

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM İLE KATKILANMIŞ GRAFEN TEMELLİ ELEKTROTLARIN
ÜRETİLMESİ VE LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Zehra KURU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

MAYIS 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HETEROATOM İLE KATKILANMIŞ GRAFEN TEMELLİ ELEKTROTLARIN
ÜRETİLMESİ VE LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Zehra KURU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

MAYIS 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM İLE KATKILANMIŞ GRAFEN TEMELLİ ELEKTROTLARIN
ÜRETİLMESİ VE LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zehra KURU

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

Bu tez 17/05/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Önder TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI

ÖZET

HETEROATOM İLE KATKILANMIŞ GRAFEN TEMELLİ ELEKTROTLARIN ÜRETİLMESİ VE LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zehra KURU

Yüksek Lisans Tezi, KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Mayıs 2021; 52 sayfa

Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacı, hareketlilik ve buna bağlı olarak artan çevresel sorunlar, enerjinin verimli kullanılması gerekliliğini ortaya çıkarmış ve şarj edilebilir pil ve bataryalara olan talebin hızla artmasına neden olmuştur. Li-iyon piller yüksek kapasite ve döngü ömürleri nedeniyle şarj edilebilir piller arasında en çok tercih edilen pillerdir. Grafen, sahip olduğu sıra dışı özellikleri ile elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında elektroaktif madde olarak umut vadetmektedir.

Bu çalışma kapsamında, solvotermal yöntemle azot katkılanmış grafen (N-GN) ve silisyum-azot katkılanmış grafen (Si-N-GN) sentezlenmiş ve Li-iyon pillerde anot performansları test edilmiştir. Ürünlerin morfolojik yapıları enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman spektrometresi ile elementel bileşimi ve elementlerin bağlanma konfigürasyonları ise X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Buna göre, N-GN'nin sık istiflenmiş grafen tabakalarının birbirine bağlandığı, dairesel şekilli düzenli mikro- ve mezo-göznelerden oluştuğu, Si-N-GN'nin ise dağınık halde çoklu grafen plakalarından oluşan bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. N-GN ve Si-N-GN için spesifik yüzey alanları (S_{BET}) sırasıyla 1350 m²/g ve 680 m²/g olarak hesaplanmıştır. XPS sonuçlarına göre N-GN'nin %5,4 (at.) oranında N, Si-N-GN'nin ise %2,5 (at.) N ve %5,5 (at.) Si içerdiği bulunmuştur. Ürünlerin Li-iyon pillerde anot olarak kullanılabilirliği çalışmaları kapsamında uygun kaplama yöntemi ve ayırıcının belirlenmesi ve elektrolitin geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Belirlenen optimum parametre ve hücre bileşenlerinde N-GN için 980 mAh/g, Si-N-GN için ise 815 mAh/g gibi grafenin teorik değerinin üstünde anot deşarj kapasitelerine ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Anot elektrot, Enerji depolama, Katkılanmış grafen, Lityum iyon batarya

JÜRİ: Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Önder TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI

ABSTRACT

PRODUCTION OF HETEROATOM-DOPED GRAPHEN BASED ELECTRODES AND INVESTIGATION OF THE ANODE PERFORMANCE IN LITHIUM-ION BATTERIES

Zehra KURU

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

May 2021; 52 pages

The increasing need for energy and mobility, resulted several environmental problems, have revealed the need for efficient use of energy and caused the demand for rechargeable batteries with an rapid increasing manner. Li-ion batteries are the most preferred batteries among rechargeable batteries due to their high capacity and cycle life. Graphene is promising as an electroactive material in electrochemical energy storage devices due to its extraordinary properties.

In this study, nitrogen-doped graphene (N-GN) and silicon-nitrogen-doped graphene (Si-N-GN) were synthesized by a solvothermal method and their anode performances were tested in Li-ion batteries. The morphological structures of the products were characterized by energy dispersive scanning electron microscopy (SEM-EDX) and N₂ adsorption method, crystal structures by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectrometry, and the elemental composition and bonding configurations of the elements were characterized by X-ray photoelectron spectrometry (XPS). Accordingly, it has been observed that N-GN consists of circular-shaped regular micro- and meso pores in which dense stacked graphene layers are interconnected, while Si-N-GN has a structure consisting of multiple graphene plates in dispersed form. Specific surface areas (S_{BET}) for N-GN and Si-N-GN were calculated as 1350 m²/g and 680 m²/g, respectively. According to the XPS results, it was determined that N-GN contains 5.4% (at.) N, Si-N-GN contains 2.5% (at.) N and 5.5% (at.) Si. Within the scope of the studies for the usability of the products as anode in Li-ion batteries, the development of the coating method and the electrolyte and the determination of the appropriate separator were carried out. In the determined optimum parameter and cell components, anode discharge capacities of 980 mAh/g for N-GN and 815 mAh/g for Si-N-GN were reached in which above the theoretical value of graphene.

KEYWORDS: Anode electrode, Energy storage, Doped graphene, Lithium ion battery

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

Asst. Prof. Ozan TOPRAKÇI

ÖNSÖZ

Tez kapsamında yapılan çalışmada heteroatom katkılı grafen anot elektrotların üretilmesi ve lityum iyon pil hücrelerindeki performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın deneysel sürecinde yarı ve tam hücrelerin her bir bileşeninin optimum koşulları araştırılarak literatüre katkı sağlaması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında yüksek lisans eğitimim boyunca bana tüm bilgi ve tecrübelerini özenle aktaran, danışman hocam Doç. Dr. Edip BAYRAM'a,

Aynı laboratuvar içinde olmaktan onur duyduğum ve çok sevdiğim ekip arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Ceren KARAMAN, Yüksek Lisans Öğrencisi Aybüke Beysi, Burak IŞIK, Doktora Öğrencisi Çağdaş Kızıl ve Ali İhsan KÖMÜR'e,

Eğitim-öğretim yıllarımın başladığı ilk andan bugüne kadar tüm imkanları bana sağlayan ve her zaman yanımda olan babam Hayrettin KURU, annem Hikmet KURU ve abim Emre KURU 'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini her koşulda bana hissettiren eşim İzzet ERÇİFTCİ' ye,

Bu tez çalışmasını, Akdeniz Üniversitesi Yönetim Kurulunun 25.06.2018 tarih ve 87671735-050 sayılı numaraları onayı ile gerçekleştirilen “Grafen ve Grafen temelli katot ve anotların üretilmesi ve karakterizasyonu” başlıklı Üniversite-Sanayi işbirliği projesi çerçevesinde destekleyen Yüksel Yenilenebilir Enerji A.Ş. ve Yönetim Kurulu Başkanı Sn. Mehmet YÜKSEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. KAYNAK TARAMASI.....	4
2.1. Bataryalara Giriş.....	4
2.1.1. Birincil piller.....	4
2.1.2. İkincil piller	5
2.2. Li-iyon Pillerin Tarihsel Gelişimi	7
2.3. Çalışma Prensibi.....	8
2.4. Reaksiyonlar	10
2.5. Temel Karakteristikler.....	11
2.6. Li-iyon Pil Bileşenleri	12
2.6.1. Katot	12
2.6.2. Elektrolit	14
2.6.3. Ayırıcı.....	16
2.6.4. Anot	16
2.7. Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri	18
2.8. Li-iyon Pillerde Kullanılan Grafen Temelli Anotlar	20
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Sentezi	23
3.2. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	24
3.3. Anot Elektrotlarının Hazırlanması	24
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	26

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 N-GN ve Si-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonu.....	28
4.2. Farklı Yöntemlerle Kaplanmış Olan Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu.....	36
4.3. N-GN ve Si-N-GN Temelli Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları.....	38
4.4. Kaplama Yönteminin Etkisi	40
4.5. Elektrolitin Etkisi	43
4.6. EPD Parametrelerinin Etkisi	44
5. SONUÇLAR	48
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Heteroatom ile Katkılanmış Grafen Temelli Elektrotların Üretilmesi ve Lityum İyon Pillerde Anot Performanslarının İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

17/05/2021

Zehra KURU

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
1D	: Tek boyut
2D	: İki boyut
3D	: Üç boyut
A/g	: Akım yoğunluğu
Ar	: Argon
C	: Karbon
η_c	: Kulombik etkinlik
CE	: Karşıt elektrot
Cu	: Bakır
D	: Ortalama kristal büyüklük
d	: Tabakalar arası mesafe
dk	: Dakika
eV	: Elektron volt
F	: Faraday sabiti
GNS	: Grafen levha
I	: Akım
La	: Düzlem içi kristal boyut
LFP	: Lityum demir fosfat
m	: Aktif maddenin kütlesi
mA	: Miliamper
mAh/g	: Spesifik kapasite
Mv	: Milivolt
N	: Azot

nm : Nanometre
Q_{deşarj} : Özgündeşarj kapasitesi
Q_{şarj} : Özgünşarj kapasitesi
Q_{TÖK} : Teorik özgün kapasite
RE : Referans elektrot
Si : Silisyum
t : Zaman
V : Gerilim
WE : Çalışma elektrodu
 λ : Dalga Boyu

Kısaltmalar

DMC : Dimetil Karbonat
DMF : N,N-Dimetil Formamid
EC : Etilen Karbonat
KEY : Katı Elektrot Arayüzeyi
Li-iyon : Lityum İyon
N-GN : Azot Katkılı Grafen
Ni-Cd : Nikel Kadmiyum
NMP : N-Metil-2-Propilon
PC : Propilen karbonat
PE : Polietilen
PP : Polipropilen
PVdF : Poliviniliden diflorit
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
Si-N-GN : Silisyum azot katkılı grafen

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

TEOS : Tetraoksisilan

XPS : X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

XRD : X-ışını kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan ve kullanılması muhtemel elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu açısından karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.2. A. Yoshino tarafından geliştirilen Li-iyon hücre bileşenleri.....	8
Şekil 2.3. Li-iyon pil hücresinde şarj ve deşarj sırasında anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar.....	9
Şekil 2.4. Grafen üretim yöntemleri.....	18
Şekil 3.1. Çalışılması planlanan katot, anot, elektrolit ve seperatörlerin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.2. EPD yöntemi ile anot elektrotların hazırlanması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi ve resmi.....	25
Şekil 3.3. Grafen temelli anot elektrotların karakterizasyonunda kullanılan düğme tipi yarı hücre kofigürasyonu.....	26
Şekil 4.1. Grafende bulunabilecek azot içeren muhtemel fonksiyonel gruplar.....	27
Şekil 4.2. N-GN (a, b) ve Si-N-GN (c, d) ürünlerine ait x10.000 (a, c) ve x100.000 (b, d) büyüttmelerde elde edilmiş SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.3. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri.....	29
Şekil 4.4. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD spektrumları.....	30
Şekil 4.5. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları.....	31
Şekil 4.6. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri: C1s:284,1 eV; N1s:399,5 eV; O1s:531,1 eV; Si2p:103,1 eV; Si2s:153,5 eV.....	32
Şekil 4.7. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b) ve O1s (c) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri.....	34
Şekil 4.8. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri.....	35
Şekil 4.9. Sprey kaplama yöntemi (a), Serme yöntemi (b) ve EPD yöntemiyle 130 V gerilimde hazırlanmış N-GN elektrotların resimleri.....	36

- Şekil 4.10.** Serme yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin x500 (a) ve x100.000 (b) büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntüleri verilmiştir.....37
- Şekil 4.11.** EPD yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin x5.000 (a) ve x200.000 (b) büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntüleri verilmiştir.....38
- Şekil 4.12.** N-GN (a) ve Si-N-GN (b) için ilk üç döngüye ait CV voltamogramları. N-GN'nin WE olarak kullanıldığı yarı hücrede PP ve PE ayırıcıların etkisi (c), N-GN, Si N-GN ve Ticari grafen (T.grafen)'e ait CV voltamogramlardan üçüncü döngülerin karşılaştırılması (d). Tüm voltamogramlar oda sıcaklığında, 0,5 mV/s potansiyel tarama hızında ve 0,0 V-3,0 V (Li/Li⁺) potansiyel aralığında elde edilmiştir. Hücrelerde elektrolit olarak %50 EC+%50 DEC içinde çözölmüş 1,0 M LiPF₆ kullanılmıştır.....30
- Şekil 4.13.** Sprey kaplama yöntemi (a), serme yöntemi (b), EPD yöntemi (c) ile üretilen N-GN elektrotların anot olarak kullanıldığı tam hücrelerdeki spesifik şarj/deşarj kapasiteleri. Katot: LFP, uygulanan akım: 0.1 A/g (grafen), elektrolit: %50 EC+%50 DEC içinde çözölmüş 1.0 M LiPF₆.....41
- Şekil 4.14.** Sprey, serme ve EPD yöntemleri ile üretilmiş N-GN elektrotların kullanıldığı tam hücredeki anot performansları. Birinci döngü (a), altıncı döngü (b) (Tüm koşullar Şekil 4.13 ile aynı).....42
- Şekil 4.15.** %65 DMC, %35 EC (a), %50 DMC, %50EC (b), %65 DEC, %35 EC (c), %60 PC, %40 EC (d) içeren Li-iyon pillerin ilk on döngülerine ait şarj/deşarj performansları. Katot:LFP, uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen) dir.....43
- Şekil 4.16.** EPD yöntemiyle 130 V gerilimde 10 dk (a), 20 dk (b) ve 30 dk (c) uygulama sürelerinde üretilen N-GN anot elektrotlara ait tam hücre spesifik şarj/deşarj kapasitesi verileri. Katot: LFP; Elektrolit: %50 DMC+%50 EC içinde 1,0 M LiPF₆; Ayırıcı: PE; Uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen).....45
- Şekil 4.17.** EPD yöntemiyle 130 V gerilimde 10 dk uygulama süresinde üretilen N-GN (a), Si-N-GN (b) ve ticari grafen (c) anot elektrotlara ait tam hücre spesifik şarj/deşarj kapasitesi verileri. Katot: LFP; Elektrolit: %50 DMC+%50 EC içinde 1,0 M LiPF₆; Ayırıcı: PE; Uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen).....46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri (Linden ve Reddy 2001).....	5
Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan ikincil piller ve genel özellikleri (Linden 1984).....	6
Çizelge 2.3. Farklı kristal yapıdaki ticari katot malzemelerinin bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırması.....	14
Çizelge 2.4. Li-iyon pil elektrolitinde yaygın olarak kullanılan lityum tuzları, çözücüler ve hazırlanan elektrolitin özellikleri.....	15
Çizelge 2.5. Grafen ve Grafen içerikli anot elektrotlarının Li-iyon pillerindeki elektrokimyasal karşılaştırmaları (Zhou vd. 2014).....	22
Çizelge 4.1. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD kırınım açısı (2-Theta) ve XRD verilerinden hesaplanan tabakalar arası mesafe (d), ortalama kristal büyüklüğü (D) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri.....	31
Çizelge 4.2. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden hesaplanan ID ve IG bant ile düzlem boyutu (La) değerleri.....	32
Çizelge 4.3. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin XPS verileri ile belirlenen C, N, O ve Si elementlerinin bağıl oranları.....	33
Çizelge 4.4. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları ile belirlenen muhtemel azot içerikli fonksiyonel grupların bağıl miktarları (% at.).....	36

