

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

**GRAFEN DESTEKLİ NCA KATOT ELEKTROTLARININ
SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecem BERBERİ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

Haziran 2021

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

**GRAFEN DESTEKLİ NCA KATOT ELEKTROTLARININ
SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ecem BERBERİ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 08.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

....
....
Jüri Başkanı

....
....
Üye

.....
.....
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ecem BERBERİ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen ve her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım Doç. Dr. Mehmet Oğuz Güler'e ve Prof. Dr. Hatem Akbulut'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar aşamalarında çalışmalarımı gerçekleştiren bilgilerini, tecrübelerini benden esirgemeyen ve manevi olarak destek veren değerli hocalarım Hatice Güngör, Aslıhan Güler, Deniz Kuruahmet'e ve arkadaşım Cansu Köse'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans kararını birlikte aldığım ve desteğini her zaman hissettiğim kıymetli arkadaşım Tuğçe Yaşar'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca destekleriyle yanımda olan, varlıklarıyla kuvvet veren, yol göstericilerim annem Figen Berberi ve babam Recep Berberi'ye tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 2017-01-08-039 nolu "Sakarya Üniversitesi Ulusal Lityum İyon Pil Bataryası" BAPK proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi ve manevi desteklerinden ötürü Sakarya Üniversitesi BAPK çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Li-İyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrotlar	5
1.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrotlar.....	8
1.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler	8
1.3.1. Sıvı elektrolitler.....	9
1.3.2. İyonik sıvılar	9
1.3.3. Katı polimer elektrolit	10
1.3.4. İnorganik katı elektrolit.....	10
1.3.5. Hibrit elektrolitler.....	10
1.4. Seperatörler	11

BÖLÜM 2.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE

ELEMANLARI.....	12
2.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri	12
2.2. Grafenin Sentezleme Yöntemleri	13
2.2.1. Mekanik ayırma yöntemi	13

2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi	14
2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	15
2.2.4. Epitaksiyel büyüme yöntemi	17
2.3. Grafenin Kullanım Alanları	18
2.3.1. Biyomedikal	18
2.3.2. Grafen bazlı kompozit malzemeler	19
2.3.3. Enerji	19
2.4. Karbon Nano Tüpler.....	19
2.5. Fullerenler	20

BÖLÜM 3.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KATOTLAR.....	21
3.2. MnO ₂ Esaslı Malzemeler	22
3.2.1. Mn esaslı malzemeler.....	22
3.2.2. Ni bakımından zengin katmanlı malzemeler.....	23
3.2.3. Li bakımından zengin katmanlı malzemeler	24
3.3. LiNiO ₂ esaslı malzemeler.....	24
3.4. V ₂ O ₅ Esaslı Malzemeler.....	25
3.5. LiNiCoAlO ₂ (NCA) Esaslı Katot Elektrotlar	25

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. NCA Tozlarının Sentezi	28
4.2. Grafen Oksit Sentezi	28
4.3. Elektrot hazırlama işlemi	29
4.4. Pil Üretimi	30
4.5. Karakterizasyon Analizleri.....	31
4.5.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri.....	31
4.5.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizi	31
4.5.3. Raman spektroskopisi analizi.....	32
4.6. Elektrokimyasal Analizler.....	33

4.6.1. Çevrimsel voltametri	33
4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES).....	33
4.6.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri	35
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	36
5.1. X-Işınları Analizi.....	36
5.2. Raman Analizleri.....	38
5.3. FE-SEM ve EDS Analizleri	39
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	45
6.1. Sonuçlar.....	45
6.2. Öneriler.....	45
KAYNAKÇA.....	47
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
KNT	: Karbon Nano Tüp
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NCA	: LiNiCoAlO ₂
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Mm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Farklı pil teknolojilerinin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğunun karşılaştırılması	3
Şekil 1.2. İkincil lityum pillerin çalışma prensibi ve hücre elemanları	4
Şekil 1.3. İkincil lityum pillerin şarj deşarj mekanizması	4
Şekil 2.1. Karbon allotropları	12
Şekil 2.2. Mekanik Ayırma Yöntemi	14
Şekil 2.3. Kimyasal İndirgeme Yöntemi	15
Şekil 2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	17
Şekil 2.5. Epitaksiyel Büyüme Yöntemi	18
Şekil 3.1. Kobalt Oksit ve Lityum İyon Yapısı	22
Şekil 3.2. Manganez Oksit ve Lityum İyon Yapısı	23
Şekil 3.3. Kurşun, Nikel ve Lityum Bazlı Pillerin Tipik Özgöl Enerjisi	27
Şekil 4.1. NCA nanopartiküllerinin sol jel yöntemi ile sentezi	28
Şekil 4.2. NCA/GN elektrodunun hazırlanması	30
Şekil 4.3. Kinetik ve kütle transeri kontrol bölgeleri	34
Şekil 4.4. Nyquist diyagramı ile parametrik analiz	34
Şekil 5.1. Saf NCA, NCA-GN'ler ve NCA-GN / KNT'lerin hibrit elektrotlarının XRD sonuçları	37
Şekil 5.2. Saf NCA partiküllerinin, NCA-GN ve NCA-GN / KNT'lerin bağımsız ince film elektrodunun Raman spektrumları.	38
Şekil 5.3. Saf NCA nano tozlarının FE-SEM görüntüleri	39
Şekil 5.4. (a) NCA-GN ve (b) NCA-GN/KNT kompozit elektrotların FE-SEM ve EDS nokta haritalama görüntüleri	40
Şekil 5.5. Saf NCA elektrot çevrimsel voltametri eğrileri	41
Şekil 5.6. NCA, NCA-GN ve NCA-GN/KNT elektrotlarının Nyquist eğrileri...	42
Şekil 5.7. (a) NCA, (b) NCA-GN, (c) NCA-GN/KNT ve (d) NCA, NCA-GN ve NCA- GN-KNT spesifik deşarj kapasite/döngü sayıları.....	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. En çok kullanılan dört ticari şarj edilebilir pilin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Tablo 1.2. Ticari olarak kullanılan katot malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması.....	5
Tablo 2.1. Grafenin özellikleri.....	13
Tablo 5.1. Saf NCA partiküllerinin kafes parametreleri.....	37
Tablo 5.2. (a) NCA, (b) NCA-GN, (c) NCA-GN-KNT Galvanostatik şarj/deşarj sonuçları	44

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Li-NCA, Grafen, Karbon Nanotüp, Sol jel

İnsanoğlunun gelişen teknoloji ve sanayi faaliyetleri ile paralel olarak enerjiye olan ihtiyacı artmıştır. İhtiyaç olan enerjinin büyük bir miktarı fosil yakıtlar ile elde edilmektedir. Kullanılan fosil yakıtların yanmasıyla açığa çıkan zararlı gazlar ozon tabakasına ve doğaya zarar vermektedir. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükenecek olması insanlığın alternatif enerji kaynakları aramasına neden olmuştur. Bu arayışlar sonucunda temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olan lityum iyon piller üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Lityum iyon piller özgül kapasiteleri, yüksek voltajları ve yüksek verimlilikleri ile ön plana çıkmıştır. Lityum iyon piller cep telefonu, kamera, bilgisayar gibi teknolojik cihazların yanı sıra elektrikli araçlarda olan kullanımlarıyla umut verici seçeneklerden biri haline gelmiştir. Enerji depolama sistemlerinde sınırlayıcı faktör olarak lityum iyon pillerdeki katot malzemelerinin seçimi dikkat çekmektedir. Tez çalışmasına konu olan Li-NCA katot materyali başta Tesla olmak üzere seçkin birçok markanın ilgi odağı olmuştur.

NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$), lityum iyon piller için alüminyum ve kobalt ile birleştirilmiş LiNiO_2 'den oluşan bir katot elektrottur. Avantajları arasında yüksek pratik kapasite ($\sim 200 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$), geniş çalışma voltajı aralığı (3,0V - 4,3 V)), döngü başına nispeten düşük kapasite kaybı ve düşük maliyet (LiCoO_2 'den daha düşük) örnek verilebilir.

Bu tez çalışmasında, NCA nanopartikülleri sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle üretilen KNT'ler ve grafen nano tabakalar, yapısal kararlılık sağlamak ve iletkenliği artırmak için takviye elemanı olarak kullanılmıştır. NCA nanopartiküller, katmanların istiflenmesini kısıtlamak için ultrasonikasyon ve vakumlu filtrasyon yöntemi ile grafen nano-tabakalar ve GN / KNT'ler arasında dekore edilmiştir. NCA-GN ve NCA-GN / KNT'lerin nanokompozit elektrotları, CR2032 li-iyon hücresi için bağımsız katot olarak üretilmiştir. Yüksek saflıktaki NCA nanopartikülleri, sol-jel işlemi ile sentezlenmiştir. NCA nanopartiküllerinin ortalama boyutu yaklaşık 150 nm'dir. KNT'ler ve grafen, benzersiz yapıları nedeniyle NCA katot malzemelerinin performansının artmasını sağlamıştır.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF GRAPHENE SUPPORTED NCA CATHODES

SUMMARY

Keywords: Li-Ion Battery, Li-NCA, Graphene, Carbon Nanotube, Sol gel

Humanity's need for energy has increased in parallel with the developing technology and industrial activities. Most of the energy needed is obtained by fossil fuels. The harmful gases released by the burning of fossil fuels damage the ozone layer and nature. The fact that fossil fuels will be depleted in the near future has caused humanity to seek alternative energy sources. As a result of these searches, studies have been started on lithium-ion batteries, one of the clean and sustainable energy sources. Lithium ion batteries come to the fore with their specific capacities, high voltages and high efficiency. Lithium-ion batteries have become one of the promising options with their use in technological devices such as mobile phones, cameras and computers, as well as in electric vehicles. The choice of cathode materials in lithium-ion batteries draws attention as a limiting factor in energy storage systems. Li-NCA cathode material, which is the subject of the thesis, has been the focus of attention of many distinguished brands, especially Tesla.

NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) is a cathode electrode composed of LiNiO_2 combined with aluminum and cobalt for lithium ion batteries. Advantages include high practical capacity (200 mA h / g), wide operating voltage range (3.0V - 4,3 V), relatively low capacity loss per cycle, and low cost (lower than LiCoO_2).

In this thesis, NCA nanoparticles were synthesized by sol-gel method. CNTs and graphene nanosheets produced by the modified Hummers method were used as reinforcing elements to provide structural stability and increase conductivity. NCA nanoparticles are decorated between graphene nano-sheets and GN / MWCNTs by ultrasonication and vacuum filtration method to restrict the stacking of layers. The nanocomposite electrodes of NCA-GN and NCA-GN / MWCNTs were produced as independent cathodes for the CR2032 li-ion cell. High purity NCA nanoparticles were synthesized by sol-gel process. The average size of NCA nanoparticles is about 150 nm. MWCNTs and graphene have improved the performance of NCA cathode materials due to their unique structure.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya, modern toplumların ihtiyaçlarını karşılamak için gittikçe artan bir enerji talebine tanık oluyor. Dünyada bulunan farklı enerji kaynakları vardır ve bunlar bir ülkeden diğerine farklılık gösterir, ancak küresel olarak enerji kaynaklarının temeli fosil yakıta dayanır. Fosil yakıtların (petrol, kömür ve gaz) kullanımı ile ilgili meydana gelen birçok sorun vardır, bunların en önemlisi sera gazlarının salınması, özellikle de hava kirliliği ve bunları izleyen sağlık sorunlarının ortaya çıkmasıdır. Ayrıca fosil yakıtlar sonlu ve yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Bu nedenle sera gazlarının etkilerinin atmosferdeki seviyelerini düşürerek hafifletilebilmesi için fosil yakıtların kullanımını değiştirmek veya alternatif enerji kaynakları bulmak zorunludur. Bu, mevcut enerji kaynaklarını kullanırken enerji verimliliğini ve süreçlerin korunmasını artırarak başarılabilir. Bununla birlikte, güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik gibi görece daha az kirlüten, daha az zararlı alternatif enerji kaynaklarını tercih etmek atmosferin tahribatını önlemek adına önemli bir adım olacaktır [1].

Enerji bir formdan diğerine dönüştürülebilir ve farklı formlarda da depolanabilir [2]. Modern zamanlarda en yaygın olarak kullanılan elektrik enerjisi esas olarak fosil yakıtlar, nükleer reaktörler veya hidroelektrik enerji ile çalışan elektrik santralleri tarafından üretilir. Piller gibi elektrokimyasal cihazlar, elektriği kimyasal enerji şeklinde depolamanın popüler bir biçimidir ve kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştürerek işlemi tersine çevirir. Bu, sadece elektronik cihazlarda mevcut devrimi değil, aynı zamanda otomotiv endüstrisinde de devrimi ve tamamen veya kısmen bir pil ile çalışan elektrikli otomobilin gerçekleşmesini sağlayan taşınabilir elektrik kavramını destekleyici bir gelişmedir. Ayrıca, yüksek enerji yoğunluklu pillerin icadı ile, elektriğin şebeke tarafından daha verimli iletilmesini ve iletilmesini kolaylaştırmak için kullanılacak sistemler ile (güneş ve rüzgâr enerjisi kaynakları gibi) entegrasyon

sağlar [3].

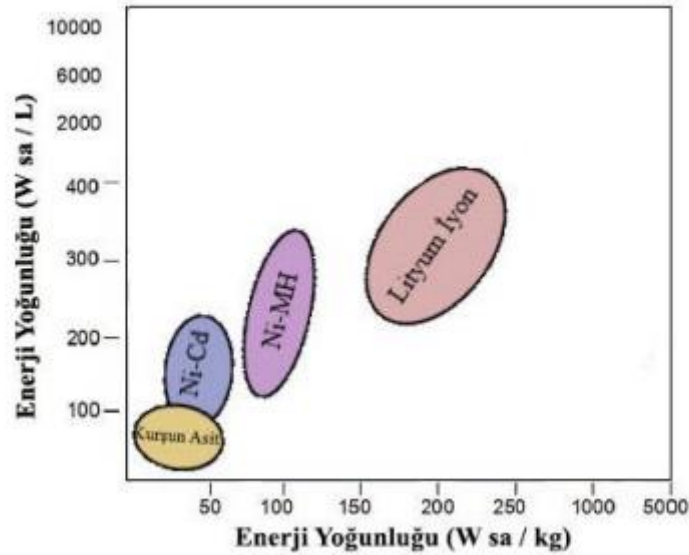
Piller, Galvani ve Volta'nın öncü çalışmalarından bu yana iki yüzyıldan fazla bir süredir bilinmektedir. Telgraf, radyo ve otomobillerin keşfi, günümüzde çoğu elektronik cihazda, elektrikli otomobillerde enerji depolama sistemleri olarak kullanımları nedeniyle çok büyük önem kazandılar. Bir pil, bir elektrolit ile ayrılan iki elektrottan (pozitif ve negatif) oluşur, pil voltajı iki elektrot arasındaki potansiyel birikimdeki farktır. Birincil (şarj edilemez) veya ikincil (şarj edilebilir) olarak sınıflandırılabilirler. İkincil piller şarj/deşarj döngüsüne sahiptirler. Bahsedilen şarj/deşarj döngüsü çevrim ömrü olarak adlandırılır.

Çeşitli tipte piller vardır ve her elektrot malzemesinin ve elektrolitin kimyasına göre farklılık gösterir. En çok kullanılan dört ticari şarj edilebilir pil türü, 1850 yılında G. Plante tarafından tanıtılan kurşun asit, 1899'da W. Jungner tarafından tanıtılan nikel-kadmiyum, 1989'da ticarileştirilmiş nikel-metal hidrit ve 1991'de ticarileştirilmiş lityum iyonudur [4].

Tablo 1.1. her pilin fiziksel ve kimyasal özelliklerini özetlerken, Şekil 1.1. enerji yoğunluklarını karşılaştırır. Her ikisi de, özellikle en yüksek enerji yoğunluğuna ve çevrim numarasına sahip olmak için, lityum iyon pil teknolojisinin diğer pillere ilişkin kesin baskınlığını açıkça göstermektedir [5].

Tablo 1.1. En çok kullanılan dört ticari şarj edilebilir pilin fiziksel ve kimyasal özellikleri [5]

Batarya Tipi	Elektrolit	Maliyet (\$/W sa)	Spesifik Enerji (W sa/kg)	Voltaj (V)	Çevrim Ömrü
Lityum İyon	LiPF ₆ (suda çözünmeyen)	0,2-0,3	115-265	3,7	>1,000
Kurşun Asit	H ₂ SO ₄ (suda çözünen)	0,1-0,3	20-35	2,1	<500
Nikel Kadmiyum	KOH(suda çözünen)	0,5-1,5	30-50	1,2	2000
Nikel Metal Hidrit	KOH(suda çözünen)	1,0	60-120	1,2	500-1,000

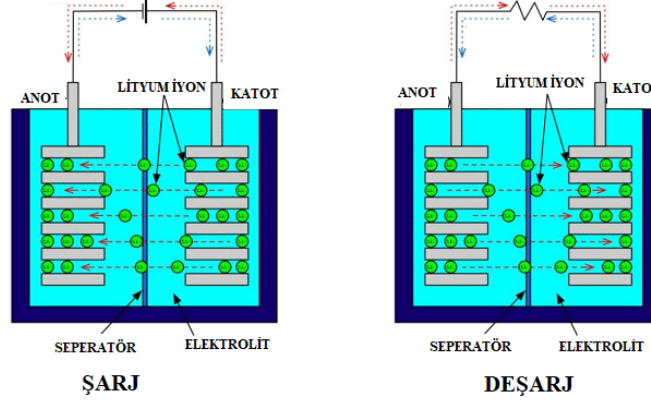


Şekil 1.1. Farklı pil teknolojilerinin hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğunun karşılaştırılması [130]

Pil teknolojisinde rekabet hızla artmış ve pillerin çevrim ömürleri (şarj-deşarj), spesifik enerjileri, hacimsel enerji yoğunlukları, güvenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıları üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar yapılmıştır [6,8].

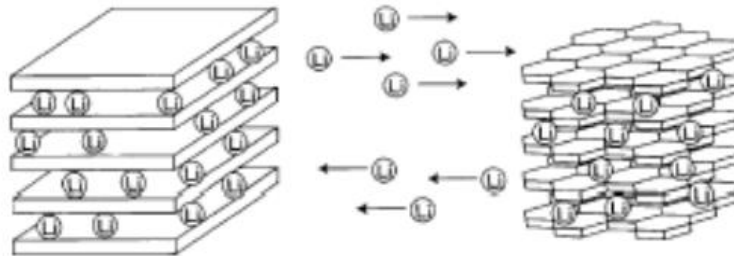
Lityum iyon pillerde, hücreler enerjiyi üretmeyi ve depolamayı sağlayan üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolit olarak adlandırılırlar [8].

Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak adlandırılır. Şekil 1.2. İkincil lityum pillerin çalışma prensibi ve hücre elemanlarını göstermektedir.



Şekil 1.2. İkincil lityum pillerin çalışma prensibi ve hücre elemanları [131]

Pozitif elektrotlar genelde tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (LiMOx) oluşurlar. Grafit tabanlı negatif elektrot malzemeler de tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu yapılar sayesinde bataryanın şarjı ve deşarjı esnasında Li iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir [7,8]. Bu yer değiştirme (topotaktik) reaksiyonu olarak tanımlanır. Bu reaksiyonda aktif malzemeler anot ve katot olup lityum için ev sahipliği görevini görürler, lityum ise misafir olarak bir elektrottan diğerine yer değiştirir [6,8]. Şekil 1.3.'te şematik olarak lityum iyon hücresi ve negatif ve pozitif elektrotlarda oluşan reaksiyonlar verilmiştir.



Şekil 1.3. İkincil lityum pillerin şarj deşarj mekanizması [9]

Ticari olarak kullanılan 5 katot malzemesinin karşılaştırılması Tablo 1.2.'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Ticari olarak kullanılan katot malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması [7].

Malzeme	Yapı	Li/Li+ karşı potansiyel, ortalama V	Özgül Kapasite, mAh/g	Özgül Enerji, Wh/kg
LiCoO ₂	Katmanlı	3,9	140	546
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	Katmanlı	3,8	180-200	680-760
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (NMC)	Katmanlı	3,8	160-170	610-650
LiFePO ₄	Olivin	3,45	150-170	518-587
LiMn ₂ O ₄ ve türevleri (LMO)	Spinel	4,1	100-135	410-492

Günümüzde kullanılan ticari katotlarda katot aktif malzemesi olarak katmanlı, spinel ve olivine yapıya sahip LiMO₂ türündeki yapılar (M: Co, Ni, Mn, V) kullanılmaktadır.

Katmanlı yapıda olan LiCoO₂ kullanılan ilk ticari katottur. Ancak kobaltın pahalı ve toksik etkisinin olması bataryalardaki Co kullanımının azaltılmasına veya tamamen değiştirilmesine sebebiyet vermiştir [10].

Katmanlı yapısı, özgül kapasitesi ve özgül enerji değerleri ile dikkat çeken LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) yapısı yaygın olarak kullanılan ticari katotlardan biridir.

1.1. Li-İyon Pillerde Kullanılan Negatif Elektrotlar

Lityum iyon pilin tam potansiyelinden yararlanmak için, gelişmiş bir katoda uyacak

şekilde yüksek kapasiteli anotların geliştirilmesi gerekir. 1989'da Kanno ve Mohri tarafından karbon bazlı anotlar hakkındaki ilk 2 araştırmadan bu yana, karbonlu malzemeler kısa sürede lityum iyon pil için anot seçimi olarak kullanmaya başlandı [11,12]. Li-iyon pillerin şarj hızı ve enerji yoğunluğu dahil elektrokimyasal performansları, seçilen anot malzemelerinden önemli ölçüde etkilenir. Karbonlu anotların ilk ticarileştirilmesinden bu yana karbon, günümüzde ticari Li-iyon pillerde büyük bir önem taşır. Katmanlı yapıya sahip grafitik karbon, lityum iyonlarının kafes boşluğuna minimum geri döndürülemez bir şekilde girip çıkmasını kolaylaştırarak mükemmel bir çevrilebilirlik sağlar [13]. Özellikle grafit, tersine çevrilebilir (ara katma / araya ekleme) kabiliyeti nedeniyle, lityum metale alternatif bir anot malzemesi olarak 1980'lerin sonlarında büyük ilgi toplamıştır [14].

Lityum iyonlarını tersine çevirebilen karbonlu malzemeler grafitik veya grafitik olmayan (düzensiz) karbon olarak sınıflandırılabilir. Grafitik karbonlar, tipine bağlı olarak $372 \text{ mAh} / \text{g}^{-1}$ teorik kapasiteye ve $280\text{-}330 \text{ mAh} / \text{g}^{-1}$ gözlenen kapasiteye sahiptir. Grafitik karbonların katmanlı bir yapısı vardır. Grafite lityum eklenmesi, aşama oluşumu olarak bilinen düşük lityum iyon konsantrasyonlarında grafen ara katmanlarının aşamalı olarak işgal edilmesini takip eder [14]. Düzensiz karbonlar, uzun menzilli bir düzen olmaksızın düzlemsel bir altıgen ağda düzenlenmiş karbon atomlarından oluşur. Kristalin grafitik pulları çapraz bağlayan amorf alanlar vardır. Düzensiz karbon normalde yüksek özgül kapasite gösterir (Li_xC_6 'da $x > 1$), ancak ilk döngüde geri döndürülemez kapasite kaybı ve kapasite azalması sorunları vardır [15]. Grafitik olmayan karbon, iyi karakterize edilmemiş birçok köşeye sahip çok küçük grafitik alanlardan oluşur. Altıgen ağ, c yönü boyunca kristalografik sıralama ile yalnızca düzlemsel grafitik alanlarda düzenlenir. Bununla birlikte, grafitik olmayan karbon, daha yüksek bir kapasite sergileme potansiyeli nedeniyle son zamanlarda biraz ilgi çekmiştir. Bu, lityum katılması için grafitten daha fazla alanın sağlanmasının bir sonucudur [16].

Kapsamlı olarak incelenen diğer karbon bazlı malzemeler, karbon nanotüpler ve grafendir. Özellikle karbon nanotüpler, mükemmel elektronik iletkenlikleri ve doğrusal boyutlarıyla ilişkili diğer özellikleri nedeniyle iyi bir lityum konukçusu

olabilir. Karbon nanotüpler, karbon ailesinde nispeten yeni bir üyedir. KNT'lerin 1991'deki keşfinden bu yana, benzersiz yapıları ve özellikleri, onları lityum iyonlar için bir konuk malzemesi olarak çekici kılmıştır [17]. Yapılmış olan teorik bir hesaplamada, lityum iyonlarının nanotüplerin duvarları boyunca elektrokimyasal interkalasyonunun oldukça verimli olduğunu göstermektedir [18-19]. Çok duvarlı karbon nanotüpler, $145\text{-}400\text{ mAh / g}^{-1}$ tersinir kapasite sergilerken, tek duvarlı karbon nanotüpler için 450 mAh / g^{-1} bildirilmiştir [20-21-22-23]. Hataların KNT'lere kimyasal aşındırma ve bilyeli frezeleme ile girmesi, sırasıyla 700 ve 1000 mAh / g^{-1} 'ye kadar tek duvarlı karbon nanotüplerin lityum uyumunu iyileştirmiştir [23,24]. Bununla birlikte, KNT'lerin döngüsel performanslarında yüksek tersinmezlik ve büyük histerezis yaygın olarak gözlemlenir ve bu da bunların pratik bir lityum iyon pilde anot materyallerinin kullanılmasını zorlaştırır.

Grafen, karbon ailesinde yükselen bir başka yıldızdır. Oldukça kısa geçmişine rağmen, büyük miktarda araştırma, 2004'teki keşfinden bu yana benzersiz 2 boyutlu kafes yapısını ve olağanüstü kristal ve elektronik özelliklerini ortaya çıkardı [25].

Grafene olan son ilgi, grafenin lityum iyon piller için bir anot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Grafitten önemli ölçüde daha yüksek olan $500\text{-}800\text{ mAh / g}^{-1}$ arasında değişen özel kapasiteler bildirilmiştir. $0,01\text{-}3,0\text{ V}$ gibi daha geniş voltaj aralığında bu kadar yüksek kapasitelere ulaşılarak anot olarak kullanılmasına imkân sağlanmıştır [26-29].

1960'ların başlarında Dey, ilk olarak lityumun oda sıcaklığında bir miktar metal ile elektrokimyasal olarak alaşımlanabileceğini bildirdi, bu da lityum iyon piller için bir alaşım anot geliştirmeye yönelik araştırma ilgisini artırdı [30]. Yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri ile Si (4200 mAh / g^{-1}) Sn (992 mAh / g^{-1}) veya SnO₂ (782 mAh / g^{-1}) bazlı anotlar, farklı alaşımlar arasında en çekici ve en çok araştırılan aday malzemeler olmuştur [14,31,32,33].

1.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Pozitif Elektrotlar

Birincil Li pillerin ticari olarak kullanılması 1970'lerde gerçekleşti. 1990'lı yılların başında Li-TiS₂, Li-MoS₂ ve Li-LixMnO₂ sistemleri gibi ikincil Li piller kullanılmaya başlanmıştır. Güvenlik sorunlarını iyileştirmek için, grafit Li metalinin yerini almış ve anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Katot malzemesi olarak lityum geçiş metal oksit (LiMO₂) 1991 yılında Sony Corporation tarafından başarıyla kullanılmış ve ticarileştirilmiştir. Daha sonra taşınabilir elektronik cihazlar, taşıma sistemleri ve elektrikli güç depolama sistemleri için büyük bir enerji depolama cihazı olarak çeşitli araştırmalara konu olmuştur [34,35,36].

Lityum iyon piller, elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar ve insansız hava araçları gibi elektronik teknolojiler için ticari olarak uygulanmıştır [37-38]. Lityum iyon pillerin özellikleri ve maliyeti, katot malzemeleriyle yakından ilgilidir; bu nedenle, katot materyallerinin geliştirilmesi, lityum iyon pil uygulamaları için anahtar haline gelmiştir. Lityum iyon piller için araştırma yapılan katot malzemelerine örnek olarak LiCoO₂, LiMnO₂, LiFePO₄, LiNixCoyMnzO₂, LiNixCoyAlzO₂ verilebilir. Bunlar arasında LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA), en yüksek özgül kapasiteye ve orta derecede yüksek çalışma voltajına (Li / Li + karşı 3.6 V'un üzerinde) sahip en popüler malzemedir [39-40]. NCA malzemesinin olağanüstü bir özgül kapasiteye sahip olmasına rağmen, sanayileşme ilerlemesi nispeten yavaş olmuştur. Yavaş endüstriyel büyümesine neden olan faktörlerden biri, özellikle malzeme veya elektrot hazırlığı sırasında NCA oldukça higroskopik bir malzeme olduğundan, atmosferik ve çevresel neme duyarlılığıdır. Değişken nemli ortamlarda üretilen katot malzemelerinin incelenmesi, proses ortamı bağıl nem ile performans arasındaki ilişkinin anlaşılmasında ilk adımdır [41].

1.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler

Genel olarak, elektrolitler batarya sistemleri için özel olarak hazırlanırlar. Elektrolit; bir sıvı, jel, katı polimer veya inorganik bir katı olabilirken, lityum iyon pillerin çoğunda, bir karışımda çözünmüş LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiBC₄O₈ (LiBOB) gibi bir

lityum tuzu içeren sıvı elektrolitler kullanılır [42,43].

1.3.1. Sıvı elektrolitler

Elektrolit hem katot hem de anot taraflarında redoks ortamında ayrışma veya bozulma olmadan ilgili voltaj aralığına dayanacak şekilde dikkatlice seçilmelidir. Ek olarak, elektrolit inert ve kabul edilebilir bir sıcaklık aralığında stabil olmalıdır. Ticari Li-iyon pillerde, tipik olarak bir sıvı elektrolit, organik çözücüler içindeki bir lityum tuzları çözeltisidir. Bununla birlikte, mevcut organik sıvı elektrolit, son derece toksik olan çözücülerin uçucu ve yanıcı doğası nedeniyle, termal kaçak veya kısa devre oluşmasına neden olabilir. İdeal olarak, elektrolit çevreye zarar vermemelidir.

Karbonatlar, lityum tuzları için 4,7 V oksidasyon potansiyeline ve Li^+ / Li 'ye karşı 1,0 V'ye yakın bir indirgeme potansiyeline sahip oldukça iyi çözücüler olan organik sıvılardır. Dahası, nispeten düşük bir viskoziteye sahiptirler ve Li iyon difüzyonu için düşük aktivasyon enerjisine neden olurlar. Bu nedenle, en yaygın olarak kullanılan elektrolitler, karbonatlar veya karbonat karışımlarıdır: propilen karbonat, etilen karbonat, dietil karbonat, dimetil karbonat veya etil metil karbonat. Elektrokimyasal potansiyeli karbonatın LUMO'sunun üzerinde bir elektrokimyasal potansiyele sahip olan grafiti anot olarak kullanmak için, çoğu durumda etilen karbonat (EC) çözücüye dahil edilir çünkü EC, karbonlu bir anodun yüzeyinde pasifleştirici bir SEI katmanı sağlar. Bu katman, elektrolitleri SEI oluşumundan sonra daha fazla ayrışmaya karşı korur.

1.3.2. İyonik sıvılar

Oda sıcaklığında iyonik sıvılar, son zamanlarda lityum iyon piller için alternatif elektrolitler olarak kabul edilmiştir, çünkü karbonat bazlı elektrolitlere göre yüksek oksidasyon potansiyeli (5,3 V'a karşı Li^+ / Li), alevlenmeme, düşük buhar basıncı, daha iyi termal stabilite, düşük toksisite, yüksek kaynama noktaları ve yüksek lityum-tuz çözünürlüğüne sahiptirler. Ancak yüksek bir viskozite değerine sahip olmaları Li iyon iletkenliklerini azaltır [16].

1.3.3. Katı polimer elektrolit

Katı bir elektrolit, elektrotların bir ayırıcısı olarak hareket edebilir ve pilin farklı şarj durumları sırasında elektrottaki hacim değişiklikleri sırasında elektrot / elektrolit arayüz temasını koruyabilir. Elektrolitin iyonik iletkenliğini optimize etmek için mevcut olan çok sayıda sıvı çözücünün aksine, katı bir polimer elektrolit için yalnızca birkaç lityum bazlı tuz veya polimer mevcuttur, en yaygın kullanılanlar polietilen oksit (PEO) bazlıdır. Lityum bazlı polimer elektrolitlerde yüksek iyonik iletkenlik elde etmek, iyon ayrışması ve taşınmasının daha iyi anlaşılmasını gerektirir [44].

1.3.4. İnorganik katı elektrolit

Li iyon iletken malzemeler için $\sigma_{Li} > 10^{-4} \text{ S/cm}^2$ olan inorganik katı elektrolitler, geniş bir elektrokimyasal pencere ve ortam sıcaklık aralıklarında elektrotlarla ilgili ek gereksinimler aktarım sayısı ve kimyasal stabilite nedeniyle dikkate alınmıştır.

Bu nedenlerden dolayı, laboratuvar boyutunda, tamamen katı haldeki lityum iyon piller incelenmiştir. Bununla birlikte, döngü sırasında elektrot malzemesinin hacim değişikliklerini eşleştirmek için elektrot / elektrolit arayüzünün zayıf tutulması, inorganik katı elektrolitleri büyük ölçekli piller için dikkate alınmaz hale getirdi ve yalnızca ince film pillerde kullanılmıştır [16,45,46].

1.3.5. Hibrit elektrolitler

Hibrit elektrolitler, organik sıvı elektrolitler, iyonik sıvılar, polimer elektrolitler ve / veya inorganik katı elektrolitlerin karışımlarıdır. İki veya daha fazla elektrolitin bu tür karışımları, her bir bileşenin avantajlarından yararlanmak için araştırılmıştır, ancak her birinin dezavantajları da ortaya çıkmaktadır.

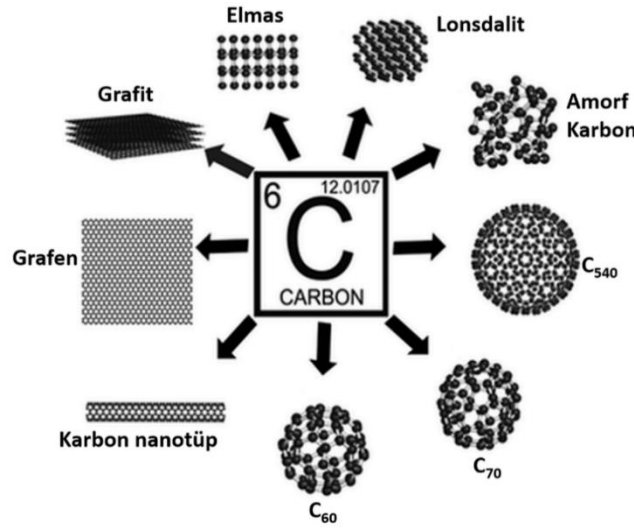
1.4. Seperatörler

Lityum iyon batarya hücrelerinde anot ve katodu birbirinden izole etmek, iyon geçişi sırasındaki fiziksel teması ve dolayısıyla kısa devre olmasını engellemek için çok ince (10-30 μm), mikro gözenekli seperatörler kullanılmaktadır. Sıvı elektrolit kullanan lityum iyon pillerde kritik bir rol oynamaktadır. Seperatörün kendisi herhangi bir hücre reaksiyonuna katılmaz; ancak yapısı ve özellikleri, enerji ve güç yoğunlukları, döngü ömrü ve güvenlik dahil olmak üzere pil performansını önemli ölçüde etkiler. Seperatörler genellikle polimerik (polietilen veya polipropilen) bir membrandan veya dokunmamış bir kumaş mattan oluşan mikro gözenekli bir tabakadır. Seperatörler için kimyasal kararlılık, mekanik dayanım, boyutsal kararlılık, ıslanabilirlik, gözeneklilik, geçirgenlik, kalınlık, termal büzülme, kapatma ve maliyet gibi çeşitli gereksinimler vardır. Seperatörler, özellikle pil tamamen şarj olduğunda elektrolit ve elektrot malzemelerine karşı elektrokimyasal ve kimyasal olarak stabil olmalıdır.

Seperatörler, elektrolit içinde kolayca ıslanmalı ve elektroliti kalıcı olarak tutmalıdır. İlki, pil düzeneğindeki elektrolit doldurma işlemini kolaylaştırır ve ikincisi, pilin döngü ömrünü uzatır. Daha ince bir ayırıcı, yüksek enerji ve güç yoğunlukları sağlayabilir ancak güvenlik üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilir. Şu anda 25,4 μm , tüketicinin şarj edilebilir pilleri için standart kalınlıktır [47,48].

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KARBON ESASLI TAKVİYE ELEMANLARI

Kömür ve organik bileşiklerin ana elementi olan ve yerkabuğunun yaklaşık % 0,2'sini oluşturan karbon, periyodik tablonun 4A grubunda yer alan ametal bir elementtir. Elmas ve grafit, karbonun allotroplarıdır. Bir karbon minerali olan grafit (karbon mineralleri; kömür, grafit ve elmas), kömür ve elmastan çok farklı özelliklere sahiptir [49]. Şekil 2.1.'de karbon esaslı takviye elemanlarının şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karbon allotropları [132]

2.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri

Grafen, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek elastik yapısı ve şeffaflık özellikleriyle son yıllarda dikkat çeken malzemeler arasındadır [50,51,52]. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan iki

boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır [53, 54]. Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık $1,42 \text{ \AA}$ ($0,42 \text{ nm}$)'dur. Karbon atomları arasındaki uzaklık tek tabakada şeffaf olmasını ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır [55]. Kusursuz grafenler tamamıyla altıgen hücrelerden oluşur, beşgen ve yedigen hücreler yüzey üzerindeki hata olarak kabul edilir. Grafen; gelecek için umut vaad eden bir moleküldür ve yüksek kaliteli grafen üretiminin sağlanması elektrikli araç teknolojileri, savunma, uçak ve otomobil sanayiine kadar her alanda grafen kullanımının artmasını sağlayacaktır [49].

