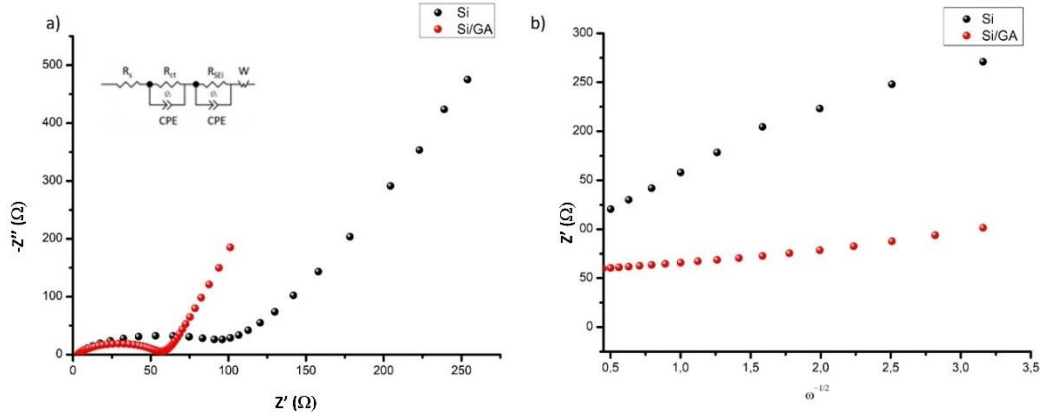
4.2.3. Si esaslı malzemelerin elektrokimyasal analizleri



Şekil 4.54. a) Si ve b) Si/GA anotlarının döngüsel voltametri.

5 döngü için 0,01 ile 2,5 V arasında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen saf Si ve Si/GA anot için döngüsel voltamogram eğrileri Şekil 4.54'de gösterilmektedir. Si elektrotların elektrokimyasal davranışı ve Şekil 4.54.(a)'da gösterilmiştir. İlk olarak, saf silisyum anodun ilk katodik taramasında, 0,7 V potansiyelde başlayan ve 0,3 V'a kadar devam eden katodik geniş eğim, elektrolit ile elektrot yüzeyi arasındaki SEI tabakası tam olarak oluşmamıştır. Birinci çevrim ve katodik akımın devamında elektrolit ayrışmasının [298] olarak devam ettiği gözlenmiştir. Birinci döngüde daha düşük anodik ve katodik akımın gözlemlenmesi, daha az lityum iyonunun ayrıştığını ve yükün birinci döngüde elektrolit bozunması tarafından tüketildiğini ve bunun da silisyum anotlarda geri dönüşü olmayan önemli bir kapasite kaybına yol açtığını göstermektedir. Üretilen saf silisyum anodun ilk katodik taramasında 0,22V civarında bir pik gözlenmezken, ikinci katodik taramada yaklaşık 0,22V'da bir redüksiyon piki gözlenmiştir, bu da silisyum parçacıklarına lityum iyonlarının girdiğini ve amorf oluşumuna işaret etmektedir. Birinci katodik taramada litasyon piki görülmemesinin nedeninin, silisyum esaslı anotların birinci çevrimde yapısal bir dönüşüm geçirmesi ve bunun ikinci çevrimde 0,22V civarında bir litasyon piki oluşmasına neden olması olduğu düşünülmektedir [299]. Saf silisyum elektrotun ilk anodik taramasında potansiyel değeri 0,52V olan bir oksidasyon tepe noktası gözlemlendi. İkinci ve üçüncü anodik taramada bu pikin ayrıldığı ve 0,38V potansiyel değerinde hafif bir oksidasyon piki olduğu görülmektedir. Anodik tepe, alaşımdan amorf Li_xSi veya $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (kristal) Si'den kristal silisyuma dönüşümünü temsil etmektedir [300]. Birinci döngüde daha düşük anodik ve katodik akımın gözlemlenmesi, daha az lityum iyonlarının ayrıştığını ve yükün birinci döngüde elektrolit bozunması tarafından tüketildiğini ve bunun da silisyum anotlarda önemli ölçüde geri döndürülemez kapasite kaybına yol açtığını göstermektedir. Si/GA (Şekil 4.54.(b)) kompozit anotun CV'si incelendiğinde, ilk katodik taramada 0,77V potansiyel değerinde geniş bir redüksiyon piki gözlenmiştir. Bu zirve, katı elektrolit arayüzünün oluşumuna atfedilebilir ve sonraki döngülerde gözlenmedi. Bu da oluşan SEI katmanının kararlı olduğunu göstermektedir. 0,25V civarında ortalanmış büyük ve zayıf tepe noktası, Li_xSi alaşımından lityum delitasyon işleminin yavaş olduğunu gösterir. 0,38 V ve 0,52 V potansiyel değerlerindeki zirveler, lityum ve silisyumun amorf Li_xSi alaşımından amorf silisyuma 2 adımda gerçekleşen faz geçişini göstermektedir. Döngü sayısı arttıkça, Si'nin karakteristik tepe noktaları keskinleşir ve bunun bir aktivasyon işlemi sırasında elektrot kinetiğinin gelişim

gösterdiği düşünülmektedir [301]. Si/GA için anodik/katodik piklerin akım farkı, saf Si'a kıyasla çok daha küçüktür. Buda yapıda iyileşme sağladığını göstermektedir.



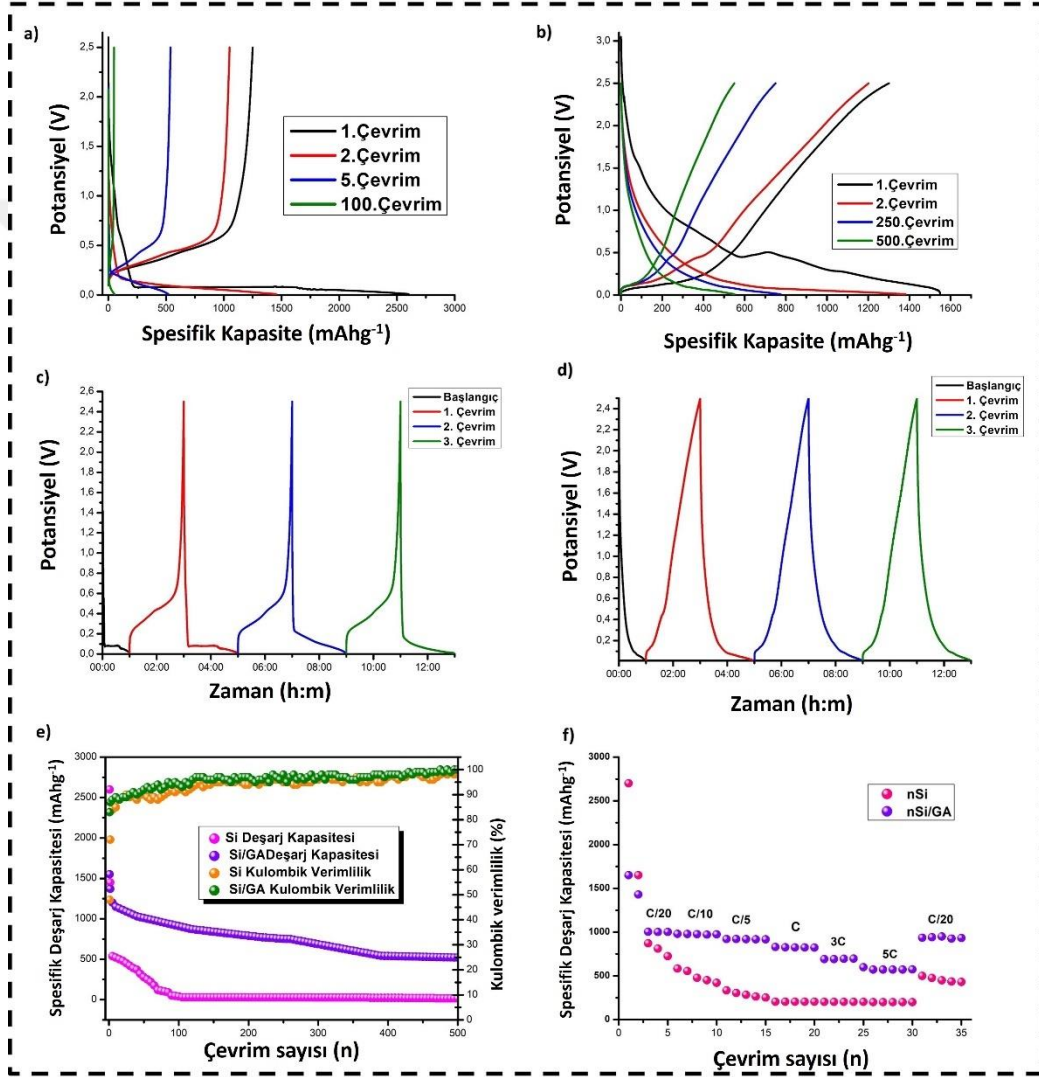
Şekil 4.55. a) Si ve b) Si/GA yarı hücresinin çevrim öncesi EIS analizi.

Tablo 4.6. Si ve Si/GA anot malzemeleri için hesaplanan R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{sei}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	$DLi^+ (cm^2/s)$
Si	3,546	3,567	100,01	100,61	$2,41 \times 10^{-13}$
Si/GA	2,174	3,229	56,58	15,39	$1,03 \times 10^{-11}$

Şekil 4.55, a) empedans b) Si, Si/GA anotlarının $Z_{real} - \omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişkinin grafiklerini göstermektedir. Nyquist grafikleri de eşdeğer bir devreye yerleştirmiş ve iç kısımda gösterilmiştir. Şekil 4.55.(a), elektrotlar için elektrokimyasal davranışın özelliklerini doğrulamak üzere araştırılan saf Si ve Si/GA anotlar için EIS ölçümlerini ve eşdeğer devre modelini göstermektedir. Eşdeğer devrede görüldüğü gibi R_s , R_{int} ve R_{ct} sırasıyla elektrolit direnci, katı arayüzey tabakası direnci ve yük transfer direnci olarak bilinir, CPE R_{int} ve R_{ct} ile ilişkili sabit faz elemanlarıdır ve W_{dif} Warburg empedansıdır. Lityum iyonlarının elektrot matrisine difüzyonu ile bağlantılıdır [302]. Elektrodun yük transfer direnci (R_{ct}) düşük olduğunda, Nyquist çizimleri küçük yarıçaplı bir yarım daireyi göstermektedir. Eşdeğer devre kullanılarak Si, Si/GA örneklerinden sırasıyla 102,1 Ω ve 58,3 Ω yük transfer direnci değerleri elde edildi Si yarı hücresindeki düşük empedans, yüksek elektrik iletkenliği, düşük polarizasyon, yüksek akım yoğunluğunda sabit elektrokimyasal özellikler ve şarj/deşarj döngüsü stabilitesi sağlamaktadır [303]. Grafikten anlaşılacağı üzere, Si/GA anodunun elektronik iletkenliği ve iyonik difüzyon hızının artmasına katkıda bulunmuştur. Si ve Si/GA anotlarının R_s , R_{ct} , σ , D değerleri hesaplanarak Tablo 4.6 'da verilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre GA katkılı numunelerin Li^+ difüzyon katsayısının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Grafiğe göre, Li^+ iyon interkalasyon işlemi sırasında GA'nın Si anotta elektronik iletkenliği ve iyonik difüzyon hızını artırmaya katkıda bulunabileceğini göstermektedir. Yüksek difüzyon katsayısı, mükemmel Li-iyon taşıma difüzyon kabiliyetine ve stabilize anot yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Aerojel olarak oluşturulan oldukça iletken GA sayesinde, 3B gözenekli iletken ağ, elektrolitlerin adsorpsiyonu ve depolanması için elektrot/elektrolit temas bölgesinde bir artış sağlamakla kalmaz, aynı zamanda iletkenliği de geliştirmektedir.



Şekil 4.56. a) Saf Si b) Si/GA anodunun galvanostatik deşarj-yük eğrileri c) saf Si elektrodunun ilk 3 çevrimi için voltaj-zaman eğrisi d) Si/GA elektrodunun ilk 3 çevrimi için voltaj-zaman eğrisi. e) saf Si ve Si/GA anotların döngüsel performansı f) Farklı şarj/deşarj hızlarında saf Si ve Si/GA anotlarının spesifik deşarj kapasitesi-döngü sayısı.

C/2 oranındaki saf Si anot için 1., 2., 5. ve 100. çevrim sonrası galvanostatik şarj ve deşarj testleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.56.(a)'da gösterilmiştir. İlk çevrimler

incelendiğinde saf Si ile elde edilen elektrotların deşarj kapasitesi Si/GA kompozit anottan daha yüksektir. Bu fenomen, gram başına yüksek özgül kapasitansa sahip Si miktarının çıplak Si elektrotta en yüksek olması ile açıklanabilir [304]. Bu elektrot, ilk döngüde 2600 mAh g⁻¹ deşarj kapasiteleri ve 1450 mAh g⁻¹ şarj kapasiteleri sunmaktadır. Ancak 50 devirden sonra neredeyse tükenmiştir ve 100 devirden sonra 78 mAh g⁻¹ özgül deşarj kapasitesi göstermiştir. Bu keskin düşüş elektrotun ayrılmasına ve bütünlüğünün kaybolmasına bağlanabilmektedir [305]. C/2 hızında Si/GA kompozit anot için 1., 2., 250. ve 500. gerilim profillerinde galvanostatik şarj ve deşarj testleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.56.(b)'de gösterilmiştir. 1570 mAh g⁻¹'lik ilk spesifik deşarj kapasitesi ve 562 mAh g⁻¹'lik 500'üncü deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu sonuçlar, tasarlanmış gözenekli GA takviyeli kompozitin yapıdaki hacimsel değişimi azaltabileceğini ve döngü sırasında Si nanopartiküllerin toplanmasını etkili bir şekilde engelleyebileceğini göstermektedir. Ayrıca, Si nanopartiküllerin GA takviyesi ile, koruyucu bir kaplama görevi görebilir ve aktif maddenin elektrolit içinde çözünmesini baskılayarak ve Li⁺'nın litasyon/delitasyon süreçleri sırasında yan reaksiyonların oluşumunu azaltarak önemli ölçüde iyileştirilebilir. Şekil 4.56.(c-d), saf Si ve Si/GA elektrotları için ilk 3 döngü için Voltaj-zaman eğrisini göstermektedir. Gerilim voltajı 2,5 V'a yükseltilmiştir. Üretilen Si ve Si/GA anotlar için yapılan şarj/deşarj testlerinin sonuçları Şekil 4.56.(e)'de verilmiştir. Çevrim testi sonuçlarından Si elektrotun ilk çevrimdeki özgül deşarj kapasitesinin 2600 mAh g⁻¹ olduğu görülmektedir. Yüksek silisyum oranı, yüksek bir başlangıç kapasite değeri ile sonuçlanmıştır. Silisyum esaslı elektrotların şarj ve deşarj sırasında oluşan hacim genişlemesinden dolayı başlangıçtaki yüksek kapasitans değerlerini koruyamadıkları literatürde açıkça belirtilmiştir [306]. Bu nedenle silisyum bazlı elektrotlardaki kapasitans değeri 100 devirden sonra neredeyse sıfıra ulaşır. Si/GA anodunun birinci çevrim deşarj kapasitelerinin sırasıyla 1550 mAh g⁻¹ olduğu görülmektedir. Si/GA anodunun ilk döngü kapasitesi, saf Si anoduna kıyasla daha düşüktür çünkü saf Si anot, Si/GA anodundan daha az silisyum içermektedir. Ancak Si/GA anodunun Si anodundan daha kararlı bir çevrim ömrü sergilediği gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin GA takviyesinin silisyum ile elektrolit temasını azaltması ve şarj/deşarj sırasında silisyumları çevreleyerek SEI tabakasının büyümesini engellemesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca GA'nın esnek yapısının elektrokimyasal kararlılık sağlaması ve lityumun litasyon/delitasyon işlemi sırasında çok iyi elektriksel temasının kararlı bir çevrim ömrü elde edilmesinde etkili olduğu

düşünülmektedir. Hız performansı, lityum iyon pil uygulamaları için temel kriterlerden biridir. Hücre örneklerinin farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir ve sonuç Şekil 4.54.(f)'de gösterilmektedir. Sonuç, Si/GA anodunun diğer numunelere kıyasla iyi bir hız kapasitesi sergilediğini göstermiştir. Tablo 4.7'de saf Si ve Si/GA elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında spesifikdeşarj kapasite değerleri verilmektedir.

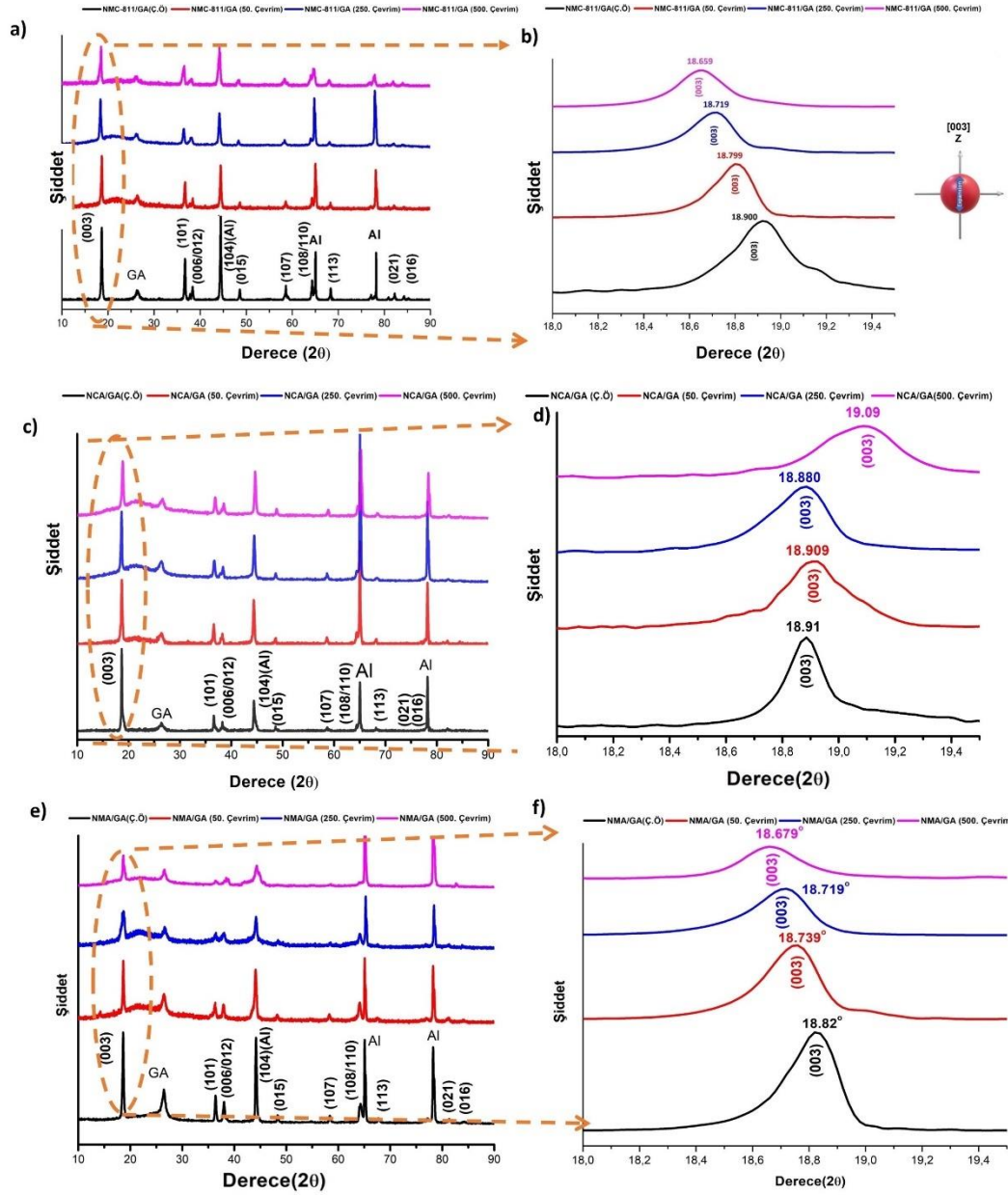
Tablo 4.7. Farklı şarj/deşarj hızlarında saf Si ve Si/GA anotlarının spesifikdeşarj kapasitesileri.

	C/20	C/10	C/5	C	3C	5C	C/20
	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹	mAh g ⁻¹
Si	1351,6	580	287,6	204,2	202	175	458,2
Si/GA	1267,2	996	919	825,6	674,2	572	937

4.2. Çevrim Sonrası Elektrotların Karakterizasyonu ve Empedans Testleri

4.2.1. Ni bakımından zengin katotların yapısal karakterizasyonu ve empedans testleri

Yaşlandırma, lityum iyon pillerde kapasite ve güç azalmasına ve elektrot bozulmalarına yol açmaktadır. Malzeme düzeyinde, esas olarak lityum metal, anot ya da katot bölmelerindeki aktif malzemelerin kaybıyla ilişkilendirilir. Bu tür değişiklikler zamana bağlı veya döngüsel olarak meydana gelebilir. Elektrokimyasal döngü sırasında kapasite kaybının potansiyel bir nedeni, geri dönüşü olmayan mekanik arızalardır. NMC-111[307], NMC-442[308], NMC-532[309], NMC-811[310] ve NCA [311] dahil olmak üzere birçok Ni esaslı katot bileşimi için partikül parçalaması ve faz dönüşümünün bozunma mekanizmaları olduğunu çeşitli çalışmalar kanıtlamıştır. Genel olarak, Ni bakımından zengin katot malzemeleri, daha yüksek üst kesme voltajında ve yüksek sıcaklıklarda ciddi bozulma ile karşı karşıya kalmaktadır. Bunlar elektrolit ayrışması, O₂ oluşumu, anoda Ni⁺² göçü, CEI çözünmesi ve Ni bakımından zengin katot malzemelerinde benzerlerini içeren ana performans bozulma yolları olarak özetlemektedir.



Şekil 4.57. a) Ni bakımından zengin katotların çevrim sonrası XRD paternleri a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e-f) NMA/GA.