1. GİRİŞ

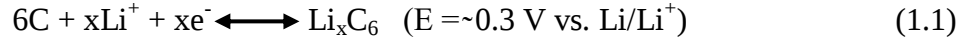
Sanayi devriminden bu yana insanlık temel enerji kaynağı olarak fosil yakıtları kullanmaktadır. Son otuz yılda hızla artan enerji ihtiyacı ve hareketlilik sonucu fosil yakıt kaynaklarının tükenmeye başlaması ve bu yakıtların ciddi çevresel ve iklim sorunlarına yol açması gibi nedenlerden dolayı alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Diğer taraftan, güneş, rüzgar, hidroelektrik ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları düzensiz enerji sağlar ve enerji arz güvenliğinin sağlanabilmesi, enerjinin ihtiyaç olduğunda kullanılmak üzere depolanmasını gerektirir. Ayrıca, ulaşımda elektrikli veya hibrit araç kullanımının yaygınlaşması ve taşınabilir cihaz sayısı ve çeşitliliğinin hızla artması, tersinir olarak enerji depolayabilen mobil enerji kaynaklarına olan gereksinimi artırmıştır (Armaroli 2011; Herron 2014; Jiang 2018).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, hücre içerisinde kimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen elektriksel enerjinin yine hücre içerisinde gerektiğinde kullanılmak üzere depolandığı sistemlerdir. Elektrokimyasal hücrelerden oluşan temel dört farklı enerji depolama sistemi bulunur. Bunlar; yakıt hücreleri, elektroliz sistemleri, elektrokimyasal süperkapasitörler ve pil/bataryalardır. Tüm bu hücreler enerji üretimini ve depolanmasını gerçekleştirirken üç temel elemana ihtiyaç duyar; Elektrotlar (Anot-Katot), elektrolit ve seperatör. Her ne kadar ortak materyal bulundursalar da elektrotlardaki elektroaktif malzemenin, elektrolitin veya pil çalışma prensibinin farklı olması sistemin sınıflandırılmasını etkilemektedir.

Lityum içeren şarj edilebilir pillerin, kurşun-asit, Ni-Cd ve Ni-MH pillere göre 5-6 kat daha fazla enerji ve güç yoğunluğu, yüksek döngü ömrü ve çalışma potansiyeli gibi avantajlarından dolayı, bu piller enerji depolama alanında en çok kullanılan pil haline gelmiştir (Ji vd. 2011). Pil teknolojisinin tarihsel süreci 1800'lü yıllarda başlamış olup ilk lityum pil 1912'de, ilk lityum iyon pil ise 1985'li yılların ilk yarısında yapılmıştır. Tarihte ilk kez Sony markası 1991 yılında ticari alanda lityum iyon pillerin üretimini gerçekleştirmiştir. Lityum piller hücre içerisinde anot olarak bulundurduğu lityum metali nedeniyle teorik olarak yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh/g) sahip olmasına karşın, yüksek sıcaklıkta patlama riski taşıması ciddi güvenlik tehdidi oluşturmaktadır. Ayrıca, şarj/deşarj sırasında lityum metali üzerinde oluşan dentritik yapılardan dolayı düşük döngü ömrüne sahiptir. Lityum iyon piller (Li-iyon), anot olarak metalik lityum yerine yüksek lityum depolayabilme özelliğine sahip elektrotların kullanıldığı lityum temelli pillerdir. Li-iyon piller, yüksek şarj/deşarj döngü ömrüne sahip olmalarının yanı sıra yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek çalışma potansiyel aralığına sahip olmaları nedeniyle en çok tercih edilen pil türlerinden olmuştur. Bunlara ek olarak lityum iyon piller, ağırlıkça hafif, tüm cihaz tiplerine uygun şekilde üretimi gerçekleştirilebilen, yüksek özgün kapasite, uzun çevrim ve raf ömrüne sahip olmalarıyla da avantajlıdırlar. Lityum pillerde görülen güvenlik riski, lityum iyon bataryalarda aygıtı eklenen koruyucu ekipmanlar sayesinde elimine edilmiştir.

Li-iyon pillerde şarj sırasında katottan ayrılan Li^+ elektrolit boyunca hareket ederek anota yerleşir. Deşarj sırasında ise bu işlemin tersi gerçekleşir ve bu sırada depolanmış olan kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür. Bir Li-iyon pilin performansı lityumu depolamak için kullanılan aktif malzemeye bağlıdır. Li-iyon pillerde kullanılacak olan aktif malzemenin, yüksek tersinir kapasite, iyi yapısal

esneklik ve kimyasal kararlılık, hızlı Li^+ difüzyonu, yüksek döngü ömrü, düşük maliyet ve çevresel olarak sürdürülebilir olması gibi temel karakteristiklere sahip olması beklenir (Guo vd. 2008). Ticari Li-iyon pillerde anot olarak sıklıkla, elektriksel iletkenliği, düşük indirgenme potansiyeli, ucuz olması ve aşağıdaki reaksiyon gereği lityum depolayabilmesi nedeniyle grafit kullanılır.



Diğer taraftan, grafitin teorik lityum kapasitesi metalik lityuma göre çok düşüktür (372 mAh/g) ve grafit anotlarda Li transfer hızı $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ den düşüktür (Persson vd. 2010; Sonia 2020). Bu durum, Li-iyon pillerde düşük güç yoğunluğuna neden olur. Dolayısıyla, son yıllarda Li-iyon piller ile ilgili çalışmalar, yeni anot aktif malzemeler konusunda yoğunlaşmıştır.

Grafen, 2004 yılında keşfedilişinden bu yana üstün özellikleri nedeniyle yeni nesil enerji depolama cihazları için umut verici bir malzeme olarak büyük ilgi görmektedir. Grafen, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşmuş bal peteği yapısındaki düzlemsel karbon malzeme olarak tanımlanmaktadır. Grafenin düzlemsel delokalize elektron ağı, elektronların yapı içerisinde relativistik hızlarda hareketine izin verir (Geim ve Novoselov, 2004). Grafen, 2D boyutlu yapısı ile yüksek spesifik yüzey alan ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu özellikleri grafeni, tek boyutlu (1D, karbon nanotüp, $1315 \text{ m}^2/\text{g}$) ve üç boyutlu (3D, grafit, $10 \text{ m}^2/\text{g}$) allotroplarından üstün kılmaktadır (Martin, 2011). Grafene heteroatom katkılanmasının (örn., N, Si, S vb.), grafendeki yük transferini ve elektrot-elektrolit etkileşimlerini kolaylaştırdığı, grafenin elektriksel iletkenliğini ve yüzey hidrofiliğini önemli ölçüde arttırdığı gösterilmiştir (Xu vd. 2015).

1.1. Tezin Amacı

Günümüzde artan insan nüfusuna paralel olarak enerjiye olan gereksinim artmaktadır. Enerji, elde edildiği farklı kaynaklara (Güneş, Rüzgar, Hidrolik, Jeotermal vs.) bağlı olarak farklı formlara dönüştürülerek depolanabilmektedir. Enerjinin depolanmasında temel gereksinim, uzun süre saklanabilmesi ve istenilen yerde ve zamanda kullanılabilir olmasıdır. Li-iyon pillerde elektrik enerjisi tersinir olarak yüksek verimde kimyasal bağ enerjisine dönüştürülerek depolanabilmektedir.

Bir pil sisteminde depolanan enerji miktarı bu pilin sahip olduğu spesifik kapasiteye (mAh/g) bağlıdır. Son zamanlarda lityum iyon piller üzerine yapılan çalışmalar, kullanılan anot elektrotlarının geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda grafenin Li-iyon pillerde yüksek yüzey alan, yüksek elektriksel iletkenlik ve uzun çevrim özellikleri sayesinde, spesifik kapasiteyi önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında grafene Azot atomunun katkılanması ile grafenin elektriksel iletkenliğinin artırılması, Silisyumun katkılanması ile de Silisyumun yüksek anot kapasitesinden faydalanılması diğer taraftan grafenin gözenekli yapısı ile de hacim genişlemesinin engellenmesi öngörülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, heteroatom katkılanmış grafen temelli malzemelerin anot özelliklerinin ve Li-iyon pillerdeki pil performanslarının belirlenmesidir. Bu kapsamda, farklı elektrolit, ayırıcı ve heteroatom katkılanmış grafen temelli anotlardan oluşan Li-

iyon pil kombinasyonları oluşturulacak ve bu bileşenlerin spesifik kapasite ve pil performansına olan etkileri araştırılacaktır.



2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde piller ile ilgili genel bilgi verildikten sonra Li-iyon pillerin çalışma prensibi, kimyası ve mevcut teknolojide kullanılan katot, anot ve elektrolitler hakkında bilgi verilecektir. Son olarak tez çalışması kapsamında odaklanılan grafenin anot elektrot olarak kullanıldığı Li-iyon pil konusunda yapılan çalışmalar incelenecektir.

2.1. Bataryalara Giriş

Piller genel olarak, kimyasal bağ enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bataryalar ise spesifik bir uygulamada arzu edilen akım ve potansiyel değeri elde etmek için belirli sayıda pilin (hücre) paralel ve/veya seri bağlanmasıyla oluşturulan cihazlardır. Bir pil hücresi, yükseltgenmenin olduğu anot (negatif) elektrot, indirgenmenin olduğu katot (pozitif) elektrot, katot ve anodu elektriksel olarak izole eden fakat katot ile anot arasında iyonların geçişine izin veren gözenekli ayırıcı ve hücredeki iyonik iletkenliği sağlayan elektrolitten oluşur (Linden 1984). Piller birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) piller olarak iki sınıfta sınıflandırılırlar.

2.1.1. Birincil piller

Birincil pillerde elektrik üreten kimyasal reaksiyon geri dönüşümsüzdür ve pil tükenene kadar devam eder. Bu nedenle birincil piller tek kullanım olarak üretilirler. Tarihte ilk ticari pil sistemini İtalyan bilim insanı Alessandro Volta tarafından keşfedilmiştir. Bu pilde elektrotlar bakır ve çinko disklerden oluşmaktadır. İki elektrotun birbirine olan temasını engellemek için karton disk ve elektrolit olarak tuz çözeltisi kullanılmıştır. Alessandro Volta'nın elektrik bilimi alanında yaptığı çalışmalar anısına elektriksel potansiyel farkının birimi 'volt' olarak belirlenmiştir. 1800'lü yılların ikinci yarısında özellikle haberleşme amaçlı kullanılan sistemlerde (telgraf gibi) kullanılan Daniel pili, İngiliz bilim insanı John Frederic Daniel tarafından bulunmuştur. Bir Daniel pil hücresinde çinko (anot) ve bakır (katot) elektrotların daldırıldığı seyreltik $ZnSO_4$ (çinko sülfat) ve doymuş $CuSO_4$ (bakır sülfat) çözeltileri bulunur. Konsantrasyonu diğerine göre daha düşük olan $ZnSO_4$ çözeltisi, $CuSO_4$ çözeltisi üzerinde bir tabaka oluşturur. Bu sırada elektrotlar bağlı oldukları çözeltilere göre hücre içine yerleştirilir. Böyle bir pil hücresinin başlangıç potansiyeli 1.18V 'dur. Çizelge 2.1'de yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri listelenmiştir;

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan birincil piller ve genel özellikleri (Linden ve Reddy 2001)

Pil Türü	Avantajları	Dezavantajları
Alkali	Ucuz, kimyasal sızıntısı az, çevresel ile uyumlu	Yüksek iç direnç
Leclanche pilleri (Çinko-karbon pilleri)	Alkali pillerden daha ucuz, yüksek enerji yoğunluğu, kimyasal sızıntısı az	Oksijene karşı duyarlılık, gaz çıkışı, düşük sıcaklıklarda kötü performans
Lityum metal	Üretimi sırasında düşük kimyasal kirlilik oluşumu, yüksek enerji ve güç yoğunluğu	Yüksek maliyet, yanma ve patlama riski
Çinko-hava	Yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyet, istenilen boyut ve ölçülerde üretilebilir, düşük self-deşarj hızı	Nem ve yüksek sıcaklıklara duyarlılık, sistemin çalışması için uzun süre gerekir
Gümüş oksit	Yüksek çalışma süresi, yüksek spesifik kapasite ve raf ömrü	Yüksek maliyet