Tablo 2.1. Grafenin özellikleri

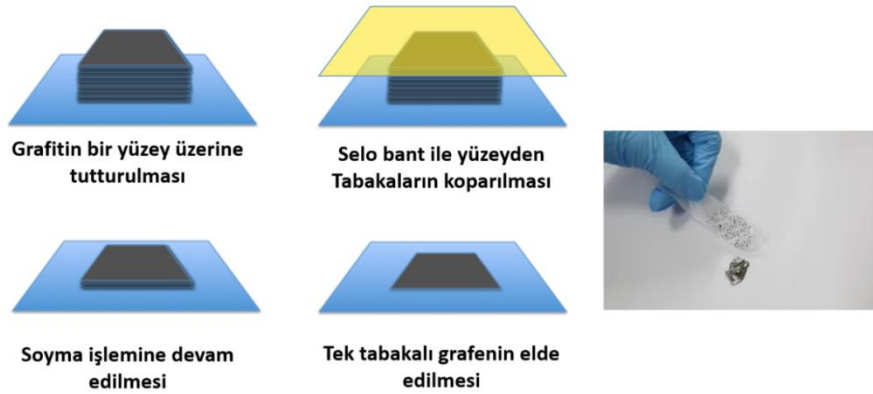
Grafen Özellikleri	Açıklama
Hibrit Şekli	sp^2
Tabaka Sayısı	Tek Tabakalı
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Gerçek Yoğunluk (g/cm^3)	2,25
Termal İletkenliği (W/mK)	4.840-5.300

2.2. Grafenin Sentezleme Yöntemleri

2.2.1. Mekanik ayırma yöntemi

Yüksek oranda yönlenmiş grafitin oksijen plazması ile kazınıp, ardından yüzeye yapıştırılan şeffaf bir bant ile defalarca çekilmesiyle tek tabaka grafen elde edilir. Banda yapışan grafit pulları tercihen kristal düzlemi boyunca yarılır ve açıkta kalan atomik olarak düz yüzeyler kalır. Az ve tek katmanlı grafen elde etmek için, ilk bant parçasına yapışan grafit pullarına temiz bant bastırılır. Bu iki bant parçasını ayırmak, grafiti daha da ince pullara ayırır. Bu işlem, her bir yinelemenin daha ince grafit

tabakaları oluşturmasıyla, istenildiği kadar tekrar edilir.



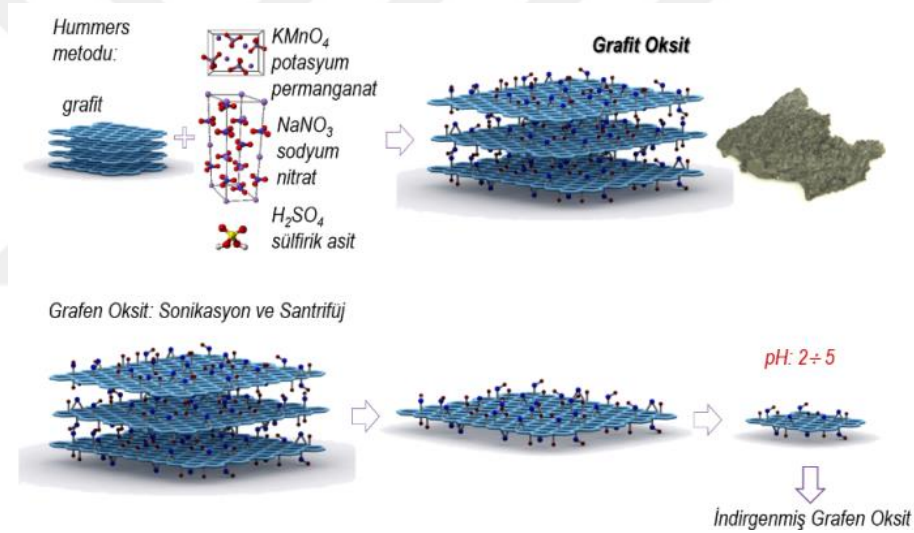
Şekil 2.2. Mekanik Ayırma Yöntemi [133]

Yüzeyleri son derece temiz olan yüksek kaliteli numuneler elde edildiği için, grafen üretimi konusunda popüler bir yöntem olmaya devam etmektedir [56,57].

2.2.2. Kimyasal indirgeme yöntemi

1859'da Benjamin Brodie, karbonun atom ağırlığını ölçmek amacıyla grafitin kimyasal reaktivitesi üzerine ilk deneylerin bazılarını gerçekleştirdi [58]. Grafitin birkaç gün boyunca bir nitrik asit ve potasyum klorat karışımına defalarca maruz bırakılmasıyla büyük ölçüde oksitlenebileceğini fark etmiştir. Deneylerinin sonunda "... minik şeffaf ve parlak plakalardan oluşan açık sarı renkli bir madde" elde ettiklerini ifade etmişlerdir. Bugün grafit oksit dediğimiz "grafik asit" olarak adlandırdığı şeyin birçok özelliğini değerlendirmeye devam etmiştir. Yaklaşık bir yüzyıl sonra, Hummers ve Offemann, grafitin sodyum nitrat, sülfürik asit ve potasyum permanganat karışımı kullanarak önemli ölçüde daha güvenli bir grafit oksit sentezine öncülük etmiştir [59]. Hummers yöntemi, laboratuvarda grafit oksit üretimi için hala tercih edilen yöntemdir. Grafit oksit, lamel yapıya sahip olması ve çoğunlukla karbonlu olması bakımından grafiti andırır. Oksidasyon, grafit bazal düzlemini hidroksitler ve epoksitler gibi farklı oksijen taşıyan işlevsel gruplarla karıştırırken, katmanları karboksil, karbonil ve fenol işlevsellikleriyle çevreliyor. Malzemenin kendisi gri-siyah metalik parlaklığını ve iletkenliğini kaybeder ve suda oldukça dağılabilen kırmızımsı-turuncu bir yalıtkan

haline gelir. Malzeme genellikle amorf ve homojen değildir ve çeşitli hazırlama yöntemleri, özelliklerinde bir miktar farklılık gösteren grafit oksitlere yol açar [60]. Grafit oksitten grafen elde etmeye yönelik iki aşamalı işlem, önce dökme malzemenin pul pul dökülmesini ve ardından tek tek tabakaların grafene indirgenmesini gerektirir. Pul pul dökülme genellikle grafit oksidin suda sonike edilmesi ve ardından santrifüjleme ile elde edilir. Bu prosedürden elde edilen süpernatant koloidaldir ve birkaç ve tek katmanlı grafen oksit tabakaları içerir. Bu sıvı olduğu gibi bırakılabilir veya daha ileri işlemler için bir substrat üzerine bırakılabilir. Başka bir eski pul pul dökülme prosedürü, grafit oksidi inert bir atmosferde hızla birkaç yüz dereceye ısıtmaktır. Bu, grafit tabakaları arasındaki ara boşluklarda büyük miktarlarda CO_2 ve H_2O üreterek malzemede patlayıcı termal azalmaya neden olur [61].



Şekil 2.3. Kimyasal İndirgeme Yöntemi [134]

2.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

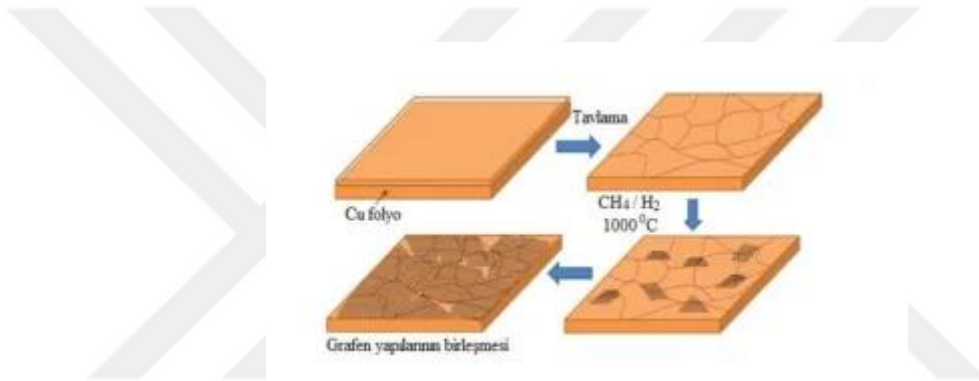
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, görünüşte birbiriyle alakasız iki problem üzerinde çalışmanın benzer bir sonuca yol açtığı araştırmanın mükemmel bir örneğidir. 1950'lerde bilim adamları, Walker liderliğindeki bir grup porselen ve grafit üzerinde oluşan ince isli filmleri inceliyorlardı. Metal yüzeylerin - özellikle nikel yüzeylerin - seramiklerdekinden çok daha büyük tek kristal boyutlarına sahip karbon filmler oluşturduğunu keşfettiler [62]. Hidrokarbonlar, vakum altında ısıtılmış bir metal

yüzeye maruz bırakıldığında, metal hidrojen kaybını katalize eder ve kalan karbonu çözerek bir metal karbür tabakası oluşturur. Sıcaklık düştükçe, metal karbür yüzey katmanları doyurulur ve grafitik karbon çökelir [63]. Bu alandaki araştırmacılar, 1980'lerde metal yüzeyler üzerindeki ince grafit film literatüründe bu terimin yaygın olarak yer almasının da kanıtladığı gibi, "tek tabakalı grafit" olarak adlandırdıkları bir malzeme olan tek katmanlı grafeni yaptıklarının farkına varmışlardır [64]. Bakır üzerindeki grafen büyümesinin tek bir katmanla sınırlı olduğu, çok büyük tek katmanlı grafen tabakalarının (yan uzunluk ≈ 75 cm) yetiştirilebileceği CVD koşullarının keşfedildiği 2009 yılında çığır açan bir atılım geldi [65,66]. Tek kristal tane boyutu istikrarlı bir şekilde arttı; Ocak 2014 itibariyle rapor edilen en büyük tek grafen kristalinin çapı kabaca 1 cm'dir [67].

CVD grafen büyümesi en çok bakır ve nikel yüzeylerde termal yöntemle gerçekleştirilir. Plazma ile güçlendirilmiş CVD yöntemleri bildirilmiştir, ancak genellikle termal yöntemlerden daha düşük kaliteli filmler üretir [68-69]. Termal büyüme prosedürleri her iki metalde de oldukça benzerdir. Tipik olarak bir ön tavlama çalışması, substratın 1:10 hacimsel oranda sürekli bir hidrojen-argon karışımı akışı altında yaklaşık 1000 °C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Büyümenin kendisi 800-1100 °C arasında (nikel büyümesi bakır büyümesinden biraz daha soğuk olma eğilimindedir), indirgeyici bir ortam sağlamak için az miktarda hidrojen ile karbon kaynağı olarak metan kullanılarak gerçekleştirilir. Argon, büyüme deneylerinin basıncını ince ayarlamak için taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir [70]. Belirtilmesi gereken önemli bir özellik, grafenin tane sınırlarının polikristalin substratın tane sınırları ile mutlaka çakışmamasıdır. Grafendeki tane sınırları, ayrı çekirdekli ve yanlış hizalanmış iki grafen kristali, substratın kendisiyle etkileşim yoluyla değil, substratın yüzeyinde birbiriyle karşılaştığı zaman oluşur [65]. Bununla birlikte, grafen büyümesinin Cu (111) üzerinde diğer yüzeylere göre daha hızlı ilerlediği bulunmuştur [71]. Grafende tane sınırlarının oluşumu çekirdeklenme yerlerinin sayısına ters olarak bağlı olduğundan, bakır üzerindeki tek kristalli CVD grafenin CVD büyümesi için stratejiler genellikle grafen çekirdeklenme alanlarının sayısını bastırmayı içerir. Şimdiye kadar bunu başarmanın yöntemi, büyümeden önce bakır substrat üzerine oksijen safsızlıklarının sokulmasını içerir. Bu safsızlıklar grafenin çekirdeklenme

yoğunluğunu önemli ölçüde azaltır ve bu da tek kristal alanların çekirdek yoğunluğunun yüksek olduğu duruma göre çok daha fazla büyümesine izin verir [67,72,73].

Çok yakın zamanda, tek kristal büyümesine yönelik başka bir yol, Lee ve arkadaşları tarafından sunulmuştur. Bu grup, büyüme substratı olarak hidrojenle sonlanan germanyum (110) kullandı. Bu malzemenin yüzeyi anizotropik bir simetri eksenine sahip olduğundan, çok sayıda çekirdekli grafen kristalinin tümü aynı yönelimle büyür ve bu nedenle tek tek taneler, bakır veya nikel üzerinde yetiştirilen CVD malzemesinden çok daha kolay bir şekilde dikilir [74].



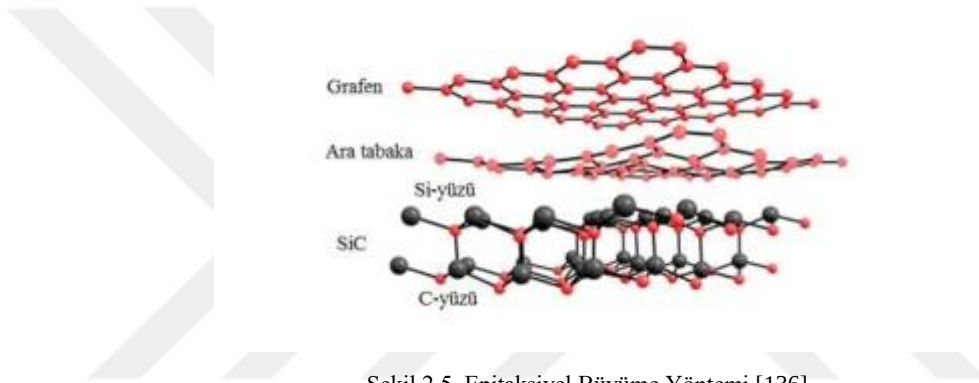
Şekil 2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi [135]

2.2.4. Epitaksiyel büyüme yöntemi

1893'te Edward Goodrich Acheson, kok veya diğer karbonlu kaynakları ve silika veya alüminyum silikası $\sim 2000^\circ\text{C}$ 'ye ısıtarak silikon karbür veya karborundum üretmek için bir yöntemin patentini aldı. Bu çalışmaya dayanarak Acheson, silisyum karbür 4000°C 'ye kadar ısıtıldığında, silikonun tercihen süblimleştiğini ve geride saf kristal grafit bıraktığını keşfetti. Bu işlem sırasında, silikon dışarıdan içeriye süblimleşir ve ara ürün olarak grafit kabuklu bir silikon karbür çekirdek üretir [46,47].

Araştırmacılar, SiC kristalleri yalnızca 1000°C 'ye ısıtıldığında grafit benzeri özelliklerin ortaya çıktığını gördüler, bunu tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen oluşumuna bağladılar [48, 49]. Belirli koşullar altında, SiC üzerindeki ultra ince grafit

üst katmanın esasen kristal yüzeyinden ayrıldığını ve tek bir grafen katmanının elektronik olarak izole edilebileceği keşfedildi. [50, 51] Grafenin silisyum karbürden büyümesi, çok yüksek kalitede grafen ürettiği için teknolojik olarak oldukça önemlidir. Filmler basamaklı kenarlarda bile sürekli ve onlarca mikron veya daha fazla mesafelerde tek kristal olabilir. Kristal boyutu için temel sınırlayıcı faktör, SiC yüzeyinin morfolojisidir. [54] Bu yöntemle üretilen grafenin kalitesini iyileştirme umuduyla, daha büyük teraslarla SiC üretmek için önemli çaba sarf edilmektedir. Bu alandaki diğer araştırmalar, tek katmanlı grafenin daha temiz büyümesi için basınç ve sıcaklık parametrelerinin geliştirildiği yöntemlerin incelenmesiyle devam etmektedir.



Şekil 2.5. Epitaksiyel Büyüme Yöntemi [136]

2.3. Grafenin Kullanım Alanları

En hafif ve en güçlü malzeme olarak şaşırtıcı özellikleri, ısıyı ve elektriği her şeyden daha iyi iletme kabiliyetine kıyasla grafen, çok sayıda uygulamaya entegre edilebilecek bir malzeme olarak değerlendirilebilir.

2.3.1. Biyomedikal

Grafenin benzersiz özellikleri çığır açan biyomedikal uygulamalara izin verir. Saf grafen levhalar, birkaç katmanlı grafen pulları ve grafen oksit gibi grafen bazlı malzemeler, biyomedikal uygulamalar için yaratıcı bir şekilde kullanılabilecek çeşitli benzersiz, çok yönlü ve ayarlanabilir özellikler sunar. Biyotıpta grafen uygulamaları çoktur ve birkaç ana alanda sınıflandırılabilir: taşıma (dağıtım) sistemleri, sensörler, doku mühendisliği ve biyolojik ajanlar (örneğin antimikrobiyaller).

2.3.2. Grafen bazlı kompozit malzemeler

Grafen,; güç, esneklik, hafiflik ve iletkenlik gibi çok sayıda olağanüstü kaliteye sahip bir malzemedir. Grafenin potansiyelinden yararlanmanın en basit ve en etkili yollarından biri, onu mevcut ürünlerle birleştirmektir. Manchester Üniversitesi'ndeki araştırmacılar, grafeni boya ile birleştirerek, gemilerin ve arabaların pas nedeniyle bozulmasının sona erdiğini işaret edebilecek benzersiz bir grafen kaplaması üzerine çalışmalar yapıyor. Aynı teknik, tuğlaya ve taşa, hava koşullarına dayanıklı evlere ve hatta yiyeceklerin çıkmasına neden olan su ve oksijen moleküllerinin transferini durdurmak için gıda ambalajlarına da uygulanabilir.

2.3.3. Enerji

Grafenin benzersiz incelik ve iletkenlik özellikleri, yarı iletken olarak uygulamalarına yönelik küresel araştırmalara yol açmıştır. Sadece bir atom kalınlığında ve oda sıcaklığında elektrik iletme kabiliyetine sahip olan grafen yarı iletkenler, bilgisayar çipleri için mevcut teknolojinin yerini alabilir. Araştırmalar, grafen çiplerinin silikondan yapılmış mevcut çiplerden çok daha hızlı olduğunu göstermiştir [81].