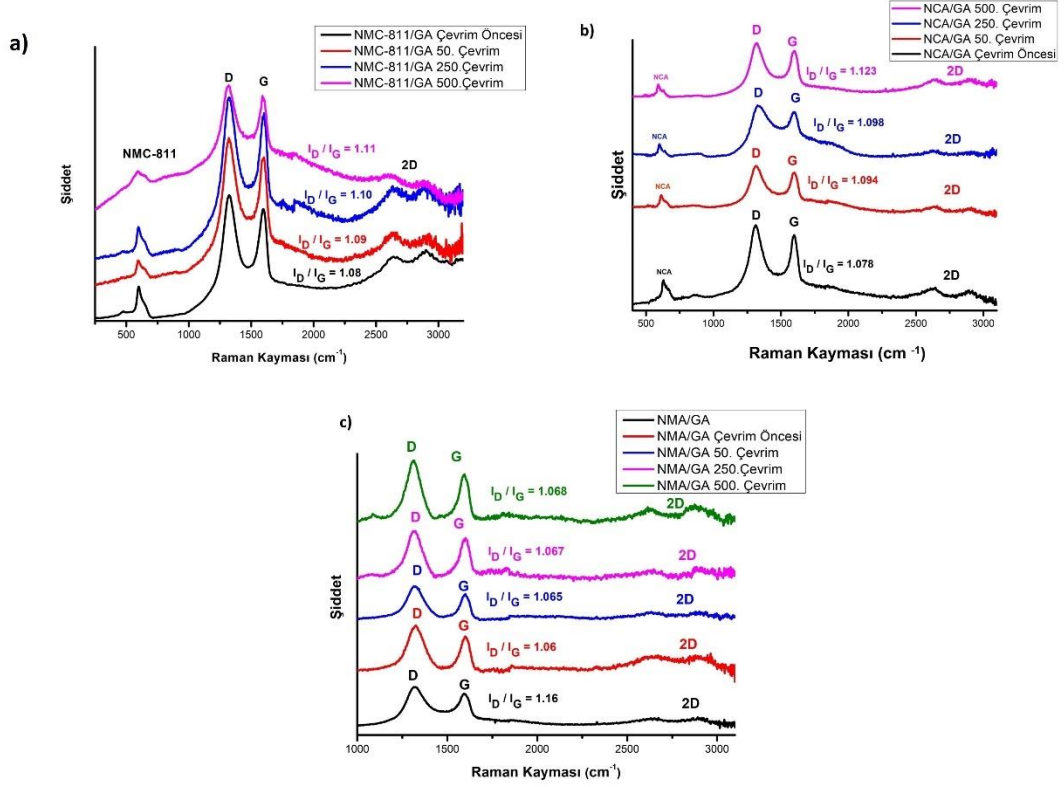
Şekil 4.57 'de NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA, numunelerinin çevrim öncesi, 50. çevrim sonrası, 250. çevrim sonrası ve 500. çevrim sonrası XRD Analizi gösterilmektedir. Pik noktaları, herhangi bir safsızlık olmadan R-3m uzay grubundaki altıgen α -NaFeO₂ yapısıyla uyumludur. 20° ve 28° arasında indirgenmiş grafen aerogel ait pik görülmektedir. Gösterilen analizlerde 44°, 65° ve 78° pozisyonlarında alüminyuma ait piklerde bulunmaktadır. Çünkü taramalar alüminyum folyo üzerine kaplanmış elektrot üzerinden yapılmıştır. Kafes distorsiyonu çoğunlukla (006)/(102) ve (108)/(110) çiftlerin bölünmesinden kaynaklanmaktadır ve bu bölünme tabakalı bir

yapının elde edildiğini doğrulamaktadır. Çevrim öncesi Her üç elektrot için, (006), (012) ve (018), (110) tepelerinin net bir şekilde ayrılması, katyon sıralamalarının çıkması iyi katmanlı bir yapıya işaret etmektedir. Genel olarak bakıldığında Ni oranı yüksek katot malzemesinin genel yapısının bozulmadığı, yapıda lityum giriş ve çıkışlarından dolayı amorf bir yapının ortaya çıktığı gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre a ve c kafes parametreleri hesaplanmıştır. XRD ölçümleri, a ve c kafes parametrelerinin değişikliklerine atfedilen birim hücrenin bir hacim değişikliğini ortaya çıkarmıştır. Şarj -deşarj işlemleri sırasında XRD ölçümleri, a ve c kafes parametrelerinin değişikliklerine atfedilen birim hücrenin bir hacim değişikliğini ortaya çıkarmaktadır. Nikel içeriği arttıkça, Ni^{+3} iyonları tarafından indüklenen Jahn-Teller distorsiyonlarının daha yüksek miktarından kaynaklanabilecek birim hücrede daha güçlü bir hacim değişikliğinin meydana geldiği de bildirilmektedir [312]. Geçiş metal katmanlarının birbirine olan mesafesini temsil eden kafes parametresi c için oksijen atomları arasındaki artan elektrostatik itme nedeniyle lityum çıkarıldığından birim hücre c-yönünde genişlemektedir. Bu açıkça numunelerde kafes genişlemesinin meydana geldiğini gösterir. Pik yoğunluğu düşüşler göstermiştir ve bu durum yapının kristalinitesinin azaldığını ortaya koymaktadır. Kristal indeksi, I_{max}/β , XRD datalarından faydalananarak numunelerin kristallenme derecesini vermektedir. Burada, I_{max} pikin maksimum şiddetini ve β FWHM değerini göstermektedir. Bragg yasasına göre; düzlemler arası mesafe azaldıkça teta artmaktadır. Düşük 2θ değerlerine kayması genellikle d(003)'deki artışı gösterir. (003) oksit zirvesinin hücre yaşlandıkça daha küçük 2θ 'ya hareket etmektedir; bu davranış, oksitten Li-iyonların ekstraksiyonundan kaynaklanan c eksen parametresinin genişlemesi ile tutarlıdır. NMC-811/GA ve NMA/GA birim hücre hacminde benzer c/a oranında monoton olarak artma göstermektedir. NCA/GA katot malzemesinde ise İlk başta, oksijen atomları arasındaki artan elektrostatik itme nedeniyle lityum çıkarıldığından birim hücre c-yönünde genişler. Şarj devam ettikçe, c latis parametresinde azalma meydana gelmektedir. Sonuç olarak, oksijen atomları arasındaki itme azalır ve metal ve oksijen arasındaki kovalentlikteki artış nedeniyle c parametresi küçülür (Tablo 4.8). Bu sonuçta daha da hızlandırılmış bozunma fenomenine yol açmaktadır. İlk başta, hacim değişikliği ikincil partiküllerde strese neden olarak birincil partiküller arasında çatlaklara, yani taneler arası çatlamaya neden olmaktadır. Sonuç olarak, birincil parçacıkların ikincil parçacık matrisinden ayrılmasıyla bağlantılı olan kapasite azalması meydana gelmektedir. Burada, ayrılmış parçacıkların direnci büyük ölçüde

artar ve aşırı bir durumda inert faz olarak bulunur. NCA parçacıklarının Besli ve ark. [313] böyle bir korelasyonu kanıtlamıştır, NCA partikülü içindeki taneler arası çatlamanın bir sonucu olduğunu göstermişlerdir [313]. Bununla birlikte, NCA için birim hücre hacmi, c/a oranı önce artar ve ardından azalır. Woodford ve diğerleri [314] tarafından açıklandığı gibi, kristal anizotropi (c/a oranı) taneler arasında mikro kırılmaya yol açabilen uyumsuz gerilimler yaratmaktadır. Kırılma kriterleri, c/a'daki değişimi, elastik sabitleri ve bileşiğin kırılma tokluğunu ve kristalit boyutunu içermektedir.

Tablo 4.8. GA katkılı Ni bakımından zengin katot malzemeleri için çevrim öncesi ve sonrası hesaplanan kafes parametreleri.

	2 θ	d ₍₀₀₃₎	d ₍₁₁₀₎	a	c	c/a	Kristallik Derecesi
NMC-811 GA Ç.Ö	18,900	4,6915	1,4274	2,8548	14,0745	4,9301	369,00369
NMC-811/GA 50. Çevrim	18,799	4,7165	1,4329	2,8658	14,1495	4,937365	320,512
NMC-811/GA 250. Çevrim	18,719	4,7365	1,4317	2,8634	14,2095	4,962	296,735905
NMC-811/GA 500. Çevrim	18,659	4,7516	1,4325	2,865	14,2548	4,975	291,54
NCA/GA Ç.Ö	18,91	4,6890	1,4293	2,8586	14,0670	4,9209	423,728
NCA/GA 50. Çevrim	18,909	4,6893	1,4298	2,8587	14,0679	4,9210	421,8360656
NCA/GA250. Çevrim	18,880	4,6964	1,4302	2,8604	14,0892	4,9256	414,9409283
NCA/GA500. Çevrim	19,09	4,6448	1,4328	2,8634	13,9344	4,8663	409,9377593
NMA/GA Ç.Ö	18,82	4,7114	1,4321	2,8642	14,1342	4,9347	380,2281369
NMA/GA 50. Çevrim	18,739	4,7316	1,4320	2,864	14,1948	4,9546	362,318840
NMA/GA 250. Çevrim	18,719	4,7365	1,4280	2,856	14,2095	4,9753	218,4713376
NMA/GA 500. Çevrim	18,679	4,7464	1,4260	2,852	14,2392	4,989	199,8601399



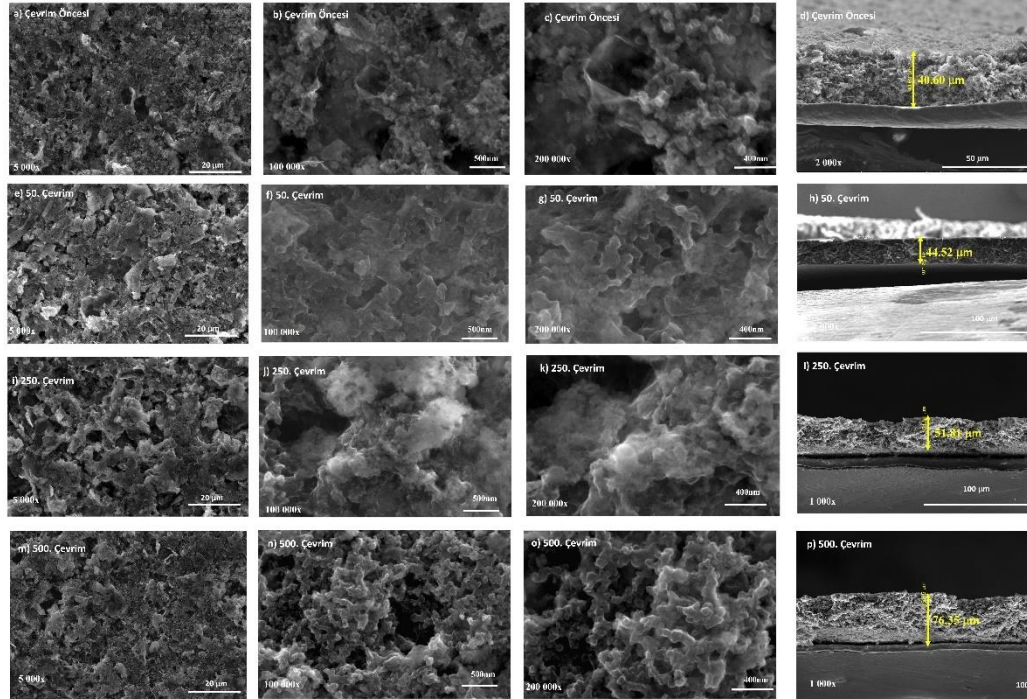
Şekil 4.58. Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası Raman spektrumları a)NMC-811/GA b) NCA/GA c) NMA/GA.

Şekil 4.58.(a)'da, NMC-811/GA katodunun döngü öncesi, 50. döngü, 250. döngü ve 500. döngü Raman spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 472 cm^{-1} titreşimli eğilme (Eg) ve 590 cm^{-1} esneme (A1g) modlarına karşılık gelmektedir. [315,316]. Bu döngü öncesi hesaplanan değer, elektrot aynı zamanda SuperP karbonları da içerdiğinden beklenenden düşüktür [317]. Karbon malzemeleri değerlendirmek için kullanılan iki kantitatif indeks vardır ve bunlardan biri I_D/I_G oranıdır. Bu oran, karbon ağ yapılarının düzensizliğini değerlendirmek için kullanılır. Elektrotlara uygulanan devir sayısı arttıkça pikin bozulmadığı, elektrotların I_D/I_G oranının arttığı ve yapısal bozuklukların olduğu gözlenmiştir. GA'nın döngüdeki davranışındaki değişiklikler, Şekil 4.58.(a)'da karakterize etmek için standart bir araç olan Raman spektroskopisinden elde edilen verilerde de belirgindir. Şekil 4.58.(b)'de NCA/GA katot elektrotlarının döngü öncesi ve sonrası Raman spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 500 cm^{-1} 'deki geniş tepe noktası, saf NCA nanopartikülleri için spesifik tepe noktasını açıkça göstermektedir. G bandı, $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ titreşim moduna karşılık gelir ve genellikle tüm sp^2 karbon atomu çiftlerinin düzlem içi gerilmesine atfedilir. D bandı, $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ kusur kaynaklı Raman özellikleridir. Elektrotlara uygulanan devir sayısı arttıkça

elektrotların I_D/I_G oranının arttığı gözlenmiştir. Bu, döngü sonrası elektrot yapılarında yapısal hataların arttığını göstermektedir [318]. Bu veriler, pozitif elektrot karbonlarının uzun süreli döngüden sonra küçük yapısal düzensizliklere tabi olduğunu göstermektedir. Sonia ve ark. tarafından [319] 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, çok katmanlı grafen filmlerin şarj ve deşarj sırasında grafen filmlerde meydana gelen iç gerilmeleri Raman analizi ile gözlemlemişlerdir. Ürettikleri grafen filmlerin döngü sonrası Raman analizinde D bandının yoğunluğunun arttığını ve bu nedenle numunenin I_D/I_G oranında artış gözlemlediklerini ve döngü sonrası I_D/I_G oranının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu, şarj ve deşarj sırasında yerleştirme / çıkarma işleminde meydana gelen yapısal bozulma ile ilgili olabilir. Döngü sırasındaki yapısal davranışı incelemek için, NMA/GA elektrotunun döngü öncesi, 50., 250. ve 500. döngülerdeki Raman analizi Şekil 4.58.(c)'de gösterilmektedir. $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 'deki G bandı ve tüm sp^2 karbon düzlemi kafa içi strese atfedilen atom çiftleri yaklaşık 1620 cm^{-1} 'de görünen D bantları, kusur kaynaklı Raman özellikleri ile ilişkilidir. I_D/I_G oranı NMA/GA kompozit numune için 1,16 olarak hesaplanmış ve hesaplanan bu değer grafen oksit yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların büyük bir kısmının yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. NMA/GA numunesi için döngü öncesi bulamacın I_D/I_G oranı 1,06 olarak hesaplanmıştır. Yapılan pozitif elektrot Super P karbonları içerdiğinden GA destekli kompozit için bu değer beklenenden düşüktür. Daha sonra 50. döngüden sonra, 250. döngüden sonra ve 500. döngüden sonra I_D/I_G oranı hesaplandı ve bu değerler sırasıyla 1,065, 1,067, 1,068 olarak verilmiştir. Döngü sayısı devam ettikçe, pozitif elektrot yapısal düzensizliklere maruz kaldıkça I_D/I_G oranı artar. Tablo 4.9'da, grafikte gösterilen NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA için D, G ve hesaplanan I_D/I_G değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.9. GA katkılı Ni bakımından zengin katot malzemeleri için çevrim öncesi ve sonrası hesaplanan I_D/I_G değerleri.

Numuneler	D	G	I_D/I_G
NMC-811/GA-Çevrim Öncesi	1319	1589	1,08
NMC-811/GA-50. Çevrim	1321	1602	1,09
NMC-811/GA-250. Çevrim	1320	1599	1,10
NMC-811/GA-500. Çevrim	1321	1602	1,11
NCA/GA Çevrim Öncesi	1320	1601	1,078
NCA/GA-50. Çevrim	1313	1597	1,094
NCA/GA-250. Çevrim	1319	1599	1,098
NCA/GA-500. Çevrim	1313	1599	1,123
NMA/GA	1316	1601	1,16
NMA/GA Çevrim Öncesi	1320	1602	1,06
NMA/GA-50. Çevrim	1323	1600	1,065
NMA/GA-250. Çevrim	1322	1600	1,067
NMA/GA-500. Çevrim	1313	1586	1,068

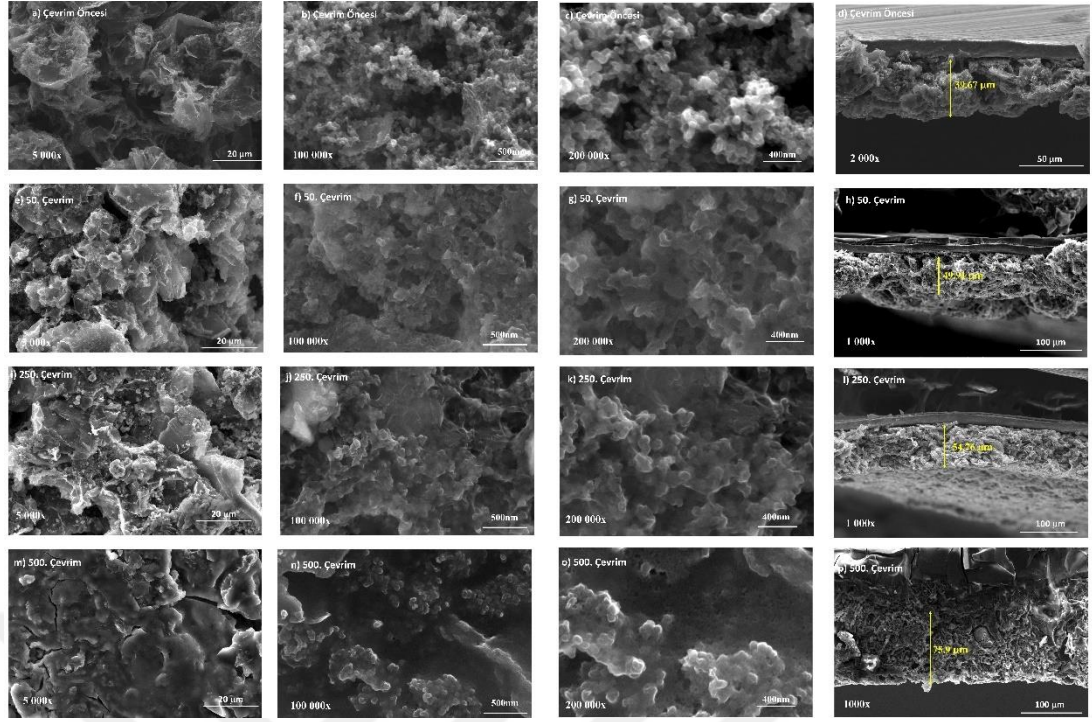


Şekil 4.59. NMC-811/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50. çevrim sonrası, i-l) 250. çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.

Sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede PVDF bağlayıcı ile üretilen NMC-811/GA katodunun çevrim öncesi çamurunun FE-SEM görüntüleri Şekil 4.59(a-c)'de verilmiştir. Görüntülerde şeffaf bir yapıya sahip olan bağlayıcı ile NMC-881 ve karbon partikülleri arasında homojen, pürüzsüz bir yüzey bulunmaktadır. Döngü öncesi elektrodun kalınlığı yaklaşık 40,6 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.59.(d)). 50.

döngüden sonra galvonostatik yük ve deşarj analizine tabi tutulan NMC-811/GA katodunun sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri Şekil 4.59.(e-g)'de verilmiştir. 50. döngüden sonra elektrotta çatlak olmadığı ve yapının korunduğu gözlenmiştir. Yüzeyde kalan elektrolit nedeniyle tuz kalıntılarının oluştuğu düşünülmektedir. 50. Çevrim sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 44,52 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.59.(h)). Elektrodun yapısal bütünlüğü korunmaktadır. 5000x, 100000x ve 200000x büyütme oranlarında 250. döngüde NMC-811/GA'nın FE-SEM görüntüleri Şekil 4.59.(i-k) göstermektedir. 250. döngü sonunda yüzeyde çatlak olmadığı ve elektrot yapısının hala korunduğu gözlenir. 250. döngü sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 51,85 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.59.(l)).

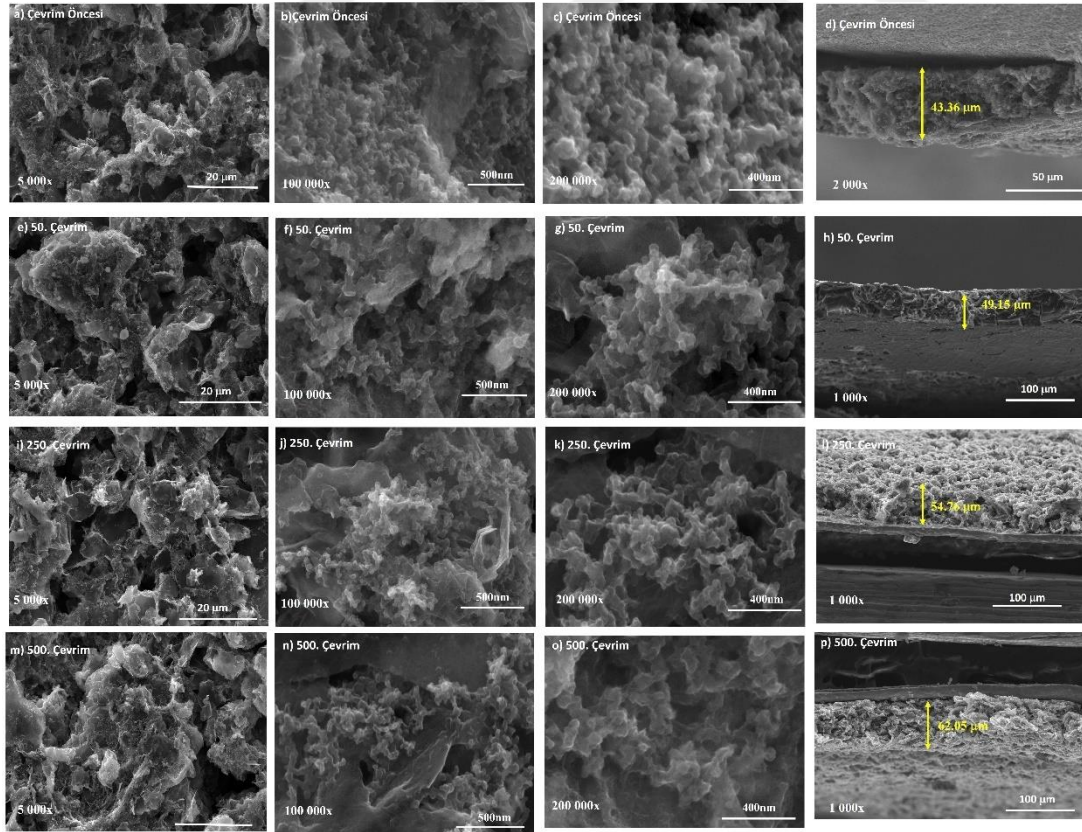
Şekil 4.59.(m-o)'da sırasıyla 5000x 100000x 200000x büyütmede verilen NMC-811/GA katodunun FE-SEM görüntüsüne göre, çevrim öncesi haline benzer şekilde 500 döngüden sonra elektrot yapısında morfolojik farklılıklar görülmemiştir. Dolayısıyla elektrotun yapısal bütünlüğünün bozulmadığı söylenebilir. 500. döngü sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 76,35 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.59.(p)). Sonuç olarak NMC-811'de çevrim sayısı arttıkça topaklanma artarken katodun yapısal bütünlüğünün korunduğu görülmüştür. Kalınlığın artmasının nedeni c eksenlerindeki genleşme, şarj-deşarj sırasında açığa çıkan tüm lityum iyonlarının ana yapıya geri dönmemesi ve grafen tabakaları arasındaki mesafenin artması olarak değerlendirilebilir. Özetle, sistemler arasındaki davranış farkı, c/a oranının NMC-811/GA'da monoton olarak arttığı FE-SEM görüntüleri tarafından onaylandığı gibi birim hücre hacimlerindeki ve c/a oranlarındaki değişikliğe bağlanabilir.