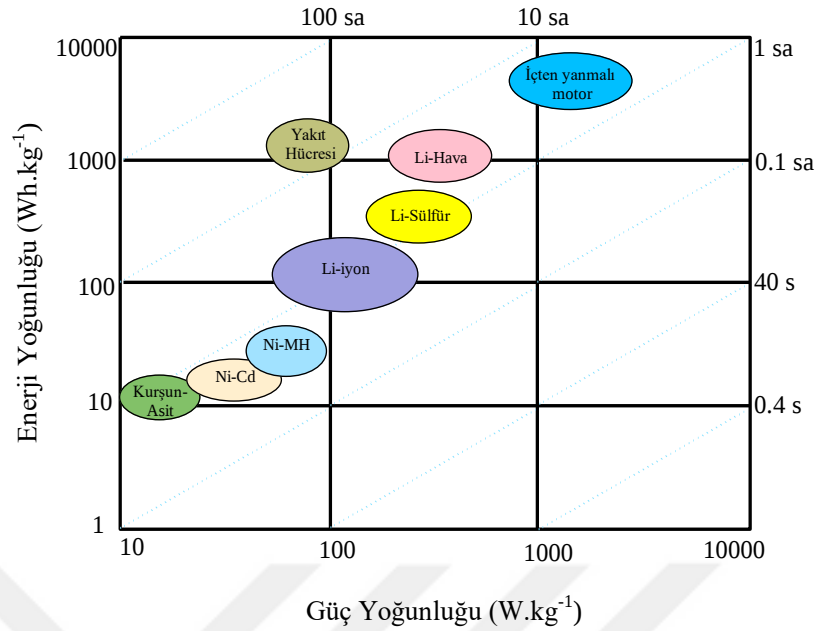
2.1.2. İkincil piller

İkincil piller deşarjdan sonra tekrar şarj edilerek çok kez kullanılabilen pillerdir. İkincil pillerde deşarj sırasında birincil pillerde olduğu gibi kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşerek akım üretirken, şarj sırasında verilen akım ile elektrik enerjisi kimyasal bağ enerjisine dönüştürülerek yeniden depolanır. Yaygın olarak kullanılan bazı ikincil pillerin özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir. Buna göre verilen pil sistemlerinin her biri belirli oranda avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan ikincil piller ve genel özellikleri (Linden 1984)

Pil Türü	Avantajları	Dezavantajları
İkincil Alkali piller	Ucuz olması, bakım gerektirmemesi, kolay üretilebilir olması	Yüksek iç direnç, düşük kapasite, düşük şarj edilebilirlik
Kurşun-Asit	Yüksek döngü ömrü, düşük maliyet	Sızıntı riski, düşük enerji yoğunluğu
Nikel-Kadmiyum	Düşük direnç, hızlı şarj, uzun döngü ömrü	Yüksek maliyet, toksik, hafıza etkisi
Nikel-Metalhidrür	Yüksek güç yoğunluğu	Göreceli düşük enerji yoğunluğu
Li-iyon	Yüksek voltaj ve enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü, çevreyle uyumlu, yüksek kulombik verim, hafıza etkisi yok	Yüksek maliyet, patlama riski, bakım gerektirir

Bununla birlikte, mobil uygulamalarda şarj edilebilir bataryalardan beklenen en önemli özelliklerden biri yüksek enerji yoğunluğu, elektrikli araçlarda ise bunun yanında yüksek güç yoğunluğudur. Elektrikli araçlarda kullanılan ve kullanılması muhtemel elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, Şekil 2.1’de içten yanmalı motorlarla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

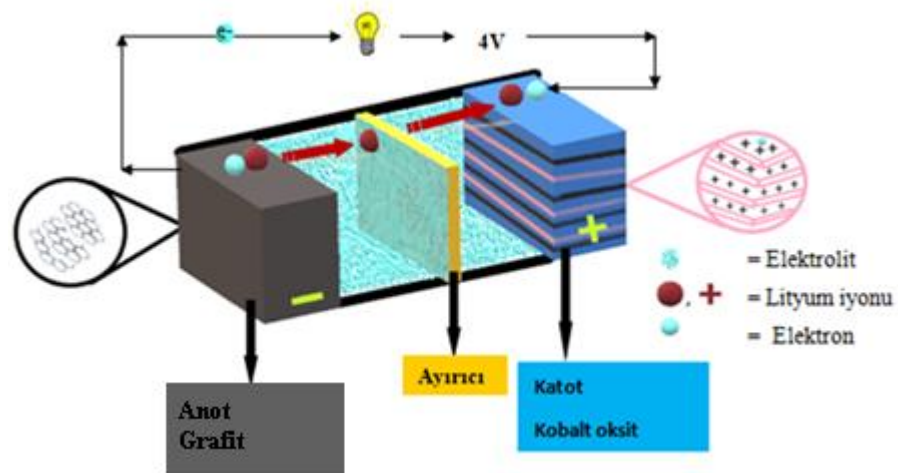


Şekil 2.1 Yaygın olarak kullanılan ve kullanılması muhtemel elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu açısından karşılaştırılması (Padbury ve Zhang 2011; Pang vd. 2016)

Şekil 2.1’de elektrikli araçlar için enerji ve güç yoğunluğu parametreleri açısından içten yanmalı motorlara yakın teknoloji Li-hava ve Li-Sülfür olmalarına karşın güvenlik, döngü sayısı, raf ömrü gibi ticari parametreleri karşılamaktan çok uzaktırlar (Pang vd. 2016). Li-iyon piller ise şarj edilebilir piller arasında üzerinde en çok çalışılan ve ticari olarak en çok kullanılan pillerdir.

2.2. Li-iyon pillerin tarihsel gelişimi

Tarihte ilk Li-iyon pil John Bannister Goodenough tarafından birincil pillerdeki ısınma ile ortaya çıkan güvenlik riski nedeniyle 1970 yılında üretilmiştir. Bu lityum pil hücresi içerisinde anot malzemesi olarak saf lityum metali katot malzemesi olarak titanyum disülfür (TiS_2) kullanılmıştır. Ancak şarj-deşarj sırasında anot ile elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu dentritik yapının oluşmasına neden olmuş ve bu yapılar pil içerisinde kısa devreye sebep olarak patlama riskini ortaya çıkarmıştır. 1980’li yıllarda Amerikalı bilim insanı John Goodenough lityum pilinde katot olarak kullanılan TiS_2 yerine pil performansını artırıcı özelliklere sahip kobalt oksit kullanmıştır. Böylece bu iyileştirme sayesinde pil performansı iki katına çıkarılmıştır. Pil performansı artırılmış olmasına rağmen hücre içerisinde bulunan lityum metali tehlike riskini hala sürdürmektedir. 1985’li yıllarda Japon bilim insanı A. Yoshino anot olarak grafit, katot olarak da Lityum kobalt oksiti (Lityum metal oksit) kullanarak ilk lityum iyon pilinin mucidi olmuştur. Şekil 2.2. A. Yoshino tarafından geliştirilen Li-iyon hücre bileşenlerini göstermektedir.

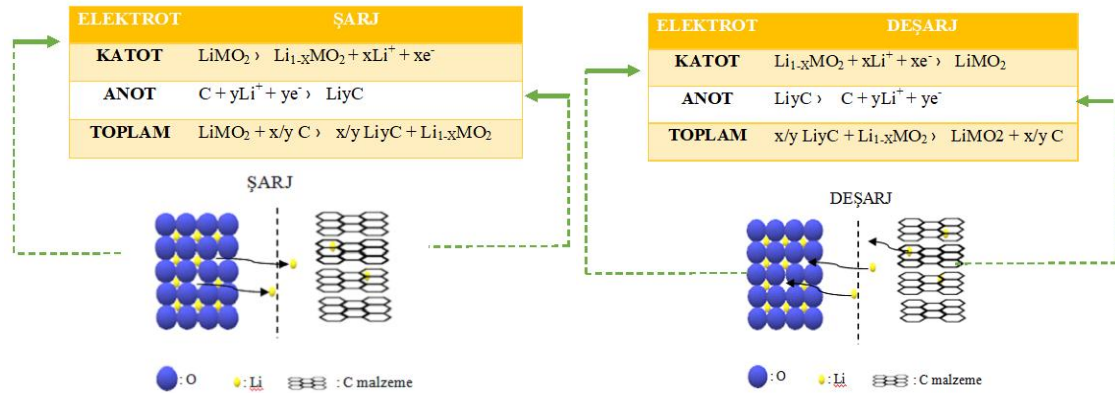


Şekil 2.2 A. Yoshino tarafından geliştirilen Li-iyon hücre bileşenleri

Bu haliyle pil içerisindeki lityum kobalt oksit (LiCoO_2) lityum kaynağı, grafit ise lityum iyonların şarj esnasında depolandığı gözenekli yapılar olmuştur. J. Yoshino yaptığı bu bilimsel çalışmalar sonucunda hem lityum metalinin getirdiği patlama riskini azaltmış hem de şarj edilebilir bir pil tasarlamıştır. 1970’li yıllarda başlayan Li-iyon pil serüveni 1990’lı yılların başında ticarileşmekle birlikte günümüzde kablosuz hizmet sunan bütün teknolojik cihazlarda sistemin kalbi olma özelliğini taşımaktadır. Bu sebeple Lityum iyon pil çalışmalarına öncü olan üç bilim insanı 2019 yılında Kimya dalında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

2.3. Çalışma prensibi

Genel olarak piller, kimyasal reaksiyonlar (yükseltgenme ve indirgenme) sonucunda ortaya çıkan enerjinin, elektrik enerjisi olarak kullanılması prensibi ile çalışırlar. Bu kimyasal reaksiyonlar, farklı indirgenme potansiyellerine sahip iki materyalin bir elektriksel bağlantı ile birbirine bağlanması sonucu ortaya çıkar. Düşük indirgenme potansiyeline sahip materyal, yüksek indirgenme potansiyeline sahip materyale, bir elektriksel bağ ile bağlandığında elektron vermeye başlar ve bu işlem pillerin temel çalışma mekanizmasını oluşturur. Genel olarak bir Li-iyon pil hücresinde şarj ve deşarj sırasında anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Li-iyon pil hücresinde şarj ve deşarj sırasında anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar

Bir pil temel olarak, pozitif ve negatif elektrotlar (katot ve anot) ve iyon akışını sağlayan elektrolitten meydana gelen bir hücreden oluşmaktadır. Katot elektronegatif bir malzeme olup, pilin şarjı sırasında, kristal yapısında bulunan aktif malzeme (Li^+ iyonları) ve serbest elektronlar katot malzemesinden ayrılır ve iyonlar hücre içerisinde elektrolit yardımıyla, elektronlar ise hücre dışından dış bir iletken yardımıyla anot malzemesine doğru göç eder. Pil hücresinin deşarjı sırasında ise bu işlemlerin tam tersi gerçekleşir. Anot elektropozitif bir malzeme olup, pilin şarjı sırasında, katottan elektrolit boyunca gelen iyonlarla (Li^+ iyonları) dış iletkenden gelen serbest elektronları yapısında toplar. Pilin deşarjı sırasında ise tam tersi işlev görerek, iyonları tekrar elektrolit içerisinde iletirken, serbest elektronları ise dış iletken ile katoda iletir. Dış iletkenden iletilen elektronlar bir elektronik cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlar.

Lityum iyon pillerde şarj-deşarj prosesi tersinir olarak gerçekleşir. Ancak her şarj-deşarj işleminde elektrotlarda meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikler pil ömrünü ve performansını etkileyen faktörlerdir. Bunlar (Ozawi 2009; Gulbinska 2014);

- Korozyon; elektrot yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonlar korozyon oluşumuna sebep olarak direnç oluşturur. Bu durum performansını azaltan bir etkidir.
- Kimyasal buharlaşma; aşırı şarj durumunda ortaya çıkar. Pil içerisinde istenmeyen basınca sebep olur, pil kapasitesi düşürür.
- Kristal oluşumu; şarj-deşarj sırasında elektrot yüzeyindeki parçacıkların geometrik şekilleri değişerek büyük partikül oluşumu gözlemlenebilir. Bu partiküller toplam yüzey alanı azalttığından kapasite kaybına neden olur.
- Dentritik büyüme; elektrot yüzeyinde lif oluşumu sonucunda seperatörü keserek kısa devre oluşumuna sebep olan etkidir.
- Pasivasyon; elektrotların yüzeyinde dirençli bir katmanın oluşmasına ve şarj-deşarjın büyük ölçüde engellenmesine yol açar.
- Elektrotların deformasyonu; uzun şarj-deşarj döngülerinden sonra elektrot yüzeyinde çatlaklıklar oluşabilir. Bu kapasite kaybına ve düşük verime sebep olabilir.

2.4. Reaksiyonlar

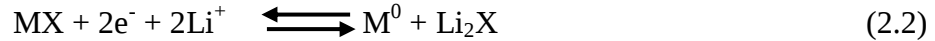
Li-iyon pillerde Li^+ iyonlarının katot veya anot aktif malzemesi içerisine girmesine interkalasyon, katot veya anottan Li^+ şeklinde ayrılmasına ise de-entekalasyon denir (Fransson 2002). Bir Li-iyon hücresinde Li-entekalasyonu temelinde, kullanılan elektroaktif malzemeye göre üç farklı reaksiyon meydana gelebilir; Alaşım oluşturma (*alloying*), dönüşüm (*conversion*) ve yer değiştirme (*displacement*) (Ji vd. 2011).