2.4. Karbon Nano Tüpler

Bir karbon nanotüp (KNT), haddelenmiş bir grafen levha gibi nano ölçekli bir çapa sahip silindirik bir yapıya sahiptir. Iijima tarafından ilk olarak 1991'de bir KNT gözlemlenmiştir [82]. Bir KNT, fullerenlere benzer sadece sp^2 karbonlarından oluşur. Uzunluklarına, nanotüpün çapına ve bir dizi katmana göre çeşitli KNT'ler vardır. Bu yapıların çeşitliliği, çeşitli bant yapıları ve metalik ve yarı iletken özellikler sağlar [83-84]. Normal bir sentetik prosedür, 2/3 oranında yarı iletken KNT'ler ve 1/3 oranında metalik KNT'lerin bir karışımını verir, çünkü bir karbon levhayı haddeleme rastgele gerçekleşir. Yarı iletken KNT'yi yarı iletkenliği kullanmak için saf formda elde etmemiz gerektiğinden, KNT'nin saflaştırması gereklidir [85-87].

2.5. Fullerenler

Fulleren, küresel bir karbon bileşigidir ve elmas, grafit ve karbon nanotüpler gibi bir karbon allotropudur. C60, C70 ve C84'ün fullerenleri iyi bilinmektedir. Tek moleküler türdeki izole edilebilir karbon bileşikleridir. Bunların arasında C60 temsili bir türdür. Osawa, 1970 yılında fullerenin varlığını öngörmüştür. Kroto, Smalley ve Curl tarafından ilk olarak 60 karbon atomunun 12, 5 üyeli halka ve 20, 6 üyeli halkadan oluştuğu C60'ı gözlemlenmiştir. Kroto, Smalley ve Curl katkılarından dolayı 1996 yılında kimyada ortak Nobel ödölünü kazanmışlardır.

Fullerenin en belirgin özelliği, mükemmel bir elektron alıcısı olmalarıdır. Tüm fullerenler, elektron taşıyıcılı organik elektronik malzemeler için uygun olan n-tipi yarı iletkenlerdir. Rubidyum ve sezyum katkılı fullerenler, elektron taşıyıcıları olan süper iletkenler olabilir [88-91].

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN KATOTLAR

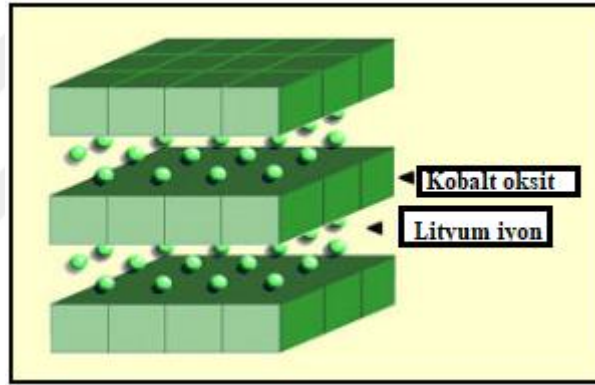
Günümüzün mobil toplumunda her yerde bulunan bilgi işlem ve telekomünikasyon cihazları, büyük kapasiteli hafif taşınabilir güç kaynaklarına yönelik sürekli artan talepleri yönlendirmiştir. Ayrıca, fosil yakıt kıtlığının bir sonucu olarak, şarj edilebilir hibrit elektrikli araçlar ve elektrikli araçlar gibi elektrikli otomobillerin geliştirilmesi, şarj edilebilir pil sistemlerinin performans gereksinimlerini daha da artırmıştır. Lityum iyon piller (LIB'ler), mobil elektroniğe güç sağlamak için standart seçim olsa da, LIB'lerin otomotiv sektöründe başarılı bir şekilde kullanılması, enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve güvenlik özelliklerinde önemli gelişmeler gerektirir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için yapılan araştırma ve geliştirme çabaları, 200 mAh/g⁻¹ 'den daha yüksek kapasiteye ve iyileştirilmiş güvenlik özelliklerine sahip yeni katot materyalleri belirlemeye ve tasarlamaya odaklanmıştır [92-94].

Lityum iyon pillerin özellikleri ve maliyeti, katot malzemeleriyle yakından ilgilidir; bu nedenle, katot malzemelerinin geliştirilmesi, büyük ölçekli bir popülerleştirme ve uygulama için anahtar haline gelmiştir. En son Li pil teknolojisi, hücre voltajı ve kapasiteleri çoğunlukla Li taşıma hızı için önleyici faktör olan katot malzemeleri tarafından belirlenir. Katot malzemelerinin üretimi bu nedenle son derece önemli hale gelmektedir. Uzun çevrim ömrüne ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip yeni lityum iyon pillerin üretimi, taşınabilir elektronik cihazların ve elektrikli veya hibrit araçların ağırlığını, maliyetlerini ve çevresel etkilerini azaltmak için kritiktir [137-141]. Anot malzemeleri zaten metalik lityuma yakın bir potansiyelde çalıştığından, pilin toplam voltajının artırılması katot malzemelerine bağlıdır. [142] Kullanılan başlıca katot malzemelere LiCoO₂, LiMnO₂, LiFePO₄, LiNi_xCo_yMn_zO₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂ örnek olarak verilebilir. Bunlar arasında, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) şu anda en yüksek özgül kapasiteye ve orta derecede yüksek çalışma voltajına (Li/Li⁺

karşı 3.6 V'un üzerinde) sahip en popüler malzemedir [95,96].

3.1. LiCoO₂ Esaslı Malzemeler

Lityum-iyon pillerin ticarileşmesinin başlamasından bu yana, 120-140 mAh/g (nikel kadmiyumdan 2-3 kat daha yüksek) yüksek özgül kapasitesi ve yüksek nominal voltajı 3,7 V (alkalin pillerden üç kat daha yüksek (1,2 V) nedeniyle lityum kobalt oksit (LiCoO₂) bir çözüm olarak önerilmiştir. Yapılan çalışmalarda LiCoO₂ partiküllerinin yüzeyine bir metal oksit kaplayarak ve pilin 2,75 ile 4,3 V arasında yapılan çevrimlerde, LiCoO₂'nin özgül kapasitesinin 170 mAh/g'ye kadar yükseltilebileceği belirtilmiştir [142]. Şekil 3.1.'de kobalt oksit ve lityum iyon yapısı gösterilmektedir.



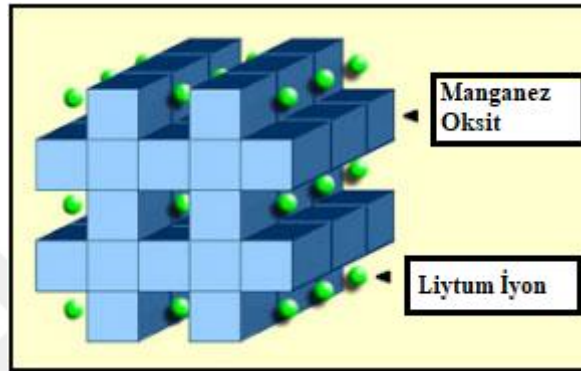
Şekil 3.1. Kobalt Oksit ve Lityum İyon yapısı [177]

3.2. MnO₂ Esaslı Malzemeler

3.2.1. Mn esaslı malzemeler

Son on yılda lityum manganez oksit (LMO), ekonomik, zararsız ve çevre dostu olduğu için pozitif elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu pil teknolojisi, yüksek bir nominal çalışma potansiyeline (3,7V) ve 100 mAh / g⁻¹ gibi nispeten yüksek bir özgül kapasiteye sahiptir [143,144]. LMO pillerinin şematik kristal yapısı Şekil 3.2.'de gösterildiği gibidir. LMO tabanlı elektrot malzemeleri ortorombik LiMnO₂ ve spinel LiMn₂O₄ olmak üzere iki farklı yapıda bulunabilir [145,146]. LiMn₂O₄ pillerin

performansını artırmak için, katot malzemeleri alüminyum $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ kaplayarak veya Cr, Ti, Cu, Ni, Mg ve Fe elementleri ile katyonik yer değiştirme yöntemleri kullanılabilir. [147-148]. Bor katkılı malzeme $\text{LiB}_{0.3}\text{Mn}_{1.77}\text{O}_4$, 0,5C oranında 50 döngüden sonra kapasitesinin %82'sini korumuştur [149]. Malzemenin ilk deşarj kapasitesinde bir düşüş göstermesine rağmen, kapasite çevrimi ile malzemenin yapısal stabilitesinde bir iyileşme gözlemlenmiştir. Şekil 3.2.'de mangan oksit ve lityum iyon yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Mangan Oksit ve Lityum İyon yapısı [177]

3.2.2. Ni bakımından zengin katmanlı malzemeler

Son yıllarda, katot malzemeleri aracılığıyla Li-iyon pillerin verimliliğini artırmaya yönelik araştırmalar oldukça önem kazanmaktadır. Li-iyon pillerin yüksek stabilite ve hız kapasitesi ile döngüsel performansını artırmak için, Ni bakımından zengin katmanlı katot malzemeleri, birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ [150-151] ve bu malzemeler arasında Li_2ZrO_3 , Li_2MoO_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ %94 ile %95 arasında yüksek kapasite tutma ve 144 mAh g^{-1} civarında özgül kapasite değerleri göstermektedir.

Karbon kaplamanın $\text{LiNi}_{0.08}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 'in yapısal ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi Chung ve arkadaşları [152] tarafından araştırılmıştır. Li_2ZrO_3 kaplı $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ katot ve bir grafit anot çökeltme yöntemi ile sentezlenmiş ve 1500 döngü için değerlendirilmiştir [153]. Katot malzemelerinin elektrokimyasal performansını artırmak için, Ni bakımından zengin oksit katmanlı malzemeler, çeşitli Mn, Co, K, Al [154-155] konsantrasyonları ile ikame edilen malzemelerle analiz

edilmiştir. Gözlenen sonuçlar, katkısız malzemelere göre mükemmel döngüsel performans ve kararlılık göstermektedir. Ancak yine de, 4,3 V'un üzerindeki bir kesme potansiyeline şarj etme sırasında döngü hareketini kısıtlayan yapısal ve termal kararsızlıktan muzdarip olduğu raporlanmıştır.

3.2.3. Li bakımından zengin katmanlı malzemeler

Li bakımından zengin katmanlı oksit katot malzemeleri üzerine yapılan araştırmalar, yeni nesil Li-iyon piller için dikkat çekmeye başlamıştır [157-158]. Li-iyon pillerin yüksek stabilite ve hız kapasitesi ile döngüsel performansı zenginleştirmek için, minimum Ni, Co ve Mn bileşimi ile Li bakımından zengin katmanlı katot malzemeleri sentezlenmiştir. Bu malzemeler, kaplanmamış malzemelerden daha yüksek elektrokimyasal performans göstermiştir [159]. İncelenen çeşitli malzemeler arasında, genel bileşim $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMO}_2$ hem spesifik kapasite hem de toplam enerji çıkışı açısından optimum bulunmuştur. Bu kompozit oksitte, LiMO_2 kısmında bulunan Mn miktarı, spesifik kapasitesini geliştirmede çok önemli bir rol oynamıştır. Ortorombik LiMnO_2 katot malzemelerinde $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir metal oksit kaplamanın döngü davranışı üzerindeki etkisi Cho ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [160].

3.3. LiNiO_2 Esaslı Malzemeler

LiNiO_2 , Li-iyon piller için katot malzemesi olarak kullanılırlar. Spesifik kapasiteleri, lityum kobalt oksidinkinden çok daha fazladır (170 mAh/g). LiNiO_2 ve LiCoO_2 'nin kübik kapalı paket düzeninde oksijenle birlikte $\alpha\text{-NaFeO}_2$ katmanlı bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir [161]. Ancak LiNiO_2 'in yapısı LiCoO_2 'den [162] daha az kararlıdır. Bu kararsızlık çeşitli problemlerle bağlantılıdır [163] ve kilit problemler katyon karıştırma ve stokiometri dışı olmalarıdır. Bu sayede lityum difüzyonu kısıtlanabilir ve güç kapasitesi azaltılabilir. Ortaya çıkan ikinci bir mekanizma ise düşük lityum içeriğinin, yüksek etkili denge oksijen basıncı ile sistemi kararsız hale getirmesinin nedenidir. Başka bir deyişle, bu, organik sıvılarla temas ettiğinde pili kararsız hale getirmesidir. Bu nedenle, LiNiO_2 'nin çevrim ömrü, kobalt oksit pillere göre çok kısadır. LiNiO_2 'in maliyeti, LiCoO_2 'in maliyetinden nispeten daha düşüktür

ve daha büyük bir tersine çevrilebilir kapasiteye sahiptir. Ayrıca nikel, kobalta kıyasla daha düşük maliyetli ve daha az toksiktir.

3.4. V_2O_5 Esaslı Malzemeler

Katot malzemeleri arasında vanadyum pentoksit (V_2O_5) yüksek kapasitesi, kararlı kristal yapısı ve düşük maliyeti nedeniyle umut vadeden bir malzemedir. Düşük elektronik iletkenliği, Li iyonlarının düşük difüzyon katsayısı, zayıf hız kapasitesi ve döngü kararlılığı, V_2O_5 'in LIB'larda pratik uygulamasını engellemektedir [164]. Ayrıca, kristalli V_2O_5 'deki lityumlama/de-lityumlama prosesleri, aynı elektrotlar içinde kafes gerilimini tetikleyen yapısal faz geçişleri ile de desteklenir [165]. V_2O_5 'in [166,167] veya modifiye edilmiş V_2O_5 'in [168,169] nano-yapılandırmasının, karbon nanotüpler [170,171], grafen levhalar ve indirgenmiş grafen oksidin (rGO) [172-173] V_2O_5 'in elektrokimyasal davranışını iyileştirdiği bildirilmiştir. Ayrıca, aktif malzeme miktarının çok sınırlı olduğu rGO [172,174,175] üzerine kurulmuş olan serbest duran ve bağlayıcı içermeyen elektrotlar olarak özellikle pozitif elektrotlar üzerinde çalışılmıştır.

Genel olarak, kompozit malzemedeki rGO, aktif malzemenin elektronik iletkenliğini arttırmada yardımcı olur. V_2O_5 üzerine yapılan çalışmalar, teorik kapasitesinin %57-67'sini temsil eden V_2O_5 /polipirol kompozitler için çoğunlukla 250-300 mAh/g⁻¹ aralığında yüksek deşarj kapasitesi göstermiştir [176].

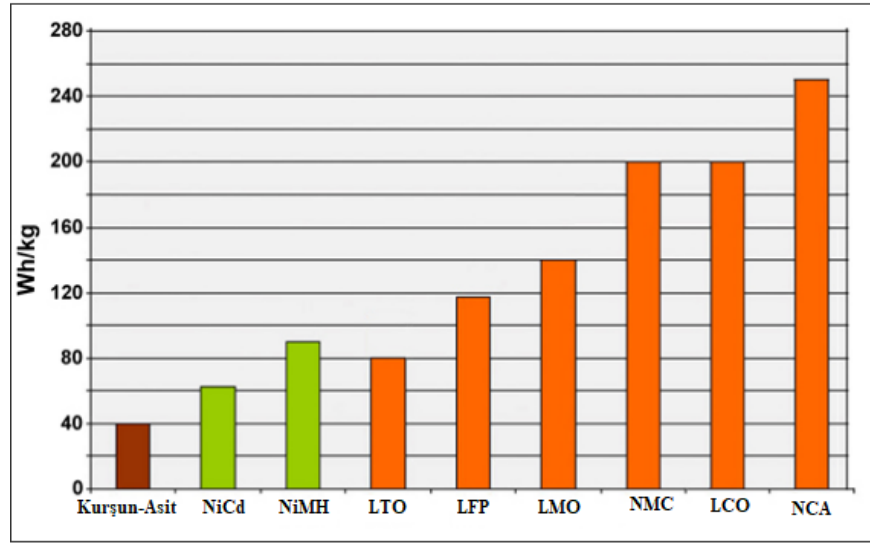
3.5. LiNiCoAlO₂ (NCA) Esaslı Katot Elektrotlar

Lityum nikel kobalt alüminyum oksit pil veya NCA, özel uygulamalar için 1999'dan beri kullanılmaktadır. $X \geq 0.8$ olan NCA'lar $LiNi_xCo_yAl_zO_2$, nikel açısından zengin olarak adlandırılır ve bu bileşikler en etkin katot elektrotları olarak bilinmektedir. Nikel yönünden zengin varyantlar kobalt açısından da düşüktür ve bu nedenle kobalt nispeten pahalı olduğu için maliyet avantajına sahiptir. Ayrıca, nikel içeriği arttıkça potansiyel ve dolayısıyla bataryada depolanabilecek enerji de artar. Ancak nikel içeriği arttıkça bataryanın termal bozulma ve erken yaşlanma riski de artar [97,99]. Tipik bir

NCA pil 180 °C'ye ısıtıldığında, termal olarak kaçakların ortaya çıkmasına sebebiyet verir. Bunun yanı sıra, pil önceden aşırı şarj edilmişse, 65 °C'de de termal kaçaklar meydana gelebilir. NCA'daki alüminyum iyonları kararlılığı ve güvenliğini artırır, ancak oksidasyona ve indirgemeye katılmadıkları için kapasiteyi düşürürler [98].

NCA 3,0-4,2 V hücre çalışma aralığına sahiptir. Spesifik enerjisi (kapasite) 150-200 Wh/kg olarak belirlenmiştir. Geliştirilen çalışmalarla özel hücrelerde 240 Wh/kg'a kadar yükseltilmiştir. Çevrim ömrü 500-1000 çevrim olarak rapor edilmiştir. Çevrim ömrünü yük, sıcaklık ve şarj derinliği doğrudan etkiler. Termal kaçak için çalışılan sıcaklık 150 °C olarak çalışılmış olsa da aşırı şarjın termal kaçağı teşvik ettiği belirlenmiştir. Şarj-deşarj özellikleri incelendiğinde, 1C üzerindeki şarj/deşarj pil ömrünü azalttığı raporlanmıştır. Tipik şarj süresi ise 3 saat olarak çalışılmıştır.

NCA bataryaların en önemli üreticisi Panasonic veya Panasonic'in iş birliği ortağı Tesla'dır. Çünkü Tesla, otomobil modellerinin çekiş akülerinde aktif malzeme olarak NCA'yı kullanılmaktadır. Tesla Model 3 ve Tesla Model X'te $\text{LiNi}_{0,84}\text{Co}_{0,12}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$ kullanılmıştır [100,101]. Birkaç istisna dışında, 2019 itibariyle mevcut elektrikli arabalar ya NCA ya da alternatif olarak lityum nikel mangan kobalt oksitleri (NMC) bataryaları kullanılmaya başlanmıştır [102]. Ayrıca, elektrikli otomobillerde kullanılmak üzere NCA, özellikle Panasonic, Sony ve Samsung tarafından elektronik cihazların pillerinde de kullanılmaktadır. Akülü elektrikli süpürgeler de NCA pillerle donatılmıştır. Bunun yanında cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tablet ve kameralarda da NCA bataryaların kullanımı görülmektedir.