Şekil 4.60. NCA/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50.çevrim sonrası, i-l) 250.çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.

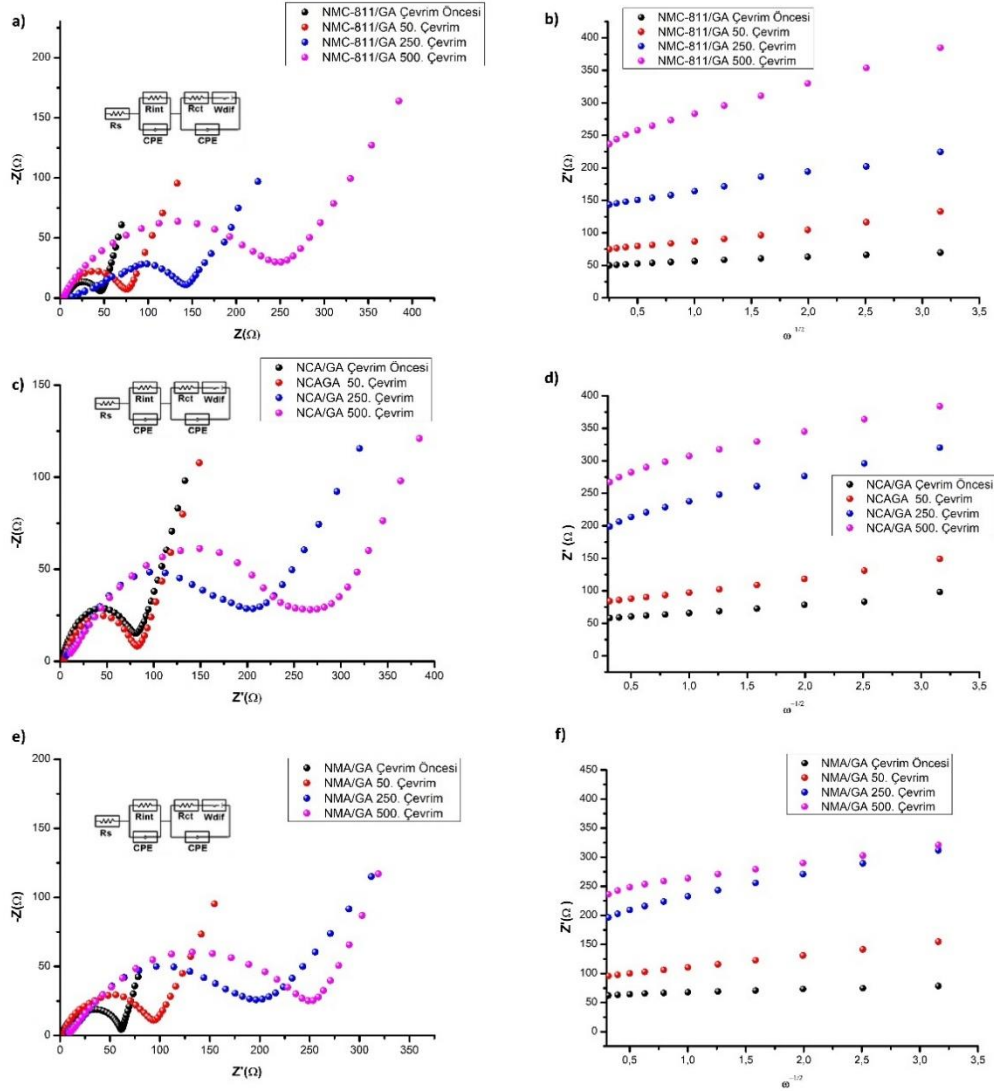
NCA/GA elektrodunun 50., 250. ve 500. şarj/deşarj döngülerine maruz kaldıktan sonraki FE-SEM görüntüleri Şekil 4.60.(a-p)'de verilmiştir. Sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede PVDF bağlayıcı ile üretilen NCA/GA katodunun çevrim öncesi çamurunun FE-SEM görüntüleri Şekil 4.60.(a-c)'de verilmiştir. Görüntülerde şeffaf bir yapıya sahip olan bağlayıcı ile NCA ve karbon partikülleri arasında homojen, pürüzsüz bir yüzey bulunmaktadır. Döngü öncesi elektrodun kalınlığı yaklaşık 39,67 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.60.(d)). 50. döngüden sonra galvanostatik yük vedeşarj analizine tabi tutulan NCA/GA katodunun sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri Şekil 4.60.(e-g)'de verilmiştir. 50. döngüden sonra elektrot yüzeyinde morfolojik bir değişiklik gözlenmedi. Yüzeyde gözlenen NCA nanoparçacıklarını örten elektrolit ve PVDF'den kaynaklanan LiPF_6 türüne ait olduğu düşünülmektedir. Ni bakımından zengin katot yüzeyi Li tuzunu ayrıştırırken, katkı maddeleri katot yüzeyinde oksitlenir. 50. Çevrim sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 49,91 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.60.(h)). 5000x, 100000x ve 200000x büyütme oranlarında 250. döngüde NMC-811/GA'nın FE-SEM görüntüleri Şekil 4.60.(i-k) göstermektedir. 250. döngüde yapının hala kararlılığını koruduğu ve elektrotun yapısal bütünlüğünü koruduğu görülmektedir. 250. döngü sonrası elektrodun kalınlığı

yaklaşık 54,76 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.60.(l)). Şekil 4.60.(m-o)'da sırasıyla 5000x 100000x 200000x büyütmede verilen NCA/GA katodunun FE-SEM görüntüleri verilmiştir. 500. döngüden sonra elektrot yapısında morfolojik farklılıklar fark edilmektedir. Katot parçacığının faz geçişinden kaynaklanan yüksek çekme kuvveti ile elektrot yüzeyinde çatlaklar gözlenmiştir. Bu nedenle elektrodun yapısal bütünlüğünün bozulmaya başladığı söylenebilir. Şarj-deşarj sırasında yapıdan çıkan tüm lityum iyonları ana yapıya geri dönmediği için lityum tabakasında bazı boşlukların kaldığı gözlenir. Yapıda boşluklar oluştuğundan, lityum ve oksijen atomları arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin artması nedeniyle kafes parametresi artar ve döngü sayısı arttıkça kafes parametresi küçülür. Bu olay kapasite düşüşüne neden olur. FE-SEM görüntüleri XRD sonucu ile uyumludur. 500. döngü sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 75,9 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.60.(p)). Şarj-deşarj sırasında açığa çıkan tüm lityum iyonlarının ana yapıya geri dönmemesi, c eksenlerinde genişleme, yapıda bazı boşlukların oluşması ve GA arasındaki mesafenin artması nedeniyle kalınlıkta artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.61. NMA/GA nanokompozit katodunun FE-SEM görüntüleri a-d) çevrim öncesi, e-g) 50.çevrim sonrası, i-l) 250.çevrim sonrası ve m-p) 500. çevrim sonrası.

NMA/GA elektrotunun 50., 250. ve 500. şarj/deşarj döngülerinden sonraki FE-SEM görüntüleri Şekil 4.61.(a-p)'de verilmiştir. Sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede PVDF bağlayıcı ile üretilen NMA/GA katodunun çevrim öncesi çamurunun FE-SEM görüntüleri Şekil 4.61.(a-c)'de verilmiştir. Görüntülerde şeffaf bir yapıya sahip olan bağlayıcı ile NMA ve karbon partikülleri arasında homojen, pürüzsüz bir yüzey bulunmaktadır. Döngü öncesi elektrodun kalınlığı yaklaşık 43,36 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.61.(d)). 50. döngüden sonra galvanostatik yük vedeşarj analizine tabi tutulan NMA/GA katodunun sırasıyla 5000x, 100000x ve 200000x büyütmede FE-SEM görüntüleri Şekil 4.61.(e-g)'de verilmiştir. 50. döngüden sonra elektrot yüzeyinde çatlak olmadığı ve elektrotun yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlenmiştir. 50. Çevrim sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 49,15 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.61.(h)). 5000x, 100000x ve 200000x büyütme oranlarında 250. döngüde NMC-811/GA'nın FE-SEM görüntüleri Şekil 4.61.(i-k) göstermektedir. 250. döngüden sonra elektrot yapısında herhangi bir morfoloji değişikliği olmamış ve çatlak oluşumu gözlenmemiştir. 250. döngü sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 54,76 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.61.(l)). Şekil 4.61.(m-o)'da sırasıyla 5000x 100000x 200000x büyütmede verilen NMA/GA katodunun FE-SEM görüntüleri verilmiştir. 500. döngü sonunda elektrot yapısındaki morfolojik farklılıklar farklı değildir, dolayısıyla elektrotun yapısal bütünlüğü bozulmamıştır. ve döngü sayısı arttıkça NMA partiküllerinde aglomerasyon meydana gelmiştir. 500. döngü sonrası elektrodun kalınlığı yaklaşık 62,05 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.61.(p)). Kalınlıktaki artışın nedeni c/a değişimi, şarj-deşarj sürecinde tüm lityum iyonlarının ana yapıya geri dönmemesi ve grafen tabakaları arasındaki mesafenin artması olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.62. Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası empedans spektroskopisi eğrileri ve difüzyon katsayı grafikleri a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e-f) NMA/GA.

Şekil 4.62’de Ni bakımından zengin katotlarının çevrim sonrası empedans spektroskopisi eğrileri ve difüzyon katsayısı grafikleri verilmiştir. İlk olarak kompozit elektrot yapısındaki R_s direncinin, çevrim sayısı ile birlikte artış gösterdiği gözlenmiştir. R_s direnci, elektrotların kalitesini ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlanmanın bir ölçüsü olduğu için, çevrim sayısı ile elektrodun kalitesinde azalma gözlemlendiği söylenebilmektedir. 500 çevrim sonunda NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA elektrotlarının R_s direncinin sırasıyla 9,36, 11,09, 4,66 Ω olması değerlendirildiğinde, bu artışın göreceli olarak çok yüksek olmadığı söylenebilir. Elektrotların R_{ct} dirençlerini değerlendirildiğinde, artan çevrim sayısı ile birlikte yük transfer direncinde artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Artan çevrim sayısı ile

elektrokimyasal polarizasyona sebep olan, elektrot-elektrolit arayüzeyindeki yük transferini baskılayan yapının tahrip olması sebebiyle Rct direncinde artış gözlemlendiği düşünülmektedir. Bununla birlikte deşarj süresince c tabakasının artması sebebiyle, aglomerasyonların meydana gelmesi sonucunda arayüzey direncinde gözlenen artışın, Rct direncinde artışa sebep olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte 500 çevrim sonunda NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA elektrotlarının Rct dirençlerinin sırasıyla 245, 265 ve 250 Ω olarak değerlendirdiğimizde, hala küçük bir empedans değeri olduğunu ve NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA elektrotlarının genel olarak yapısal kararlılığın korunduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca çevrim sonrası elektrodun empedanslarında belirgin bir artış gözlenmemesinin sebebi olarak, elektrot yapısında yer alan grafen aerojelin etkili olduğu düşünülmektedir. Aerogel olarak oluşturulan yüksek iletken GA nedeniyle 3B gözenekli iletken ağ, elektrolitlerin adsorpsiyonu ve depolanması için yüksek bir spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik ve elektrot/elektrolit temas bölgesindeki artış sağlamakla kalmaz, aynı zamanda iletkenliği de geliştirmektedir. Ortaya çıkan benzersiz gözenekli iletken yapı, hem Li^+ hem de elektronların hızlı difüzyonunu kolaylaştırabilir ve Li^+ litasyon ve delitasyon işlemleri sırasında hacimsel değişime uyum sağlayabilir. Ayrıca, iyi dağılmış NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıkları, küçük parçacık boyutu ve daha büyük elektrolit/elektrot temas bölgesi nedeniyle Li^+ 'nın difüzyonunu destekleyen grafen nano tabakaları tarafından sıkıca sarılır. NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıklar yüzeyi üzerinde GA, NMC-811, NCA ve NMA ile elektrolit arasındaki yan reaksiyonu sınırlamak için maske görevi görebilir. Bu nedenle, gözenekli iletken aerogel yapısından ve iyi dağılmış nanoparçacıklardan oluşan sentez boyutlu NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA kompozitlerini, Li^+ ve elektron göçünü büyük ölçüde iyileştirebilir, organik sıvı elektrolit tarafından NMC-811, NCA ve NMA yüzeyinin korozyonunu önleyebilir ve elektrot yapısını etkili bir şekilde koruyabilir. Tablo 4.10'da Çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrimden sonra NMC-811/GA yarı hücresinin R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri verilmiştir. Tablo 4.11'de Çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrimden sonra NCA/GA yarı hücresinin R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri verilmiştir. Tablo 4.12'de Çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrimden sonra NMA/GA yarı hücresinin R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri verilmiştir.

Tablo 4.10. NMC-811/GA yarı hücresinin çevrim öncesi, ve sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	$D \text{ (cm}^2\text{/s)}$
NMC-811/GA Ç.Ö	4,12	47	26,29	$1,27 \times 10^{-8}$
NMC-811/GA 50. Çevrim	4,242	75	27,20	$1,19 \times 10^{-8}$
NMC-811/GA 250. Çevrim	4,56	142	35,90	$6,82 \times 10^{-8}$
NMC-811/GA 500. Çevrim	4,66	245	50,89	$3,39 \times 10^{-9}$

Tablo 4.11. NCA/GA yarı hücresinin çevrim öncesi, ve. sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.

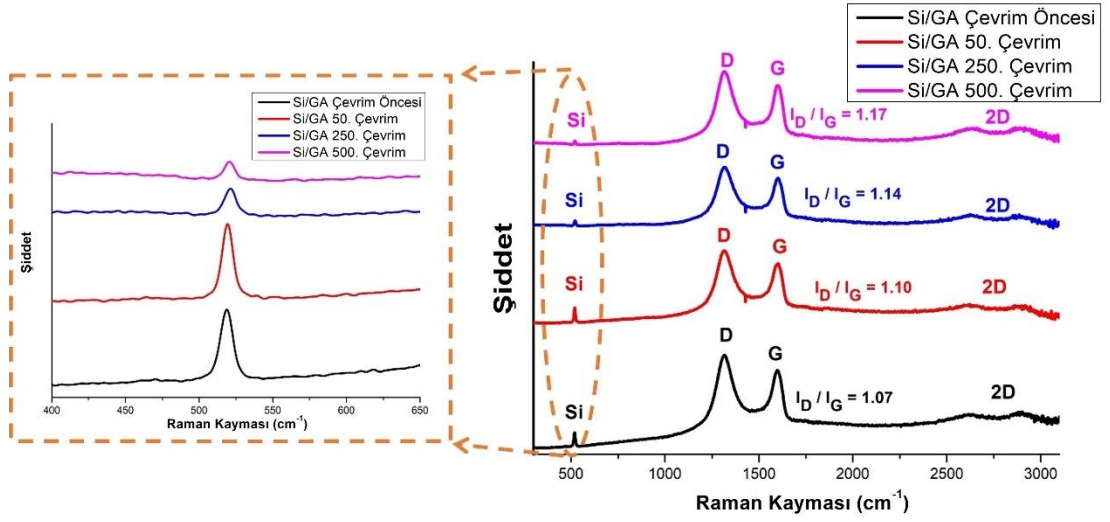
	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	$D \text{ (cm}^2\text{/s)}$
NCA/GA Ç.Ö	3,174	57,71	18,26	$2,64 \times 10^{-8}$
NCA/GA 50. Çevrim	3,987	83	22,87	$1,68 \times 10^{-8}$
NCA/GA 250. Çevrim	6,892	199	34,45	$7,24 \times 10^{-9}$
NCA/GA 500. Çevrim	11,09	265	44,21	$4,5 \times 10^{-9}$

Tablo 4.12. NMA/GA yarı hücresinin çevrim öncesi ve sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.

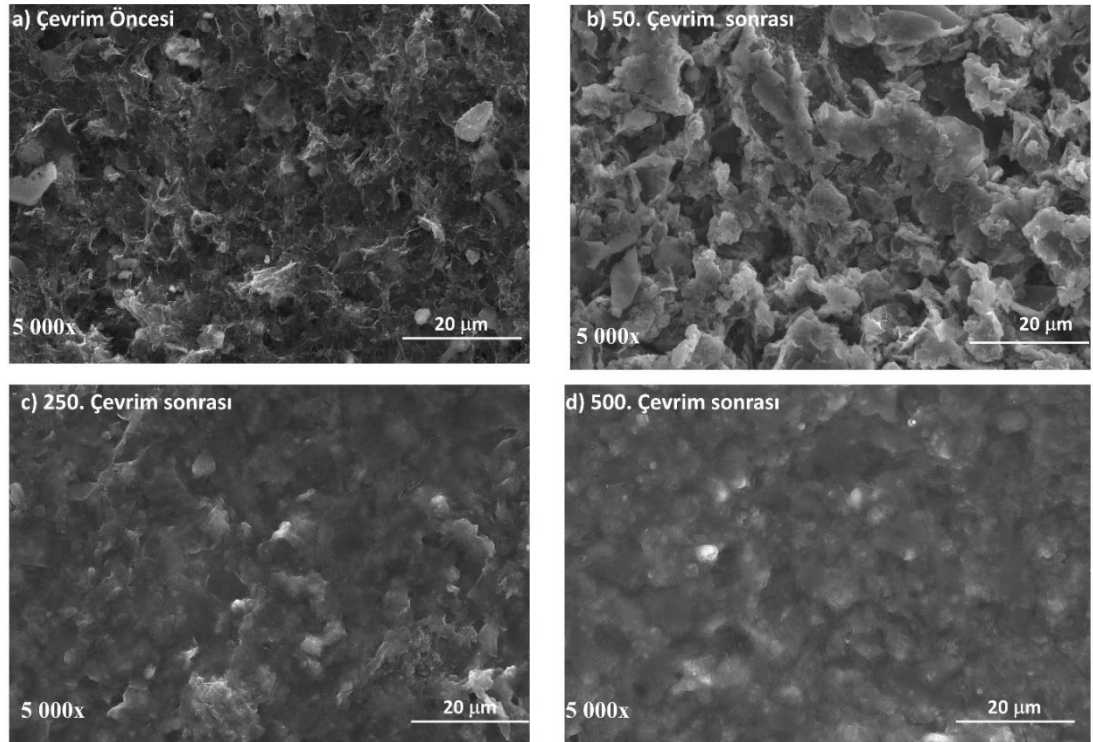
	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	$D \text{ (cm}^2\text{/s)}$
NMA/GA Ç.Ö	2,717	61,52	17,43	$2,89 \times 10^{-8}$
NMA/GA 50. Çevrim	4,31	96,40	20,95	$2,00 \times 10^{-8}$
NMA/GA 250. Çevrim	7,904	196,75	31,89	$5,00 \times 10^{-9}$
NMA/GA 500. Çevrim	9,36	250,4	41,94	$8,64 \times 10^{-9}$

4.2.2. Si esaslı anotların karakterizasyonu ve empedans testleri

Şekil 4.63’de Raman spektroskopisinin, Si/GA anot çevrim öncesi çamur, 50., 250. ve 500. çevrim sonraları için grafen davranışındaki değişiklikleri karakterize ettiği gösterilmiştir. Raman analizi sonucunda silisyumun karakteristik pikinin devir sayısı arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Raman analizi sonucu D bandı ve 2D bandı açısından değerlendirildiğinde çevrim sayısı arttıkça D bandının yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Literatürde grafen takviyeli kompozitlerin çevrim sonrası raman analizinde D bandının yoğunluğunun arttığını ve böylece numunenin I_D/I_G oranında artış gözlemlediklerini ve daha yüksek I_D/I_G elde ettiklerini belirtmişlerdir. Bu durumun Litasyon/delitasyon sırasında meydana gelen yapısal bozulma ile ilgili olabileceği düşünülmektedir [318].



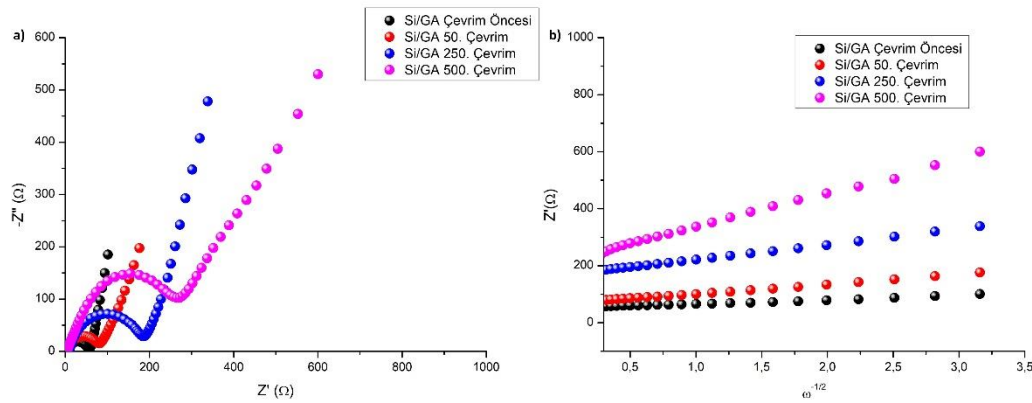
Şekil 4.63. Çevrim öncesi çamur, 50. çevrim, 250. çevrim ve 500.çevrim sonrasında gözlenen Si/GA malzemenin karakteristik tepe noktasının durumu ve Raman analizi sonuçları.



Şekil 4.64. Si/GA anotunun a) çevrim öncesi b) 50. çevrim, c) 250. çevrim ve d) 500. çevrim sonrası FE-SEM yüzey görüntüleri.