Alloying malzemeleri, yüksek enerji yoğunlukları, göreceli düşük maliyetleri, çevreyle uyumlu olmaları ve güvenli çalışma potansiyelleri nedeniyle tercih edilmektedir. Alloying prosesi, Lityumun aktif maddenin kristal yapısının içine girmesi, de-alloying ise kristal yapıdan ekstraksiyonudur. Tüm reaksiyon Eşitlik 2’de verilmiştir;



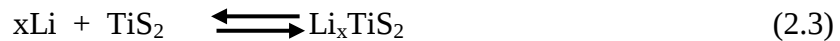
Eşitlikte verilen M reaktantı element veya bileşik olabilir. Reaksiyon süresince Li^+ reaktant fazına girer, dolayısıyla reaksiyon M’ nin LiM_x fazına dönüşümünü içerir (Lee vd. 2002). Böylece, şarj sırasında alloying materyalinin hacmi %400’e varan oranda artar. Şarj-deşarj sırasındaki yüksek hacim değişimi, yapıda çatlama ve dökülmelere neden olarak pilde yüksek kapasite kaybı ve düşük döngü ömrüyle sonuçlanır.

Dönüşüm mekanizmasında, şarj-deşarj sırasında ayrışma ve oluşum prosesleri meydana gelir ve litiasyon reaksiyonu olarak da adlandırılır. Deşarj sırasında, Li_2X matrisine dağılmış metalX (MX), metalik formuna indirgenir (Ohzuk ve Broddn, 2007). Şarj sırasında ise oksijenle alaşım oluşturmuş elementel metal tekrar MX ve Li_2X oluşturmak üzere yükseltgenir. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir;



Burada M, Fe, Co, Cu gibi bir geçiş metali, X ise O, F, P veya H olabilir. Böylece, MX CoO , CuO , Fe_2O_3 gibi bileşiklerdir. Dönüşüm malzemesinin kullanıldığı Li-iyon pillerde şarj-deşarj arasındaki gerilim farkı yüksektir (Ohzuk ve Broddn, 2007).

Yer değiştirme mekanizması, literatürde *insertion* ve *deinsertion* mekanizması olarak da adlandırılır. Bir iyonun (guest) kararlı formdaki ev sahibinin (host), düşük enerjili ve düzenli kristal arası boşluklara yerleştiği reaksiyonlardır (Reddy vd. 2013). Ev sahibinin kristal yapısında değişiklik olmaz. Düzenli kristal tabakalara sahip TiO_2 , TiS_2 ve MoS_2 gibi malzemeler yer değiştirme mekanizmasını takip ederler.



Grafit gibi kristal yapısının ve hacminin değişmediği tabakalı yapılarda reaksiyon *intercalation* adını alır. Çoğu zaman katı çözeltiler olarak adlandırılırlar. Bu mekanizmada Li^+ tersinir olarak ev sahibi maddenin kristal yapıdaki plakaları arasına girer ve böylece daha düşük hacim değişimine neden olurlar (Balbuena ve Wang 2004). Düşük hacim değişimi elektrotun yapısal bütünlüğünü koruması sağlayarak şarj/deşarj döngüsel performansın artmasına neden olur. Diğer taraftan, bu mekanizmada kapasite göreceli olarak düşüktür (Reddy vd. 2013).

2.5. Temel karakteristikler

Gerilim (Park 2012): Gerilim, bir elektrik devresinde iki nokta arasındaki elektriksel potansiyel farkına eşittir. Aynı zamanda elektromotor kuvvet olarak bilinir ve birimi volt (V)'tur. Bir pilin herhangi bir koşuldaki (T, P) gerilimi, o koşullarda katot ve anotta meydana gelen ilgili elektrokimyasal reaksiyonların indirgenme potansiyelleri arasındaki farka eşittir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir;

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} \quad (2.4)$$

Aşırı şarj/deşarj: Li-iyon bataryaların katot ve/veya anot aktif maddelerinin kapasitelerinin üstünde aşırı şarj/deşarj olması aktif maddelerin yapısının bozulmasına ve sonuç olarak da batarya ömrünün azalmasına neden olduğundan istenmeyen bir durumdur.

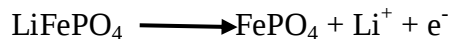
Kendiliğindendeşarj (Self-discharge): Lityum iyon piller, depolandıkça "kendi kendinedeşarj olur" veya enerji kaybederler. Kalıcı ve geçici olmak üzere iki temel kendi kendine boşalma şekli vardır. Kalıcı kendi kendine boşalma, pilin asla orijinal kapasitesine dönemeyeceği anlamına gelir. Geçici kapasite kaybı ise saklama süresi boyunca kaybedilen ancak pil yeniden şarj edildiğinde geri kazanılacak olan kapasitedir (John Warner, 2015).

Açık devre gerilimi: Anot, katot ve elektrolitin bir bütün olarak uyumluluğu, hücre voltajını belirler. Özellikle, anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, açık devre voltajı olarak da bilinen çalışma voltajını belirler (Xing vd. 2014).

Teorik özgün kapasite: Teorik özgün kapasite, genel olarak bir pil hücre kapasitesinin gösterilmesi amacıyla aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$Q_{TÖK} = 1000 \times F \times n / (M \times 3600) \quad (2.5)$$

Eşitlikteki Q_{TSC} teorik özgün kapasite (mA.h/g), F Faraday sabitini (96484 A.s/mol), M ise aktif maddenin molekül ağırlığını (g/mol) gösterir. Eşitlikteki sabitler birleştirilerek eşitlik $Q_{TÖK} = 26.8 \times n \times 100 / M$ olarak sadeleştirilebilir. Burada n , şarj/deşarj sırasında alınıp verilen elektron sayısını gösterir. Örnek olarak katotta $LiFePO_4$ 'ın ($M=157.7$ g/mol) kullanıldığı Li-iyon pilinde teorik kapasite;



eşitliği gereği 170 mA.h/g olarak hesaplanır.

Özgün şarj/deşarj kapasitesi: Özgün şarj/deşarj kapasitesi, spesifik kapasite olarak da adlandırılır. Bu terimler, pratikte gerçekleşen kapasite ile teorik kapasiteyi ayırt etmek için kullanılır. Her pilin uygun çalışma sıcaklığı, kinetik bariyeri, ohmik direnci gibi bazı sınırlamaları vardır ve bu nedenle pratik olarak hesaplanan özgün kapasite, gerçek uygulamalarda teorik kapasiteden daha güvenilirdir. Özgün şarj/deşarj kapasitesi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir;

$$Q_{şarj} \text{ (veya } Q_{deşarj}) = I \times t / m \quad (2.6)$$

Eşitlikteki I uygulanan akımı (mA), t zamanı (saat), m ise aktif madde kütlesini göstermektedir.

Özgün enerji yoğunluğu: Pil performansının belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri olan enerji yoğunluğu, birim kütle (Wh/kg) veya hacim (Wh/L) başına depolanan enerji miktarıdır, özgün enerji olarak da adlandırılır.

Özgün güç yoğunluğu: Bir pilin gücü, birim zamanda türetilebilen enerjiyi ifade eder, enerji yoğunluğuyla ilişkilidir ve pilin şarj/deşarj hızını gösterir. Genellikle W/kg biriminde verilir. Lityum iyon pillerde güç yoğunluğu Li^+ iyonlarının difüzyon hızı ve sistemin iç direnciyle ilgilidir. Gücü arttırmak için lityum iyonların difüzyon hızlarını ve sistemin elektriksel iletkenliğini arttırmak gerekir.

Hız yeteneği: Hız yeteneği, pilin şarj vedeşarj hızını gösteren C-hızı olarak verilir. Bir Li-iyon pil için 1C, pilin 1 saate tamamen şarj edilmesi için uygulanan akım miktarıdır. Benzer şekilde 1C'dedeşarj edilmesi 1 saate tamamen boşaltıldığı anlamına gelir. C hızı 0.5C olarak yarıya indirildiğinde, tamamendeşarj süresi 2 saate çıkar. Örneğin, teorik özgün kapasitesi 170 mAh/g olan LiFePO_4 'ın kullanıldığı bir pil için 1C, bir gram LiFePO_4 başına 170 mA dir.

Döngü sayısı: Döngü sayısı, bir pilin kapasitesi bitmeden yapılan şarj-deşarj döngülerinin toplamına denir. Yüksek performanslı bir pil, çok sayıda şarj-deşarj döngüsü gerçekleştirmiş olsa dahi kapasitesini koruyabilmelidir. Lityum iyon pillerde döngü sayısı, pilde kullanılan elektro aktif malzemenin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. En yüksek kapasite kaybı ilk şarj-deşarj döngüsünde gözlemlenir. Bu durum, elektrot elektrolit arayüzeyinde katı elektrolit arayüzey (KEY) tabakasının oluşumundan kaynaklanır (Park 2012).

Kulombik etkinlik: Bir pilin şarj/deşarj döngüleri sonrasında kapasitesini koruyabilme yeteneğidir ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$\eta_c = Q_d / Q_s \quad (2.7)$$

Eşitlikte, Q_d deşarj sırasında uygulanan toplam yük miktarını (kulon), Q_s ise şarj sırasında uygulanan toplam yük miktarını (kulon) göstermektedir.

2.6. Li-iyon pil bileşenleri

2.6.1. Katot

Lityum iyon pillerde çalışma gerilimi, enerji yoğunluğu ve hız kapasitesi katot ve anotta'ta kullanılan elektro aktif malzemeler tarafından belirlenir. Lityum iyon pillerde ilk katodun TiS_2 olmasının en büyük sebebi lityum enterkalasyonunu sağlayabilmesiydi. Fakat ilerleyen yıllarda yapılan çalışmalarla metal oksitlerin gerilim, kapasite, iletkenlik ve maliyet açısından metal disülfidlerden çok daha uygun olduğu belirlenmiştir. Li-iyon pillerde kullanılan katot elektroaktif maddenin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir;

- Lityum iyonlarının yerleşme-ayrılma yapabileceği bir kristal yapısına sahip olmalı

- Yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip olmalı
- Düşük molekül ağırlığına ve yüksek yoğunluğa sahip olmalıdır.
- Yüksek özgül kapasite hız yeteneği için, Lityum iyonlarının katot materyali içerisine olabildiğince hızlı difüz etmesi gerekir.
- Lityum iyonlarının yerleşme-ayırılma tepkimelerini tersinir bir şekilde karşılayabilmeli ve bu sırada da kristal yapısında değişiklik olamamalıdır. Bu durum pil ömrünü doğrudan etkilemektedir.
- Elektrolit ile katot malzemesi arasında, çalışma gerilimi aralığında herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon olmamalıdır.
- Düşük maliyetli olmalı, toksik madde içermemelidir.

Bunula birlikte, tüm bu özelliklere bir arada sahip olacak bir malzeme bulmanın kolay olmadığı bilinmelidir. Bu nedenle son yıllardaki araştırmalar, pilin özel uygulamasına göre aktif madde içeriğinde değiş-tokuş yapılmasını içeren hibrit katot materyallerinin geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmıştır (Wei vd. 2016).

Li-iyon pil katotları, kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve mikro yapılarına bağlı olarak birkaç gruba ayrılır. Bunun nedeni, bu özelliklerin neden olduğu ilgili transfer prosesleri, yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar ve döngüsel kararlılık üzerindeki etkileridir.

Tabakalı (Layered) katot malzemeleri: En iyi bilinen tabakalı katot malzemeleri LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 'dir. Bunların arasında LiCoO_2 yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme için özgül enerji yoğunluğu ve özgül deşarj kapasitesi sırasıyla 590 Wh / kg ve 140 mAh / g düzeyindedir. Bu malzemeler umut verici olsa da hammaddelerinin zor bulunması, toksik olmaları ve aşırı şarj durumunda bozunmaları gibi bazı dezavantajlara sahiptirler (Yoshio 2014).

Olivin katot malzemeleri: Ortorombik kristal yapısına sahip bu grubun en çok bilinen üyesi LiFePO_4 dır. Li/Li^+ 'ya karşı 3,4 V gibi yüksek deşarj potansiyeline sahiptir. LiFePO_4 , düşük maliyeti, iyi şarj/deşarj performansı ve yüksek özgül kapasitesi (170 mAh/g) nedeniyle ümit vericidir. Ticari olarak başarılı olmalarına karşın, düşük termal kararlılık gibi batarya uygulamalarını sınırlayan bazı dezavantajlara sahiptir (Tang vd. 2010).

Spinel katot malzemeleri: Bu tip katot malzemeleri spinel kristal yapısına sahiptir. Bu ailenin temsilcilerinden biri LiMn_2O_4 'tür. LiCoO_2 'nin aksine, LiMn_2O_4 daha az toksiktir, pahalı değildir, bol miktarda bulunur. Bununla birlikte, bu tür malzemeler yüksek sıcaklıktan etkilenir ve bu da ciddi kapasitenin kaybına neden olur. Ayrıca, bileşikte kullanılan manganın elektrolitte çözünme gibi kendine özgü sorunları vardır. Üstelik yukarıda bahsedilen diğer malzemelerle karşılaştırıldığında 120 mAh/g gibi düşük kapasiteye sahiptir.