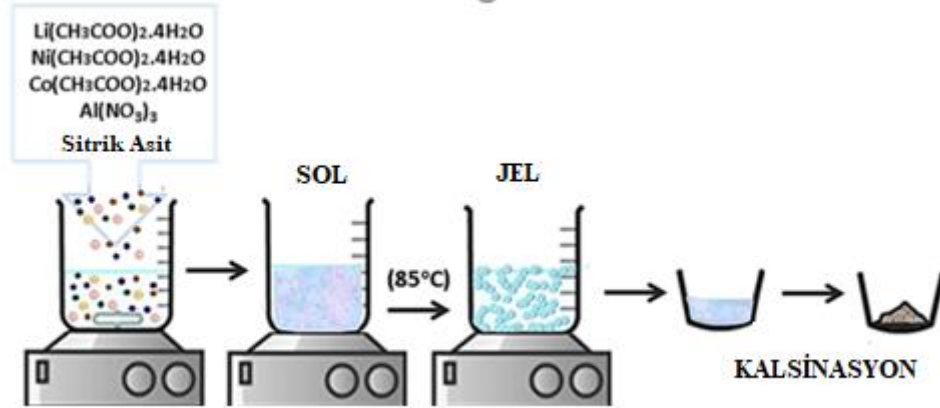


Şekil 3.3. Kurşun, nikel ve lityum bazlı pillerin tipik özgül enerjisi [177]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. NCA Tozlarının Sentezi

NCA tozları, katot elektrot aktif materyali olarak sol-jel yöntemi kullanılarak Şekil 4.1'deki gibi sentezlenmiştir. Bu süreçte 1 mmol $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), 0.8 mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), 0.15 mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) ve 0.05 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 mL bidestile suda çözündürülmüş ve ardından çözeltiye kompleks oluşturunca olarak 1 mmol sitrik asit ilave edilmiştir. Çözelti, şeffaf bir yarı akışkan jel elde edilene kadar 85°C 'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Elde edilen jel, 60°C 'de 24 saat fırında kurutulmuştur. Ürün, $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla fırın içinde 800°C 'de 12 saat süreyle kalsine edilerek nihai ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.1. NCA nanopartiküllerinin sol jel yöntemi ile sentezi

4.2. Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit sentezi modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 1 gram pulcuklu grafit 50 mL'lik 3:1 oranında HNO_3 (Nitrik asit %65, Merck),

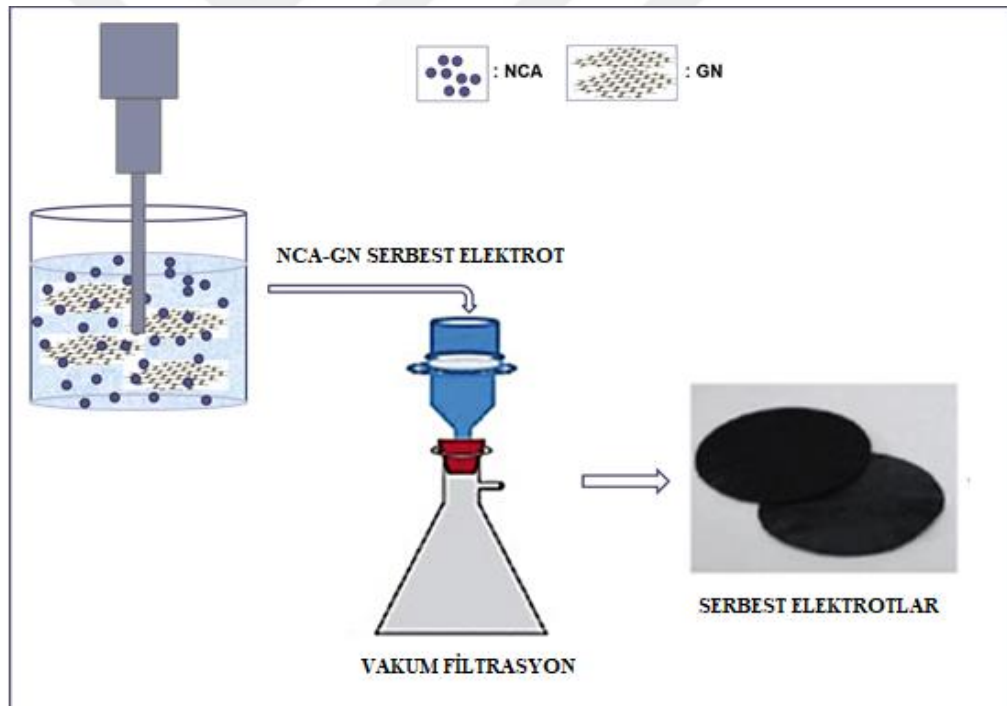
H_2SO_4 (Sülfirik asit %95-97,Sigma-Aldrich) ile hazırlanmış çözelti içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. 3 saat süren karıştırma işleminin ardından pH değeri nötr olana kadar saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. pH değeri istenilen değere gelen malzeme 80 °C’lik bir etüvde 12 saat kurutuldu. Kurutulan malzeme 850 °C’lik bir kül fırınında 120 saniye ısıtma işlemine tabii tutuldu. Ardından malzeme 0,5 gram $NaNO_3$ (Sodyum nitrat, Sigma-Aldrich) içeren 23 mL’lik sülfirik asit içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 3 saat dağıtıldı. İşlem sonunda malzeme 0 °C’lik bir buz banyosu içerisine alındı ve soğutma işlemi yapıldı. Soğutma işlemi sonrasında kontrollü bir biçimde 3,50 gram $KMnO_4$ (Potasyum permanganat, Merck) ilave edildi. Yapılan kontrollü ekleme ile sıcaklığın 20 °C üzerine çıkmaması sağlandı. Bu işlemlerin sonunda malzeme tekrar manyetik karıştırıcıya alındı ve kıvamı yoğunlaşınca kadar karıştırma işlemi yapıldı. Yoğun bir kıvam alan malzemeye 46 mL saf su pastör pipet ile damla damla ilave edildi. Malzeme sıcaklığının 98 °C’nin üzerine çıkmaması için saf su ilavesi kontrollü bir biçimde yapıldı. 98 °C’de 15 dakika daha bekletildi. İşlem tamamlandıktan sonra malzeme manyetik karıştırıcı da 30 dakika karıştırıldı. Çözelti rengi yeşil-sarıya dönene dek 12 mL H_2O_2 (Hidrojen peroksit, Sigma-Aldrich) eklendi ve karıştırma işlemi yapıldı. Karıştırma işleminin sonunda 140 mL saf su çözeltinin içerisine eklendi, 24 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma sonrası elde edilen malzeme 100 mL’lik HCL(Hidroklorik asit, Sigma-Aldrich) ile yıkanmış ve nihai malzeme pH’ı nötr olana dek saf su ile yıkanmaya devam etmiştir. Tüm aşamalar bittiğinde nihai malzeme 60 °C’de etüvde kurutulmuştur.

4.3. Elektrot hazırlama işlemi

Saf NCA katot elektrotu klasik bulamaç hazırlama yöntemi ile hazırlanırken, grafen ve grafen / KNT destekli ince film hibrit elektrotlar vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Saf NCA elektrot bulamacı, bir N-metil-2 pirolidinon çözeltisi içinde ağırlıkça% 75 NCA tozu, ağırlıkça% 15 karbon siyahı ve ağırlıkça% 10 PvDF bağlayıcı karıştırılarak hazırlandı. Hazırlanan bulamaç, alüminyum folyo üzerine Doctor Blade yöntemi ile kaplandı ve fırında kurutuldu.

NCA-GN ve NCA-GN / KNT'ler, vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak bağımsız ince elektrotlar olarak hazırlandı. Bu araştırmada kullanılan grafen, modifiye edilmiş bir Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. Grafen, 5.6 mL hidrazin (susuz, % 98, Sigma-Aldrich) ve damıtılmış su içeren çözeltinin 15 dakika süreyle ultrasonikasyonu ile indirgenmiştir. Çözelti, vakumlu süzme işlemiyle süzülür ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edildi.

Kompozit elektrot sentezinde, 50 mL distile suya 30 mg NCA aktif materyal, 60 mg takviye materyali (GN ve GN / KNT) ve 120 mg sodyum dodesil sülfat (Sigma Aldrich) eklenmiş ve sonike edilmiştir. 60 dakika. NCA GN ve NCA-GN / KNT'ler serbest ince elektrotlar vakumlu filtrasyon işlemi ile üretilmiştir. Serbest elektrot sentezinin şematik görüntüsü Şekil 4.2.'deki gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. NCA/GN elektrodunun hazırlanması

4.4. Pil Üretimi

Tez çalışmasında hücre testleri CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirildi. NCA çamuru öncelikle CR2016 pil boyutlarına uygun bir şekilde

kesilerek hazırlandı. Polipropilen seperatör (Cellgard 2300) pil boyutlarına uygun bir şekilde kesilerek hazırlandı. Hücreyi oluşturmak için paslanmaz çelik bir altlık, yay, üst kapak, anot malzemesi, katot malzemesi kullanıldı. Pil basma işlemi Eldivenli Kutu (MBraun, Labstar) olarak adlandırılan argon atmosfer kontrollü kapalı ortamda gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında ticari elektrolit kullanılmıştır.

İlk olarak alk kapağa katot malzemesi yerleştirildi. Ardından seperatör yerleştirildi ve LiPF_6 elektroliti damlatılmıştır. Anot olarak grafit levha yerleştirildi. Ardından yay yerleştirildi ve üst kapak kapatılmıştır. Hücrenin hava almayacak şekilde kapanması için bir kalıba yerleştirildi ve pres işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.5. Karakterizasyon Analizleri

4.5.1. X-Işını kırınım (XRD) analizleri

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), kristalin fazların atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X-Işını Kırınım analiz metodu, numunede herhangi bir tahribat oluşturmaz ve miktarı çok az olan numunelerin dahi analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Li-NCA tozunun X-Işını Kırınım analiz metodu ile kimyasal kompozisyonu incelenmiştir. NCA parçacıklarının faz bileşimleri, NCA/Grafen 10 ile 80 arası Cu K α radyasyonu ile X-Işını Kırınımı (XRD, Rigaku Dmax2200) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir.

4.5.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizi

Yüksek voltaj verilerek hızlandırılan elektronların, numune üzerine odaklanması sonucunda, numune yüzeyi taratılarak, yüksek voltaj ile gönderilen elektronlar ile numune atomlarının etkileşmesi sağlanır. Ortaya çıkan bu etkileşimlerin uygun detektörler yardımı ile toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirilerek katot ışını tüpünün ekranına gönderilmesi sonucunda görüntü elde edilir. Analiz sonucunda

ortaya çıkan görüntülerden numuneye ait tane boyutu ve tane yerleşimi hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopunda (FE-SEM) yapılan analizler ile Li-NCA tozunun morfolojik özelliklerinin, elementel analizlerinin ve iç yapıdaki dağılımların analizi yapılmıştır. FE-SEM analizi için FEI Quanta Q400 cihazı kullanılmıştır.

4.5.3. Raman spektroskopisi analizi

Raman Spektroskopisi, ışık kaynağı ile taşınan ve molekül üzerinden saçılan ışığın yaptığı elastik olmayan saçılmaları inceleyen ve saçılan ışığın belirli açıdan ölçülmesi yöntemine göre çalışan spektroskopik bir metottur. Bu saçılmalardan elde edilen spektrumdaki pikler yardımıyla numune içerisindeki organik veya inorganik maddelerin bağ yapılarına bakılarak malzemenin tanımlanması (kalitatif analiz) ve miktar tayininin (kantitatif analiz) yapılabilmesinin yanı sıra malzemenin yapısını oluşturan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi de elde edilebilmektedir.

Raman Spektroskopisi analizlerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Maddenin katı, sıvı, gaz hallerinin tamamında uygulanabilir.
- Numune hazırlama işlemine gerek yoktur.
- İncelenen maddelerden elde edilen spektrumlar benzersiz olduğundan maddelerin tanımlanması için kullanılabilir.
- Molekül üzerinde bozucu etkisi yoktur.
- Vakum ortamında çalışmayı gerektirmez.
- Kısa zaman aralıklarında Raman spektrumları kaydedilebilir.
- Hızlı analiz sağlar.

Hazırlanan tez çalışmasında Raman Spektroskopisi Analizi kullanılmıştır. Li-NCA katot ve grafinin yapısal özellikleri bu analiz ile incelenmiştir.

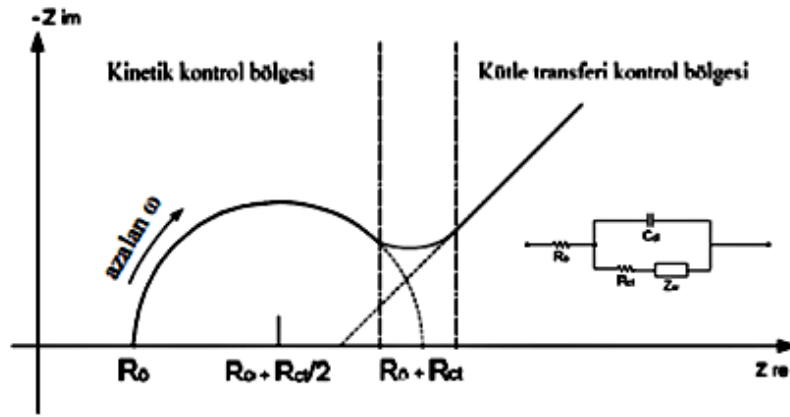
4.6. Elektrokimyasal Analizler

4.6.1. Çevrimsel voltametri

Çevrimsel voltametri, malzemeler için temel elektrokimyasal testtir. Akım, seçilen sınırlar arasında potansiyeli (pozitiften negatife ve negatiften pozitif) ileri geri süpürülerek kaydedilir. Elde edilen bilgiler, malzemenin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Analizin sonucunda voltamogram olarak adlandırılan, akım-potansiyel değerlerini içeren bir grafik elde edilir. İleri taramada katodik reaksiyonların akım-voltaj piki, geri taramalarda anodik reaksiyonların akım potansiyel piki verir.

4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

Empedans, bir alternatif akımın (AC) akışına karşı olan direncin ölçüsüdür. Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES), kimyasal sistemlerin elektriksel tepkisini tahribatsız bir şekilde oluşturmak için kullanılan oldukça hassas bir karakterizasyon tekniğidir. EES sistemleri, bir dizi frekans üzerinde düşük genlikli alternatif akım (AC) voltajları kullanan kimyasal sistemlerin zaman yanıtını karakterize eder. Çalışma, referans ve karşı elektrotlardan oluşan bir elektrot düzeneği kullanılarak, çalışan elektrottan bir elektrolitik solüsyondan ve karşı elektroda bilinen bir voltaj geçirilir. Kantitatif ölçümler, EES tarafından üretilir. Elektrot ara yüzünde ve elektrolitik çözelti içindeki küçük ölçekli kimyasal mekanizmaların değerlendirilmesini sağlar. Şekil 4.3.'de bir Nyquist diyagramında kinetik kontrol bölgesi ile kütle transferi kontrol bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kinetik ve kütle transferi kontrol bölgeleri

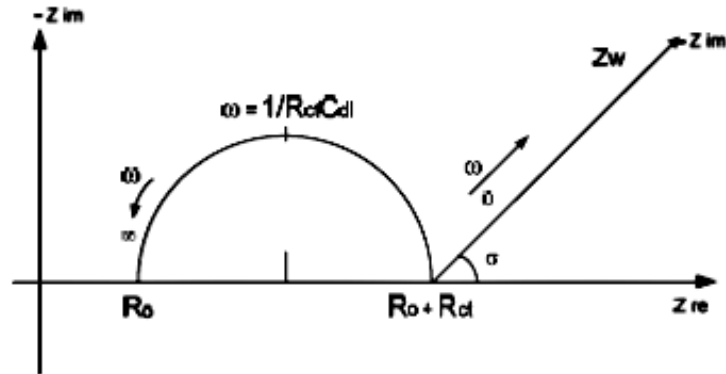
R_0 : Elektrolit direnci

C_{dl} : Çift Tabaka Kapasitesi

R_{ct} : Polarizasyon Direnci

Z_w : Difüzyon, Warburg Empedansı

Nyquist grafikleri genellikle elektrokimyasal empedans verilerini değerlendirmek için kullanılır. Bu grafiklerde, gerçek empedans verileri x eksenini boyunca grafiklendirilirken, negatif sanal veriler y eksenini boyunca çizilir. Nyquist çizimleri, empedans yanıtlarının frekansa bağımlılığını karakterize etmek için eşdeğer devreler tarafından oluşturulan elektrik bileşenlerini kullanır. EES'si yöntemi ile elde edilen Nyquist diyagramlarından Şekil 4.4.'de gösterilen noktalar ile parametreler çıkartılabilir.



Şekil 4.4. Nyquist diyagramı ile parametrik analiz

EES pilleri, korozyonu vb. inceleyen araştırma alanlarındaki bileşenlerin çok çeşitli dielektrik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde faydalıdır.

4.6.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Bu yöntemde, üretilen piller ilk olarak açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı öncelikle lityum ile alaşımın meydana geldiği ve bozulduğu voltaj değerleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir.

Yöntemde, şarj vedeşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Elde edilen sonuçlardan elektrotun kapasitesi birim ağırlık, birim yüzey alanı cinsinden ifade edilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir.

Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan Gamry Reference 3000 tipi elektrokimyasal analiz cihazı gösterilmektedir. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 2,5 - 4,6 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenmiş elektrotlar 500 çevrim uygulanarak test edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

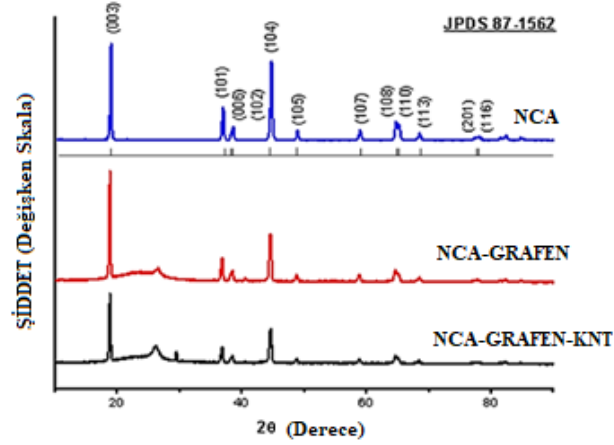
5.1. X-Işınları Analizi

Saf NCA, NCA-GN ve NCA GN / KNT'lerin X-Ray grafikleri Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Tüm numuneler $a=2,861 \text{ Å}$ ve $c=14,17 \text{ Å}$ kafes parametreleri ile alfa- NaFeO_2 tipi hegzagonal yapıya (boşluk grubu R-3m) indekslenebilen özdeş XRD sonuçlarını (JPDS-87-1562) göstermektedir [103].