PVDF bağlayıcı ile üretilen Si/GA anotunun FE-SEM görüntüleri Şekil.4.64’de verilmiştir. Görüntüler 5000x büyütmede elde edilmiştir. Görüntüler incelendiğinde şeffaf bağlayıcı açıkça görülmektedir. Homojen, pürüzsüz bir yüzey mevcuttur ve bağlayıcı ile çevrelenmiş karbon taneleri görülmektedir. 50. Çevrim e baktığımızda elektrot yüzeyinde herhangi bir çatlak ve morfolojik değişiklik gözlemlenmemiştir ve

elektrodun yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlenmiştir. 250. çevrim sonunda elektrot yüzeyinde aglomera olmuş silisyum parçacıkları görülmektedir ve elektrot yapısında herhangi bir morfoloji değişikliği ve çatlak oluşumu gözlenmemiştir. 250 döngü sonunda elektrotun yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlenmiştir. 500 döngüden sonra bakıldığında elektrotun bütünlüğünü koruduğu, herhangi bir dağılma, kırılma veya çatlama meydana gelmediği görülmektedir. Sadece Li^+ iyonunun şarj-deşarjı sonucunda mezoporöziteyi bozan madde birikimleri görülmektedir. Bu da GA tampon görevini başarıyla tamamladığını ve kapasiteyi artırarak uzun çevrim ömrü sağladığını göstermektedir. Genel olarak, Li-iyon depolamanın elektrokimyasal performansının sonuçları, gelecekteki hibrit elektrik enerjisi depolama cihazı uygulamaları için GA takviyeli Si parçacıkları kompozit anotta daha yüksek hız kararlılığı ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.65. Si/GA anotunun çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. evrim sonrası sonra a) EIS analizi ve b) Z' ile $\omega^{-1/2}$ grafikleri arasındaki ilişki.

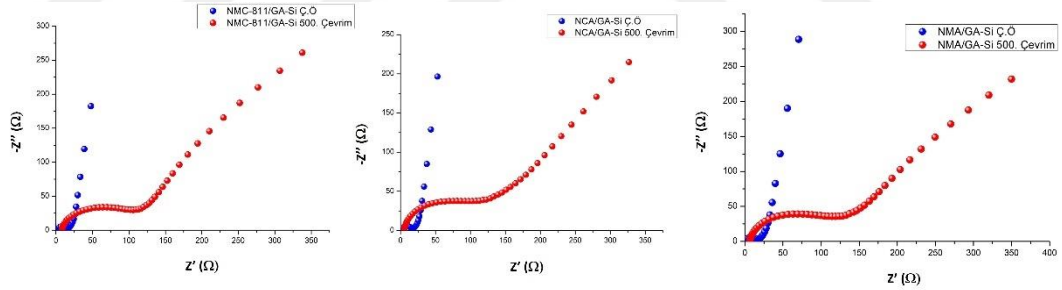
50., 250. ve 500. döngülerden sonra Si/GA kompozit anotunun arayüzeySEL ve elektrokimyasal değişikliklerini gözlemlemek için elektrotlara EIS analizi uygulanmıştır. Uygulanan EIS analizi sonucunda elde edilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 4.65'de verilmiştir. EIS analizi sonucunda Si/GA kompozit anodun çevrim öncesi, çevrim sonundaki dirençleri ve hesaplamaları 50., 250. ve 500. döngüler olup, hesaplamalar Tablo 4.13'de verilmiştir. Döngü sonrasında elektrotlardaki direnç değerleri değerlendirildiğinde, tüm dirençlerin döngü sayısı ile arttığı görülmüştür. İlk olarak, kompozit elektrot yapısındaki R_s direncinin çevrim sayısı ile arttığı gözlenmiştir. R_s direnci, elektrotların kalitesini ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki yapışmayı ölçer. Bu nedenle döngü sayısı arttıkça elektrot kalitesi düşer. 500. döngünün sonunda R_s direnci 13,67 Ω olduğunda artışın çok

yüksek olmadığı söylenebilir. Çevrim sayısı arttıkça elektrotların R_{ct} değerleri de yükselmiştir. Elektrolitin devir sayısı ile devam eden bozunmasının elektrotların R_{ct} değerlerinde artışa neden olduğu düşünülmektedir [305,318]. Ancak silisyum parçacıklarının deşarj sırasında genişmesi nedeniyle topaklanmaların oluşması sonucu arayüzey direncindeki artışın R_{ct} direncinde artışa neden olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, döngü sonrası EIS analiz sonuçları değerlendirildiğinde, döngü sayısındaki artışla elektrot empedans değerlerinin artması beklenen bir sonuçtur. Literatürde birçok benzer sonuç elde edilmiştir [320].

Tablo 4.13. Si/GA anodu için çevrim öncesi, 50., 250. ve 500. çevrim sonrası R_s , R_{ct} ve DLi^+ değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	σ	$DLi^+ (cm^2/s)$
Si/GA Çevrim Öncesi	2,174	56,58	15,39	$1,03 \times 10^{-11}$
Si/GA 50. Çevrim	2,356	85,43	33,88	$2,12 \times 10^{-12}$
Si/GA 250. Çevrim	4,812	184,04	53,58	$8,49 \times 10^{-13}$
Si/GA 500. Çevrim	5,353	409,02	159,90	$9,53 \times 10^{-14}$

4.4. Ni Bakımından Zengin Katotlarının Tam Hücre Çalışmaları

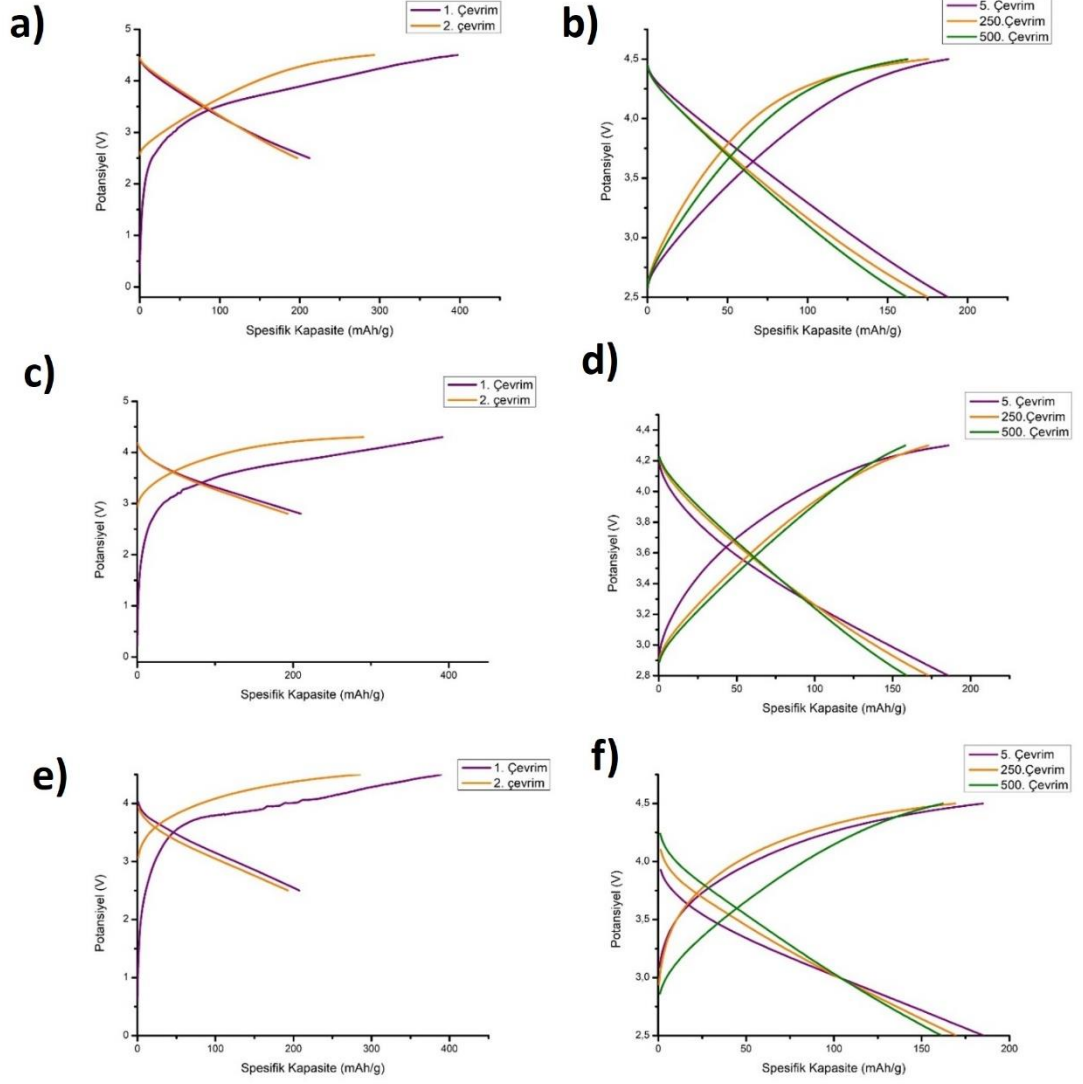


Şekil 4.66. Si/GA anodu ile hazırlanmış NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim öncesi ve sonrası EIS spektrumları.

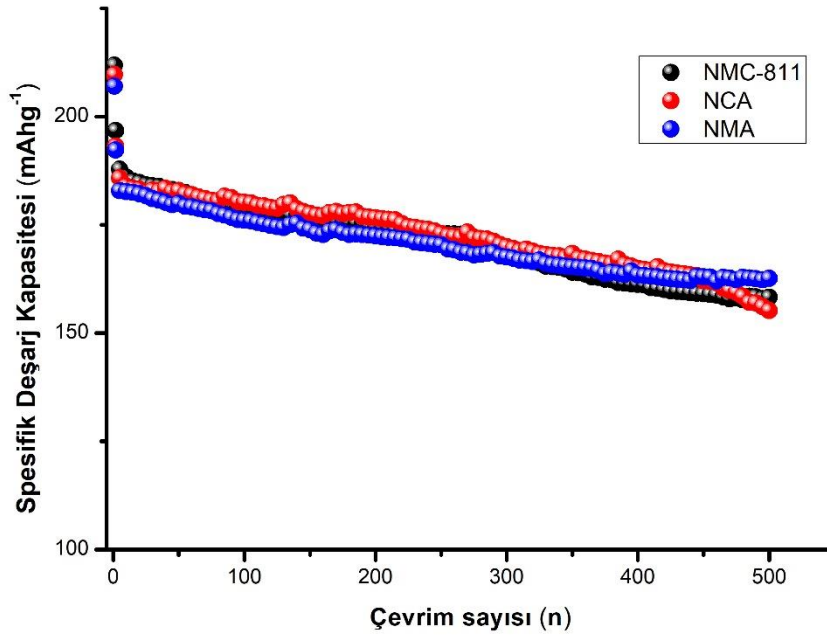
Tablo 4.14. Ni bakımından zengin katotlarının tam hücre için çevrim öncesi ve 500. çevrim sonrası R_s ve R_{ct} değerleri.

	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$
NMC-811/GA-Si Ç.Ö	1,958	15,29
NMC-811/GA-Si 500. Çevrim	5,101	110,7
NCA/GA-Si Ç.Ö	2,142	16,02
NCA/GA-Si 500. Çevrim	7,88	129,1
NMA/GA-Si Ç.Ö	2,011	18,45
NMA/GA-Si 500. Çevrim	6,15	127,2

Şekil 4.66’da Si/GA anot elektrotları ve NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katot elektrotları ile hazırlanmış tam hücrelerin çevrim öncesi ve 500. Çevrim sonrası EIS spektrumlarını göstermektedir. Tüm numuneler, empedans spektrumlarında yarım daireler sergilemektedir. Tam hücrelerin şarj transfer dirençleri Tablo 4.14’de gösterilmektedir. NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA tam hücreleri için, R_s dirençleri sırasıyla 1,958, 2,142 ve 2,011 Ω olarak, R_{ct} dirençleri ise sırasıyla 15,29, 16,02 ve 18,45 Ω şeklinde ölçülmüştür, Yarım hücreler ile karşılaştırıldığı zaman şarj transfer dirençlerinde oldukça düşme olduğu görülmektedir. Hücrenin şarj transfer değerlerindeki bu düşüş elektrot performansını daha kararlı ve düşük enerji bariyerleri ile gerçekleşen reaksiyonlar yolu ile arttırmaktadır. Çözeltinin R_s direncinde çevrim sırasında elektrolit ve yüzey filmin kararlı olması nedeniyle hafif bir değişim meydana getirmiştir. İlk olarak kompozit elektrot yapısındaki R_s direncinin, çevrim sayısı ile birlikte artış gösterdiği gözlenmiştir. R_s direnci, elektrotların kalitesini ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlanmanın bir ölçüsü olduğu için, çevrim sayısı ile elektrodun kalitesinde azalma gözlemlendiği söylenebilmektedir. 500 çevrim sonrasındaki NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA tam hücreleri için, R_s dirençleri sırasıyla 5,10 ,7,88 ve 5,101 Ω olarak değerlendirildiğinde, bu artışın göreceli olarak çok yüksek olmadığı söylenebilir. Elektrotların R_{ct} dirençlerini değerlendirildiğinde, artan çevrim sayısı ile birlikte yük transfer direncinde artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Artan çevrim sayısı ile elektrokimyasal polarizasyona sebep olan, elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transferini baskılayan yapının tahrip olması sebebiyle R_{ct} direncinde artış gözlemlendiği düşünülmektedir. Bununla birlikte deşarj süresince c tabakasının artması sebebiyle, aglomerasyonların meydana gelmesi, lityumların geri dönmemesinden dolayı yapıda boşluklar oluşması ve grafen tabakaları arasındaki mesafenin artması sonucunda arayüz direncinde gözlenen artışın, R_{ct} direncinde artışa sebep olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte 500 çevrim sonunda NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA elektrotlarının R_{ct} dirençlerinin sırasıyla 110,7 129,1 ve 128,2 Ω olmasını değerlendirdiğimizde, hala küçük bir empedans değeri olduğunu ve NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA elektrotlarının genel olarak yapısal kararlılığın korunduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.67. Si/GA anodu ile hazırlanmış a-b) NMC-811/GA c-d) NCA/GA e-f) NMA/GA katotlarının 500 çevrim galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 4.68. Si/GA anodu ile hazırlanmış NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim fonksiyonu olarak spesifik kapasiteleri.

Tablo 4.15. Ni bakımından zengin katotlarının tam hücre için hesaplanan spesifik deşarj değerleri.

	5. Çevrim (mAhg ⁻¹)	250. Çevrim (mAhg ⁻¹)	500. Çevrim (mAhg ⁻¹)	Kapasite Tutma (%)
NMC-811/GA-Si	187,9	173,2	158,2	84,19
NCA/GA-Si	185,8	172,9	155,24	83,55
NMA/GA-Si	182,9	170,4	162,3	88,73

Şekil 4.67’de Si/GA anot elektrotları ve NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katot elektrotları ile hazırlanmış tam hücrelerinin C/2 sabit akım yoğunluğunda, 2,5V ile 4,5V değerleri arasında, 1., 2., 5., 250. ve 500. çevrimlerinin voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Tam hücrelerinin spesifik kapasitelerinin, aynı n/p aralığındaki birkaç madeni para hücresi üzerinden ortalaması alınmıştır. n/p oranı yaklaşık olarak 1,1 seviyelerinde tutulmak istenmiştir. NMC-811/GA – Si/GA tam hücresi yaklaşık olarak 211,88 mAhg⁻¹ ilk deşarj kapasitesi ve 397,2 mAhg⁻¹ ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %53’lük bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. İkinci çevrimde ise 196,79 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi ve 292,8 mAhg⁻¹ şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %67,2’lik ikinci kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. NCA/GA – Si/GA tam hücresi yaklaşık olarak 209,70 mAhg⁻¹ ilk deşarj kapasitesi ve

391,69 mAhg⁻¹ ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %53,5'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. İkinci çevrimde ise 193,22 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi ve 290,2 mAhg⁻¹ şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %66,5'lik ikinci kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. NMA/GA – Si/GA tam hücresi yaklaşık olarak 207,04 mAhg⁻¹ ilk deşarj kapasitesi ve 389,28 mAhg⁻¹ ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %53,1'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. İkinci çevrimde ise 192,31 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi ve 285,3 mAhg⁻¹ şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %67,4'lük ikinci kulombik verimlilik değeri sergilemiştir (Tablo 4.15). Geri döndürülemez kapasite kaybı, ilk şarj/deşarj döngüsünden sonra en yüksektir, ikinci döngüden sonra önemli ölçüde daha düşüktür ve hatta üçüncü döngüden sonra daha da düşüktür. Deşarj kapasitelerinde ise önemli bir kapasite kaybı mevcut değildir. Bunun sebebinin, tam hücrenin çevrim testleri sonucunda da belirtilen, anodun stabilizasyon prosesinden ve tam hücrenin test edilmeden önce formasyona maruz bırakılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hem elektrotlar arasında hem de elektrot ile elektrolit arasındaki dengesiz ara yüzeylerin meydana gelmesi ve bu sebeple hücre boyunca tüm dirençlerde meydana gelen bir artışın bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir.

NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA 5.çevrim sonundaki tam hücrelerinden elde edilen spesifik deşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 187,9 , 185,8 , 182,9 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir. 250 çevrim sonunda spesifik deşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 173,2, 172,9, 170,4 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir. 500 çevrim sonunda spesifik deşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 158,2, 155,2, 161,3 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir, Kapasite kaybı ise sırayla %15,81, %16,45 ve %11,27 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.68).

İlginç bir şekilde, NMC-811/GA, yarım hücrelerde en iyi performansı gösterirken, tam hücrelerde daha kötü hale gelmiştir. Bu muhtemelen katı elektrolit interfazının (SEI) pasivasyonunu riske atan ve aktif Li⁺ iyonlarını tüketen sürekli parazitik reaksiyonlarla sonuçlanan uzun süreli tam hücre döngüsü sırasında şiddetli geçiş metali çözünmesinin ve anoda göçün bir sonucundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yarım hücrelerde bu etki, sınırsız bir Li⁺ envanteri ve nispeten kısa döngü ile maskelenmektedir. NCA/GA, katot tarafından en az kararlı olanıdır bunun nedenini muhtemelen şiddetli partikül çatlamasından olduğu düşünülmektedir.

NMA/GA ise tam hücrelerde en iyi performansı göstermektedir. Bu, muhtemelen, Mn ve Al'nin katmanlı Rm3 yapısını etkin bir şekilde stabilize ettiği ve $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 'nin delitasyon üzerine çok aşamalı faz geçişlerini bastırdığı göstermektedir. Al ek olarak geçiş metali çözünmesini azalttığındandır. Spesifik kapasitelerdeki tutarsızlık, redoks aktivitesi, değerlik durumu ve yer işgali dahil olmak üzere her metal iyonunun özellikleri ile ilişkilidir. Belirli bir voltajda erişilebilir kapasiteleri azaltmada, kural olarak, eğilim $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Co}$ şeklindedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında sol-jel yöntemi kullanılarak Ni bakımından zengin malzemelerden NMC-811 ve NCA nanoparçacıkları üretilmiştir. Bununla birlikte, rezervilerin azlığı ve pahalı kobalta olan bağımlılığı daha da azaltabilmek için aynı voltaj aralığında ve spesifik kapasite değeri NMC-811 ve NCA' e yakın olan, sol-jel yöntemi ile NMA nanoparçacıkları üretilmiştir. Üretilen bu malzemelerden grafen aerogel takviyeli katot elektrotların üretimi gerçekleştirilmiştir. GA, için indirgeyici madde olarak askorbik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra sentezlenen Ni bakımından zengin malzemeleri, GA çözeltisi içinde ultrasonikasyon ile dağıtılmış, 3 boyutlu gözenekli ve iletken bir GA iskelet ağı tarafından desteklenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. X-ışınları analizi sonuçlarından elde edilen değerlere göre yüksek Ni oranına sahip tozlarda herhangi bir empürite görülmemiştir. Fakat, farklı elementlerle katkılama ile latis içerisinde oluşan basma gerilmeleri X-ışınları kaymasına yol açmıştır. FE-SEM analizine göre kalsinasyon sıcaklığının düşmesi nedeniyle üretilen yüksek Ni oranına sahip tozlarda fazlarının daha küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Noktasal haritalama analizlerine göre üretilen yapıların nano boyutta olduğu ve elementler neredeyse homojen olarak dağıldığını görülmektedir. Mikro boyutlu ile nano boyutlu tabakalı oksit malzemeler karşılaştırıldığında, parçacık boyutundaki azalma, Li^+ iyonlarının ve parçacıklar içindeki elektronların difüzyon mesafeleri kısaldığından, Li^+ iyonlarının interkalasyon-deinterkalasyon oranında önemli bir artışa yol açmaktadır. Parçacık boyutundaki azalma ayrıca elektrolit ile daha büyük bir temas alanı ve arayüz boyunca daha büyük bir Li^+ akışına izin veren daha büyük bir yüzey alanı ile sonuçlanmaktadır.

2. GA takviyeli Ni bakımından zengin katotlarının FE-SEM görüntüleri ve nokta haritalama analizi incelendiğinde, kompozitlerinin kağıt benzeri ve bol gözenekli yapısında, kullanılan aktif maddesinin katmanlar arasında neredeyse homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.
3. FT-IR analizine göre grafen aerogelin eklenmesi sonucunda oksitli bağların görülmediği ve yapılarda herhangi bir farklı bağ oluşmadığı görülmektedir. XPS analizine göre kullanılan Al^{+3} ve Mn^{+4} değerlerinin değişmediği ve Ni, Ni^{+2} ve Ni^{+3} olarak, Co ise Co^{+3} ve Co^{+4} olarak yapıda bulunduğu görülmüştür. Sol-jel işleminden sonra yapıda bulunan Li_2CO_3 artık lityum bileşiği GA eklendikten sonra damıtılmış su ile yıkanması nedeniyle yapıdan kaybolmuştur. Ayrıca grafenin ayrışma reaksiyonunun yavaşlaması nedeniyle katyon karışımında bir iyileşme olduğu görülmektedir. Bu gelişme, pilin elektrokimyasal performansının olumlu yönde etkilendiğini göstermiştir.
4. NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıkları, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA kompozit elektrotlarına elektrotlarına 0,5C hızında uygulanan galvanostatik şarj/deşarj analizi sonucunda başlangıçtaki kapasiteleri sırasıyla $186,72 \text{ mAh g}^{-1}$, $182,84 \text{ mAh g}^{-1}$, $174,8 \text{ mAh g}^{-1}$, $191,58 \text{ mAh g}^{-1}$, $188,88 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $183,8 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak ölçülürken 500 çevrim sonrasında ise $155,38 \text{ mAh g}^{-1}$, $148,8 \text{ mAh g}^{-1}$, $143,58 \text{ mAh g}^{-1}$, $172,82 \text{ mAh g}^{-1}$, $168,17 \text{ mAh g}^{-1}$, $165,08 \text{ mAh g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 500 çevrim sonunda kapasite korunumu değerleri NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıkları, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA kompozit elektrotları için sırasıyla %83,21, %81,38, %82,13, %90,20, %89,42 ve %89,81 olarak görülmüştür.
5. Elektrokimyasal empedans testlerinden elde edilen sonuçlara göre R_{ct} değerleri NMC-811, NCA ve NMA nanoparçacıkları, NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA kompozit elektrotları için sırasıyla yaklaşık $81,9 \Omega$, $115,5 \Omega$, $146,6 \Omega$, $47,3 \Omega$, $57,7 \Omega$ ve $61,5 \Omega$ olarak ölçülmüştür. CV eğrileri incelendiğinde GA takviyesinin polarizasyonu azalttığı ve azalan polarizasyon ile pil performansının arttığı görülmüştür. Ayrıca gözenekli yapısı sayesinde elektrolit tüm yüzeye daha iyi yayıldığı için daha yüksek akım değerleri elde edilmiştir. Tüm elektrokimyasal sonuçlar, pilin artan genel performansını açıklamaktadır.