Çizelge 2.3'te farklı kristal yapıdaki ticari katot malzemeleri, bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırmalı olarak verilmiştir;

Çizelge 2.3. Farklı kristal yapıdaki ticari katot malzemelerinin bazı önemli özellikleri açısından karşılaştırması

	LiCoO₂	LiMn₂O₄	LiFePO₄
Teorik özgül kapasite (mAh/g)	145	148	170
Pratik kapasite (mAh/g)	135~140	100~110	140~160
Yoğunluk (Kg/L)	2,6~3,0	1,8~2,4	0,8~1,4
Açık devre gerilimi (V)	3,6	3,7	3,3
Döngü Ömrü	500~800	1000~1500	>3000
Çalışma Sıcaklığı (°C)	-20~55	-20~50	-20~60
Avantaj	1.Basit çalışma sistemi 2.Yüksek hacimsel kapasite	1. Ucuz olması 2. Basit çalışma sistemi	1. Ucuz olması 2. Çevre dostu 3. Güvenli
Dezavantaj	1. Pahalı 2.Toksik	1. Yüksek sıcaklıkta kapasite kaybı	1. Düşük iletkenlik 2.Kompleks çalışma sistemi 3. Düşük hacimsel kapasite

2.6.2. Elektrolit

Elektrolit, Li⁺ iyonlarının iki elektrot arasında taşınmasını sağlayan elektrolit karışımıdır. Li iyon pillerde sıvı, jel ve katı formlarda elektrolitler kullanılabilir. Birlikte yoğunlukla tek bir lityum tuzunun aprotik organik çözücülerde çözünmesiyle hazırlanırlar. Katı ve jel formdaki elektrolitler kullanılsa da, iyon iletkenlikleri sıvı muadillerine göre çok daha düşüktür. Elektrolitin içeriği lityum iyon pillerde enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğunu doğrudan etkileyen önemli bir unsurdur. Organik çözücünün parlama noktası, uçuculuğu ve toksisitesi dikkate alınmalıdır. Elektrolit bileşenlerinin çalışılan potansiyel aralığında yeterli elektrokimyasal kararlılığa sahip olması ve elektrotlardaki aktif madde ile reaksiyona girmemesi pilin döngü ömrünün uzamasını sağlar. Ayrıca, erime ve kaynama noktası dikkat edilmesi gereken diğer iki önemli faktördür. Bunun nedeni, bu iki kritik faktörün optimum değeri ile uygun viskozite ve iyonik mobiliteye ulaşılarak yeterli iletkenlik sağlanabilmesidir.

Bu özelliklere uygun bir elektrolit oluşturabilmek için, Li-iyon pillerde LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄ ve LiBOB (Lityum bisoksalatoborat) gibi ticari olarak elde edilebilen inorganik tuzlar, çeşitli çözücülerle birleştirilerek elektrolit oluşturulmaya çalışılır (Xu

vd. 2002). Bu amaçla kullanılan çözücüler, dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterler olabilir. Bu esterlerin dielektrik sabitleri oldukça düşük olmasına rağmen iyonik hareketi kısıtlamazlar. Bunlarla birlikte, propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) gibi yüksek dielektrik sabiti ve viskoziteye sahip siklik karbonik asit esterleri de çözücü olarak kullanılabilir. Li-iyon pillerde tek çözücülü elektrolit sisteminin aksine çoğunlukla, yüksek elektrokimyasal pil performansı sağladığından, ikili veya üçlü siklik ve doğrusal organik çözücü bileşimleri kullanılır (Wkihara, 2001).

Çizelge 2.4. Li-iyon pil elektrolitinde yaygın olarak için kullanılan lityum tuzları, çözücüler ve hazırlanan elektrolitin özellikleri

Tuz	Çözücü	İyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹)	Özellik
LiClO₄	PC	5,6	Yüksek çözücülük ve yüksek iletkenlik Yüksek anodik denge ve düşük direnç Ortam nemine ve suya karşı düşük hassasiyet
	EC/DC	8,4	
LiAsF₆	PC	5,7	Pil hücresi çalışırken anot ve katot ile dengededir. Toksikdir.
	EC/DMC	11,1	
LiBF₄	PC	3,4	LiAsF ₆ dan daha az toksik ve LiClO ₄ ten daha güvenilirdir. Geniş sıcaklık aralığında çalışma imkanı sağlar. Orta seviyede iyonik iletkenliğe sahiptir.
	EC/DC	4,9	
LiPF₆	PC	5,8	Nem ve çözücülere karşı hassastır. Yüksek sıcaklıkta termal dengesizliğe sahiptir. Saflaştırılması ve hazırlaması zordur. Diğerlerine göre en uyumlu tuzdur.
	EC/DMC	10,7	

Diğer taraftan, bir Li-iyon pilinin yüksek kulombik etkinlik ile büyük döngü sayılarına ulaşabilmesi, şarj/deşarj sırasında anot yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüzeyine (KEY) bağlıdır. KEY, iyonik iletkenliğe sahip ancak elektronik iletkenliği olmayan pasif bir koruyucu tabaka oluşumudur ve elektrolit bileşimi ile doğrudan ilişkilidir (Park 2012). İlk şarj döngüsünden sonra büyür ve önemli miktarda kapasite kaybına neden olur. Elektrolitin ayrışmasını önleyebileceği için belirli aralıklarda bir kalınlık tercih edilir. Bununla birlikte, aşırı KEY tabakası kalınlığı elektrolitin bozunmasına neden olabilir. Ayrıca, uygun olmayan kalınlığa sahip bir KEY katmanı, çok daha yüksek dahili empedans oluşturarak pil performansını önemli ölçüde etkiler ve pilin performansını daha da kötüleştirir.

2.6.3. Ayırıcı

Ayırıcı, iki elektrot arasına yerleştirilen ince mikro gözenekli bir filmidir. Ayırıcıların görevi, katot ve anot arasında elektron akışını engelleyerek pilde kısa devre olmasını engellemek ve lityum iyonlarını kolayca emerek katot ve anot arasında geçişini sağlamaktır. Ayırıcıların mekanik olarak dayanıklı ve elektrolit ile istenmeyen tepkimelere girmeyecek kadar kararlı olması gerekmektedir. Pilin genel boyutunu azaltmaya yardımcı olabilecek, 10-30 µm civarında yeterince ince olmalıdır. Ayırıcılar, organik ve inorganik olarak ikiye ayrılabilir. Lityum iyon pillerde organik ayırıcı olarak, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) kullanılmaktadır. PE ve PP ayırıcıları lityum iyon pillerde uzun döngülerde pilin bozulmadan çalışmasını sağlar ve kullanımları sırasında kimyasal ve fiziksel olarak bozulmaya uğramazlar. PP ayırıcılar pil hücresinin iç direncini PE ayırıcılara göre daha az artırırlar. Lityum iyon pillerde inorganik ayırıcı olarak mikron seviyesinden küçük parçacıklara sahip, polimer bağlayıcı eklenmiş MgO, SiO₂ gibi bileşikler kullanılabilir. Bu tip ayırıcılar düzlemsel dengeli ve yüksek sıcaklığa dayanabilecek yapıya sahiptirler ve genellikle pillerin geniş hacimde kullanıldığı elektrikli araçlarda tercih edilir.

2.6.4. Anot

Li-iyon piller, büyük ölçüde elektrot malzemelerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak enerji yoğunluğu, iyi döngüsel kararlılık ve yüksek hız kapasitesi açısından iyi performans sağlar. Bir anot malzemesinin aşağıdaki genel özelliklere sahip olması beklenir;

- Lityum iyonlarının anot yapısına yerleşme/ayrılma reaksiyonlarına tersinir şekilde izin vermelidir.
- Yüksek kapasiteye sahip olmalı ve yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında düşük enerji harcamalıdır.
- Katot materyaline benzer şekilde, Lityum iyonlarının yapıya yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında yapısında olabildiğince düşük yapı ve redoks potansiyeli değişikliği olmalıdır.
- Elektronik iletkenliği yüksek olmalı ve yüksek oranda Li iyonu difüzyonuna ve iletkenliğine sahip olmalıdır.
- Pilin çalışması sırasında elektrolitle istenmeyen reaksiyonlara girmemelidir.

Katottan beklenen yapısal kararlılık, yüksek potansiyel, iyi lityum yerleştirme (*insertion*) performansı ile ilgili temel gereksinimlerin karşılanmasındaki zorluklar, araştırmacıların anot materyalini keşfetmeye olan yoğun ilgisinin temel motivasyon kaynağını oluşturur. Yapılan çalışmalar sonucunda, tersinir lityum depolama kapasitesi ile ilgili olarak, anot malzemesi seçeneklerinin katot malzeme seçeneklerinden çok daha fazlası olduğu ortaya çıkmıştır. Li-iyon piller için geliştirilen anotlar Bölüm 2.4'te verilen; alaşım oluşturma (*alloying*), dönüşüm (*conversion*) ve yer değiştirme (*displacement*) reaksiyonları temelinde 3 sınıfta incelenebilir.

Alaşım oluşturma (*alloying*) malzemeleri: Alaşım oluşturma mekanizmasına dayalı Li-iyon depolayan malzemeler, yüksek teorik kapasiteye sahip olmaları nedeni ile ümit

verici anot adayları olarak uzun süredir kabul edilmektedirler. Bu gruptaki malzemelerden Si, Ge ve Sn gibi IVA grubu elementleri yüksek hacimsel ve gravimetrik kapasiteye sahiptir. Grafit için verilen 372 mAh/g kapasiteyle karşılaştırıldığında Si (3579 mAh / g) (Kamali ve Fray, 2011), Ge (1600 mAh / g) (Chan vd. 2008) ve Sn (994 mAh / g) (Yang vd. 2010) çok daha yüksek değere sahiptirler. Ancak, şarj/deşarj sırasında % 300'e varan büyük hacim değişimi sonucu elektrotlarda meydana gelen kırık ve dökülme problemi, bu malzemelerin ticari kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Dahası, şarj/deşarj sırasında oluşan kalın KEY tabakası da hızlı kapasite azalmasının sonucu olarak düşük kulombik verimliliklere neden olur. Bu gruptaki en yüksek kapasiteyi veren Si için, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ fazındaki şarj/deşarj potansiyelleri 0,5 V'den düşüktür (Li/Li^+ 'ya kıyasla). Yi ve arkadaşlarının Si kaynağı olarak gözenekli mikrobeyutlu Si-karbon kompozitinin kullanıldığı çalışmada 200 döngü sonunda %98,8' lik kulombik etkinlik ile 1459 mAh/g gibi yüksek kapasiteye ulaşılmıştır (Yi vd. 2013). Sn ve MSn (M: Fe, Cu, Co, Ni) bileşikler ile yapılan çalışmada da amorf SnO için >600 mAh/g ve MSn bileşikler için; CoSn_3 (852 mAh/g) > FeSn_2 (804 mAh/g) > Ni_3Sn_4 (725 mAh/g) > Cu_6Sn_5 (605 mAh/g) kapasiteler elde edilmiştir (Wang vd. 2010). Bununla birlikte, alaşım tipi anot malzemelerinin büyük tersinmez kapasite, yüksek kapasite kaybı ve zayıf döngü ömrü gibi çözülmeye çalışılan sorunları bulunmaktadır.

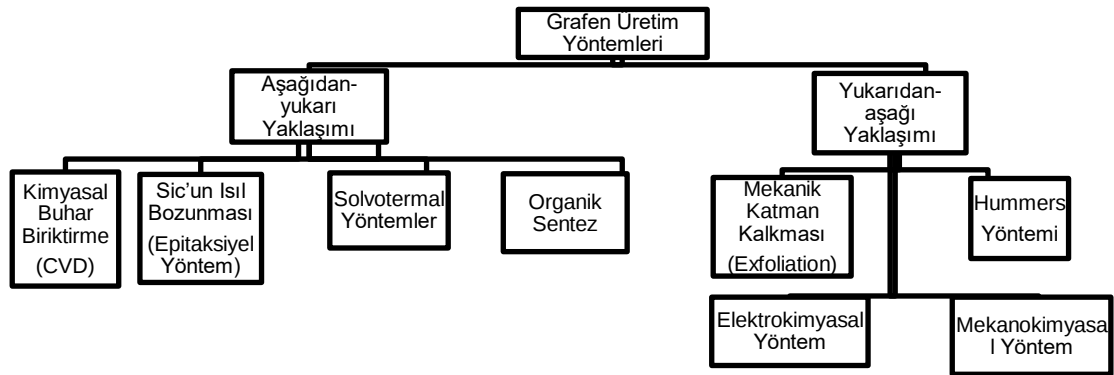
Dönüşüm (conversion) malzemeleri: Dönüştürme tipi malzemeler geçiş metallerinin oksitleri, sülfürleri, fosfitleri, nitrürleri ve halojenürlerini içeren bileşiklerdir. Bu tip Li-ion depolama mekanizması, değiştirme reaksiyonu olarak da bilinir. Bu tür anot malzemeleri Li-iyonu etkili bir şekilde depolayabilecek alternatif anot malzemeleri olarak önerilmiştir. Metal oksitlerde şarj sırasında metal oksit saf metal formuna indirgenirken, lityum da Li_2O 'ya yükseltgenir. Bununla birlikte,deşarj sırasında, metal yeniden ilk metal oksit formuna oksitlenir. Lityumun metal oksit ile yer değiştirme işlemi, orijinal oksijenin kristal yapıda değişmeden kalmasını sağlar. Son zamanlarda, kalay, demir, nikel ve kobaltın oksit bileşikler çokça araştırma konusu olmuştur. Öte yandan, bu malzemenin iki büyük sorunu - istenmeyen hacim genişlemesi ve zayıf iletkenliktir. Bu malzemeler için parçacık boyutu küçültülerek döngü işlemi sırasındaki hacim genişletme problemi bir dereceye kadar azaltılmış ve 1000 mAh/g kadar yüksek depolama kapasitesi elde edilmiştir (Guo vd. 2008). Ancak, dönüşüm anot malzemeleri aynı zamanda düşük kulombik verimlilik, kararsız KEY oluşumu, büyük potansiyel histerezisi ve zayıf çevrim ömrü gibi dezavantajları da gösterir.

Yer değiştirme (displacement) malzemeleri: Yer değiştirme mekanizması *insertion-deinsertion* olarak da adlandırılır (Bölüm 2.4). Karbon temelli malzemeler bu gruptadır ve grafitik ve grafitik olmayan olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar. Sert karbon ve yumuşak karbon, grafitik olmayan karbon grubuna ait iki ana türdür. Grafit, lityum ile LiC_6 bileşimini oluşturur ve ilgili teorik kapasite 372 mAh/g ve tersinir kapasite 280-330 mAh/g dir (Sonia 2020). Grafit anotlar düşük teorik kapasitelerine rağmen, ucuz ve bol bulunabilir olmaları, toksik olmamaları ve 0,2 V altında şarj/deşarj platosu göstermesiyle ideal anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerde Li^+ tersinir olarak ev sahibi maddenin kristal yapıdaki plakaları arasına girer ve böylece daha düşük hacim değişimine neden olurlar (Balbuena ve Wang 2004). Düşük hacim değişimi elektrotun yapısal bütünlüğünü koruması sağlayarak şarj/deşarj döngüsel performansın artmasına neden olur.