Sentezlenen NCA parçacıklarının latis parametreleri en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmış ve $a=2,8676 \text{ Å}$ ve $c= 14,169 \text{ Å}$ değerleri elde edilmiştir. C parametresinin a parametresine oranı latis distorsyonu olarak tanımlanır. 4,941 olarak hesaplanan c/a oranı ve 4,899'dan büyük olan c/a oranındaki artış kristal kafes yapısındaki distorsyonun azaldığını gösterir [104,105].

Şekil 5.1.'de sırasıyla $2\theta = 38^\circ$ ve $2\theta = 65^\circ$ 'deki (006/012) ve (108/110) zirveleri açıkça tanımlanmış ve tüm numunelerdeki NCA parçacıklarının katmanlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [106-107]. Ayrıca, daha düşük R değeri ($(I(006) + I(012)) / I(101)$) altıgen katmanlı yapının sırasını gösterir. NCA örneğinin R-değeri önceki çalışmalarda 0.443'ten 0.45 olarak hesaplanmıştır [108]. Bu değer, sentezlenmiş NCA kafesinin daha iyi katmanlı bir altıgen sıralamasını açıkça temsil eder. Ayrıca, tüm numunelerin $I(003) / I(104)$ yoğunluk oranı ve (006/012) ve (108/110) zirveleri katyon karışımını ($\text{Li}^+ / \text{Ni}^{+2}$) göstermiştir [109]. Geçmiş çalışmalar, $I(003) / I(104)$ oranı 1.33'ten az olduğunda istenmeyen bir katyon karışımının elde edildiğini göstermiştir [110,111]. Bu çalışmada $I(003) / I(104)$ yoğunluk oranı 1.7123 olarak elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen NCA partiküllerinin $I(003) / I(104)$ oranının sınır değerin üzerinde olması, yapıda katyon karışımı olmadığını açıkça göstermektedir. NCA ve NCA hibrit katot malzemeleri

hem yüksek saflığa hem de güçlü katmanlı yapıya sahiptir. Hibrit elektrotların XRD modellerinde, 26° civarındaki zirveler, altıgen grafitin (002) değerine atfedilmektedir [112].



Şekil 5.1. Saf NCA, NCA-GN'ler ve NCA-GN / KNT'lerin hibrit elektrotlarının XRD sonuçları

$$\text{Bragg Yasası: } 2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.1)$$

$$\text{Hegzagonal Kafes Parametreleri: } d^2 = \frac{3}{4} (a^2 / (h^2 + hk + k^2) + c^2 / l^2) \quad (1.2)$$

$$R = (I_{(006)} + I_{(012)}) / I_{(101)} \quad (1.3)$$

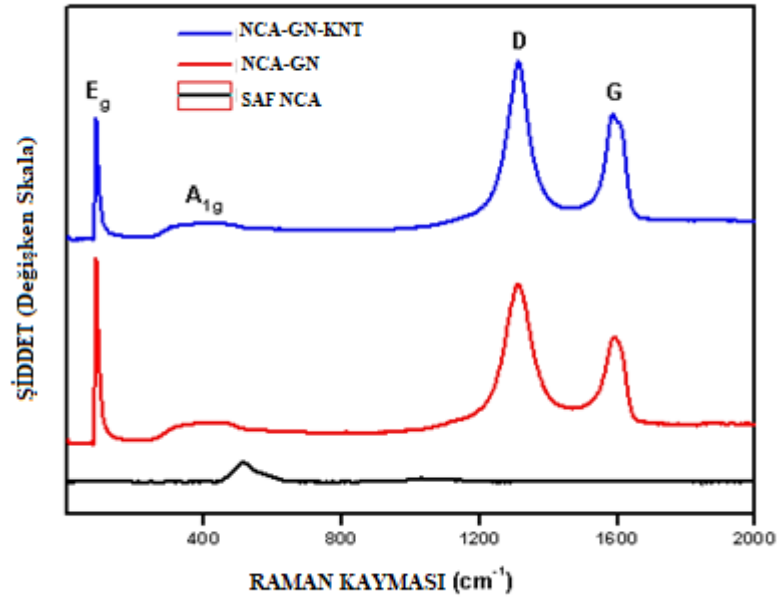
Verilen denklemde d düzlemler arası mesafe, n tabaka sayısı, λ dalga boyu, θ açısı gelen X-ışını ile kristal düzlemin arasındaki açıyı, h, k, l miller indislerini, a ve c kafes parametrelerini ifade etmektedir.

Tablo 5.1. Saf NCA partiküllerinin kafes parametreleri

Kafes Parametreleri	NCA	NCA istenen Kafes Parametreleri
a (Å)	2,8676	~2.86
c (Å)	14,169	~14.70
c/a (Å)	4,941	>4,899
$I_{(003)} / I_{(104)}$	1,7123	>1,33
R	0.446	~0,45

5.2. Raman Analizleri

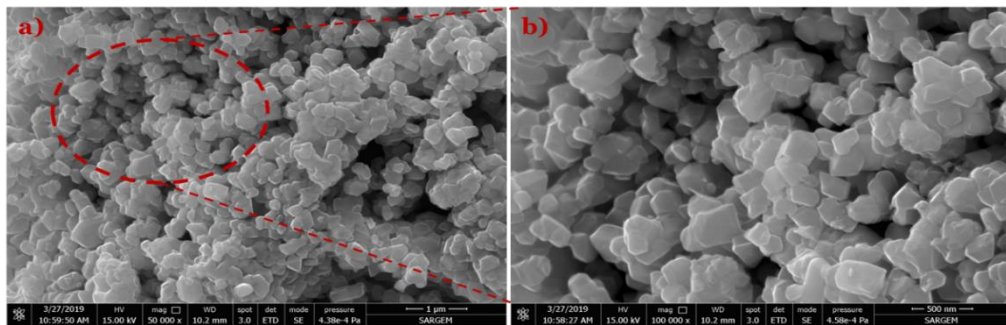
Şekil 5.2., saf NCA nanopartiküllerinin, NCA GN'nin ve NCA-GN / KNT'lerin bağımsız ince film elektrodunun Raman spektrumlarını göstermektedir. Yaklaşık 500 cm^{-1} 'deki geniş tepe, saf NCA nanopartikülleri için spesifik zirveyi göstermektedir. NCA-GN ve NCA-GN / KNT'lerdeki 100 cm^{-1} ve 450 cm^{-1} 'deki spesifik tepe, NCA'daki [30,31] titreşimli bükme (Eg) ve germe (A1g) modlarına atanmıştır. [113,114] NCA-GN'nin Raman spektrumlarında 1350 cm^{-1} 'de D bandına (düzensiz karbon monoksit) ve 1580 cm^{-1} 'de G bandına (sıralı grafit) uygun iki spesifik tepe vardır [115,116]. Hibrit kompozit elektrotun raman spektrumunda, hem sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimiyle çakışan 1583 cm^{-1} 'de belirgin bir G bandı (grafit karbon bandı) ve 1310 cm^{-1} 'de KNT'lerin varlığını kanıtlayan bir D-bandı vardır. [117,118]. D bandı, karbon sekanslamasındaki hata veya düzensizliğin neden olduğu bir çift rezonans tepe noktası olarak tanımlanır ve G bandı, grafen nano-tabakasının sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşiminden kaynaklanır [119]. Düzenli karbon ve düzensiz karbon dizilemesinden kaynaklanan D / G oranı, NCA parçacıkları yapıya dekore edildiğinde neredeyse aynıydı. Aynı zamanda, kompozit elektrotlarda, grafenin geniş yüzey alanı nedeniyle NCA parçacıklarının bastırılması, 500 cm^{-1} 'de saf NCA'nın karakteristik pikinin düz, geniş ve daha sola dönmesine neden olmuştur. Bu sonuçlar, NCA nanopartiküllerinin, GN ve GN / KNT'lerin yapılarının, NCA nanopartiküllerinin güçlendirilmesi sırasında hasar görmediğini göstermektedir.



Şekil 5.2. Saf NCA partiküllerinin, NCA-GN ve NCA-GN / KNT'lerin bağımsız ince film elektrodunun Raman spektrumları.

5.3. FE-SEM ve EDS Analizleri

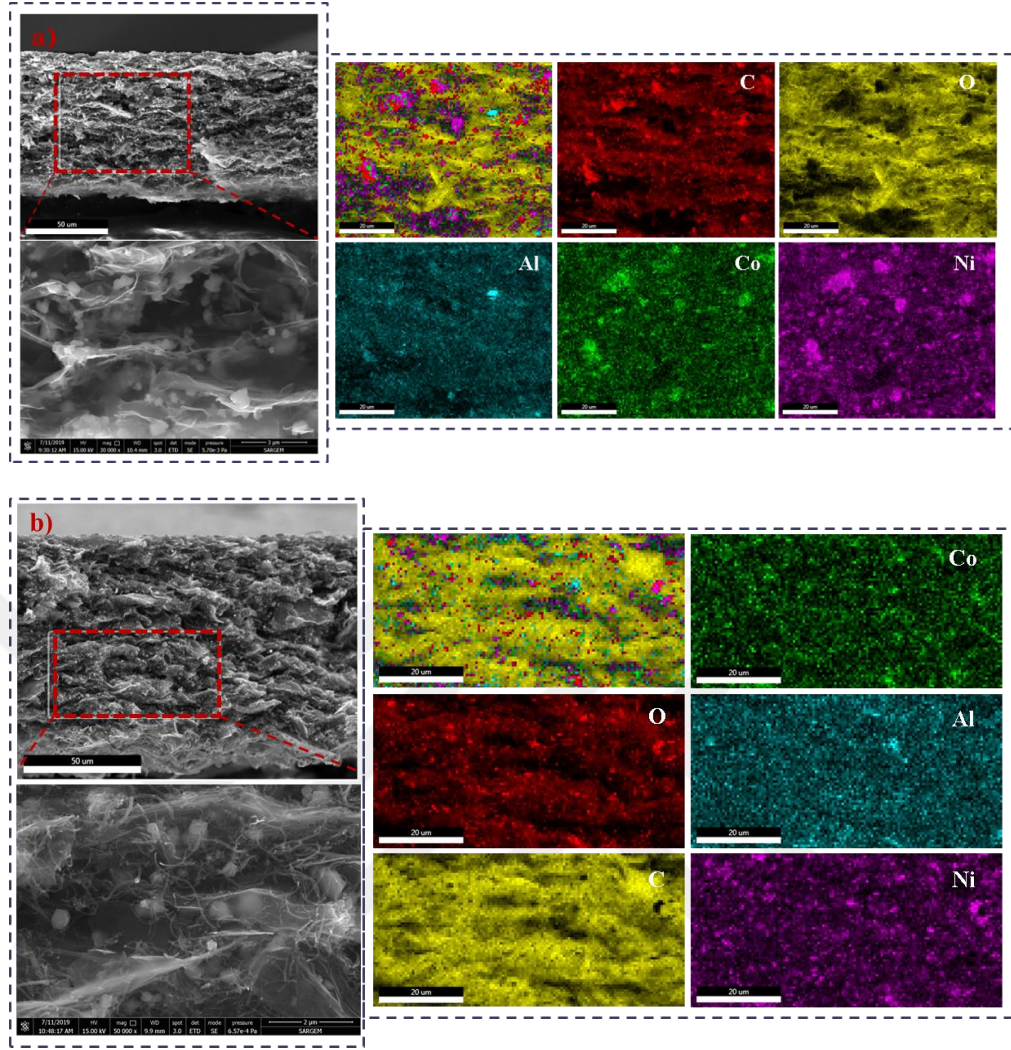
Şekil 5.3.'te gösterilen saf NCA nano tozlarının FE-SEM görüntüleri, ortalama partikül boyutu 80 ila 200 nm arasında değişen ve nanopartiküller arasında aglomerasyon olmayan çokyüzlü bir NCA nano partikülü formunu sergilemektedir [118-120]. Önceki çalışmalarda, üniform dağılımın ve küçük parçacık boyutunun elektrot-elektrolit temas alanını artırabileceği ve Li^+ iyonları ve elektronların transferini kolaylaştırabileceği de gösterilmiştir [107,117].



Şekil 5.3. Saf NCA nano tozlarının FE-SEM görüntüleri

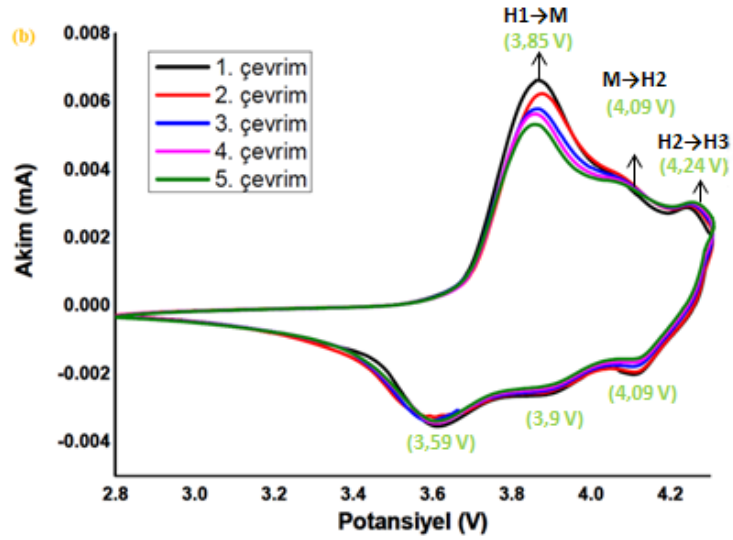
Şekil 5.4. NCA-GN ve NCA-GN / KNT'lerin hibrit kompozit elektrotlarının kesitsel FE-SEM görüntülerinin ve EDS nokta haritalama görüntülerinin olduğunu göstermektedir. Şekil 5.4.a'daki NCA-GN hibrit elektrot örnekleri, NCA parçacıklarının grafen nano tabakaları arasında homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Grafen nano levhalar, yüksek büyütme altında tekdüze olmayan dalgalı bir şekil göstermiştir. Vakumlu filtreleme ile üretilen kompozitsiz elektrotun kararlılığı ve esnekliği, içyapısındaki grafen nano katmanlarla açıklanmaktadır [121].

Şekil 5.4.b'den, NCA parçacıklarının KNT'ler ve grafen nano katmanları ile çevrili olduğu görülebilir. Grafen nano katmanları ve çok duvarlı karbon nanotüpler, NCA parçacıkları etrafında 3 boyutlu iletken bir ağ yapısı oluşturdu. Bu iletken ağ, elektrolit sızıntısını ve elektrot elektroliti arasındaki yan reaksiyonları önler. Bu nedenle, elektriksel iletkenlik, Li iyonlarının difüzyonu artırılarak NCA aktif materyallerin elektrokimyasal performansının artmasına neden olabilir [112].



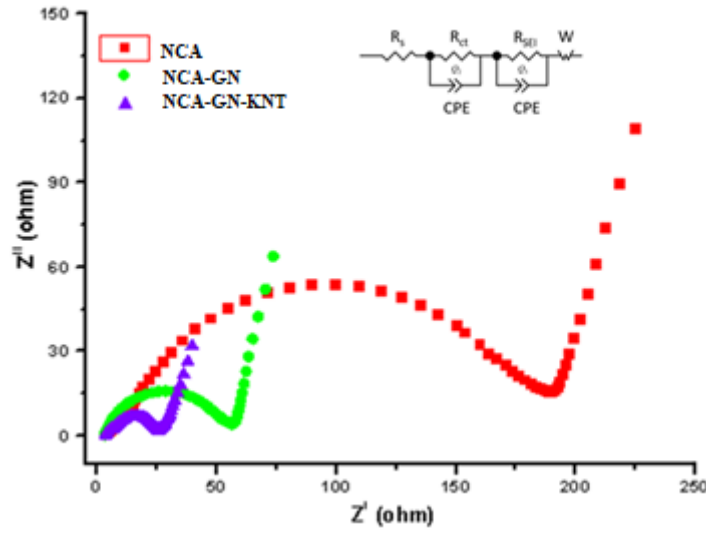
Şekil 5.4. (a) NCA-GN ve (b) NCA-GN/KNT kompozit elektrotların FE-SEM ve EDS nokta haritalama görüntüleri

5 döngü için 2,75 ila 4,5 V arasında 0,25 mV / s tarama hızında kaydedilen saf NCA elektrot için CV eğrileri Şekil 5.5.'te gösterilmektedir. CV eğrileri, 4,1 ila 3,45 V arasındaki katodik pikler ve 3,42-3,25 arasındaki anodik pikler göstermektedir. Polarizasyonda artış her döngüde gözlenir, bunun nedeni $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{4+}$ ve $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ oksidasyon / redüksiyon reaksiyonları olabilir. Şekil 5.5.'te, saf NCA elektrodunun oksidasyon akımları azalmış ve oksidasyon pikleri, faz geçişi ve SEI tabakasının oluşumu nedeniyle sağa kaymaktadır [117,122].