6. Çevrim sonrası için XRD sonuçlarına göre 50., 250. ve 500. döngülerden sonra a ve c kafes parametrelerinin değişikliklerine atfedilen birim hücrenin bir hacim değişikliğini ortaya çıkarmıştır. NMC-811/GA ve NMA/GA birim hücre hacminde benzer c/a oranında monoton olarak artma göstermektedir. NCA/GA katot malzemesinde ise İlk başta, oksijen atomları arasındaki artan elektrostatik itme nedeniyle lityum çıkarıldığından birim hücre c-yönünde genişler. Şarj devam ettikçe, c latis parametresinde daralma meydana gelmiştir. Raman analizlerine göre katotlarda çevrim sayısı I_D/I_G oranının arttığı ve dolayısıyla elektrottaki yapısal kusurların arttığı gözlenmiştir.

Tez kapsamında tam hücre yapmak için üretilen silisyum magnezyotermik indirgeme yöntemleriyle üretilmiştir. Daha sonra L-askorbik asit kullanılarak basit bir tek aşamalı dondurarak kurutma işlemiyle hazırlanan üç boyutlu GA formunda elde edilmiştir. Si/GA nanokompozit XRD, FE-SEM, TEM ve XPS ile incelenmiştir. Üretilen anot ile NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA katotlarının çevrim formasyon şarj/deşarj işleminden sonra 500 çevrimlik tam hücre için galvanostatik şarj/deşarj ve EIS analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

NMC-811/GA, NCA/GA ve NMA/GA 500 çevrim sonunda spesifikdeşarj kapasitesi değerleri sırasıyla 158,2, 155,24 ve 161,3 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir, Kapasite kaybı ise sırayla %15,81, %16,45 ve %11,81 olarak elde edilmiştir. İlginç bir şekilde, NMC-811/GA, yarım hücrelerde en iyi performansı gösterirken, tam hücrelerde daha kötü hale gelmiştir. Bu muhtemelen katı elektrolit interfazının (SEI) pasivasyonunu riske atan ve aktif Li⁺ iyonlarını tüketen sürekli parazitik reaksiyonlarla sonuçlanan uzun süreli tam hücre döngüsü sırasında şiddetli geçiş metali çözünmesinin ve anoda göçün bir sonucundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yarım hücrelerde bu etki, sınırsız bir Li⁺ envanteri ve nispeten kısa döngü ile maskelenmektedir. NCA/GA, katot tarafından en az kararlı olanıdır bunun nedenini muhtemelen şiddetli partikül çatlamasından olduğu düşünülmektedir. NMA/GA ise tam hücrelerde en iyi performansı göstermektedir. Bu, muhtemelen, Mn ve Al'nin katmanlı Rm3 yapısını etkin bir şekilde stabilize ettiği ve Li_{1-x}NiO₂'nin delitasyon üzerine çok aşamalı faz geçişlerini bastırdığı göstermektedir. Al ek olarak geçiş metali çözünmesini azalttığındandır. Spesifik kapasitelerdeki tutarsızlık, redoks aktivitesi, değerlik

durumu ve yer işgali dahil olmak üzere her metal iyonunun özellikleri ile ilişkilidir. Belirli bir voltajda erişilebilir kapasiteleri azaltmada, kural olarak, eğilim $Al > Mn > Co$ şeklindedir.

5.2. Öneriler

Fosil yakıtlardan kaynaklanan hava kalitesindeki azalmalara karşı artan endişeler, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine yol açmıştır. Piller, insan toplumunun sürdürülebilir gelişimi için hayati derecede önemli olan çevre dostu enerji depolama ve dönüştürme sistemleri olarak hizmet etmektedirler. Bununla birlikte, birçok farklı unsur enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinin performanslarını önemli derecede etkilemektedirler. Sistemlerin genel verimliliği, dahil edilen fonksiyonel malzemelerin spesifik yapısına ve özelliklerine bağlıdır. Grafen gibi karbon esaslı malzemeler, enerji depolama ve dönüştürme alanlarındaki materyal gelişimi için özellikle umut vaat etmektedirler. 2B serbest grafen filmler ve tozlar umut verici enerji uygulamalarına yol açmıştır. Grafen'den sentezlenen 3D ağ/aerojel yapılar içindeki elektrot materyallerindeki aktif alanların sayısını arttırmaya yönelik çalışmalar için çok fazla çaba harcanmıştır. Son yıllarda Grafen aerojeller (GA) üzerine yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak grafenin özellikleri, maliyetinin düşürülmesi ve grafitten grafenin daha kolay yöntemlerle hazırlanması üzerine odaklanmıştır. GA tabanlı elektrotların performansı ağırlıklı olarak morfolojilerine ve mikro yapılarına bağlıdır. Elektrokimyasal enerji depolama (EED) cihazlarının performansının geliştirilmesinde elektrotların ve elektrolitlerin sentezi ve montajı önemli bir rol oynamaktadır. Geleneksel üretim teknikleri, elektrot ve katı hal elektrolitlerinin geometri ve mimarisini kontrol etmede sınırlamalara sahiptir. Çığır açan bir üretim teknolojisi haline gelmiş olan 3B baskı yöntemi, nano boyuttan makro ölçeğe kadar geniş bir skalada esnek geometri ve gelişmiş enerji depolama kabiliyetine sahip EED cihazlarının üretilmesinde yenilikçi bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır.

Toplumların endüstriyel gelişimleri enerji tüketimlerinde de önemli artışlara sebep olmaktadır. Günümüzde enerji ihtiyaçlarının çoğu hala fosil yakıt tabanlıdır. Ancak, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması gelecekte artan enerji taleplerinin karşılanmasında önemli zorlukların ortaya çıkmasına neden olacaktır. Bu nedenle, enerjinin daha verimli kullanılması ve fosil yakıtların yerine yeni enerji kaynaklarının

araştırılması için artan bir talep görülmektedir. Piller, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama ve enerji dönüşüm cihazları, enerjinin etkin kullanımı konusunda önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, yeni nesil taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlar, yüksek performanslı enerji depolama sistemleri gerektirmektedir. Gözenekli karbon malzemeler, özellikle aktif karbonlar, yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapıları nedeniyle enerji depolama cihazları için genellikle elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, aktif karbonun karmaşık ve düzensiz gözenekli yapısı elektron transferini etkilemekte ve böylece cihazların performansını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir morfoloji ve gözenekliliği, yüksek elektrik iletkenliği ve iyi mekanik özellikleri ile enerji depolama için yeni nano yapıları malzemeler geliştirmeye olan ilgi daha da artmıştır.

Aerogeller, büyük gözenek hacimlerine, yüksek yüzey alanlarına ve ayarlanabilir gözenekliliğe sahip ultra hafif ve yüksek derecede gözenekli katı nano malzemelerdir. Bu özellikler, tipik olarak birbirine bağlı nano partiküllerin üç boyutlu ağlarından oluşan mikro yapılarından elde edilir. Bu tez çalışmasında, aerogeller moleküler öncülerin yüksek çapraz bağlı jellere dönüştürülmesini içeren sol-gel teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen jellerin sıkı bağ yapısını koruyabilmek amacıyla daha sonra süperkritik ya da dondurarak kurutma gibi özel yöntemler ile de kurutulmuşlardır. Yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilen gözenekli yapıları nedeniyle, enerji depolama amacı için aerogellerin üretimi hususunda literatüre de katkıda bulunulmuştur. Bu tez kapsamından elde edilen bilgi birikimi yoluyla da grafen aerogelleri, süper kapasitörler için elektrot malzemeleri olarak da araştırılabilir.

Son yirmi yılda, enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi, endüstri ve akademi arasında önemli bir odak noktası olmuştur. Ancak, akademik araştırmaların çoğu yeni elektrot malzemelerinin ve yeni elektrolitlerin araştırılmasına odaklanmıştır. Malzemelerin cihazlara aktarılması için köprü olan üretim sürecine yeterince dikkat edilmemiştir. Bilimsel keşif ve malzeme inovasyonu önemli olsa da, bu yapı bloğunu bir araya getirme konusunda süreç mühendisliği, gerçek dünya cihazlarında çok önemli ve belirleyici bir rol oynamaktadır. Lityum iyon bataryaları için elektrot hazırlama alanlarındaki temel araştırma alanı çoğunlukla Dr. Blade yöntemi, sprey deposisyon, elektrokimyasal biriktirme, elektroforetik kaplama, sıçratma, kimyasal

buhar biriktirme, atomik tabaka kaplama, tabaka-tabaka biriktirme, sol-jel ve spin-kaplama gibi çeşitli biriktirme teknikleri içermektedir. Bu yöntemler EED cihazları üretmek için çok yönlü ve kolay yollar sağlar. Ancak, büyük ölçekli üretimler için söz konusu yöntemler, karmaşık malzeme taşıma prosedürlerine ve özel kimyasal banyolara ihtiyaç duymanın yanı sıra elde edilen elektrotların kalınlıklarını kontrol etmede önemli problemlere de sahiptirler. Büyük ölçekte EED cihazları yüksek hızlı Dr. Blade yöntemi ile kaplama sonunda elektrot haddeleme, rulo kesme, seperatörlü hücre oluşturma, elektrolit dolumu ve son olarak yeniden kesim ile paketleme yapan yüksek hızlı bir hat yoluyla üretilir. 1990'larda Japonya'daki manyetik bant fabrikalarından alınan bu karmaşık teknoloji, bir batarya üretmek için uzun zaman almanın yanı sıra üretim hattını da daha uzun hale getirmenin yanı sıra üretiminde daha karmaşık olmasına sebebiyet vermektedir. Yüksek oranda sıkışık ve otomatik üretim yöntemleri, üretim süresini ve ön yatırımları büyük ölçüde azaltabilir. Geleceğin enerji depolama cihazlarının esnek, giyilebilir, hafif, yonga üzerinde diğer elektroniklerle bütünleşik olmasının yanı sıra çeşitli form faktörleri ve estetik ile hassas boyutta olması öngörülmektedir. Kısaca, gelecekteki güç kaynaklarının özelleştirilebilir olması öngörülmektedir. Söz konusu bilgilerin ışığında bu tez çalışmasında özellikle esnek, mekanik olarak kararlı ve yüksek kapasite değerlerine sahip 3B'lu karbon aerogel tabanlı elektrot malzemelerin sentezi hem anot hem de katot tarafında sağlanmıştır. Tez çalışmasından elde edilen en önemli sonuç yakın gelecekte ticari hücrelerin üretiminde birçok ara basamağın kaldırılabilmesine de ışık tutmuştur.

Dünya çapında taşınabilir elektronik ve elektrikli araçların üretimindeki artışla birlikte, lityum iyon bataryalara olan ilgi daha da artmaktadır. Bunun yanı sıra, 2030 yılına kadar 100 milyondan fazla elektrikli aracın yollarda olması beklenmektedir. Ancak şu ana kadar gelinen noktada özellikle elektrikli araçlar kullanılması planlanan katot elektrotları tabakalı $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) ve $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA)'dır. Söz konusu katot malzemelerinde bulunan nikel LİB'da enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırırken yapıların oldukça kararsız ve reaktif olmasına sebebiyet verir. Bu olumsuz durumun ortada kaldırılabilmesi için kristal yapı içerisine katılana kobalt gerek enerji yoğunluğunun gerekse pilin döngüsel ömrüne katkıda bulunur. Özellikle LİB'ların şarj/deşarj döngüleri boyunca tabakalı yapının kararlı bir şekilde kalmasını sağlar.

Ancak bu elektrot malzemelerinde kullanılan kobalt, bu elektrotların maliyet açısından en önemli kalemidir (Li vd. (2020)).

Günümüzün elektrikli araç bataryalarının çoğu, %60 nikel ve her biri %20 kobalt ve manganez içeren nikel-manganez-kobalt katotları içermektedir. Bu değerler ise yaklaşık olarak kWh başına 200 g'dan daha fazla kobalt kullanımı anlamına gelmektedir. Son birkaç yılda yapılan araştırmalarda, katotlarda kullanılan nikeli %80'e kadar çıkarmak ve diğer metalleri her birini %10'un altına düşürmek için çalışılmaktadır. Ancak bazı otomobil üreticileri, metal madenciliği konusundaki kıtlığı ve etik kaygıları nedeniyle kobaltı tamamen ortadan kaldırmasını istemektedir. Dünyadaki kobalt madenciliğinin yaklaşık üçte ikisi, operasyonların insan hakları ve çevre ihlalleriyle bağlantılı olduğu Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde gerçekleşmektedir. Şimdiye kadar yapılan kobalt içermeyen katotlar, performans açısından çok başarı gösterememiştir. Son 5 yılda kobalt metali fiyatları incelendiğinde ise ton başına fiyatının 28.000 dolar ile 93.000 dolar arasında değişim gösterdiği görülmektedir. Demir cevherlerine bakıldığında ise son 5 yılda ton başına fiyatların ton başına 400 dolar ile 1.100 dolar arasında değiştiği anlaşılmaktadır. Söz konusu fiyatlardan da anlaşılabacağı üzere NMC ve NCA tabanlı elektrotlarda kullanılan kobaltın yerini farklı toprak elementlerine bırakması ile gerek hücresel gerekse batarya paketleri hususunda ciddi maliyet kazançları elde edileceği aşîkârdır. Bu bilgiler ışığında bu tez çalışmasında NCA katot elektrotunda bulunan Kobalt elementinin yerine Mangan elementi ikame edilmiştir. Ancak gelecek tasarımlarında hem NMC hem de NCA elektrokimyasına Kobalt yerine Demir ikamesi yapılarak da sonuçlar tekrarlanmalıdır.

Li-iyon bataryaların diğer önemli bir bileşeni ise anot elektrotlarıdır. Silisyumun benzersiz teorik kapasitesi ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, 3579 mAh / g) nedeniyle en popüler anot adaylarından bir tanesidir. Ancak Li iyonları ile interkalasyon sonrasında Si'un yapısının hızlı bir şekilde bozulmasından ötürü bataryanın döngü davranışlarında önemli problemler meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalar sonrasında rapor edilmiş kapasite kayıplarının temelinde alaşımlama/de-alaşımlama sonrasında Si partiküllerinde meydana gelen hacimsel genleşmelerdir. Tekrarlı hacimsel genleşmeler ve daralmalara bağlı olarak Si partiküllerinde önemli oranda çatlamalar ya da tozlaşmalar meydana gelir. Bunun yanı sıra, Si partiküllerinin de-alaşımlama

sonrasında hacimsel daralması, elektrot yüzeyinin de elektriksel iletkenliğinin önemli ölçüde düşmesine sebep olmaktadır. Elektriksel iletkenliğinin düşmesinin temel nedenlerinden bir tanesi de Si partiküllerinin çevreleyen iletken karbon katkı maddeleri ile akım toplayıcı arasında çok düşük bir mekanik bir bağ bulunmasıdır. Silikon elektrot üzerindeki SEI (katı elektrolit interfaz) başarısızlığı, lityum iyon pillerin elektrokimyasal tersine çevrilebilirliği için bir başka önemli faktördür. SEI tabakası, silikon yüzeyinin genişlemesi/büzülmesi sırasında büyük hacim değişikliklerine dayanmak için mekanik toleransa sahip değildir. Sonuç olarak, elektrolit sürekli olarak yeni maruz kalan yüzeyi kaplayacak ve SEI kalınlığını artıracak şekilde ayrışır. Büyük hacim değişimlerine bağlı problemlere ek olarak, faz dönüşümüne bağlı olarak silikonun ve yapısal stresin düşük iletkenliğinin de kapasite solmasına katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. Bu problemlerin çözülebilmesi amacıyla en başvurulan yöntem karbon esaslı tampon matrislerin bataryaların kullanımınıdır. “Çekirdek-Kabuk” veya “Yumurta Sarısı-Kabuk” gibi eşsiz mikroyapısal mimarilerin yanı sıra 0B, 1B ve 2B boyutlu karbon tabanlı hibrit kompozit yapılar Si’un elektrokimyasal özelliklerini önemli derecede artırmıştır. Bu tez çalışmasında, parçacık boyutunun nano ölçeğe indirgenmesi ve yeni bir kompozit mimari olarak iletken bir karbon tabakası ile takviye edilmesi, elektrokimyasal olarak Si anotları için etkili bir çözüm olduğunu kanıtlamıştır. Geleceğe dair tasarımlarda ise basit ve kolay bir strateji ile ticari silikon parçacıklarından daha iyi performansa sahip aktif silikonun nasıl elde edileceği büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, magnezyotermik indirgeme esas alınarak ikincil parçacıkların farklı morfolojilerinin inşasına odaklanılmış ve çabamız, elementel silikon nanokristallerden sentezlenmesi şeklinde olmuştur. Geleceğe dair çalışmada ise termal indirgeme koşullarını kontrol ederek ürünlerin morfolojisi, dağılımı ve bileşimini sistematik olarak incelenebilir. Silikon bazlı oksitlerin dağılımının Si/SiO_x ağlarının özellikleri üzerindeki etkisi, yapısal analizle birleştirilmiş elektrokimyasal testlerle tartışılabilir. Özetle, GA takviyeli ürünler termal indirgenme şartlarının kontrol edilmesi ile düşük sıcaklıkta Si/SiO_x anot malzemeleri sentezlenebilir ve SiO_x’in silikon anotlar üzerindeki etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Koohi-Fayegh ve S., Rosen, M.A. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- [2] Hall, P.J. ve Bain, E.J. (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, 36, 4352–4355. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.037>
- [3] Celik, A.N. ve Ozgür, E. (2020). Review of Turkey’s photovoltaic energy status: legal structure, existing installed power and comparative analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 134, 110344. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110344>
- [4] IPCC. (2023). Special report: global warming of 1.5 °C. <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>
- [5] Anisur, M.R., Mahfuz, M.H., & Kibria, M.A. (2013). Curbing global warming with phase change materials for energy storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 18, 23–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.014>
- [6] Jin, S., Mu, D., Lu, Z., Li, R. Liu, Z., Wang, Y., Tian, S., & Dai, C. (2022). A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *Journal of Cleaner Production*, 340, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- [7] Buchmann, I. (2001). Batteries in a portable world. *Cadex Electronics*, 149.
- [8] Nitta, N., (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5), 252- 264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [9] Kotal, M., Oh, J., & Oh, K. (2016). Recent Progress in Multifunctional Graphene Aerogels. *Front. Mater.*, 3(29), 1-22. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00029>
- [10] Mao, J., Iocozzia, J., Huang, J., Meng, K., Lai, Y., & Lin, Z. (2018). Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.*, 11, 772. <https://doi.org/10.1039/C7EE03031B>
- [11] Mauger, A., Julien, C.M., Goodenough, J.B., & Zaghbi, K. (2020). Tribute to Michel Armand: from rocking chair – Li-ion to solid-state lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 167, 070507. <https://doi.org/10.1149/2.0072007JES>
- [12] Linden, D., ve Reddy, T. B. (2001). Handbook Of Batteries, 3rd Edition, The McGraw-Hill Companies, 1-1454.
- [13] Alahmed, A. (2022). Textile-Based Lithium-Ion Battery Investigation [Doktora tezi]. Çukurova Üniversitesi.