2.7. Grafen ve grafen üretim yöntemleri

Grafen, 1 atom kalınlığında, sp^2 hibrit karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşmuş düzlemsel karbon malzeme olarak tanımlanmaktadır. Grafen kristalinde her bir karbon atomu, sahip olduğu π elektronları ile delokalize elektron ağının oluşmasına katkıda bulunur. Grafenin, ilk olarak 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından "sticky bant" kullanılarak mikromekanik ayırma yöntemiyle grafitten izole edilmesinden sonra, grafen konusunda yapılan çalışmalar çok hızlı bir şekilde artmıştır. Grafenin düzlemsel delokalize elektron ağı, elektronların yapı içerisinde relativistik hızlarda hareketine izin verir. Grafen, bu yapısı nedeniyle çok yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe, yüksek optik geçirgenliğe, yüksek mekaniksel dayanım ve esnekliğe ve çok yüksek teorik spesifik yüzey alana ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptir. Ayrıca, yüksek kimyasal dayanım ve toksik olmama gibi özellikleri de bildirilmiştir (Novoselov 2004). Bu sıra dışı özelliklerin bir veya birkaçının bir arada kullanılması, grafeni mevcut teknolojilerin yerini alabilecek yeni süper özellikli teknolojilerde kullanılacak malzeme haline getirmiştir. Örneğin, optik geçirgenlik, esneklik ve iletkenlik özellikleri birleştirilerek esnek elektroniklerin üretiminde kullanılabilir. Bunun yanında grafenin, alan etkili transistörler, dokunmatik ekranlar, enerji depolama ve dönüşümü (Lityum-iyon piller ve yakıt hücreleri, elektrokimyasal süper kapasitörler, boya duyarlı güneş pilleri) ve sağlık alanında (Hücre görüntüleme, fotokemoterapi, ilaç salınımı, biyosensörler) gibi birçok alanda kullanıma potansiyeli vardır. Bununla birlikte, büyük miktarlarda ucuz, saf ve kusursuz grafen üretimindeki engeller bu uygulamaları sınırlandırmaktadır.

Grafenin keşfedilmesinden sonra yapılan araştırmalarda, yüksek kalitede grafen üretmenin yanı sıra, aynı zamanda ölçeklendirilebilen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi önem taşıyan araştırma konularının başında yer almaktadır. Grafenin birçok endüstri tarafından seri üretimde kullanılabilmesi, büyük ölçekli üretim yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır. Genel olarak grafen üretiminde yukarıdan-aşağı (top-down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up) yaklaşımı uygulanmaktadır. Şekil 2.4’de bu yöntemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Grafen üretim yöntemleri

Her yöntem, kullanılacak olan uygulama alanına ve istenilen grafen kalitesine bağlı olarak tercih edilebilir. Diğer taraftan, grafen plakasına, heteroatomların (N, G, S

vb.) katkılanması, Li-iyon pillerde şarj/deşarj sırasında gaz oluşumu ile sonuçlanan istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu engellediği bildirilmiştir (Wu vd. 2011). Özellikle grafen plakaların kenar bölgelerine azot atomunun katkılanması bir yandan yapıdaki elektron yoğunluğunu dolayısıyla da elektriksel iletkenliğini artırırken diğer yandan da azotun bağlı olduğu karbon atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu çekerek bağın polarlaşmasını sağlar (Wu vd. 2011). Aşağıda azot katkılanmış grafen (N-GN) üretiminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları kısaca verilmiştir.

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD): Bu yöntemde, azot kaynağı olarak amonyak veya hidrazin gibi azot içeren küçük moleküller ile karbon kaynağı olarak metan (CH_4) gazı, SiO_2/Si levha yüzeyine kaplanmış Nikel (Ni) katalizör üzerinden yüksek sıcaklıkta geçirilerek N-GN üretilir. Bu yöntemde C-C bağının oluşması Ni katalizörün varlığında gerçekleşir. Elde edilen N-GN'den Ni'in uzaklaştırılması, karbonun bu metallerdeki yüksek çözünürlüğünden dolayı zordur ve ek işlemler gerektirir. Ayrıca yöntem, endüstriyel ölçekte N-GN üretimi için uygun değildir.

Grafit temelli N-GN üretilmesi: Bu yaklaşımda öncelikle Hummers veya modifiye Hummers yöntemleri kullanılarak grafitten grafenoksit (GO) üretilir. Ardından GO, melamin, siyanürik asit, disiyanamid gibi azot içerikli organik moleküller ile kuru karışım veya sulu/organikçözeltiler şeklinde solvotermal, bilyalı değirmen, yüksek sıcaklık pirolizi gibi işlemlerden herhangi biri uygulanarak N-GN üretilir. Bu yaklaşımla üretim basamaklarının kombinasyonları kullanılarak birçok yöntem geliştirilmiştir ve literatürde en çok karşılaşılan yöntemler arasındadır. Yaklaşım, öncelikle GO üretimini içerdiğinden maliyetli ve zaman alıcıdır. Ayrıca, GO'nun çok farklı oksijenli fonksiyonel gruplar içermesi, yüksek sıcaklık işleminde yapıda kusurların oluşmasına neden olur. Sonuç olarak elde edilen elektrotun performansının düşük olması, tekrarlanabilir sonuçlar vermemesi ve N-GN'nin düşük spesifik yüzey alana sahip olması, grafit temelli N-GN üretim yöntemlerinin ortak dezavantajlarıdır.

Ark-deşarj yöntemi: Doğrudan NGN sentezi için kullanılır. Yöntem, grafit elektrotun azot içeren öncü molekül varlığında yüksek elektriksel gerilim altında ark-deşarjına dayanır. Özel ekipmanlar ve yüksek enerji gerektirmesi yönleriyle dezavantajlıdır.

Bilyalı değirmen (Ball-Mill) yöntemi: Mekanokimyasal yöntemlerden olan bu yöntemde, karbon kaynağı olarak toz grafit, azot kaynağı olarak melamin veya üre gibi ucuz endüstriyel öncü moleküller kullanılarak tek basamakta N-GN üretimi gerçekleştirilir. Reaksiyon, kaplara yerleştirilen bilyelerin belli bir süre ve dönme hızında grafit tabakalarının ayrılması ve azot'un grafen yapısına katkılanması ile gerçekleşmiştir. Bu yöntemin endüstriyel ölçekte üretime uygun olmasına karşın yöntemle çok tabakalı, düşük yüzey alanlı grafen üretimi gerçekleşmesi yöntemin dezavantajıdır. Bu durum, grafit plakalarının güçlü π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri etkisiyle yeniden bir araya gelerek toplam elektrokimyasal yüzey alanı azaltmasının bir sonucudur.

Solvotermal Yöntem : Yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında karbon ve azot içeren öncü moleküllerden N-GN üretimine dayanır. Yöntem, ölçeklendirilebilir ve göreceli yüksek verimlidir. Bu yöntemin ilk uygulamasında Lityum Nitrit (Li_3N) ve tetraklorometan (CCl_4) kullanılarak 250°C de tek basamakta N-GN üretimi gerçekleştirilmiştir (Deng vd. 2010). Edilen grafen düşük tabaka sayısına (1-6) ve % 4.1-16.4 arasında N oranına sahiptir. Yöntem, yüksek yüzey alan ve elektriksel

iletkenliğe sahip N-GN üretimi için uygundur. Bununla birlikte, üretimde kullanılan kimyasalların pahalı ve toksik olmaları yönüyle dezavantajlıdır.

2.8. Li-iyon pillerde kullanılan grafen temelli anotlar

Li-iyon piller, geleneksel ikincil pillere kıyasla yüksek enerji yoğunluğu (120–170 Wh.kg⁻¹), daha uzun döngü ömrü ve daha yüksek güvenliği nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Diğer taraftan, Li-iyon piller yüksek enerji yoğunluklarına sahip olmasına karşın, pratik uygulamalarda arzu edilen hızlı şarj/deşarj için gerekli yüksek güç yoğunluğu açısından yetersizdirler. Birkaç dakikadan saniyelere kadar hızlı şarj vedeşarj oranlarında aynı anda yüksek güç ve büyük enerji yoğunluğu elde etmek, Li-iyon piller için halen büyük bir bilim ve mühendislik sorunu olmaya devam etmektedir. Bir Li-iyon pilin güç kapasitesi kritik olarak Li iyonlarının ve elektronların elektrolit ve elektrot içinden geçme hızına bağlıdır. Bu nedenle, yüksek güçlü Li-iyon pil oluşturmanın anahtarı, hızlı elektron taşınması ve geniş bir yüzey alan için yüksek elektriksel iletkenliğine ve Li iyonları için kısaltılmış difüzyon uzunluğuna sahip malzemeler geliştirmektir.

Grafit, Li⁺ interkalasyon yoluyla LiC₆ oluşturarak, yüksek kolumbik etkinlik ve 372 mAh.g⁻¹ teorik spesifik kapasite ile Li-iyon pillerde ticari olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Grafit, yığın haldeki grafen tabakalarından oluşur. Bu nedenle, izole edilmiş tekli grafen tabakasının her iki tarafında da Li⁺ adsorpsiyonu gerçekleşebildiğinden daha yüksek spesifik kapasiteler vermesi beklenir. Ayrıca grafen, Bölüm 2.7’de verilen sıra dışı özellikleri ile birlikte düşünüldüğünde yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip Li-iyon piller için en uygun malzeme olarak düşünülmektedir. Yoo vd. (2008) grafitte kıyasla genişletilmiş yüzey alanına sahip rGO den yapılan elektrotların (6-15 grafen tabakalı) 540 mAh/g özgün kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, grafen plakalarının arasına karbon nanotüp ve C60’ın dahil edilmesiyle kapasite sırasıyla 730 mAh/g ve 784 mAh/g ‘a kadar artırılmıştır. Performans ve kapasitedeki bu artış, grafit ve grafen katmanları arasına yerleştirilen farklı elektronik yapıya ve grafen katmanları arasındaki aralığın genişlemesi nedeniyle lityum iyonlarının yerleştirilmesi için sağlanan ek alanlara atfedilmiştir (Yin vd. 2011). Benzer şekilde, Fan ve çalışma arkadaşları, akışkan yataklı bir reaktörde CVD aracılığıyla indirgenmiş grafenoksit (rGO) üzerinde karbon lifleri hazırlamak için kolay bir prosedür geliştirdiler (Fan vd. 2011). Böylelikle grafen katmanlarının nanokanallarının, karbon fiber grafen ağındaki farklı yönlerden lityum iyon difüzyonunu kolaylaştıran yapı oluşturmuşlardır. Böylece, 667 mAh/g’lık gelişmiş bir tersinir özgün kapasite elde edilmiştir.

rGO temelli elektrotların karşılaşılabileceği sorunlardan biri, yüzey oksijen içeren fonksiyonel gruplarının verdiği istenmeyen yan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar sonucu gaz ürünler ve kalın KEY tabakası oluşarak kapasitenin önemli ölçüde azalmasına neden olur (Winter 2009). Wu vd. (2011) anot malzemeleri olarak karbon siyahı nanopartikülleri ile karıştırılmış N veya B katkılı grafen kullanarak bu sorunun üstesinden gelmiş ve grafen temelli elektrotlarda yüksek güç yoğunluğu elde etmiştir. Elde edilen elektrotlar, 30 saniyelik tam şarj süresinde N katkılı grafen için 200 mAh/g ve B katkılı grafen için 235 mAh/g özgün kapasitede yüksek şarj/deşarj hızı ve mükemmel şarj edilebilirlik sergilemiştir. Grafene N veya B gibi heteroatom katkılamanın avantajları çok yönlüdür. Her şeyden önce, katkılama ile saf grafenin

elektriksel iletkenliği ve termal stabilitesi artırabilir (Wu vd. 2011). Katkılama kaynaklı topografik kusurlar da Li depolaması için uygundur (Mukhopadhyay vd. 2002). Ayrıca, N veya B ile katkılama, grafen tabakasının hidrofobikliğini arttırır. Böylece, organik elektrolitin elektrotu ıslatabilirliği artırarak elektrolit-elektrot arayüzeyinde iyon difüzyonu kolaylaştırılır (Andersson vd. 2002).

Li-iyon pillerde grafen temelli anotların kullanımında izlenen diğer bir yaklaşım da grafen içeren kompozitlerin kullanılmasıdır. Bu amaçla düşük maliyeti, bolluğu ve metal oksit nanoyapılarının kolay hazırlanması nedeniyle grafen-metal oksit kompozit elektrotlar yoğun bir şekilde incelenmiştir. Çoğu metal oksit nanoyapı, Li yerleştirme/çıkarma prosesini kolaylaştırmak ve yüksek kapasiteler sağlamak için metalin iyonik ve metalik halleri arasındaki redoks reaksiyonları mekanizmasıyla çalışan *dönüşüm* tipi elektrotlara aittir (Guo vd. 2008). Bununla birlikte, bu tür anotların pratikteki uygulamaları, zayıf iletkenlik, döngü kaynaklı yapı bozulması, geri çevrilemez hacim genişlemesi ve temas noktalarının kaybı ve ayrıca parçacıklar arası kümelenmeyi de içeren çeşitli dezavantajlarla sınırlıdır. Grafen, bu metal oksit yapıları desteklemek için matris olarak kullanıldığında bu sorunlar hafifletebilir. Öncelikle, grafen temelli malzemeler, tüm metal oksit parçacıklarını bağlamak için iletken bir ağı oluşturabilir ve bu da hızlı bir yük taşıyıcı transferi sağlar (Wang vd. 2011). Ayrıca, grafen bazlı nano-tabakalar, sabitlenmiş metal oksit nanoyapıların eşit bir şekilde dağıtılması için geniş bir yüzey alanı sağlar, böylece partiküller arası aglomerasyon kısmen azaltılabilir. Dahası, metal oksit nanoyapıları arasına yerleştirilen grafen tabakaları, parçacıklar arası aglomerasyon olmadan şarj/deşarj döngüleri sırasında metal oksitlerin hacim genişlemesini sağlamak için esnek ve elastik destekler sağlar (Zhou vd. 2010). Örneğin, Wang vd. (2010) tarafından hazırlanan grafen/Mn₃O₄ anot ile ≈ 900 mAh/g'lık kapasiteye ulaşılmıştır. Bu değer, saf Mn₃O₄ elektrotundan elde edilenin yaklaşık iki katı daha yüksek ve Mn₃O₄ ün teorik değeri olan 936 mAh/g'a çok yakındır.