Şekil 5.5. Saf NCA elektrot çevrimsel voltametri eğrileri

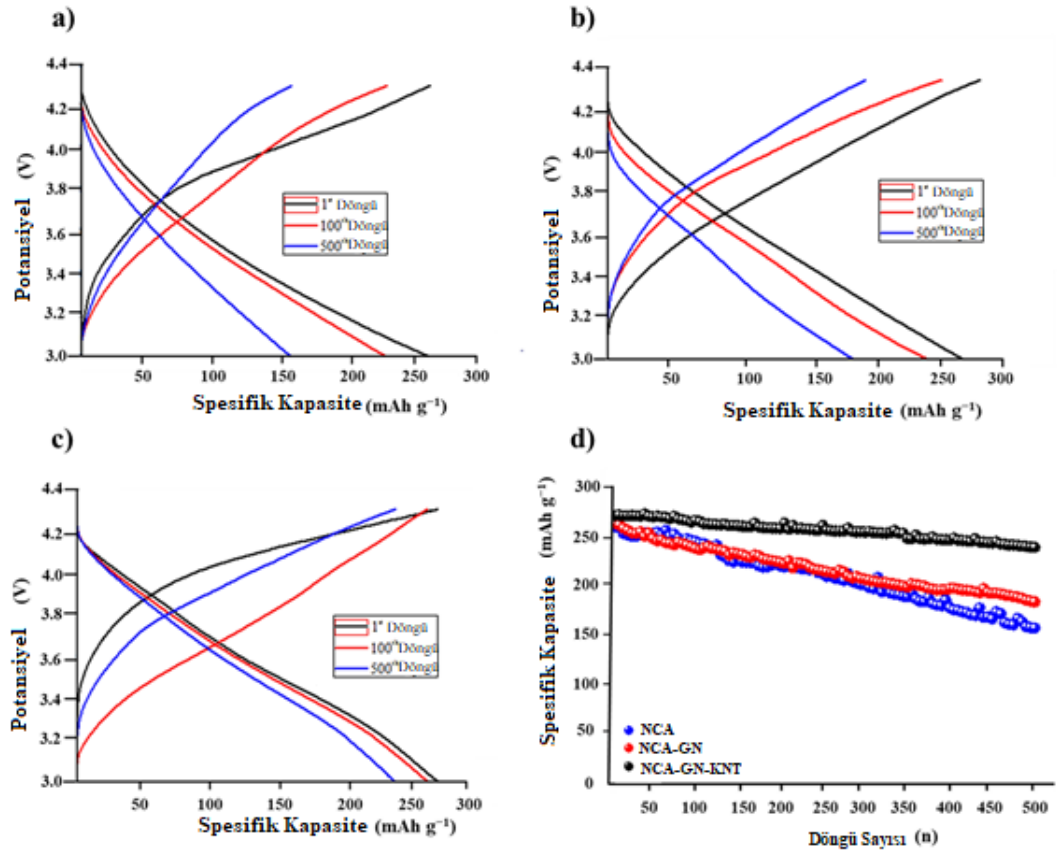
Şekil 5.6.'daki empedans spektrumları, saf NCA, NCA-GN ve NCA GN / KNT'lerin elektrotları EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 5.6.'daki eşdeğer devre eki empedans spektrumlarına yerleştirilmiştir. Tüm spektrumlar için düşük frekansta eğimli bir çizgi ile birlikte yüksek frekansta yarım daireler gözlenmektedir. Nyquist eğrilerinde, yarım daireler sırasıyla elektrot / elektrolit arayüzünde katı elektrolit fazlar arası (SEI) empedansını (R_{se1}) ve yük transfer empedansını (R_{CT}) gösterirken, eğimli çizgi (W : warburg empedansı) difüzyon ile ifade edilmektedir. Li^+ ile elektrot ve CPE, sabit fazlı elemanlar olarak tanımlanmaktadır [123,124]. Saf NCA, NCA-GN ve NCA-GN/KNT hibrit elektrotlarının yük transfer dirençleri sırasıyla 192, 61 Ω ve 27 Ω olarak elde edilmiştir. Bozulmamış NCA elektrotları, iletken olmayan karakterleri nedeniyle en yüksek yük transfer direncini şip olmuştur. Yük aktarım direnci, grafen ve GN / KNT takviyeleri ile önemli ölçüde geliştirilmiştir. En düşük elektronik ve iyonik direnç ise NCA-GN / KNT'lerin hibrit kompozit elektrotlarından elde edilmiştir. Çünkü GN / KNT'ler koruyucu bir katman olarak işlev görür ve aktif malzeme ile elektrolit arasındaki istenmeyen yan reaksiyonları hafifletir [112]. Azalan elektronik direnç, GN / KNT nanoyapıları sayesinde daha hızlı iyonik difüzyon kinetiği olarak adlandırılır. GN / KNT'ler arasında dekore edilmiş NCA partikülleri ile katotun yük transfer direncini önemli ölçüde geliştirmiştir [125].



Şekil 5.6. NCA, NCA-GN ve NCA-GN/KNT elektrotlarının Nyquist eğrileri

Şekil 5.7.'de (a) NCA, (b) NCA-GN ve (c) NCA-GN / KNT hibritlerinin galvanostatik şarj ve deşarj analiz sonuçları gösterilmektedir. Şarj / deşarj testleri 3 ile 4,3 V arasında (Li / Li^+ ya karşı) ve 1C ($0,3 \text{ mA} / \text{cm}^2$) şarj durumu koşullarında ($1\text{C} = 279 \text{ mAh/g}^{-1}$) oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İlk döngü sonunda, saf NCA, $263,4 \text{ mAh/g}^{-1}$ deşarj kapasitesini gösterirken, NCA-GN ve NCA-GN /KNT hibrit elektrotları $267,8 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $273,2 \text{ mAh g}^{-1}$ deşarj kapasitesini göstermiştir.

Ayrıca, saf NCA, NCA-GN ve NCA-GN / KNT elektrotlarından 100 çevrimden sonra $230,9 \text{ mAh g}^{-1}$, $241,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $258,3 \text{ mAh g}^{-1}$ spesifik deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. Aynı numunelerden 500 çevrimden sonra ise $158,3 \text{ mAh g}^{-1}$ spesifik deşarj kapasitesi $174,4 \text{ mAh g}^{-1}$ ve $233,7 \text{ mAh g}^{-1}$ elde edilmiştir. Tablo 5.2'den de görülebileceği üzere saf NCA, NCA-GN ve NCA-GN/KNT katot elektrotlarından 500 döngüden sonra ilk spesifik deşarj kapasitesine kıyasla %39,9, %34,8 ve %14,4 kapasite kaybı sağlamıştır. Daha küçük NCA parçacık boyutu ve grafen nano tabakalarının ve KNT'lerin iletkenliği $\text{Li}^+ / \text{Ni}^+$ karışımını engel oldukları için şarj-deşarj reaksiyonları sırasında elektron / iyon transferini mümkün kılmıştır [126,127]. KNT'lerin 3B iletken yapısı ve grafen nano tabakalarının ise daha geniş yüzeyi sayesinde, katot elektrot ve elektrolit arasındaki Li^+ iyon hareketi için daha fazla yol sağlanmış, polarizasyonu azaltmıştır [128,129].



Şekil 5.7. (a) NCA, (b) NCA-GN, (c) NCA-GN/KNT ve (d) NCA, NCA-GN ve NCA-GN-KNT spesifik kapasite/döngü sayıları

Tablo 5.2. (a) NCA, (b) NCA-GN, (c) NCA-GN-KNT Galvanostatik şarj/deşarj sonuçları

Numune	NCA	NCA-GN	NCA-GN/KNT
Döngü	(mAh g ⁻¹)	(mAh g ⁻¹)	(mAh g ⁻¹)
1.Döngü	263,4	267,8	273,2
100.Döngü	230,9	241,6	258,3
500.Döngü	158,3	174,4	233,7
Kapasite Kaybı	39,9 %	34,8 %	14,4 %

BÖLÜM 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada ortalama 150 nm büyüklüğe sahip NCA nanopartikülleri sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Grafen, Hummers yöntemi ile elde edilmiştir. Hibrit kompozit katotlar, ham NCA nanopartiküllerinin kristal yapısına ve morfolojisine zarar vermeden ultrasonik homojenizasyon ve vakumlu filtrasyon işlemi kullanılarak ince film formunda hazırlandı. XRD desenleri ve Raman spektrumları, yüksek saflıkta NCA partiküllerinin ve ince film kompozit elektrotların sol-jel ve vakumlu filtrasyon süreçleri sayesinde sentezlendiğini göstermiştir. Oldukça iletken KNT'ler ve grafen nano-tabakaları, NCA parçacıklarının etrafına homojen bir şekilde dağıldı. KNT'ler ve grafen nano tabakalar elektroda daha iyi bir elektriksel iletkenlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda NCA parçacıkları-sıvı elektrolit arasındaki yan reaksiyonları önemli ölçüde söndürür. Bu nedenle, döngü performansı, saf NCA katoduna kıyasla etkili bir şekilde geliştirildi. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları, saf NCA katotunun yük direncinin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. GN ve KNT'leri güçlendiren ince film bağımsız form elektrotu, 500 döngüden sonra 233,7 mAh/g⁻¹ deşarj kapasitesi sunmuştur. Tüm elektrokimyasal sonuçlar, pilin toplam performansının arttığını göstermektedir.

6.2. Öneriler

Yüksek enerjili Li-iyon piller için tabakalı katot malzemeleri, ticari grafit anodu eşleştirmek için neredeyse uyumlu spesifik kapasite göstermektedir. Bununla birlikte, pratik uygulamaları için, ilk döngü geri döndürülemez kapasite kaybı, elektrokimyasal döngü sırasında voltaj düşüşü ile kapasite azalması ve zayıf hız kapasitesi gibi çeşitli konuların ele alınması gerekmektedir. Bu kritik konuları araştırmak için farklı

kombinasyonlarda NCA bileşimine sahip malzemeler araştırılmıştır.

Tabakalı yapıyı stabilize etmek için saf NCA üzerinde hem katyon hem de anyon katkılama işlemi yapılmıştır. Özellikle, Mg katkısının Mn, Ni, Co bölgelerindeki etkisi derinlemesine araştırılmıştır. Bozulmamış malzemenin deşarj kapasitesi, Mg katkılama miktarının artmasıyla azalırken, Mg katkılama, döngü sırasında yapı stabilitesini arttırmaktadır. Mg katkısının deşarj voltajını stabilize ettiği ve böylece deşarj enerji yoğunluğunun kararlılığını arttırdığı kanıtlanmıştır. Karşılaştırma yoluyla, Mg katkılı NCA, döngü stabilitesinin yanı sıra yetenek açısından da optimum bir performansa sahiptir. Geçiş metal iyonu miktarındaki değişikliği ortadan kaldırmak için, bozulmamış malzeme üzerinde O iyonlarının yerine F ikamesi benimsenmiştir. Flor ve metal iyonları arasındaki daha güçlü etkileşimin varlığı, ilk döngüde kafesten oksijen kaybını azaltabilir, böylece ilk döngüde geri döndürülemez kapasite kaybı azaltılabilir. Ayrıca son on yılda metalik kobalt fiyatlarında önemli bir artış gözlemlenmektedir. Söz konusu artış batarya maliyetlerini de önemli ölçüde artırmaktadır. Son yıllarda kobalt yerine demir gibi farklı katkı malzemelerinin batarya kapasitesine etkisi üzerine birkaç çalışma olduğu görülmektedir. NCA yapısındaki kobalt yerine farklı stokiometrik oranlarda demir iyonlarının katkılanması da çalışılmalıdır. Demir katkılaması, hem yüksek özgül kapasiteye hem de istenmeyen faz dönüşümüne karşı iyi yapısal stabilizeye sahip Li bakımından zengin katmanlı malzeme oluşturmak için umut verici bir strateji olarak görülebilir

KAYNAKÇA

- [1] Cook T, Dogutan D, Reece S, Surendranath Y, Teets T, Nocera D. (2010) Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chem Rev* 110(11):6474–6502 p
- [2] Huggins RA (2008) *Advanced batteries: materials science aspects*. Springer, New York, 474 p
- [3] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M, Lu X, Choi D, Lemmon J, Liu J (2011) Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev* 111(5):3577–3613 p.
- [4] Vincent CA, Scrosati B (1997) *Modern batteries: an introduction to electrochemical power sources*. Arnold, London/New York, 351 p
- [5] Linden D, Reddy TB (2002) *Handbook of batteries*, 3rd ed. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, 1200 p
- [6] Yoshio, M., Brodd, R.J. and Kozawa, A., 2009. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Science and Business Media, Newyork, USA, pp. 1-7.
- [7] Ozawa, K., 2009. *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 5-8.
- [8] Nazri, G.A. and Pistoia, G., 2009. *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11.
- [9] Uysal, M., Karşlıoğlu, R., Guler M.O., Alp, A. and Akbulut, H., 2009. Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition, *Materials Letters*, 63, 422-424.
- [10] Yuan, J., Liu, X., and Zhang, H. (Ed.). (2013). *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies*. 7, USA: CRC Press.
- [11] Kanno, R., et al., Carbon as Negative Electrodes in Lithium Secondary Cells, *Journal of Power Sources*, 1989. 26(3–4): p. 535–543.
- [12] Mohri, M., et al., Rechargeable Lithium Battery Based on Pyrolytic Carbon as a Negative Electrode, *Journal of Power Sources*, 1989. 26(3–4): p. 545–551.
- [13] Megahed, S., and B. Scrosati. 1994. Lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources* 51:79–104.

- [14] Winter, M., J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak. 1998. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 10:725–763.
- [15] Bonino, F., S. Brutti, P. Reale, B. Scrosati, L. Gherghel, J. Wu, et al. 2005. A disordered carbon as a novel anode material in lithium-ion cells. *Adv. Mater.* 17:743–746.
- [16] Xianxia Yuan, Hansan Liu, Jiujun Zhang, *Lithium Ion Batteries Advanced Materials and Technologies*, 2018. p: 13-17
- [17] Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 1991. 354(6348): p. 56–58.
- [18] Dubot, P. and P. Cenedese, Modeling of Molecular Hydrogen and Lithium Adsorption on Single-Wall Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, 2001. 63(24): p. 241402.
- [19] Zhou, Z., et al., Do Composite Single-Walled Nanotubes Have Enhanced Capability for Lithium Storage Chemistry of Materials, 2005. 17(5): p. 992–1000.
- [20] Frackowiak, E., et al., Electrochemical Storage of Lithium in Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, 1999. 37(1): p. 61–69.
- [21] Maurin, G., et al., Lithium Doping of Multiwalled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Decomposition, *Nano Letters*, 2001. 1(2): p. 75–79.
- [22] Gao, B., et al., Electrochemical Intercalation of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium, *Chemical Physics Letters*, 1999. 307(3–4): p. 153–157.
- [23] Gao, B., et al., Enhanced Saturation Lithium Composition in Ball-Milled SingleWalled Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 2000. 327(1–2): p. 69–75.
- [24] Shimoda, H., et al., Lithium Intercalation into Opened Single-Wall Carbon Nanotubes: Storage Capacity and Electronic Properties, *Physical Review Letters*, 2001. 88(1):p. 015502.
- [25] Novoselov, K.S., et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004. 306(5696): p. 666–669.
- [26] Yoo, E., et al., Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Nano Letters*, 2008. 8(8): p. 2277–2282.

- [27] Guo, P., H. Song, and X. Chen, Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemistry Communications*, 2009. 11(6): p. 1320–1324.
- [28] Wang, C., et al., Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries, *Chemistry of Materials*, 2009. 21(13): p. 2604–2606
- [29] Wang, G., et al., Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries, *Carbon*, 2009. 47(8): p. 2049–2053.
- [30] Dey, A.N., Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1971. 118(10): p. 1547–1549.
- [31] Cabana, J., et al., Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting through Conversion Reactions, *Advanced Materials*, 2010. 22(35): p. E170–E192.
- [32] Tirado, J.L., Inorganic Materials for the Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries: State-of-the-Art and Future Prospects, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003. 40(3): p. 103–136.
- [33] Winter, M. and J.O. Besenhard, Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites, *Electrochimica Acta*, 1999. 45(1–2): p. 31–50.
- [34] K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and D. A. Schwartz, *J. Power Sources*, 1989, 26, 247-255.
- [35] K. Brandt and F. C. Laman, *J. Power Sources*, 1989, 25, 265- 276.
- [36] G. Jeong, Y.-U. Kim, H. Kim, Y.-J. Kim and H.-J. Sohn, *Energy & Enviro. Sci.*, 2011, 4, 1986.
- [37] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303-4418.
- [38] M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy, J.M. Tarascon, *Nature Mater.* 2 (2003) 755-761.
- [39] K.K. Lee, W.S. Yoon, K.B. Kim, K.Y. Lee, S.T. Hong, *J. Power Sources* 97 (2001) 308-312.
- [40] M.S. Whittingham, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4302
- [41] Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997. 144(4): p. 1188–1194.

- [42] Aurbach, D., et al., On the Use of Vinylene Carbonate (VC) Electrolyte Solutions for Li-Ion as An Additive to Batteries, *Electrochimica Acta*, 2002. 47(9): p. 1423–1439.
- [43] Aurbach, D., et al., Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: a Review, *Electrochimica Acta*, 2004. 50(2–3 SPEC. ISS.): p. 247–254.
- [44] Song, J.Y., Y.Y. Wang, and C.C. Wan, Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 1999. 77(2): p. 183–197.
- [45] Takeuchi, E.S. and W.C. Thiebolt, The Reduction of Silver Vanadium Oxide in Lithium/Silver Vanadium Oxide Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 1988. 135(11): p. 2691–2694.
- [46] Whittingham, M.S., Role of Ternary Phases in Cathode Reactions, *Journal of the Electrochemical Society*, 1976. 123(3): p. 315–320.
- [47] Linden, D., Reddy, T. B. (Ed.). (2002). *Handbook of Batteries*, (Third Edition), New York: McGraw-Hill, Bölüm 35.
- [48] Zhang, S.S., A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 2007. 164(1): p. 351–364.
- [49] Bedeloğlu Ayşe, Taş Mahmut, “Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri”, *Dergipark*, 544-554, 2016
- [50] J. E. An, G. W. Jeon ve Y. G. Jeong, “Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene”, *Fibers And Polymers*, cilt 13, no. 4, pp. 507-514, 2012.
- [51] Y. J. Yun, W. G. Hong, W. J. Kim, Y. Yun ve B. H. Kim, “A novel method for applying reduced graphene oxide directly to electronic textiles from yarns to fabrics”, *Advanced Materials*, no. 25, pp. 5701-5705, 2013.
- [52] E. Skrzetuska, M. Puchalski ve I. Krucińska,, “Chemically driven printed textile sensors based on graphene and carbon nanotubes”, *Sensors*, no. 14, pp. 16816-16828, 2014.
- [53] M. Arseven, “Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi”, Ankara: Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, 2011.
- [54] C. Baykasoğlu ve A. Muğan, “Tek katmanlı bir grafen tabakasının kırılma davranışının incelenmesi,” 17-18 Haziran 2011, 1. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, 2011.

- [55] B. Kozal, “Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, 2012.
- [56] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
- [57] Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 2002;51(1):1-186.
- [58] Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Phil. Trans. R. Soc. London*. 1859;149:249-59.
- [59] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80(6):1339-.
- [60] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010;39(1):228-40.
- [61] Schniepp HC, Li J-L, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B*. 2006;110(17):8535-9.
- [62] Banerjee BC, Hirt TJ, Walker PL. Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide. *Nature*. 1961;192(4801):450-1.
- [63] Marsh H, Warburton AP. Catalysis of graphitisation. *J. Appl. Chem.* 1970;20(4):133-42.
- [64] Oshima C, Ayato N. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *J. Phys: Cond. Mat.* 1997;9(1):1.
- [65] Li XS, Cai WW, An JH, Kim S, Nah J, Yang DX, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009;324(5932):1312-4
- [66] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nano.* 2010;5(8):574-8.
- [67] Hao Y, Bharathi MS, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, et al. The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science*. 2013;342(6159):720-3.
- [68] Takatoshi Yamada and Jaeho Kim and Masatou Ishihara and Masataka H. Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013;46(6):063001.