- [14] Kamali, H. E, Gol, A. K., Sohi, M. H., & Ataie, A. (2018). Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. *J Ultrafine Grained Nanostruct Mater*, 51(1), 1-12. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2018.01.01>
- [15] Manthiram, A. (2020). A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11,1550. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
- [16] Antolini, E. (2004). LiCoO₂: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behavior and transport properties. *Solid State Ionics*, 170, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.003>
- [17] Akimoto, J., Gotoh, Y., & Oosawa, Y. (1998). Synthesis and structure refinement of LiCoO₂ single crystals. *J. Solid State Chem.*, 141, 298–302. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7966>
- [18] Belov, D., ve Yang, M.H. (2008). Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions. *J. Solid State Electrochem.*, 12, 885–894. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0449-3>
- [19] Takahashi, Y., Tode, S., Kinoshita, A., Fujimoto, H., Nakane, I., & Fujitani, S. (2008). Development of lithium-ion batteries with a LiCoO₂ cathode toward high capacity by elevating charging potential. *J. Electrochem. Soc.*, 155 (7), 537–541. <https://doi.org/10.1149/1.2916685>
- [20] Amatucci, G.G., Tarascon, J.M., & Klein, L.C. (1996). Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83 (1996) 167–173. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00231-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00231-6)
- [21] Amatucci, G.G., Tarascon, J.M., & Klein, L.C. (1996). CoO₂, the end member of the Li_xCoO₂ solid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (3), 1114–1123. <https://doi.org/10.1149/1.1836594>
- [22] Ohzuku, T., ve Ueda, A. (1994). Solid-state redox reaction of LiCoO₂ (R3m) for 4 volt secondary lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 141(11), 2677–2972. <https://doi.org/10.1149/1.2059267>
- [23] Zhou, J., ve Notten, P.H.L. (2008). Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes. *J. Power Sources*, 177, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.032>
- [24] Ménétrier, M., Carlier, D., Blangero, M., & Delmas, C. (2008). On really stoichiometric LiCoO₂. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11(11), 179–182. <https://doi.org/10.1149/1.2968953>
- [25] Pereira, N., Al-Sharab, J.F., Cosandey, F., Badway, F., & Amatuccia, G.G. (2008). Thermodynamically induced surface modification for the stabilization of high-capacity LiCoO₂. *J. Electrochem. Soc.*, 155(11), 831–838. <https://doi.org/10.1149/1.2976207>
- [26] Yamada, A., Chung, S.C., & Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 148(3), 224–229. <https://doi.org/10.1149/1.1348257>

- [27] Liu, H., Yang, Y., & Zhang, J. (2007). Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO_2 with CO_2 . *J. Power Sources*, 173, 556–561. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.083>
- [28] Rougier, A., Bravereau, P., & Delmas, D. (1996). Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies. *J. Electrochem. Soc.*, 143(4), 1168–1175. <https://doi.org/10.1149/1.1836614>
- [29] Thongtem, T., & Thongtem, S. (2006). Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared using succinic acid as a complexing agent. *Inorg. Mater.*, 42(2), 202–209. <https://doi.org/10.1134/S0020168506020166>
- [30] Whittingham, M.S. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 104, 4271–4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
- [31] Baskaran, R., Kuwata, N., Kamishima, O., Kawamura, J., & Selvasekarapandian, S. (2009). Structural and electrochemical studies on thin film $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by PLD for micro battery. *Solid State Ionics*, 180, 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.012>
- [32] Ammundsen, B., Desilvestro, J., Groutso, T., Hassell, D., Metson, J.B., Regan, E., Steiner, R., & Pickering, P.J. (2000). Formation and structural properties of layered LiMnO_2 cathode materials. *J. Electrochem. Soc.*, 147(11), 4078–4082. <https://doi.org/10.1149/1.1394022>
- [33] Armstrong, A.R., Robertson, A.D., & Bruce, P.G. (1999). Structural transformation on cycling layered $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ cathode materials. *Electrochim. Acta*, 45, 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00211-X)
- [34] Xu, H.Y., Wang, Q.Y., & Chen, C.H. (2008). Synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ by radiated polymer gel method and impact of deficient Li on its structure and electrochemical properties. *J. Solid State Electrochem.*, 12, 1173–1178. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0546-y>
- [35] Wu, Y., & Manthiram, A. (2008). Structural stability of chemically delithiated layered $(1 - z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - z\text{-Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$ solid solution cathodes. *J. Power Sources*, 183, 749–754. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.028>
- [36] Stewart, S.G., Srinivasan, V., & Newman, J. (2008). Modeling the performance of lithium ion batteries and capacitors during hybrid-electric-vehicle operation. *J. Electrochem. Soc.*, 155(9), 664–671. <https://doi.org/10.1149/1.2953524>
- [37] Martha, S.K., Sclar, H., Framowitz, Z.S., Kovacheva, D., Saliyski, N., Gofer, Y., Sharon, P., Golik, E., Markovsky, B., & Aurbach, D. (2009). A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds. *J. Power Sources*, 189, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.090>

- [38] Li, D., Yuan, C., Dong, J., Peng, Z., & Zhou, Y. (2007). Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.85-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 12 (3), 323–327. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0394-1>
- [39] Oh, S.W., Myung, S.T., Kang, H.B., & Sun, Y.K. (2009). Effects of Co doping on $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.5-x}]\text{O}_4$ spinel materials for 5 V lithium secondary batteries via co-precipitation. *J. Power Sources*, 189, 752–756. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.022>
- [40] Park, S.H., Kang, S.-H., Belharouak, I., Sun, Y.K., & Amine, K. (2008). Physical and electrochemical properties of spherical $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials. *J. Power Sources*, 177, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.062>
- [41] Thackeray, M.M., Kock, A., & David, W.I.F. (1993). Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system. *Mater. Res. Bull.*, 28, 1041–1049. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90142-Z](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90142-Z)
- [42] Park, O.K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H.C., & Song H.K. (2011). Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?, *Energy & Environmental Science*, 4, 1621. <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>
- [43] Molenda, J., Ziemnick, M., Marzec, J., Zajac, W., Molenda, M., & Bucko, M. (2007). Electrochemical and high temperature physicochemical properties of orthorhombic LiMnO_2 . *J. Power Sources*, 173, 707–711. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.054>
- [44] Liu, Y., Li, X., Guo, H., Wang, Z., Hu, Q., Peng, W., & Yang, Y. (2009). Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn_2O_4 /graphite batteries stored at room temperature. *J. Power Sources*, 189, 721–725. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.044>
- [45] Mateyshina, Y. G., Lafont, U., Uvarov, N.F., & Kelder, E.M. (2009). Physical and electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel synthesized by different methods. *Russ. J. Electrochem.*, 45(5), 602–605. <https://doi.org/10.1134/S102319350905019X>
- [46] Shigemura, H., Sakaebe, H., Kageyama, H., Kobayashi, H., West, A.R., Kanno, R., Morimoto, S., Nasu, S., & Tabuchi, M. (2001). Structure and electrochemical properties of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel as 5 V electrode material for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 148(7), 736–760. <https://doi.org/10.1149/1.1377593>
- [47] Amdouni, N., Gendron, F., Mauger, A., & Julien, C.M. (2007). Structural, magnetic and electrochemical properties of the spinel $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ nanosized powders. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 973, 04–14. <http://doi.org/10.1557/PROC-0973-BB04-04>

- [48] Ohzuku, T., Takeda, S., & Iwanaga, M. (1999). Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 81(82), 90–94. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00246-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00246-3)
- [49] Sung, N.E., Sun, Y.K., Kim, S.K., & Jang, M.S. (2008). In situ XAFS study of the effect of dopants in $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(3+x)/2}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$), a Li-ion battery cathode material. *J. Electrochem. Soc.*, 155(11), 845–850.
- [50] Shaju, K.M., ve Bruce, P.G. (2008). Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries. *Dalton Trans.* 40, 5471–5475. <https://doi.org/10.1039/B806662K>
- [51] Liu, J., ve Manthiram, A. (2009). Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ spinel cathodes in lithium-ion cells. *Chem. Mater.* 21(8), 1695–1707. <http://doi.org/10.1021/cm9000043>
- [52] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., & Goodenough, J. (1997). Phospho-olivines and positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144(4), 1188–1194. <http://doi.org/10.1149/1.1837571>
- [53] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. (1997). Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *J. Electrochem. Soc.* 144(5), 1609–1613. <http://doi.org/10.1149/1.1837649>
- [54] Kang, H.C., Jun, D.K., Jin, B., Jin, E.M., Park, K.H., Gu, H.B., & Kim, K.W. (2008). Optimized solid-state synthesis of LiFePO_4 cathode materials using ball-milling. *J. Power Sources*, 179, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.093>
- [55] Song, M.S., Kim, D.Y., Kang, Y.M., Kim, Y.I., Lee, J.-Y., & Kwon, H.S. (2008) Amphoteric effects of Fe_2P on electrochemical performance of lithium iron phosphate–carbon composite synthesized by ball-milling and microwave heating. *J. Power Sources*, 180, 546–552. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.079>
- [56] Murugan, A.V., Muraliganth, T., & Manthiram, A. (2009). One-pot microwavehydrothermal synthesis and characterization of carbon-coated LiMPO_4 (M = Mn, Fe, and Co) cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 156(2), 79–83. <https://doi.org/10.1149/1.3028304>
- [57] Yu, F., Zhang, J., Yang, Y., & Song, G. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material by spray-drying and carbothermal method. *J. Solid State Electrochem.*, 14, 883–885. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0882-6>
- [58] Reddy, M. V., Subba Rao, G. V., & Chowdari, B. V. R. (2013). Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chemical reviews*, 113(7), 5364–5457. <https://doi.org/10.1021/cr3001884>

- [59] Antonietti, M., Fechler, N., & Feller, T.P. (2014). Carbon Aerogels and Monoliths: Control of Porosity and Nanoarchitecture via Sol–Gel routes. *Chem. Mater.*, 26, 196. <https://doi.org/10.1021/cm402239e>
- [60] Novoselov, K. S., Falko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490, 192. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- [61] Reddy, A. L. M., Srivastava, A., Gowda, S. R., Gullapalli, H., Dubey, M., & Ajayan, P. M. (2010). Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano*, 4, 6337. <https://doi.org/10.1021/nn101926g>
- [62] De las Casas, ve C., Li, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J. Power Sources*, 208, 74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>
- [63] Iijima, S. (1991). Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 354, 56. <http://doi.org/10.1038/354056a0>
- [64] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A.A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666. <http://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [65] Xin, S., Guo, Y.G., & Wan, L.J. (2012). Nanocarbon Networks for Advanced Rechargeable Lithium Batteries. *Acc. Chem. Res.* 45, 1759. <https://doi.org/10.1021/ar300094m>
- [66] Shan, H., Xiong, D., Li, Sun, X. Y., Yan, B., Li, D., Li, Lawes, S., Cui, Y. & Sun, X. (2016). Tailored lithium storage performance of graphene aerogel anodes with controlled surface defects for lithium-ion batteries. *Applied Surface Sci.*, 364, 651. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.143>
- [67] Han, S., Wu, D., Li, S., Zhang, F., & Feng, X. (2014). Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices. *Adv. Mater.*, 26, 849. <http://doi.org/10.1002/adma.201303115>
- [68] Gong, Y., Yang, S., Liu, Z., Ma, L., Vajtai, R., & Ajayan, P. M. (2013). Graphene-Network-Backboned Architectures for High-Performance Lithium Storage. *Adv. Mater.*, 25, 3979. <https://doi.org/10.1002/adma.201301051>
- [69] Wang, R., Xu, C., Sun, J., Liu, Y., Gao, L., & Lin, C. (2013). Free-standing and binder-free lithium-ion electrodes based on robust layered assembly of graphene and Co₃O₄ nanosheets. *Nanoscale*, 5, 6960. <https://doi.org/10.1039/C3NR01392H>
- [70] Meng, J. K., Cao, Y., Suo, Y., Liu, Y. S., Zhang, J. M., & Zheng, X. C. (2015). Graphene Aerogels for Efficient Energy Storage and Conversion. *Electrochim. Acta* 176, 1001. <https://doi.org/10.1039/C7EE03031B>
- [71] Kim, S., Kim, S. K., Sun, P., Oh, N., & Braun, P. V. (2017). Reduced Graphene Oxide/LiI Composite Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Lett.*, 17, 6893. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03290>

- [72] Zhang, C., Hao, R., Liao, H., & Hou, Y. (2013). Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 2, 88. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.021>
- [73] Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L.F., & Li, H.M. (2011). Self-assembled V_3O_7 /graphene oxide nanocomposites as cathode material for lithium-ion batteries *ACS Nano*, 5, 5463. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2014.063790>
- [74] Zhang, C., Mahmood, N., Yin, Liu, H., & Hou, F. Y. (2013). Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries *Adv. Mater.*, 25, 4932. <https://doi.org/10.1002/adma.201301870>
- [75] Ji, J., Liu, J., Lai, L., Zhao, X., Zhen, Y., Lin, J., Zhu, Y., Ji, H., Zhang, L. L., & Ruoff, R.S. (2015). In Situ Activation of Nitrogen-Doped Graphene Anchored on Graphite Foam for a High-Capacity Anode. *ACS Nano*, 9, 8609. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03888>
- [76] Sun, M.H., Huang, S.Z., Chen, L.H., Li, Y., Yang, X.Y., Yuan, Z.Y., & Su, B., L. (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 3479–3563. <https://doi.org/10.1039/C6CS00135A>
- [77] Zheng, M., Tang, H., Li, L., Hu, Q., Zhang, L., Xue, H., & Pang, H. (2018). Hierarchically Nanostructured Transition Metal Oxides for Lithium-Ion Batteries. *Adv Sci* 5, 1700592. <https://doi.org/10.1002/advs.201700592>
- [78] Wang, Y., Yang, J., Qiu, H., Peng, L., & Li, W. (2015). Unique synthesis of hollow Co_3O_4 nanoparticles embedded in thin Al_2O_3 nanosheets for enhanced lithium storage. *Nanoscale*, 2015, 7, 15983. <https://doi.org/10.1039/C5NR04221F>
- [79] Lu, Y., Yu, L., & Lou, X.W. (2018). Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem.*, 4, 972–996. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.003>
- [80] Yu, S.H., Lee, S.H., Lee, D.J., Sung, Y.E., & Hyeon, T. (2016). Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes. *Small*, 12, 2146–2172. <https://doi.org/10.1002/sml.201502299>
- [81] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., & Tarascon, J. M. (2000). Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407, 496. <https://doi.org/10.1038/35035045>
- [82] Zhao, Y., Li, X., Yan, B., Xiong, D., Li, D., Lawes, S., Sun, X. (2015). Recent Developments and Understanding of Novel Mixed Transition-Metal Oxides as Anodes in Lithium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 6, 1502175. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502175>

- [83] Zhang, G., Xiao, X., Li, B., Gu, P., Xue, H., & Pang, H. (2017). Transition metal oxides with one-dimensional/one-dimensional-analogue nanostructures for advanced supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 5, 8155–8186. <https://doi.org/10.1039/C7TA02454A>
- [84] Li, Y.Q., Li, J.C., Lang, X.Y., Wen, Z., Zheng, W.T., & Jiang, Q. (2017). Lithium Ion Breathable Electrodes with 3D Hierarchical Architecture for Ultrastable and High-Capacity Lithium Storage. *Adv. Funct. Mater.* 27. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700447>
- [85] Xu, S., Hessel, C.M., Ren, H., Yu, R., Jin, Q., Yang, M., Zhao, H., & Wang, D. (2014). α -Fe₂O₃ multi-shelled hollow microspheres for lithium ion battery anodes with superior capacity and charge retention. *Energy Environ. Sci.*, 7, 632–637. <https://doi.org/10.1039/C3EE43319F>
- [86] Ma, F.X., Hu, H., Wu, H.B., Xu, C.Y., Xu, Z., Zhen, L., & David Lou, X.W. (2015). Formation of Uniform Fe₃O₄ Hollow Spheres Organized by Ultrathin Nanosheets and Their Excellent Lithium Storage Properties. *Adv. Mater.*, 27, 4097–4101. <https://doi.org/10.1002/adma.201501130>
- [87] Han, L., Dong, S., & Wang, E. (2016). Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Adv. Mater.*, 28, 9266–9291. <https://doi.org/10.1002/adma.201602270>
- [88] Cao, K., Jiao, L., Liu, H., Liu, Y., Wang, Y., Guo, Z., & Yuan, H. (2014). 3D Hierarchical Porous α -Fe₂O₃ Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1401421. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401421>
- [89] Cao, K., Jiao, L., Liu, Y., Liu, H., Wang, Y., & Yuan, H. (2015). Ultra-High Capacity Lithium-Ion Batteries with Hierarchical CoO Nanowire Clusters as Binder Free Electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 25, 1082–1089. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403111>
- [90] Xue, D. J., Xin, S. Y., Yan, K.C., Jiang, Y.-X., Yin, Y. G., Guo, L.J., & Wan, J. (2012). Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@C Core–Shell Nanoparticles and Graphene Networks. *Am. Chem. Soc.*, 134, 2512. <https://doi.org/10.1021/ja211266m>
- [91] Mahmood, N., Zhang, C., Liu, F., Zhu, J., & Hou, Y. (2013). Hybrid of Co₃Sn₂@Co Nanoparticles and Nitrogen-Doped Graphene as a Lithium Ion Battery Anode. *ACS Nano*, 7, 10307. <https://doi.org/10.1021/nn4047138>
- [92] Liang, B., Liu, Y., & Xu, Y. (2014). Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 267, 469–490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096>
- [93] Beattie, S. D., Loveridge, M. J., Lain, M. J., Ferrari, S., Polzin, B., Bhagat, J., Dashwood, R. (2016). Understanding capacity fade in silicon based electrodes for lithium-ion batteries using three electrode cells and upper cut-off voltage studies. *J. Power Sources*, 302, 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.066>

- [94] Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A.G., Xiao, X., Cai, M., Chen, Z. (2018). Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small*, 14, 1702737. <https://doi.org/10.1002/sml.201702737>
- [95] McDowell, M.T., Ryu, I., Lee, S.W., Wang, C., Nix, W.D., & Cui, Y. (2012). Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy. *Adv. Mater.*, 24, 6034–6041. <https://doi.org/10.1002/adma.201202744>
- [96] Hatchard, T., & Dahn, J. (2004). In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 151, 838–842. <https://doi.org/10.1149/1.1739217>
- [97] Yoshio, M., Tsumura, T., & Dimov, N. (2005). Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *J. Power Sources*, 146, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.143>
- [98] Wang, C.M., Li, X., Wang, Z., Xu, W., Liu, J., Gao, F., Kovarik, L., Zhang, J. G., Howe, J., Burton, D. J., Liu, Z., Xiao, X., Thevuthasan, S., & Baer, D. R. (2012). In Situ TEM Investigation of Congruent Phase Transition and Structural Evolution of Nanostructured Silicon/Carbon Anode for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.*, 12, 1624–1632. <https://doi.org/10.1021/nl204559u>
- [99] McDowell, M. T., Lee, S. W., Harris, J. T., Korgel, B. A., Wang, C., Nix, W. D., & Cui, Y., (2013). In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres. *Nano Lett.*, 13, 758–764. <https://doi.org/10.1021/nl3044508>
- [100] Wang, J.W. He, Y., Fan, F., Liu, X. H., Xia, S., Liu, Y., Harris, C. T., Li, H., Huang, J. Y., Mao, S. X., & Zhu, T. (2013). *Nano Lett.*, 13, 709–715.
- [101] Ghassemi, H., Au, M., & Shahbazian Yassar, R. (2017). In-Situ Lithiation/Delithiation Observation of Individual Amorphous Si Nanorods. *Microsc. Microanal.*, 17, 1662–1663. <https://doi.org/10.1017/S1431927611009184>
- [102] Liu, X. H., Fan, F., Yang, H., Zhang, S., Huang, J.Y., & Zhu, T., (2013). Self-Limiting Lithiation in Silicon Nanowires. *ACS Nano*, 7, 1495– 1503. <https://doi.org/10.1021/nn305282d>
- [103] Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T., Huang, J. Y. (2012). Size Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* 6, 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>
- [104] Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W., Sheldon, B. W., & Wu, J. (2013). Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1300882. <http://doi.org/10.1007/s11434-012-5017-2>
- [105] Zuo, X., Zhu, J., Muller Buschbaum, P., Cheng, & Y. J. (2017). Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy*, 31, 113– 143. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.013>

- [106] Su, M., Wan, H., Liu, Y., Xiao, W., Dou, A., Wang, Z., & Guo, H. (2018). Synthesis of a new boron complex with imine ligand: Synthesis, characterization and fluorescent properties. *Powder Technol.*, 323, 294–300. <https://doi.org/10.30728/boron.434776>
- [107] Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W. D., & Cui, Y. (2011). Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.*, 11, 2949–2954. <https://doi.org/10.1021/nl201470j>
- [108] John, W., & Huggins, R. A. (1981). Thermodynamic study of the lithium-tin system. *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1181–1187. <https://doi.org/10.1149/1.2127590>
- [109] Armstrong, M. J., Dwyer, C. O., Macklin, W. J., & Holmes, J. D. (2013). Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes. *Nano Res.*, 7, 1–62. <http://doi.org/10.1007/s12274-013-0375-x>
- [110] Wang, L., Bao, K., Lou, Z., Liang, & G., Zhou, Q. (2016). Chemical synthesis of germanium nanoparticles with uniform size as anode materials for lithium ion batteries. *Dalton Trans*, 45, 2814–2817. <https://doi.org/10.1039/C5DT04749H>
- [111] Braga, M. H., Grundish, N. S., Murchison, A. J., & Goodenough, J. B. (2017). Alternative strategy for a safe rechargeable battery. *Energy Environ. Sci.*, 10(1), 331–336. <https://doi.org/10.1039/C6EE02888H>
- [112] Petibon, R., Henry, E. C., Burns, J. C., Sinha, N. N. & Dahn, J. R. (2013). Comparative Study of Vinyl Ethylene Carbonate (VEC) and Vinylene Carbonate (VC) in LiCoO₂/Graphite Pouch Cells Using High Precision Coulometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements on Symmetric Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(1), 66–74. <https://doi.org/10.1149/2.030401jes>
- [113] Ein-Eli, Y. (2002). Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes – the effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes. *Electrochemistry Communications*, 4, 644–648. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00407-1](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00407-1)
- [114] S. S. Zhang, (2006). A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2), 1379–1394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>
- [115] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [116] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Madhavi, S., & Liu, H. K. (2011). Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry–A European Journal*, 17(51), 14326–14346. <https://doi.org/10.1002/chem.201101486>

- [117] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., & Novak, P. (1998). Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10(10), 725-763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z)
- [118] Yuan, X., Liu, H., Zhang, J. (2011). Lithium-ion batteries advanced materials and technologies. 1st Edition. CRC Press, 1-428.
- [119] Zhang, S. S. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 164(1), 351-364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
- [120] Hashimoto, A., Yagi, K., & Mantoku, H. (2000). Porous film of high molecular weight polyolefin and process for producing same. U.S. Patent No. 6048607N.
- [121] Kaimai, N., Takita, K. Kono, K. & Funaoka, H. (2000). Method of Producing Highly Permeable Microporous Polyolefin Membrane. U.S. Patent No. 6153133.
- [122] Nagou, S., ve Nakamura, S. (1988). Microporous film and process for production thereof. U.S. Patent No. 4791144-A.
- [123] Jacoby, P. ve Bauer, C. W. (1990). Oriented porous polypropylene films. U.S. Patent No. 4975469
- [124] Xu, M., Hu, S., Guan, J., Sun, X., Wu, W., Zhu, W., Zhang, X., Ma, Z., Han, Q. & Liu, S. (1992). Polypropylene microporous film. U.S. Patent No. 5134174
- [125] Takita, K., Kono, K., Takashima, T., & Okamoto, K. (1991). Microporous polyolefin membrane and method of producing same U.S. Patent No. 5051183.
- [126] Higuchi, H., Matsushita, K., Ezoe, M., & Shinomura, T. (1995). Porous film, process for producing the same and use of the same. U.S. Patent No. 5385777.
- [127] Sogo, H. (1997). Separator for a battery using an organic electrolytic solution and method for preparing the same. U.S. Patent No. 5641565.
- [128] Beer, E., Kube, M., & Pascaly, M. (2012). Dünne, makroporöse Polymerfolien, Google Patents.
- [129] Arora, P., & Zhang, Z. (2004). Battery separators. *Chemical reviews*, 104(10), 4419-4462. <https://doi.org/10.1021/cr020738u>
- [130] Dongwei, X., Sen Y., Ping, C., Qi Y., Xuhai, X., Jing, W. (2019). Synthesis of magnetic graphene aerogels for microwave absorption by a in-situ pyrolysis. *Carbon* 146, 301-312. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.005>
- [131] Liu, Y.F., Shi, Q. W., Hou, C.Y., Zhang, Q. H., Li, Y. G., & Wang H. Z. (2017). Versatile mechanically strong and highly conductive chemically converted graphene aerogels. *Carbon* 125, 352-359. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.072>