Grafen, *dönüşüm* tipi anot kompozitlerinin yanında teorik özgün kapasitesi 3579 mAh/g olan Si ve 992 mAh/g olan Sn gibi yüksek olan *alaşım* tipi anotlarda da kullanılmıştır (Evanoff vd. 2011). Bununla birlikte, bu tür yüksek kapasiteye genellikle şarj/deşarj sırasında Si elektrotta olduğu gibi $>300\%$ gibi büyük hacim genişlemesi eşlik eder. Buna göre, Ji vd.(2011) çok katmanlı grafen üzerinde Sn nano parçacıkların dekore edildiği anotlar hazırlamıştır. Grafenin, Sn nano yapılarının büyük hacim değişimini tamponlamasıyla 5 A/g gibi yüksek bir akım yoğunluğunda yüksek bir tersinir kapasite ve mükemmel döngü performansı elde edilmiştir. Huang vd. (2020) hazırladıkları gözenekli Si-grafen kompozit elektrotlar ile ilkdeşarjda 2180 mAh/g, 820 döngü sonunda ise 550 mAh/g lık kapasite elde etmişlerdir. Bu sonuç, grafenin Si nanoparçacıkların şarj/deşarj sırasındaki hacim değişimini tamponlaması, elektrotun elektriksel iletkenliğini artırması ve kontrolsüz KEY oluşumunu engellemesiyle ilişkilendirilmiştir.

Yaygın olarak kullanılan diğer bir anot malzemesi, grafit ve katmanlı metal kalkojenürleri (TiS₂, MoS₂ gibi) de içeren yer *değiştirme* türüdür. Chang ve Chen (2011), grafenoksit arasında birkaç katmandan oluşan MoS₂ tabakalarını içeren yapının sentezinin ardından ısıtılarak işlem uygulayarak 3D yapı elde etmişlerdir. Mo: C mol oranı 1:2 olan bu hibrit elektrot, 100 mA/g akım yoğunluğunda ≈ 1100 mAh/g'lık yüksek özgün kapasitenin yanı sıra iyi bir döngü stabilitesi ve yüksek hız yeteneği sergilemiştir.

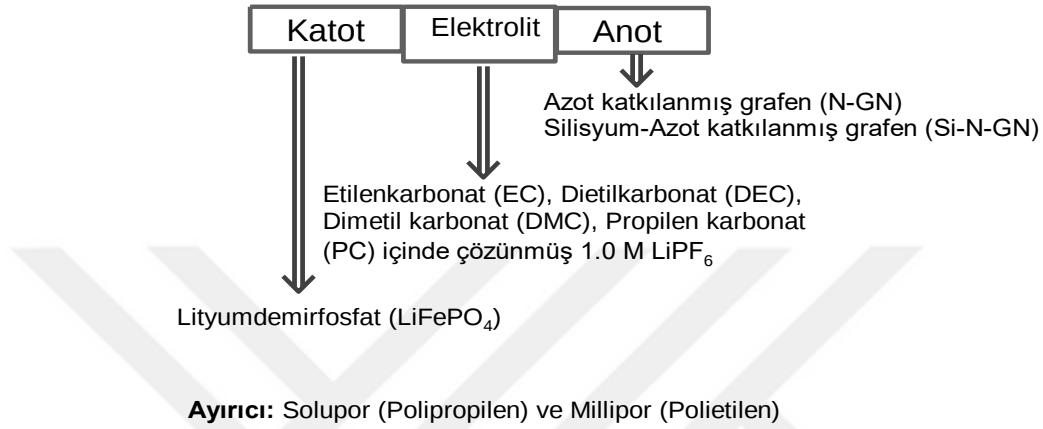
Li-iyon pillerde anot olarak geliştirilmiş bazı grafen ve grafen temelli kompozit malzemelerin elektrokimyasal performansı Çizelge 2.5'te karşılaştırılmıştır. Özetle, grafeni metal oksitler veya organik moleküller gibi diğer işlevsel malzemelerle birleştiren hibrit yapılar, saf grafene kıyasla daha iyi performans göstermiştir. Daha fazla yüzey kusuruna neden olan ve saf grafenin elektriksel iletkenliğini artıran heteroatomların katkılanmasının, performansta da üstün bir gelişme sağladığı görülmüştür. Li-iyon pillerde kullanılacak grafen temelli anotlar için yüksek enerji yoğunluğunun elde edilebilmesi, daha fazla hibrit sistemin geliştirilmesi veya iyi tanımlanmış gözenekli, 2D veya 3D yapılar gibi daha hassas yapıların oluşturulmasıyla gerçekleştirilebilir.

Çizelge 2.5. Grafen ve Grafen içerikli anot elektrotların Li-iyon pil performanslarının karşılaştırmaları (Zhou vd. 2014)

Malzemeler	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Akım yoğunluğu (A/g)
Grafen levha (GNS)	540	0,05
GNS/CNT	730	0,05
GNS/C60	784	0,05
N-Katkılı Grafen	1043	0,05
B-Katkılı Grafen	1540	0,05
rGO/Fe ₃ O ₄	520	1,75
Mn ₃ O ₄ /rGO	390	1,6
rGO/Co ₃ O ₄	1000	0,074
Organik molekül/ rGO	415	3

3. MATERYAL VE METOT

Bir Li-iyon pili, katot, anot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşur. Bu tez çalışması kapsamında katot ve lityum tuzu sabit tutulmuş, farklı çözücü içeren elektrolit bileşimlerinde, iki farklı ayırıcı ve anot olarak çalışma kapsamında solvotermal yöntemle sentezlenen iki farklı katkılanmış grafen malzemesinin kullanıldığı hücrelerin performansları incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan pil bileşenleri Şekil 3.1’de şematize edilmiştir;



Şekil 3.1. Çalışılması planlanan katot, anot, elektrolit ve seperatörlerin şematik gösterimi

3.1. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Sentezi

Sentez yöntemi, karışımın hazırlanması, sıcaklık ve basınç kontrollü reaktörde solvotermal işlem, katı üründen sıvı karışımın hazırlanması, karışımın kurutulması, kurutulmuş ürünün pirolizi ve piroliz sonrası yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Karışımın hazırlanması aşamasında azot katkılanmış grafen (N-GN) için gerekli karbon ve azot kaynağı olarak N,N-dimetilformamid (DMF), indirgen olarak ise belirli miktar metalik Sodyum teflon kaplara alınıp solvotermal reaktörün teflon haznesine yerleştirilmiştir. Solvotermal işlem basamağında sıcaklık 190 °C ve işlem süresi 72 saat olarak belirlenerek reaksiyon başlatılmış ve işlem sonunda oluşan katı, derişik HCl ile nötralize edilmiş ardından sıvı karışım 100 °C’ de kurutulmuştur. Kurutulmuş ürünün pirolizi yatay fırında Argon atmosferinde ve 750 °C’ de gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası yıkama işlemi ile ürünün içerisinde bulunan safsızlıklar ve çözünebilir bileşikler sırasıyla 5,0 M HCl ve deiyonize su ile uzaklaştırılmıştır ve ürün vakum fırınında 85 °C’de kurutulmuştur. Silisyum ve azot katkılanmış grafen üretiminde ise karışıma DMF ve metalik sodyumun yanında silisyum kaynağı olarak tetraetoksisilan (TEOS) eklenerek diğer tüm işlemler N-GN üretiminde olduğu gibi takip edilmiş ve üretilen ürün Si-N-GN olarak etiketlenmiştir.

3.2. Heteroatom Katkılanmış Grafenlerin Yapısal Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyonlarda kullanılacak olan numuneler, analiz edilmeden önce vakum fırınında 90 °C 'de kurutulmuş ve agat havanda öğütülerek toz formunda analiz edilmiştir. Üretilen tüm ürünlerin kimyasal yapıları, katkılanmış atomların grafene bağlanma şekilleri (piridinik, pirolik, grafitik ve amino v.b.) ve elementlerin bağıl oranları Thermo Scientific K α marka X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) ile belirlenmiştir. Numuneler, XPS analizinden önce izopropil alkol (IPA) içinde çözülerek Si plakalar üzerine kaplanmış, ardından vakum fırınında 80 °C'de kurutulmuştur. XPS verileri, numunelerin XPS cihazında 10^{-9} torr basınçta, 300 W kaynak gücü ile çift anotlu X-ışınları tüpünden yayılan 1253 eV MgK α ve 1486.6 eV AlK α karakteristik enerjili ışınlar ile etkileşmesi sonucu elde edilmiştir. Ürünlerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. XRD spektrumları Rigaku marka (Ultima-IV) X-ışını difaktometresi ile CuK α kaynağı kullanılarak 40 kV ve 40 mA de, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ 'da elde edilmiştir. Ürünlerdeki karbon atomlarının bağlanma şekilleri ve grafen yapısının belirlenmesi için Raman spektrometresi kullanılmıştır. Raman spektrumları, Renishaw marka Raman spektrometresi ile kuvarz üzerine serilmiş toz ürünlerin, 514 nm dalga boylu Argon-iyon lazer kaynağı kullanılarak uyarılması ile elde edilmiştir. Ürünlerin morfolojik yapılarının ve malzeme yapısında bulunan element dağılımlarının belirlenmesi 5 kV hızlanma geriliminde enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ile, grafenin katman sayısı ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmiştir. Bu analizler ile grafene ait katman sayısı, gözenek yapısı ve karakteristik buruşuk yapılar belirlenmiştir. Ürünlerin yüzey alan ölçümleri, N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiştir. Gözenek boyutu ve boyut dağılımları ise N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi 77 K 'de sıvı azot kullanılarak QUADRASORB SI otomatik yüzey alan analizörlü (Quantachrome Corporation, USA) cihaz ile elde edilmiştir.

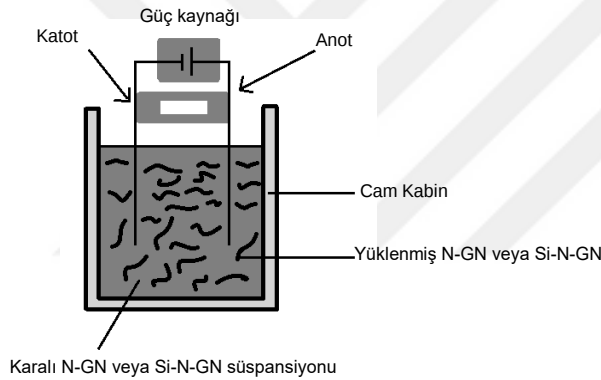
3.3. Anot Elektrotlarının Hazırlanması

Sentezlenen N-GN ve Si-N-GN ürünler, anotta akım toplayıcı olarak kullanılan 8 μm kalınlığındaki bakır folyo üzerine kaplanarak anot elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanmasında, serme, sprej kaplama ve elektrokimyasal depolama (EPD) yöntemleri kullanılmış ve böylece kaplama yönteminin performans üzerine etkisi belirlenmiştir.

Serme yöntemi; Toz formundaki malzemeler, toplam miktarın %80'i N-GN, %10'u PVdF ve %10'u karbon siyahı olacak şekilde hassas terazide tartılmış ve homojen karışım elde edilene kadar agat havanda öğütülmüştür. Ardından karışım çamur kıvamı oluşuncaya kadar N-Metil-2-Prolidon (NMP) eklenerek kaplama yüzeyinin pürüzlü olmasını engellemek ve homojen bir çamur elde etmek amacıyla karışım mikser yardımıyla bir gece karıştırılmaya bırakılmıştır. Hazırlanan çamur, kaplama cihazı kullanılarak, uygun boyutta kesilmiş Cu folyo üzerine belirli kalınlıkta olacak şekilde kaplanmıştır. Hazırlanan elektrot 60 °C 'ye ayarlanmış ısıtıcı üzerinde kurutulmuş ardından bir gece boyunca Ar atmosferinde bekletilerek Glowe-box kabinine alınmıştır.

Sprey kaplama yöntemi; Toz formundaki malzemeler, toplam miktarın %80'i N-GN, %10'u PVdF ve %10'u karbon siyahı olacak şekilde hassas terazide tartılmış ve homojen karışım elde edilene kadar agat havanda öğütülmüştür. Ardından karışım düşük viskoziteye sahip olacak şekilde NMP ile seyreltilmiş ve 2 saat ultrasonik işlem uygulanmasının ardından 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, kompresöre bağlı hazneli tabanca yardımıyla uygun boyutta kesilmiş Cu folyo yüzeyine kaplanmıştır. Hazırlanan elektrot 60°C 'ye ayarlanmış ısıtıcı üzerinde kurutularak, bir gece boyunca Ar atmosferinde bekletilmiş, ardından Glowe box kabinine alınmıştır.