- [69] Terasawa T-o, Saiki K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*. 2012;50(3):869-74.
- [70] Zhang Y, Zhang L, Zhou C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Acc. Chem. Res.* 2013;46(10):2329-39
- [71] Wood JD, Schmucker SW, Lyons AS, Pop E, Lyding JW. Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 2011;11(11):4547-54.
- [72] DiVincenzo DP, Mele EJ. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B.* 1984;29(4):1685-94.
- [73] Yan Z, Peng Z, Tour JM. Chemical Vapor Deposition of Graphene Single Crystals. *Acc. Chem. Res.* 2014;47(4):1327-37.
- [74] Lee J-H, Lee EK, Joo W-J, Jang Y, Kim B-S, Lim JY, et al. Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. *Science*. 2014;344(6181):286-9.
- [75] Acheson EG, inventor. Production of Artificial Crystalline Materials. US patent 492767. 1893
- [76] Acheson EG, inventor. Manufacture of Graphite. US patent 568323. 1896.
- [77] Tanaka S, Kern RS, Davis RF, Wendelken JF, Xu J. Vicinal and on-axis surfaces of 6H-SiC(0001) thin films observed by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* 1996;350(1–3):247-53.
- [78] Tsukamoto T, Hirai M, Kusaka M, Iwami M, Ozawa T, Nagamura T, et al. Structural analysis of the heat-treated 4H(6H)-SiC(0001)Si surface. *Surf. Sci.* 1997;371(2–3):316-20.
- [79] Forbeaux I, Themlin JM, Debever JM. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B.* 1998;58(24):16396-406.
- [80] Charrier A, Coati A, Argunova T, Thibaudau F, Garreau Y, Pinchaux R, et al. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *J. Appl. Phys.* 2002;92(5):2479.
- [81] <https://www.graphene.manchester.ac.uk/learn/applications/> , Erişim Tarihi: 01.12.2020
- [82] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.

- [83] J. Kim, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9311
- [84] Review: Y. Miyato, *J. MMIJ* 2011, 127, 61.
- [85] Review: K. Balasubramanian, E. J. H. Lee, R. T. Weitz, M. Burghard, K. Kern, *Phys. Status Solidi A* 2008, 205, 633
- [86] J. Park, Y. Kim, G.-T. Kim, J. S. Ha, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 4159.
- [87] N. J. Kybert, M. B. Lerner, J. S. Yodh, G. Preti, A. T. C. Johnson, *ACS Nano* 2013, 7, 2800.
- [88] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162.
- [89] E. Osawa, *Kagaku* 1970, 25, 854
- [90] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* 1991, 352, 222.
- [91] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, *Nat. Mater.* 2008, 7, 367.
- [92] R. Kostecki, F. McLarnon, *Electrochem. Solid State Lett.* 2004, 7, A380.
- [93] Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources* 2005, 146, 39
- [94] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers, K. Amine, *J. Power Sources* 2004, 128, 278
- [95] K.K. Lee, W.S. Yoon, K.B. Kim, K.Y. Lee, S.T. Hong, *J. Power Sources* 97 (2001) 308-312.
- [96] M.S. Whittingham, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4302.
- [97] Sheng S. Zhang (January 2020), "Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials", *Energy Storage Materials*, 24, pp. 247–254,
- [98] Xuan Liu, Kang Li, Xiang Li (2018), "The Electrochemical Performance and Applications of Several Popular Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles – A Review"(PDF), *Advances in Green Energy Systems and Smart Grid*, Singapore: Springer Singapore, 925, pp. 201–213,
- [99] Gyeong Won Nam, Nam-Yung Park, Kang-Joon Park, Jihui Yang, Jun Liu (2019-12-13), "Capacity Fading of Ni-Rich NCA Cathodes: Effect of Microcracking Extent", *ACS Energy Letters*, 4 (12), pp. 2995–3001

- [100] Agus Purwanto, Cornelius Satria Yudha, U Ubaidillah, Hendri Widiyandari, Takashi Ogi (2018-09-26), "NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts", *Materials Research Express*, IOP Publishing, 5 (12), p. 122001
- [101] James Ayre (2017-12-02). "Tesla Batteries 101 — Production Capacity, Uses, Chemistry, & Future Plans". *CleanTechnica*.
- [102] Matteo Bianchini, Maria Roca-Ayats, Pascal Hartmann, Torsten Brezesinski, Jürgen Janek (2019-07-29), "There and Back Again-The Journey of LiNiO₂ as a Cathode Active Material", *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley-VCH, 58 (31), pp. 10434–10458
- [103] Hsieh, C. Te, Hsu, H. H., Hsu, J. P., Chen, Y. F., & Chang, J. K. (2016). Infrared-assisted Synthesis of Lithium Nickel Cobalt Alumina Oxide Powders as Electrode Material for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 206, 207–216.
- [104] Su Q, Li Y, Li L, et al. Synthesis and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ via an original wet-chemical route for high voltage Li-ion batteries. *Mater Lett*. 2017;198:180-183
- [105] Zhang, N., Zhang, X., Shi, E., Zhao, S., Jiang, K., Wang, D., ... Zhou, H. (2018). In situ X-ray diffraction and thermal analysis of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ synthesized via co-precipitation method. *Journal of Energy Chemistry*, 27(6), 1655–1660.
- [106] Chen, T., Li, X., Wang, H., Yan, X., Wang, L., Deng, B., ... Qu, M. (2018). The effect of gradient boracic polyanion-doping on structure, morphology, and cycling performance of Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode material. *Journal of Power Sources*, 374(May 2017),
- [107] Li, X., Zhao, X., Wang, M. S., Zhang, K. J., Huang, Y., Qu, M. Z., ... Zheng, J. M. (2017). Improved rate capability of a LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/CNT/graphene hybrid material for Li-ion batteries. *RSC Advances*, 7(39), 24359–24367.
- [108] Hu, G., Liu, W., Peng, Z., Dua, K., & Cao, Y. (2012). Synthesis and electrochemical properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ prepared from the precursor Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}OOH. *Journal of Power Sources*, 198, 258–263.
- [109] Zhang, N., Zhang, X., Shi, E., Zhao, S., Jiang, K., Wang, D., ... Zhou, H. (2018). In situ X-ray diffraction and thermal analysis of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ synthesized via co-precipitation method. *Journal of Energy Chemistry*, 27(6), 1655–1660.

- [110] 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 88–93.
- [111] Serpone, N., Lawless, D., & Khairutdinov, R. (1995). Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor *Journal of Physical Chemistry*, 99(45), 16646–16654.
- [112] Zhang, L., Fu, J., & Zhang, C. (2017). Mechanical composite of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /carbon nanotubes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 12, 1–7.
- [113] Lee, K. S., Myung, S. T., & Sun, Y. K. (2010). Synthesis and electrochemical performances of core-shell structured $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.8}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}]\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(18), 6043–6048.
- [114] Wang, K., Ran, R., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z., & Ahn, J. (2005). In situ raman microscopy of individual $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ particles in a Li-ion battery composite cathode. *Journal of Power Sources*, 179(2), 952–957.
- [115] 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.
- [116] Kucinskis, G., Bajars, G., & Kleperis, J. (2013). Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 240, 66–79.
- [117] Fu, 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.
- [118] Ban, C., Wu, Z., Gillaspie, D. T., Chen, L., Yan, F., Blackburn, J. L., & Dillon, A. C. (2010). Nanostructured Fe_3O_4 /SWNT electrode: Binder-free and high-rate Li-ion anode. *Advanced Materials*, 22(20), 145–149.
- [119] Behler, K., Osswald, S., Ye, H., Dimovski, S., & Gogotsi, Y. (2006). Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(5), 615–625.

- [120] 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, 2–8.
- [121] Kucinskis, G., Bajars, G., & Kleperis, J. (2013). Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 240, 66–79.
- [122] Chen, T., Li, X., Wang, H., Yan, X., Wang, L., Deng, B., ... 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. *Journal of Power Sources*, 374(May 2017), 1–11.
- [123] Belharouak, I., Lu, W., Vissers, D., & Amine, K. (2006). Safety characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. *Electrochemistry Communications*, 8(2), 329–335.
- [124] Zhang, S. S., Xu, K., & Jow, T. R. (2004). Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 49(7), 1057–1061.
- [125] 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.
- [126] He, J. R., Chen, Y. F., Li, P. J., Wang, Z. G., Qi, F., & Liu, J. B. (2014). Synthesis and electrochemical properties of graphene-modified $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 4(5), 2568–2572.
- [127] Song, C., Wang, W., Peng, H., Wang, Y., Zhao, C., Zhang, H., ... Dou, Y. (2018). Improving the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ in lithium ion batteries by LiAlO_2 surface modification. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(3).
- [128] Wu, F., Yan, Y., Wang, R., Cai, H., Tong, W., & Tang, H. (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. *Ceramics International*, 43(10), 7668–7673.
- [129] Ivanishchev, A. V., Churikov, A. V., Ivanishcheva, I. A., & Ushakov, A. V. (2016). Lithium diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrodes: a joint analysis of electrochemical impedance, cyclic voltammetry, pulse chronoamperometry, and chronopotentiometry data. *Ionics*, 22(4), 483–501.
- [130] Ouyang L., Huang J., Wang H., Liu J., Zhu M. 2017. Progress of Hydrogen Storage Alloys for Ni-MH Rechargeable Power Batteries in Electric Vehicles: A Review, *Journal of Materials Chemistry*, 200: 164-178

- [131] <https://arinka87.blogspot.com/2019/> Erişim Tarihi: 10.05.2021
- [132] Rinaldo, R., Alberto, V., Stefano, P., Bruno S., The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, 14, 271-279, 2014.
- [133] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V.,. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666-669, 2004.
- [134] Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu J., Aksay, I.A., Lin, Y., Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review, *Electroanalysis*, 22(10), 1027–1036, 2010.
- [135] Somani, P.R., Somani, S.P., Umeno. M., Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chem. Phys. Lett.*, 430, 56–59, 2006.
- [136] Li, Y., Tang, L. and Li, J., 2009. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites. *Electrochem.Comm.*, 11, 846-849.
- [137] J. Qian, L. Liu, J. Yang, S. Li, X. Wang, H.L. Zhuang, Y. Lu, Electrochemical surface passivation of LiCoO₂ particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4918.
- [138] Sergei N. Beznosov, Pavan S. Veluri, Mikhail G. Pyatibratov, Abhijit Chatterjee, Douglas R. MacFarlane, Oleg V. Fedorov, Sagar Mitra, Flagellar filament bio-templated inorganic oxide materials e towards an efficient lithium battery anode, *Sci. Rep.* 5 (2015) 7736.
- [139] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (4) (2013) 1167-1176.
- [140] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, Water-in-salt electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries *Science* 350 (2015), 6263 938-43
- [141] Guiyin Xu, Ping Nie, Hui Dou, Bing Ding, Laiyang Li, Xiaogang Zhang, Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors, *Mater. Today* 20 (4) (2017) 191e209.
- [142] Y.K. Sun, Y.S. Lee, M. Yoshio, K. Amine, Synthesis and electrochemical properties of ZnO coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode material for lithium secondary batteries, *Electrochem Solid St* 5 (2002) A99eA102.
- [143] S.P. Ong, First Principles Design and Investigation of Lithium-Ion Battery Cathodes and Electrolytes, Ph. D. dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 2011.

- [144] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 174 (2) (2007) 449-456.
- [145] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, Improved lithium manganese oxide spinel/graphite LiIon cells for highpower applications, *J. Power Sources* 129 (1) (2004) 14-19.
- [146] W. Choi, A. Manthiram, Factors controlling the fluorine content and the electrochemical performance of spinel oxyfluoride cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (8) (2007). A792-A797.
- [147] J.M. Tarascon, The spinel phase of LiMn_2O_4 as a cathode in secondary lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 138 (10) (1991) 2859.
- [148] I. Davidson, R. McMillan, H. Sleg, B. Luan, I. Kargina, J. Murray, I. Swainson, Electrochemistry and structure of $\text{Li}_{2-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ phases, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 406-411.
- [149] B. Ebin, G.Lindberghand S. Gurmen, Preparation and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{LiB}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode particles for Li-ion batteries by ultrasonic spray pyrolysis method, *J. Alloy. Comp.* 620 (2015) 399-406.
- [150] Y. Su, G. Chen, L. Chen, W. Li, Q. Zhang, Z. Yang, Y. Lu, L. Bao, J. Tan R. Chen, S. Chen, F. Wu, Exposing the {010} Planes by oriented self-assembly with nanosheets to improve the electrochemical performances of Ni-Rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 21 (2018) 6407-6414
- [151] Zhaoxia Cao, Yanlei Li, Mengjiao Shi, Guangshuang Zhu, Ruirui Zhang, Xiangnan Li, Hongyun Yue, Shuting Yang, Improvement of the cycling performance and thermal stability of lithium-ion batteries by coating cathode materials with Al_2O_3 nano layer, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2) (2017) A475-A481.
- [152] Youngmin Chung, Seong-Hyeon Ryu, Jeong-Hun Ju, Yu-Rim Bak, Moon-Jin Hwang, Ki-Won Kim, Kwon-Koo Cho, Kwang-Sun Ryu, A surfactant-based method for carbon coating of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode in Li ion batteries, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (8) (2010) 2304-2308.
- [153] Bohang Song, Wangda Li, Seung-Min Oh, Arumugam Manthiram, Long-life nickel-rich layered oxide cathodes with a uniform Li_2ZrO_3 surface coating for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 9718-9725.
- [154] Feng Wu, Jun Tian, Yuefeng Su, Jing Wang, Cunzhong Zhang, Liying Bao, He Tao, Jinghui Li, Shi Chen, Effect of Ni_2s content on lithium/nickel disorder for Ni-rich cathode materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 714 (2015) 7702-7708.

- [155] Chun-Liu Xu, Wei Xiang, Zhen-Guo Wu, Yong-Chun Li, Ya-Di Xu, Wei-Bo Hua, Xiao-Dong Guo, Xiao-Bing Zhang, Ben-He Zhong, A comparative study of crystalline and amorphous $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ as surface coating layers to enhance the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ cathode, *J. Alloy. Comp.* 740 (2018) 428-435.
- [156] Hang Li, Pengfei Zhou, Fangming Liu, Haixia Li, Fangyi Cheng, Jun Chen, Stabilizing nickel-rich layered oxide cathodes by magnesium doping for rechargeable lithium-ion batteries, *Chem. Sci.* 10 (2019) 1374-1379.
- [157] Jianhua Yan, Xingbo Liu, Bingyun Li, Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 63268-63284.
- [158] Rahul Malik, Li-rich layered cathode materials: transition metals in transit, *Joule* 1 (2017) 647-648.
- [159] Mehmet Nurullah Ates, Sanjeev Mukerjee, K.M. Abraham, A high rate Li-rich layered MNC cathode material for lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 27375-27386.
- [160] Jaephil Cho, Tae-Joon Kim, Byungwoo Park, The effect of a metal-oxide coating on the cycling behavior at 55°C in orthorhombic LiMnO_2 cathode materials, *J. Electrochem. Soc.* 149 (3) (2002) A288-A292.
- [161] H. Liu, Y. Yang, J. Zhang, Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO_2 with CO_2 , *J. Power Sources* 173 (1) (2007) 556-561.
- [162] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{ZrO}_2$ electrode materials: structural, magnetic, and electrochemical studies, *J. Electrochem. Soc.* 143 (4) (1996) 1168-1175.
- [163] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (10) (2004) 4271-4301.
- [164] Q. Liu, Z.-F. Li, Y. Liu, H. Zhang, Y. Ren, C.-J. Sun, W. Lu, Y. Zhou, L. Stanciu, E.A. Stach, Xie, Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries, *Nat. Commun.* (2015) 66127.
- [165] M. Chen, X. Xia, J. Yuan, J. Yin, Q. Chen, Free-standing three-dimensional continuous multilayer V_2O_5 hollow sphere arrays as high-performance cathode for lithium batteries, *J. Power Sources* 288 (2015) 145-149.
- [166] H. Bai, Z. Liu, D.D. Sun, S.H. Chan, Hierarchical 3D micro-/nano- V_2O_5 (vanadium pentoxide) spheres as cathode materials for high-energy and highpower lithium ion-batteries, *Energy* 76 (2014) 607-613.

- [167] Y. Li, J. Yao, E. Uchaker, M. Zhang, J. Tian, X. Liu, G. Cao, Sn-doped V₂O₅ film with enhanced lithium-ion storage performance, *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 23507-23514.
- [168] D.-J. Yan, X.-D. Zhu, K.-X. Wang, X.-T. Gao, Y.-J. Feng, K.-N. Sun, Y. T. Liu, Facile and elegant self-organization of Ag nanoparticles and TiO₂ nanorods on V₂O₅ nanosheets as a superior cathode material for lithium-ion Batteries, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 4900e4907.
- [169] D. Kong, X. Li, Y. Zhang, X. Hai, B. Wang, X. Qiu, Q. Song, Q.-H. Yang, L. Zhi, Encapsulating V₂O₅ into carbon nanotubes enables the synthesis of flexible high-performance lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 906-911.
- [170] Z. Chen, V. Augustyn, X. Jia, Q. Xiao, B. Dunn, Y. Lu, High-performance sodium-ion pseudocapacitors based on hierarchically porous nanowire composites, *ACS Nano* 6 (2012) 4319-4327.
- [171] B. Wang, X. Li, B. Luo, Y. Jia, L. Zhi, One-dimensional/two-dimensional hybridization for self-supported binder-free silicon-based lithium ion battery anodes, *Nanoscale* 5 (2013) 1470-1474.
- [172] X.-T. Gao, X.-D. Zhu, S.-R. Le, D.-J. Yan, C.-Y. Qu, Y.-J. Feng, K.-N. Sun, Y.-T. Liu, Boosting high-rate lithium storage of V₂O₅ nanowires by self-assembly on Ndoped graphene nanosheets, *Chem Electro Chem* 3 (2016) 1727-1959.
- [173] S.D. Perera, A.D. Liyanage, N. Nijem, J.P. Ferraris, Y.J. Chabal, K.J. Balkus, Vanadium oxide nanowire e graphene binder free nanocomposite paper electrodes for supercapacitors: a facile green approach, *J. Power Sources* 230 (2013) 130-137.
- [174] C.Y. Foo, A. Sumboja, D.J.H. Tan, J. Wang, P.S. Lee, Flexible and highly scalable V₂O₅-rGO electrodes in an organic electrolyte for supercapacitor devices, *Adv. Energy Mater.* (2014) 41400236.
- [175] J.W. Lee, S.Y. Lim, H.M. Jeong, T.H. Hwang, J.K. Kang, W. Choi, Extremely stable cycling of ultra-thin V₂O₅ nanowiregraphene electrodes for lithium rechargeable battery cathodes, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9889-9894.
- [176] E. Pomerantseva, K. Gerasopoulos, X. Chen, G. Rubloff, R. Ghodssi, Electrochemical performance of the nanostructured biotemplated V₂O₅ cathode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 206 (2012) 282-287.
- [177] https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion Erişim Tarihi: 30.05.2021

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ecem Berberi

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Türk Telekom Anadolu Lisesi	2013

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2021-Halen	Gür Metal Hassas Döküm	Ürün Maliyet Uzmanı
2019	Kurutlu Teknoloji	Üretim Mühendisi

YABANCI DİL

İngilizce