- [132] Gorgolis G., ve Galiotis C. (2017). Graphene aerogels: a review. *2D Mater.*, 4. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7883>
- [133] Lee, S. P., Gomaa A. M., Algarni, H., & Chong, K. F. (2019). Flake size-dependent adsorption of graphene oxide aerogel. *Journal of Molecular Liquids* 277, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.097>
- [134] Han, Z., Tang, Z., Li, P., Yang, G., Zheng Q., & Yang J. (2013). Ammonia solution strengthened three-dimensional macro-porous graphene aerogel. *Nanoscale*. <http://doi.org/10.1039/c3nr00971h>
- [135] Li, G., Zhang X., & Zhang X. (2018). Graphene Aerogel-Directed Fabrication of Phase Change Composites. *Phase Change Materials and Their Applications*. <http://doi.org/10.5772/intechopen.74616>
- [136] Mao, J., Iocozzia, J., Huang, J., Meng, K., Lai Y., & Lin Z. (2018). Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.*, 11, 772-799. <https://doi.org/10.1039/c7ee03031b>
- [137] Liu, H., Strobridge, F. C., Borkiewicz, O. J., Wiaderek, K. M., Chapman, K. W., Chupas, P. J., & Grey, C. P., (2014). Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO₄ nanoparticle electrodes. *Science*, 344, 7. <https://doi.org/10.1126/science.1252817>
- [138] Wang, B., Abdulla Al, W., Wang, D., & Zhao, X. S. (2015). A three-dimensional porous LiFePO₄ cathode material modified with a nitrogen-doped graphene aerogel for high-power lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8, 869–875. <https://doi.org/10.1039/C4EE03825H>
- [139] Ren, H., Shi, X., Zhu, J., Zhang, Y., Bi, Y., & Zhang, L. (2016). Facile synthesis of N-doped graphene aerogel and its application for organic solvent adsorption. *J. Mater. Sci.*, 51(13), 6419–6427. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9939-y>
- [140] Xie, X., Chen, S., Sun, B., Wang, C., & Wang, G. (2015). 3D networked tin oxide/graphene aerogel with a hierarchically porous architecture for high-rate performance sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 8(17), 2948–2955. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500149>
- [141] Zeng, M., Wang, W. L., & Bai, X. D. (2013). Preparing three-dimensional graphene architectures: review of recent developments. *Chin. Phys. B*, 22(9). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/9/098105>
- [142] Zhu, C., Han, T. Y. J., Duoss, E. B., Golobic, A. M., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., & Worsley, M. A. (2015). Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nat. Commun.*, 6, 6962. <https://doi.org/10.1038/ncomms7962>
- [143] Du, G., Xi, Y., Tian, X., Zhu, Y., Zhou, Y., Deng, C., Zhu, H., & Natarajan, A. (2019). One-step hydrothermal synthesis of 3D porous microspherical LiFePO₄/Graphene Aerogel composite for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 45(15), 18247–18254. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.035>

- [144] Tian, X., Zhu, Y., Tang, Z., Xie, P., Natarajan, A., & Zhou, Y. (2019) Ni-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ nanoparticles enwrapped by a 3D graphene aerogel network as a high-performance cathode material for Li-ion batteries. *Ceram. Int.*, 45(17), 22233–22240. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.247>
- [145] Xu, L., Wang, S., Zhang, X., He, T., Lu, F., Li, H., & Ye, J. (2018). A facile method of preparing LiMnPO_4 /reduced graphene oxide aerogel as cathodic material for aqueous lithium-ion hybrid supercapacitors. *Applied Surface Science*, 428, 977–985. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.247>
- [146] Xiao, J., Mei, D. H., Li, X. L. Xu, W. Wang, D. Y., Graff, G. L., Bennett, W. D., Nie, Z. M., Saraf, L. V., Aksay, I. A., Liu, J., & Zhang, J. G. (2011). Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett.*, 11, 5071–5078. <https://doi.org/10.1021/nl203332e>
- [147] Younesi, S. R., Urbonaitė, S., Bjorefors, F., & Edstrom, K. (2011). Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. *J. Power Sources*, 196, 9835–9838. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.062>
- [148] Wang, Z.L., Xu, D., Xu, J.J., Zhang L.L., & Zhang, X.B. (2012). Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li- O_2 Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 3699–3705. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200403>
- [149] Jiang, J., Li, Y.Y., Liu, J. P., Huang, X. T., Yuan, C. Z., & Lou, X. W. (2012). Recent Advances in Metal Oxide-based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Mater.*, 24, 5166–5180. <https://doi.org/10.1002/adma.201202146>
- [150] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D., (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.*, 4, 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B>
- [151] Wu, Z. S., Ren, W. C., Xu, L., Li F., & Cheng, H. M., (2011). Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, 5, 5463–5471. <https://doi.org/10.1021/nn2006249>
- [152] Xiao, L., Wu, D., Han, S., Huang, Y., Li, S., He, M., Zhang, F., & Feng, X. (2013). Self-Assembled Fe_2O_3 /Graphene Aerogel with High Lithium Storage Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3764–3769. <https://doi.org/10.1021/am400387t>
- [153] Zhou, Y., Liu, Q. Liu, D., Xie, H., Wu, G., Huang, W., Tian, Y., He, Q., Khalil, A., Haleem, Y.A., Xiang, T., Chu, W., Zou, C., & Song, L. (2015). Carbon-coated MoO_2 dispersed in three-dimensional graphene aerogel for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 174, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.153>

- [154] Qiu, B., Xing M., & Zhang, J. (2014). Mesoporous TiO₂ Nanocrystals Grown in Situ on Graphene Aerogels for High Photocatalysis and Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5852–5855. <https://doi.org/10.1021/ja500873u>
- [155] Liu, Y., Cai, X., & Shi, W. (2016). Free-standing graphene/carbon nanotubes/CuO aerogel paper anode for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 172, 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.068>
- [156] Garakani, M.A, Abouali, S., Zhang, B., Takagi, C.A., Xu, Z.L., Huang, J.Q., Huang J. & Kim, J.K. (2014). Cobalt carbonate/and cobalt oxide/graphene aerogel composite anodes for high performance Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 21, 18971–18980. <https://doi.org/10.1021/am504851s>
- [157] Zhang, W. M., Hu, J. S., Guo, Y. G., Zheng, S. F., Zhong, L. S., Song, W. G. & Wan, L. J. (2008). Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 1160–1165. <https://doi.org/10.1002/adma.200701364>
- [158] Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner C. M., & Kung, H. H. (2010). Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 46, 2025–2027. <https://doi.org/10.1039/B919738A>
- [159] Tang, H., Zhang, J., Zhang, Y. J., Xiong, Q. Q., Tong, Y. Y., Li, Y., Wang, X. L., Gu, C. D., & Tu, J. P. (2015). Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite fabricated by steam etching for lithium-ion battery application *J. Power Sources*, 286, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.185>
- [160] Fan, L. Li, X., Cui, Y., Xu, H., Zhang, X., Xiong, D., Yan, B., Wang, Y., & Li, D. (2015). Tin Oxide/Graphene Aerogel Nanocomposites Building Superior Rate Capability for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 176, 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.080>
- [161] Qin, J., He, C. N., Zhao, N. Q., Wang, Z. Y., Shi, C. S., Liu, E. Z. & Li, J. J. (2014). Graphene networks anchored with Sn@graphene as lithium ion battery anode. *ACS Nano*, 8, 1728–1738. <https://doi.org/10.1021/nn406105n>
- [162] Meng, J., Cao, Y., Suo, Y., Liu, Y., Zhang J., & Zheng, X. (2015). Facile Fabrication of 3D SiO₂@Graphene Aerogel Composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 176, 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.141>
- [163] Xu, C., Xia, T., Wang, C., Li, Z., Li, X., & Zhou, Y. (2022). Stable and fast Si–M–C ternary anodes enabled by interfacial engineering. *Journal of Power Sources*, 530, 231290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231290>
- [164] Chen, W. T., Muruganantham, R., & Liu, W. R. (2022). Construction of 3D porous graphene aerogel wrapped silicon composite as anode materials for high-efficient lithium-ion storage. *Surface & Coatings Technology*, 434, 128147. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128147>

- [165] Tang, F., Jiang, T., Tan, Y., Xu, X., & Zhou, Y. (2021). Preparation and electrochemical performance of silicon@graphene aerogel composites for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157135>
- [166] Bai, X., Yu, Y., H., Kung, H., Wang, B., & Jiang, J. (2016). Si@SiOx/graphene hydrogel composite anode for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 306, 42,48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.102>
- [167] Dong, X., Zheng, X., Deng, Y., Wang, L., Hong, H., & Ju, Z. (2020). SiO₂/N-doped graphene aerogel composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 55, 13023-13035. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04905-y>
- [168] Ji, J., Ji, H., Zhang, L., Zhao, X., Bai, X., Fan, X., Zhang F., & Ruoff, R. (2013). Graphene-encapsulated Si on ultrathin-graphite foam as anode for high capacity lithiumion batteries. *Adv. Mater.*, 25, 4673–4677. <https://doi.org/10.1002/adma.201301530>
- [169] Weidenthaler, C. (2011). Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. *Nanoscale*, 3, 792–810. <https://doi.org/10.1039/c0nr00561d>
- [170] Cho, T. H., Park, S. M., Yoshio, M., Hirai T., & Hideshima, Y. (2005). Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ prepared by carbonate coprecipitation method. *J. Power Sources*, 142, 306–312. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60185-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60185-0)
- [171] Ohzuku, T., & Makimura, Y. (2001). Layered lithium insertion material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂: A possible alternative to LiCoO₂ for advanced lithium-ion batteries. *Chem. Lett.*, 30, 744–745. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.744>
- [172] Li J., Wang X., Junwei Z., Jian C., Jia T., & Cao C. (2016). Porous lithium nickel cobalt manganese oxide hierarchical nanosheets as high rate capability cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 307, 731-737. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.050>
- [173] Hyung J., Sungjune Y., Chong S., & Yang K. (2013). Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>
- [174] Yoon, W. S., Grey, C. P., Balasubramanian, M., Yang, X. Q., Fischer, D. A., Fischer, & McBreen, J. (2004). Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Electrode System *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, 53. <https://doi.org/10.1149/1.1643592>

- [175] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575, 75-86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- [176] Kang, Y.S., Meng, J., Breger, C. P., Grey, & Ceder, G., (2006). Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, 311, 977- 980. <https://doi.org/10.1126/science.1122152>
- [177] Rong, H. B., Xu, M. Q., Zhu, Y. M., Xie, B. Y., Lin, H. B., Liao, Y. H., Xing, L. D., & Li, W. S. (2016). A novel imidazole-based electrolyte additive for improved electrochemical performance of high voltage nickel-rich cathode coupled with graphite anode lithium ion battery. *J. Power Sources*, 332, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.016>
- [178] Dong, P., Wang, D., Yao, Y., Li, X., Zhang, Y., Ru, J., T., & Ren, J. (2017). Stabilizing interface layer of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials under high voltage using p-toluenesulfonyl isocyanate as film forming additive. *Power Sources*, 344, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.116>
- [179] Chen, C., Tao, T., Qi, W., Zeng, H., Wu, Y., Liang, B., Yao, Y., Lu, S., & Chen, Y. (2017). High-performance lithium ion batteries using SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ microspheres as cathodes. *J. Alloy. Comp.*, 709, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.225>
- [180] Xu, B., Qian, D. N., & Wang, Z. Y. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Mat. Sci. Eng. R*, 73(5), 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>
- [181] Rossen, E., Jones, C. D. W., & Dahn, J. R. (1992). Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, 57, 311–318. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90164-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90164-K)
- [182] Lu, Z., MacNeil, D. D., & Dahn, J. R. (2001). Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1/2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Solid State Lett.*, 4, 200–203. <https://doi.org/10.1002/chin.200207015>
- [183] Wang, L. Q., Jiao, L. F., Yuan, H. T., Guo, J., Zhao, M., Li H. X., & Wang, Y. M. (2006). Synthesis and electrochemical properties of Mo-doped $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion battery. *J. Power Sources*, 162, 1367–1372. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.033>
- [184] Lee, M. H., Kang, Y. J., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2004). Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation. *Electrochim. Acta*, 50(4), 939-948. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.038>
- [185] Lee, H. W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C. M., Cui, Y., & Kim, D. K. (2010). Ultrathin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries. *Nano Lett.*, 10, 3852-3856. <https://doi.org/10.1021/nl101047f>

- [186] Ohzuku, T., Ueda, A., Nagayama, M., Iwakoshi, Y., & Komori, H. (1993). Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(9), 1159-1167. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80046-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80046-3)
- [187] Takanashi, S., & Abe Y. (2017). Improvement of the electrochemical performance of an NCA positive electrode material of lithium ion battery by forming an Al-rich surface layer. *Ceramics International*, 43, 9246–9252. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.080>
- [188] Torchio, R., Marini, C., Kvashnin, Y. O., Kantor, I., Mathon, O., Garbarino, G., Meneghini, C., Anzellini, S., Occelli, F., Bruno, P., Dewaele, A., & Pascarelli, S. (2016). Structure and magnetism of cobalt at high pressure and low temperature. *Phys. Rev. B*, 94, 024429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024429>
- [189] Youngjin K., Won M. S., & Arumugam M. (2021). Cobalt-free, High-nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-ion Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Energy Storage Materials*, 34, 250-259. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.020>
- [190] Gabrisch, H., Yi, T., & Yazami, R. (2008). Transmission Electron Microscope Studies of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ before and after Long-Term Aging at 70 °C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, 7–12.
- [191] Wang, C.C., Lin, Y.C., & Chou, P.H. (2015). Mitigation of layer to spinel conversion of a lithium-rich layered oxide cathode by substitution of Al in a lithium ion battery. *RSC Adv.*, 5, 68919– 68928. <https://doi.org/10.1039/C5RA11665A>
- [192] Luo, J., Liu, J.X., Xiao, F.M., Huang, L., Li, W.C., Tang, R.H., Zhou, Q., & Wang, Y. (2021). Design of LiAlO_2 mosaic structure for preparing high nickel-based $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material by simple hydrolysis method. *Electrochim. Acta*, 375, 137974. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137974>
- [193] Croy, J. R., Hanlon, D. C., Asl, S. S., Murphy, M., Mane, A., Lee, C. W., Trask, S. E., Yassar, R. S., & Balasubramanian, M. (2019). Insights on the Stabilization of Nickel-Rich Cathode Surfaces: Evidence of Inherent Instabilities in the Presence of Conformal Coatings. *Chem. Mater.*, 31, 3891–3899. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04332>
- [194] Wu, K., Jia, G., Shangguan, X., Yang, G., Zhu, Z., Peng, Z., Zhuge, Q., Li, F., Cui, X., & Liu, S. (2018). Improving the Electrochemical Performance of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by Enlarging the Li Layer Spacing. *Energy Technol.* 6, 1885–1893. <https://doi.org/10.1002/ente.201700939>
- [195] Liang, H., Wang, Z., Guo, H., Wang, J., & Leng, J. (2017). Improvement in the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by Li_2ZrO_3 coating. *Appl. Surf. Sci.* 423, 1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.283>

- [196] Xia, S., Liu, J., Li, J., Cheng, F., Li, X., Sun, C., & Guo, H. (2018). Structure and morphology evolution in solid-phase synthesis lithium ion battery $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials with different micro-nano sizes of raw materials. *Ceramics International*. 44, 9294–9302. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.141>
- [197] Amin, R., Ravnsbæk, D. B., & Chiang Y. M. (2015). Characterization of Electronic and Ionic Transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA). *Electrochem. Soc.* 162(7), 1163–1169. <https://doi.org/10.1149/2.0171507jes>
- [198] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., & Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39, 507–514. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [199] Yoon, S., Jung, K. N., Yeon, S. H., Jin, C. S., Shin, & K. H. (2012). Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ –graphene composite as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* 683, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.005>
- [200] Luo, W., Liu, L., Li, X., Yu, J., & Fang, C. (2019). Templated assembly of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /graphene nano composite with high rate capability and long-term cyclability for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 810, 151786. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151786>
- [201] Han, S., Wu, D., Li, S., Zhang, F., & Feng, X. (2014). Porous Graphene Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Porous Adv. Mater.*, 26, 849–864. <https://doi.org/10.1002/adma.201303115>
- [202] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2017). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [203] Chen, W., Ren, L., Gao, B., Liu, S., Pei, H., & Cheng, M. (2011). Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat. Mater.*, 10, 424–428. <https://doi.org/10.1038/nmat3001>
- [204] A. Patil, Patil, V., Shin, D., Choi, J., Paik, D., & Yoon, S.J. (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.*, 43, 1913. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>
- [205] Fang, G., Deng, X., Zou, J., & Zeng, X. (2019). Amorphous/ordered dual carbon coated silicon nanoparticles as anode to enhance cycle performance in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 295, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.186>
- [206] Mery, A., Bernard, P., Valero, A., Alper, J. P., Boime, N. H., Haon, C., Duclairoir, F., & Sadki, S., (2019). A polyisoidigo derivative as novel n-type conductive binder inside Si@C nanoparticle electrodes for Li-ion battery applications. *J. Power Sources*, 420, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.062>

- [207] Hu, X., Jin, Y., Zhu, B., Liu, Z., Xu, D., Guan, Y., Sun, M., & Liu, F. (2018). Tuning density of Si nanoparticles on graphene sheets in graphene-Si aerogels for stable lithium ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 738-745. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.037>
- [208] Aghajamali, M., Xie, H., Javadi, M., Kalisvaart, W. P., Buriak, & J. M., (2018). Size and Surface Effects of Silicon Nanocrystals in Graphene Aerogel Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *J.G.C. Veinot, Chem. Mater.*, 30, 7782-7792. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03198>
- [209] Zhang, S., Li, G. L., Cong, H. L., Yu, B. & Gai, X. Y. (2017). Size control of monodisperse silica particles by modified Stöber method. *Integrated Ferroelectrics*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03198>
- [210] Chiappini, A., Armellini, C., Chiasera, A., Ferrari, M., Jestin, Y., Mattarelli, M., Montagna, M., Moser, E., Nunzi Conti, G., Pelli, S., Righini, G. C., Clara Gonçalves, M. & Almeida, R.M. (2007). Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres. *Journal of NonCrystalline Solids*, 353, 674-678. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.034>
- [211] Lynch, D. (2009). Winning the global race for solar silicon. *Solar Cell Silicon. JOM*, 61/11, 41- 48. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0166-8>
- [212] Pires, J. C. S., Otubo, J., Braga, A. F. B. & Mei, P. R. (2005). The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *J. Mater. Process. Technol.*, 169, 16-20. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.03.035>
- [213] Das K., Bandyopadhyay T. K., & Das S. (2002). A Review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites. *J. of Mat. Sci.*, 37, 3881-3892. <https://doi.org/10.1023/A:1019699205003>
- [214] Shi Z., Zhang W., Zheng G. F., Chin V. L., Stephens A., Green M. A. & Bergmann R. (1996). The effects of solvent and dopant impurities on the performance of LPE silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-42, 53-60. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00134-4)
- [215] Wang, D., & Shi S. (2002). Aluminothermic reduction of silica for the synthesis of alumina-aluminumsilicon composite. *J. of Mat. Syn. and Proc.*, 9-5, 241. <https://doi.org/10.1023/A:1015295200586>
- [216] Mishra P., Chakraverty A. & Banerjee H. D. (1985). Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash. *Journal of Materials Science*, 20, 4387-4391. <https://doi.org/10.1007/BF00559326>
- [217] Tsuboi, Y., Ura, S., Takahiro, K., Henmi, T., Okada, A., Wakasugi, T., & Kadono, K. (2017). Magnesiothermic reduction of silica glass substrate Chemical states of silicon in the generated layers. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5, 341-349. <https://doi.org/10.1016/j.jascers.2017.06.010>
- [218] Darghouth, A., & Aouida, S. (2021). High Purity Porous Silicon Powder Synthesis by Magnesiothermic Reduction of Tunisian Silica Sand. *B.Bessais, Silicon*, 13, 667-676. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00433-1>

- [219] Kim, K. H., Lee, D. J., Cho, K. M., Kim, S. J., Park, J. K., & Jung, H. T. (2015). Complete magnesiothermic reduction reaction of vertically aligned mesoporous silica channels to form pure silicon nanoparticles. *Scientific Reports*, 5, 1-7. <https://doi.org/10.1038/srep09014>
- [220] Sadique, S. E. (2010). Production and Purification of Silicon by Magnesiothermic Reduction of Silica Fume. [Yüksek Lisans Tezi]. Department of Materials Science and Engineering University of Toronto. (https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/25788/3/Sadique_Sarder_E_201011_MASc_thesis.pdf)
- [221] Tan, Y., Jiang, T., & Chen, G. Z. (2021). Mechanisms and Product Options of Magnesiothermic Reduction of Silica to Silicon for Lithium-Ion Battery Applications. *Front. Energy Res.*, 9, 1-19. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.651386>
- [222] Zhang, H., Li, X., Guo, H., Wang, Z., & Zhou, Y. (2016). Hollow Si/C composite as anode material for high performance lithium-ion battery. *Powder Technol.*, 299, 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.002>
- [223] Bao, Z., Weatherspoon, M. R., Shian, S., Cai, Y., Graham, P. D., Allan, S. M., Ahmad, G., Dickerson, M. B., Church, B. C., Kang, Z., Abernathy, H. W., Summers, C. J., Liu, M. & Sandhage, K. H. (2007). Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature*, 446/8, 172-175. <https://doi.org/10.1038/nature05570>
- [224] Kalem, T. (2004). Gas-solid displacement reactions for converting silica diatom frustules into MgO and TiO₂. [Yüksek Lisans Tezi]. Iowa State University.
- [225] Xu, B., Qian, D. N., Wang, Z. Y., (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Mat. Sci. Eng. R*, 73(5), 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>
- [226] Chen, J., Yang, H., Li, T., Liu, C., Tong, H., Chen, J., Liu, Z., Xia, L., Chen, Z., Duan, J., & Li, L. (2019). The Effects of Reversibility of H₂-H₃ Phase Transition on Ni-Rich Layered Oxide Cathode for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Front. Chem.*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00500>
- [227] Liu, J., Song, Z., Cui, C., Zhang, Y., & Li, F. (2022). Effect of surface alkalinity reduction on cycling and rate performance of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 310, 131403. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131403>
- [228] Hashem, A. M., Abdel, G. A. E., Abuzeid, H. M., Ehrenberg, H., Mauger, A., Groult, H., Julien, C. M. (2013). LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ synthesized by sol-gel method: structure and electrochemical properties. *ECS Trans.*, 50, 91-96. <http://doi.org/10.1149/05024.0091ecst>

- [229] Fanglin, W., Yizhi, Y., Rui, W., Haopeng, C., Wei, T., Haolin, T. (2017). Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ @graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers. *Ceram. Int.*, 43, 7668–7673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.066>
- [230] Kumar. A. S., & Joshi N., (2017). Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization chapter*, 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00009-2>
- [231] Gustiana, H. S., Agustiana, F. R., Nisa, S. S., & Dyartanti, E. R. (2022). Synthesis and Characterization of NMC 811 by Oxalate and Hydroxide Coprecipitation Method. *EVERGREEN Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*, 09-02, 438-442. <https://doi.org/10.5109/4794169>
- [232] Zhang, N., Zhang, X., Shi, E., Zhao, S., Jiang, K., Wang, D., Zhou, H. (2018). In situ X-ray diffraction and thermal analysis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized via co-precipitation method. *Journal of Energy Chemistry*, 27(6), 1655–1660. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.06.00>
- [233] Zheng, J. C., Yang, Z., He, Z. J., Tong, H., Yu, W. J., & Zhang, J. F. (2018). In situ formed $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ @ Li_4SiO_4 composite cathode material with high rate capability and long cycling stability for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 53, 613–621. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.014>
- [234] Kucinskis, G., Bajars, G., & Kleperis, J. (2013). Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 240, 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>
- [235] Chen, M. X., Wang, H., Li, L. Z., Zhang, Z., Wang, C., Liu, Y., Wang, W., & Gao, J.P., (2014). Novel and facile method, dynamic self-assemble, to prepare SnO_2 /rGO droplet aerogel with complex morphologies and their application in supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 14327–14337. <https://doi.org/10.1021/am5036169>
- [236] Wang, K., Wang, Y., Wang, C., & Xia, Y. (2014). Graphene oxide assisted solvothermal synthesis of LiMnPO_4 nanoplates cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 146, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.032>
- [237] Zheng, J., Liu, T., Hu, Z., Wei, Y., Song, X., Ren, Y., Wang, W., Rao, M., Lin, Y., Chen, Z., Lu, J., Wang, C., Amine, K., & Amine, F. P. (2016). Tuning of thermal stability in layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 13326–13334. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07771>
- [238] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., & Eklund, P.C. (2006). Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett.*, 6, 2667–2673. <https://doi.org/10.1021/nl061420a>

- [239] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- [240] Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 143, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [241] Wang, J., Fu, C., Wang, X., Yao, Y., Sun, M., Wang, L., & Liu, T. (2018). Three-dimensional hierarchical porous TiO₂/graphene aerogels as promising anchoring materials for lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 292, 568–574. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.109>
- [242] Genorio, B., Wei, L., Dimiev, A. M., Zhu, Y., Raji, A. R. O., Novosel, B., Alemany, L. B., & Tour, J. M., (2012). Tour, In situ intercalation replacement and selective functionalization of graphene nanoribbon stacks. *ACS Nano*, 6, 4231–4240. <https://doi.org/10.1021/nn300757t>
- [243] Wang, Y., Jin, Y., Zhao, C., Pan, E., & Jia, M. (2018). 1D ultrafine SnO₂ nanorods anchored on 3D graphene aerogels with hierarchical porous structures for high-performance lithium/sodium storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.011>
- [244] Lei, J., McLarnon, F., & Kostecky, R. (2005). In situ Raman microscopy of individual LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles in a Li-ion battery composite cathode. *J. Phys. Chem. B*, 109, 952–957. <https://doi.org/10.1021/jp046027c>
- [245] Kucinskis, G., Bajars, G., & Kleperis, J., (2013). Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 240, 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>
- [246] NFu, K., Yildiz, O., Bhanushali, H., Wang, Y., Stano, K., Xue, L., & Bradford, P. D. (2013). Aligned carbon nanotube-silicon sheets: A novel nano-architecture for flexible lithium ion battery electrodes. *Advanced Materials*, 25(36), 5109–5114. <https://doi.org/10.1002/adma.201301920>
- [247] Hodkiewicz, J. (2010). Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy. *Thermo Sci. Application note*: 51946. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1002542>
- [248] Wang, K., Ran, R., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z., & Ahn, J., (2005). In situ raman microscopy of individual LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles in a Li-ion battery composite cathode. *Journal of Power Sources*, 179(2), 952–957. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp046027c>
- [249] Koutavarapu, R., Cho, M., Shim, J., & Rao, M. C. (2007). Structural and electrochemical properties of LiNiO₂ cathodes prepared by solid state reaction method. *Ionics*. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00992-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00992-4)

- [250] Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., & Kaichev, V.V. (2007). Optimization of Ni²⁺/Ni³⁺ ratio in layered Li(Ni,Mn,Co)O₂ cathodes for better electrochemistry. *Journal of Power Sources*, 174, 965–969. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.051>
- [251] Tahaa, T.A., & El-Molla, M. M. (2009). Green simple preparation of LiNiO₂ nanopowder for lithium ion battery. *J Mater Res Technol.*, 9, 7955–7960. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.098>
- [252] Khatun, F., Gafur, M. A., Ali, M. S., Islam, M. S., & Sarker, M. A. R. (2014). Impact of Lithium Composition on Structural, Electronic and Optical Properties of Lithium Cobaltite Prepared by Solid-state Reaction. *J. Sci. Res.*, 6 (2), 217-231. <http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v6i2.17900>
- [253] Ryu, T., Haldorai, Y., Rengaraj, A., Shin, J., Hong, H. J., Lee, G. W., Han, Y. K., Huh, Y. S., & Chung, K. S. (2016). Chung, Recovery of Lithium Ions from Seawater Using a Continuous Flow Adsorption Column Packed with Granulated Chitosan. *Lithium Manganese Oxide Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 7218–7225. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01632>
- [254] Sun, Y., Wan, P., Pan, J., Xu, C., Xu, & Liu X., (2006). Low temperature synthesis of layered LiNiO₂ cathode material in air atmosphere by ion exchange reaction. *Solid State Ionics*, 177, 1173–1177. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.050>
- [255] Aziza, M., Halima, F. S. A., Jaafar, J. (2014). Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly. *Jurnal Teknologi*, 69(9), 11–14. <https://doi.org/10.11113/jt.v69.3388>
- [256] Tian, X. H., Zhou, Y. K., Wu, G., Wang, P. C., Chen, J. (2019). Controllable synthesis of porous LiFePO₄ for tunable electrochemical Li-insertion performance. *Electrochim. Acta*, 229, 22233-22240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.093>
- [257] Nguyen, S. T., Nguyen, H. T., Rinaldi, A., Nguyen, N. P. V., Fan, Z., Duong, H. M. (2012). Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414, 352-358. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.048>
- [258] Wang, J., Fu, C., Yao, Y., Sun, M., Wang, L., Liu, T. (2018). Three-dimensional hierarchical porous TiO₂/Graphene aerogels as promising anchoring materials for lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 292, 568-574. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.109>
- [259] Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- [260] He, H., Zan, L., Zhang, Y. (2016). Effects of amorphous V₂O₅ coating on the electrochemical properties of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ as cathode material for Li-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, 680, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.115>

- [261] Shaju, K. M., Rao, G. V. S., Chowdari, B. V. R. (2003). X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical behaviour of 4 V cathode, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$. *Electrochim. Acta*, 48, 1505-1514. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00088-4)
- [262] Cho, J., Kim, T. J., Kim, J., Noh, M., Park, B. (2004). Synthesis, thermal, and electrochemical properties of AlPO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for a Li-Ion cell. *J. Electrochem. Soc.*, 151(11), A1899-A1904. <https://doi.org/10.1149/1.1802411>
- [263] Zhu, Y., Huang, Y., Du, R., Tang, M., Wang, B., Junrong, Z. (2021). Effect of Ni^{2+} on lithium-ion diffusion in layered $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ Materials. *Crystals*, 11, 1-12. <https://doi.org/10.3390/cryst11050465>
- [264] Chen, T., Li, X., Wang, H., Yan, X., Wang, L., Deng, B., Ge, W., Qu, M. (2018). The effect of gradient boracic polyanion-doping on structure, morphology, and cycling performance of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material. *J. Power Sources*, 374, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.020>
- [265] Chen, Q., Zhu, R., He, Q., Liu, S., Wu, D., Fu, H., Du, J., Zhu, J., He, H. (2019). In situ synthesis of a silicon flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 55, 2644-2647. <https://doi.org/10.1039/C8CC10036E>
- [266] Chen, W., Yan, L., Bangal, P. R. (2020). Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 48, 1146-1152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.037>
- [267] Johra, F. T., Lee, J. W., Jung, W.G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2883-2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>
- [268] Mao, G., Xiao, F., Zeng, L., Tang, R., Li, J., Zhou, Q., Wang, Y. (2021). Improvement of cycle performance of the high nickel cathode material $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries by the spray drying of V_2O_5 . *Journal of Alloys and Compounds*, 892, 162161. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162161>
- [269] Fu, Z., Hu, J., Hu, W., Yang, S., Luo, Y. (2018). Quantitative analysis of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra. *Applied Surface Science*, 441(11), 1048-1056. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.114>
- [270] Jabeen, M., Ishaq, M., Song, W., Xu, L., Deng, Q. (2017). Synthesis of Ni/Co/Al-layered triple hydroxide@brominated graphene hybrid on nickel foam as electrode material for high-performance supercapacitor. *RSC Adv.*, 7, 46553-46565. <https://doi.org/10.1039/C7RA08744F>

- [271] Hu, S., Wang, J., Lu, Y., Yang, L., Xiong, L., Zhao, S., Bai, L., Huang, C., Zhou, C., Zhu, J., Zhou, W. Y., Zhou, Y., Yang, Y. (2022). An epitaxial coating with preferred orientation stabilizing High-Energy Ni-Rich NCA cathodes. *Applied Surface Science*, 579, 152183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152183>
- [272] Verdier, S., El Ouatani, L., Dedryvère, R., Bonhomme, F., Biensan, P., Gonbeau, D. (2007). XPS study on Al_2O_3 - and AlPO_4 -coated LiCoO_2 cathode material for high-capacity Li ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), 1088-1099. <https://doi.org/10.1149/1.2789299>
- [273] Miao, X., Ge, X., Wang, P., Zhao, D., Yin, L. (2020). Size-tunable $\text{SnO}_2/\text{Co}_2\text{SnO}_4$ nanoparticles loaded 3D reduced graphene oxide aerogel architecture as anodes for high performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 356, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136769>
- [274] Xiaofeng, Z., Ilias, B., Li, L., Yu, L., Jeffrey W. E., Anmin, N., Xinqi, C., Reza, S. Y., Richard, L. A. (2013). Structural and electrochemical study of Al_2O_3 and TiO_2 coated $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material using ALD. *Adv. Energy Mater.*, 3(10), 1299-1307. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300269>
- [275] Xie, J., Wang, G., Huo, Y., Zhang, S., Cao, G., Zhao, X. (2014). Nanostructured silicon spheres prepared by a controllable magnesiothermic reduction as anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 135, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.012>
- [276] Lu, X., Kanamori, K., Nakanishi, K. (2019). Synthesis of hierarchically porous MgO monoliths with continuous structure via sol–gel process accompanied by phase separation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89, 29–36. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4682-2>
- [277] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [278] Zhao, G., Zhang, L., Meng, Y., Zhang, N., Sun, K. (2013). Decoration of graphene with silicon nanoparticles by covalent immobilization for use as anodes in high stability lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 240, 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.025>
- [279] Chen, W. T., Muruganantham, R., Liu, W. R. (2022). Construction of 3D porous graphene aerogel wrapped silicon composite as anode materials for high-efficient lithium-ion storage. *Surface & Coatings Technology*, 434, 128147. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128147>

- [280] Jiang, H., Zhou, X., Liu, G., Zhou, Y., Ye, H., Liu, Y., Han, K. (2016). Free-standing Si/Graphene paper using Si nanoparticles synthesized by acid-etching Al-Si alloy powder for high-stability Li-Ion battery anodes. *Electrochim. Acta*, 188, 777–784. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.023>
- [281] Huang, Y., Han, D., He, Y., Yun, Q., Liu, M., Qin, X., Li, B., Kang, F. (2015). Si nanoparticles intercalated into interlayers of slightly exfoliated graphite filled by carbon as anode with high volumetric capacity for Lithium-ion battery. *Electrochim. Acta*, 184, 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.087>
- [282] Wenjing, L., Jinjin, J., Hao, W., Chunxiao, D., Feng, W., Gongchang, P. (2016). Influence of graphene oxide on electrochemical performance of Si anode material for lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.*, 25(5), 817–824. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.06.006>
- [283] Huang, N., Cao, F., Li, Y., Zhao, L., Zhang, G., Gao, J., Guan, L., Jiang, J., Tang, L. (2019). Silane grafted graphene oxide papers for improved flame resistance and fast fire alarm response. *Composites Part B: Engineering*, 168, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.053>
- [284] Yu, Z., Li, S., Zang, J., Zhang, M., Gong, L., Song, P., Zhao, L., Zhang, G., Tang, L. (2019). Enhanced mechanical property and flame resistance of graphene oxide nanocomposite paper modified with functionalized silica nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 177, 107347. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107347>
- [285] Xu, C., Xia, T., Wang, C., Li, Z., Li, X., Zhou, Y. (2022). Stable and fast Si–M–C ternary anodes enabled by interfacial engineering. *Journal of Power Sources*, 530, 231290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231290>
- [286] Zhu, J., Ren, H., Bi, Y. (2018). Opacified graphene-doped silica aerogels with controllable thermal conductivity. *J. Porous. Mater.*, 25, 1697–1705. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0583-6>
- [287] Li, X., Hu, Y., Liu, J., Lushington, A., Li, R., Sun, X. (2013). Structurally tailored graphene nanosheets as lithium ion battery anodes: an insight to yield exceptionally high lithium storage performance. *Nanoscale*, 5, 12607–12615. <https://doi.org/10.1039/C3NR04823C>
- [288] Pires, J., Castets, A., Timperman, L., Pena, J. S., Dumont, E., Levasseur, S., Tessier, C., Dedryvere, R., Anouti, M. (2015). (2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using lithium-rich layered oxide cathode. *Journal of Power Sources*, 296, 413–425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.065>
- [289] Zeng, Y. W. (2008). Investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode particles after 300 discharge/charge cycling in a lithium-ion battery by analytical TEM. *J. Power Sources*, 183, 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.043>

- [290] Pires, J., Timperman, L., Castests, A., Pena, J. S., Dumont, E., Levasseur, S., Dedryvere, R., Tessier, C., Anouti, M. (2015). Role of propane sultone as an additive to improve the performance of a lithium-rich cathode material at a high potential. *RSC Adv.*, 5, 42088-42094. <https://doi.org/10.1039/C5RA05650K>
- [291] Liu, D., Wang, F., Wang, G., Lv, C., Wang, Z., Duan, X., Li, X. (2019). Well-wrapped Li-rich layered cathodes by reduced graphene oxide towards high-performance Li-ion batteries. *Molecules*, 24, 1680. <https://doi.org/10.3390/molecules24091680>
- [292] Ma, Y., Cui, P., Gan, B., Ma, Y., Liang, Y. (2018). Graphene oxide modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for Lithium Ion batteries and its electrochemical performances. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(11), 10440–10453. <https://doi.org/10.20964/2018.11.17>
- [293] Mao, G., Xiao, F., Zeng, L., Tang, R., Li, J., Zhou, Q., Wang, Y. (2021). Improvement of cycle performance of the high nickel cathode material $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries by the spray drying of V_2O_5 . *J. Alloys and Compounds*, 892, 162161. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162161>
- [294] He, J. R., Chen, Y. F., Li, P. J., Wang, Z. G., Qi, F., Liu, J. B. (2004). Synthesis and electrochemical properties of graphene-modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries, *RSC Advances*, 4, 2568-2572. <https://doi.org/10.1039/c3ra45115a>
- [295] Muruganantham, R., Liu, W. R. (2017). A venture synthesis and fabrication of BiVO_4 as a highly stable anode material for Na-Ion batteries. *Chemistry Select*, 2, 8187-8195. <https://doi.org/10.1002/slct.201701203>
- [296] Wangda, L., Steven, L., Arumugam, M. (2020). High-Nickel NMA: A Cobalt-free alternative to NMC and NCA cathodes for Lithium-Ion batteries. *Adv. Mater.*, 32(33), 1-6. <https://doi.org/10.1002/adma.202002718>
- [297] Aishova, A., Park, G. T., Yoon, C. S., Sun, Y. K. J. A. E. M. (2020). Cobalt-Free High Capacity Ni-Rich Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ Cathode. *Adv. Energy Mater.* 10, 1903179. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903179>
- [298] Zhang, H., Li, X., Guo, H., Wang, Z., Zhou, Y. (2016). Hollow Si/C composite as anode material for high performance lithium-ion battery. *Powder Technol.*, 299, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.002>
- [299] Zhong, L., Beaudette, C., Guo, J., Bozhilov, K., Mangolini, L. (2016). Tin nanoparticles as an effective conductive additive in silicon anodes. *Sci. Rep.*, 6, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep30952>

- [300] Liu, Y., Liu, H., Huang, W., Yu, Y., Dai, X., Shan, Z. (2020). Self-assembly of hierarchical micro-sized hard carbon-supported Si encapsulated in nitrogen-doped carbon as anode for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 55, 12373–12384. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04807-z>
- [301] Niu, J., Zhang, S., Niu, Y., Song, H., Chen, X., Zhou, J., Cao, B. (2015). Direct amination of Si nanoparticles for the preparation of Si@ultrathin SiO_x@graphene nanosheets as high-performance lithium-ion battery anodes. *J. Mater. Chem. A*, 3, 19892–19900. <https://doi.org/10.1039/C5TA05386B>
- [302] Xu, Y., Yin, G., Ma, Y., Cheng, X. (2010). Nanosized core / shell silicon @ carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source. *J. Energy Chem.*, 20(16), 3216–3220. <https://doi.org/10.1039/B921979J>
- [303] Guo, S., Hu, X., Hou, Y., Wen, Z. (2017). Tunable synthesis of yolk-shell porous Silicon@Carbon for optimizing Si/C-based anode of Lithium-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9(48), 42084–42092. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13035>
- [304] Hwa, Y., Kim, W. S., Yu, B. C., Kim, J. H., Hong, S. H., Sohn, H. J. (2014). Facile synthesis of Si nanoparticles using magnesium silicide reduction and its carbon composite as a high-performance anode for Li ion batteries. *J. Power Sources.*, 252, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.118>
- [305] Fang, G., Deng, X., Zou, J., Zeng, X. (2019). Amorphous/ordered dual carbon coated silicon nanoparticles as anode to enhance cycle performance in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 295, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.186>
- [306] Ren, W., Wang, Y., Zhang, Z., Tan, Q., Zhong, Z., Su, F. (2015). Carbon-coated porous silicon composites as high performance Li-ion battery anode materials: Can the production process be cheaper and greener?. *J. Mater. Chem. A*, 4, 552–560. <https://doi.org/10.1039/C5TA07487H>
- [307] Gabrisch, H., Yi, T., Yazami, R. (2008). Transmission Electron Microscope studies of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ before and after long-term aging at 70 °C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, 7–12.
- [308] Mu, L., Lin, R., Xu, R., Han, L., Xia, S., Sokaras, D., Steiner, J. D., Weng, T. C., Nordlund, D., Doeff, M. M. (2018). Oxygen release induced chemomechanical breakdown of layered cathode materials. *Nano Lett.*, 18, 3241–3249. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01036>
- [309] Jung, S. K., Gwon, H., Hong, J., Park, K. Y., Seo, D. H., Kim, H., Hyun, J., Yang, W., Kang, K. (2014). Understanding the degradation mechanisms of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material in Lithium Ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300787>

- [310] Li, J., Downie, L. E., Ma, L., Qiu, W., Dahn, J. R. (2015). Study of the failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for Lithium Ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 162, A1401–A1408. <https://doi.org/10.1149/2.1011507jes>
- [311] Liu, X., Zhan, X., Hood, Z. D., Li, W., Leonard, D. N., Manthiram, A., Chi, M. (2021). Essential effect of the electrolyte on the mechanical and chemical degradation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes upon long-term cycling. *J. Mater. Chem. A*, 9, 2111–2119. <https://doi.org/10.1039/D0TA07814J>
- [312] Kondrakov, A. O., Schmidt, A., Xu, J., Geßwein, H., Mönig, R., Hartmann, P., Sommer, H., Brezesinski, T., Janek, J. (2017). Anisotropic lattice strain and mechanical degradation of high and low-Nickel NCM cathode materials for Li-Ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 121, 3286–3294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12885>
- [313] Besli, M. M., Xia, S., Kuppam, S., Huang, Y., Metzger, M., Shukla, A. K., Schneider, G., Hellstrom, S., Christensen, J., Doeffer, M. M. (2019). Mesoscale Chemomechanical Interplay of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode in solid-state polymer batteries. *Chem. Mater.*, 31, 491–501. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04418>
- [314] Woodford, W. H., Chiang, Y. M., Carter, W. C. (2010). Electrochemical shock" of intercalation electrodes: A fracture mechanics analysis. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A1052. <https://doi.org/10.1149/1.3464773>
- [315] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P. C. (2006) Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett.*, 6, 2667–2673. <https://doi.org/10.1021/nl061420a>
- [316] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- [317] Li, Y., Bettge, M., Polzin, B., Zhu, Y., Balasubramanian, M., Abraham, D. P. (2013). Understanding long-term cycling performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ –graphite lithium-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160, 3006–3019. <https://doi.org/10.1149/2.002305jes>
- [318] Radhakrishnan, G., Cardema, J. D., Adams, P. M., Kim, H. I., Foran, B. J. (2012). Fabrication and electrochemical characterization of single and multi-layer Graphene anodes for Lithium-Ion batteries. *Electrochem. Soc.*, 159, 752–761. <https://doi.org/10.1149/2.052206jes>
- [319] Sonia, F. J., Ananthoju, B., Jangid, M. K., Kali, R., Aslam, M., Mukhopadhyay, A. (2015). Insight into the mechanical integrity of few-layers graphene upon lithiation/delithiation via *in situ* monitoring of stress development. *Carbon*, 88, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.078>

- [320] Holzapfel, M., Buqa, H., Scheifele, W., Novák, P., Petrat, F. M. (2005) A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion. *Chem. Commun.*, 1566–1568. <https://doi.org/10.1039/b417492e>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Deniz KURUAHMET

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Sakarya Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik
- **Yükseklisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Kuruahmet, D., Singil, M.M., Guler A., Yildirim , S., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Enhancing the Electrochemical Properties of Silicon Nanoparticles by Graphene based Aerogels, *Energy Technology*.
- Kuruahmet, D., Guler A., Yildirim , S., Singil, M.M., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Cobalt-free Layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphene Aerogel Composite Electrode for Next-Generation Li-Ion Batteries *ACS Omega*.

DİĞER ESERLER:

- Pakseresht, S., Kuruahmet, D., Guler A., Duman, Ş., Gungor, H., Cetinkaya, B. Martynkova, G. S. 2021 Review-Nanomaterials Green Synthesis for High-Performance Secondary Rechargeable Batteries: Approaches, Challenges, and Perspectives. *Journal of The Electrochemical Society*, 169, 1, 40.
- Guler M.O., Güzeler M., Nalci D., Singil, M.M., Alkan, E., Doğan M., Guler A., Akbulut, H. Freestanding nano crystalline Tin@carbon anode electrodes for high capacity Li-ion batteries [MEHMET OĞUZ GÜLER](#),GÜZELER Mustafa,Deniz NALCI,Mustafa SİNGİL,Engin ALKAN,Mücahit Doğan,ASLIHAN GÜLER,[HATEM AKBULUT](#) , Yayın Yeri:APPLIED SURFACE SCIENCE ,

- Guler A., Duman S.O., Nalci, D. M. Guzeler, M. Bulut, E. Guler, M. O. Akbulut, H. Grapheneassisted Template Based LiMn_2O_4 Flexible Cathode Electrodes, 2018, International Journal Of Energy Research,
- Akbulut, H. Nalci, D., Guler, A., Duman S., Guler, M.O. Carbon-Silicon Composite Anode Electrodes Modified With MWCNT For High Energy Battery Applications, 2018, Applied Surface Science, 0169-4332, 446, 222-229