EPD yöntemi; EPD, belirli gerilimde yüklenmiş paralel elektrotlar arasında oluşan elektrik alanı etkisinde, süspansiyondaki yüklü parçacıkların elektrotlara yönlendirilerek yüzeyde tutunmalarını sağlayan elektrokimyasal yöntemdir. Elektrotta madde birikimi parçacık pıhtılaşması ile oluşur. EPD yönteminin avantajları, sade olması, çok çeşitli malzemelerin kombinasyonlarına uygulanabilmesi ve büyük ölçekli üretimler için uygun olmasıdır. Ayrıca, Li-iyon pillerde bağlayıcı ve iletken karbon siyahı kullanılmaksızın elektrot üretildiğinden, tam hücrede gravimetrik enerji yoğunluğunun da artmasını sağlar. EPD yöntemi ile anot elektrotların hazırlanması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi ve resmi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

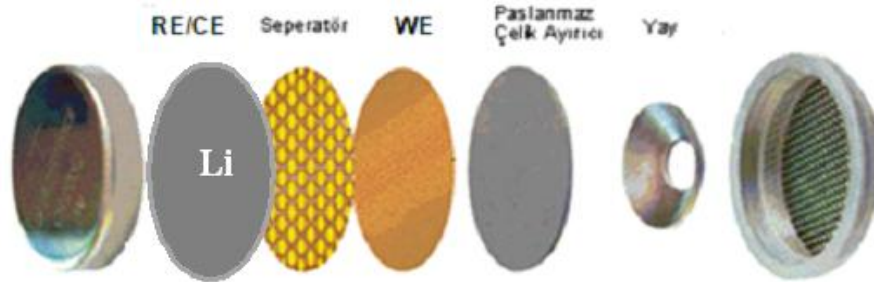


Şekil 3.2. EPD yöntemi ile anot elektrotların hazırlanması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi ve resmi

EPD yönteminin uygulanabilmesi için öncelikle kaplanacak olan maddenin uygun bir çözücü içinde yüklü parçacıklarından oluşan kararlı süspansiyonlarının hazırlanması gereklidir. Bu amaçla, 80 ml izopropil alkol içerisine 40 mg N-GN veya Si-N-GN ve 20 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ eklenerek 2 saat süreyle ultrasonik işlem uygulanarak homojen karışım elde edilmiştir. Tank içerisine aynı boyutlarda kesilmiş Cu folyolar karşılıklı olarak yerleştirilerek güç kaynağının pozitif (+) ve negatif (-) uçlarına bağlanmıştır. Folyolara 130 V'luk gerilim 10 dk, 20 dk ve 30 dk sürelerle uygulanarak farklı elektrotlar hazırlanmış ve vakum fırınında 60°C 'de 12 saat kurutulduktan sonra Ar atmosferinde bekletilerek Glowe-box kabinine alınmıştır. Böylece, EPD yönteminde potansiyel uygulama süresinin de optimize edilmesi amaçlanmıştır.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında öncelikle, pratikçe oksijen ve nem içermeyen (<0.5 ppm) Argon atmosferli Glove-box (MBRAUN) kabininde Şekil 3.3'te genel kapsamıyla verilen konfigürasyonda düğme tipi yarı hücreler hazırlanmıştır.



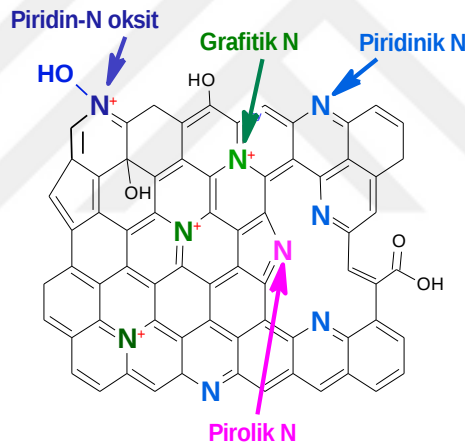
Şekil 3.3. Grafen temelli anot elektrotların karakterizasyonunda kullanılan CR-2032 düğme tipi yarı hücre konfigürasyonu

Bunun için dairesel olarak kesilmiş metalik Lityum'un karşıt (CE) ve referans (RE) elektrot, grafen tabanlı elektrotların ise çalışma elektrodu (WE) olarak kullanıldığı 1,0 M LiPF_6 içeren Şekil 3.1'de verilmiş olan farklı elektrolit ve seperatör kombinasyonlarında hücreler hazırlanmıştır. Tüm hücreler hazırlandıktan sonra 1000 psi basınçta preslenerek hücreler kapatılmış ve elektrokimyasal analizlerden önce bir gece boyunca elektrot-elektrolit dengesi kurulması için bekletilmiştir. Hücrelerin voltamogramları potentiostat/galvanostat (Gamry PC14) ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,5 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilmiştir. Ardından, en iyi performans gösteren anot, elektrolit ve seperatör sistemi ile Şekil 3.3'te verilen hücrede LFP katotların kullanıldığı Li-iyon tam hücre pilleri hazırlanmış ve bu pillerin 8-kanallı pil analizörü (MTI) ile belirli akım yoğunluklarında 3,8 V-2,6 V potansiyel gerilimi aralığında özgün pil kapasiteleri ve döngü ömürleri gibi performans parametreleri belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Grafit, Li^+ interkalasyon yoluyla LiC_6 oluşturarak, yüksek kolumbik etkinlik ve 372 mAh.g^{-1} teorik özgün kapasite ile ticari Li-iyon pillerde *yer değiştirme* tipi (Bölüm 2.6) anot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Grafit, yığın haldeki grafen tabakalarından oluşur. Bu nedenle, izole edilmiş tekli grafen tabakasının her iki tarafında da Li^+ adsorpsiyonu gerçekleşebildiğinden grafen için teorik olarak 740 mAh/g lık teorik özgün kapasiteye ulaşılması beklenir. Diğer taraftan, Li-iyon pil performansı katot ve elektrolitin özelliklerinin yanında anodun elektolite olan uyumuna, elektriksel iletkenliğine ve Li^+ difüzyonuna bağlıdır. Bu nedenle, çalışma kapsamında anot olarak kullanılan heteroatom katkılanmış grafenlerin yüzey morfolojik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi kritik öneme sahiptir.

Grafen karbon iskeletine heteroatomların katkılanması grafenin delokalize elektron ağını düzenleyebilir ve böylece elektrokimyasal özellikleri ayarlanabilir. Örneğin eşleşmemiş elektronlara sahip azot atomları yapının elektron yoğunluğunu artırırken Lewis asidi olan bor yapıdan elektron çekerek bant boşluk enerjisinin artmasına neden olur. Grafene azot katkılanması ile grafende oluşabilecek muhtemel azot içerikli fonksiyonel gruplar Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Grafende bulunabilecek azot içeren muhtemel fonksiyonel gruplar

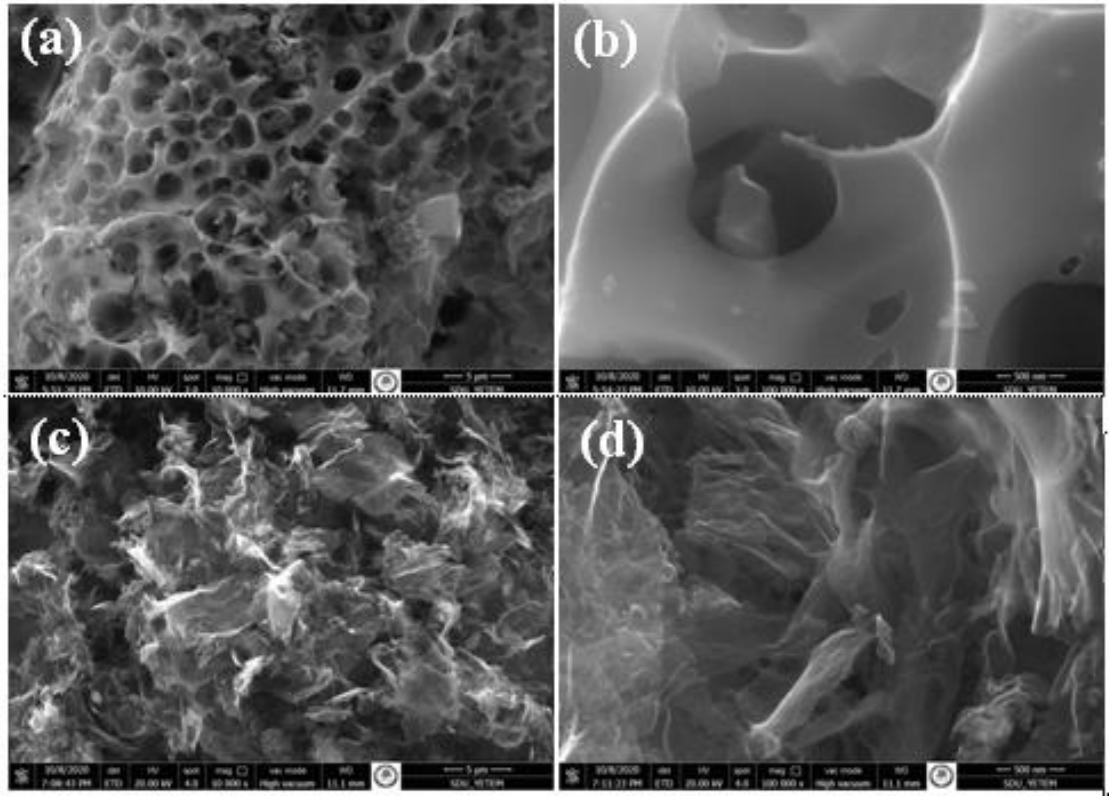
Azot içeren fonksiyonel gruplardan altı üyeli piridinik ve beş üyeli pirolük gruplarda N atomları üç bağ yapar ve eşleşmemiş elektron çiftlerini grafen iskeletine sunarak grafenin elektriksel iletkenliğini artırır. Diğer taraftan, grafitik N atomları karbon iskeletinin komşu üç karbona bağlanarak bazal düzlemde konumlanır ve bu yüzden pozitif yüklüdür. Piridin-N oksit grupları ise grafen plakalarının köşelerindeki piridinik grupların oksijenle olan reaksiyonundan oluşur ve grafitik N gibi pozitif yüke sahiptir.

Bu çalışma kapsamında grafene azot ve silisyum elementlerinin katkılanması hedeflenmiştir. Azot atomlarının seçilmesinin nedeni atomik büyüklüğünün karbona en yakın element olması, sahip olduğu eşleşmemiş elektronlar nedeniyle grafenin elektron

yoğunluğunu artırarak elektriksel iletkenliğine katkıda bulunması ve grafen karbon iskeletinde farklı fonksiyonel grup oluşturarak çok yönlü işlev kazandırabilmesidir. Ayrıca, grafen iskeletinde polar bölgeler oluşturarak Li-iyon pillerde elektrotun elektrolitle etkileşiminin artırılması ve böylece kararlı KEY tabakası oluşumuna katkı sağlaması beklenmektedir. Silisyum ise 3579 mAh / g (Kamali ve Fray, 2011) gibi çok yüksek teorik özgül kapasitesi ile Li-iyon pillerde alaşım tipi anot olarak kullanılmaktadır. Grafene Si atomlarının katkılanması ile grafenin özgül kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir.

4.1 N-GN ve Si-N-GN'nin Yapısal Karakterizasyonu

Çalışmada anot olarak kullanılan grafenlerin morfolojik yapıları SEM'le alınan görüntüler yardımıyla belirlenmiştir. N-GN ve Si-N-GN için farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2 de verilmiştir.

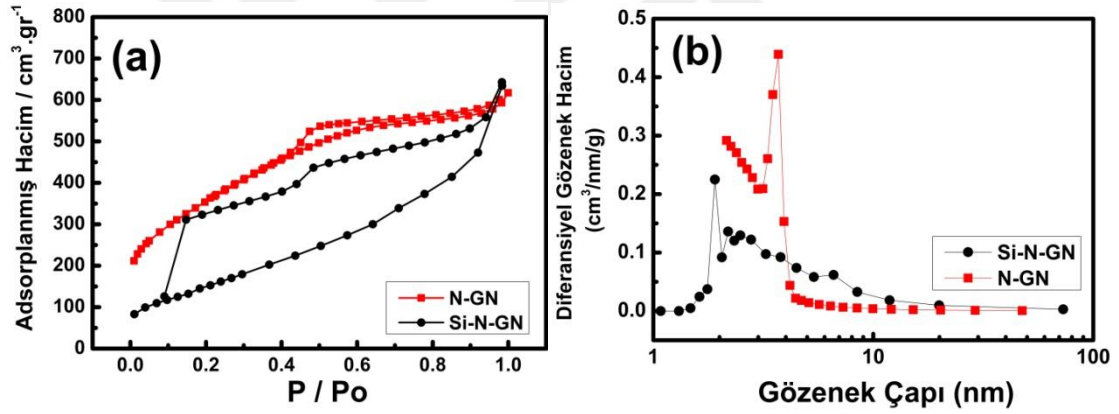


Şekil 4.2. N-GN (a, b) ve Si-N-GN (c, d) ürünlerine ait x10,000 (a, c) ve x100,000 (b, d) büyütmelerde elde edilmiş SEM görüntüleri

N-GN ve Si-N-GN'ye ait x10,000 büyütmede elde edilen görüntüler bu iki grafenin gözenek yapılarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. N-GN, çapları yaklaşık 500 nm' den küçük dairesel şekilli düzenli dağılmış gözeneklerden oluşmuşken, Si-N-GN açık yapılı düzensiz grafen plakalarından oluşmuştur. Şekil 4.2.(b)'de N-GN örneğindeki gözenekleri oluşturan grafen plakalarının sık istiflenmiş olduğu ve mezo-mikro gözeneklerle bağlantılı düzenli makro gözenek yapısında olduğu

görülmektedir. Si-N-GN ise (Şekil 4.2.(d)) birkaç grafen plakasından oluşan (<10) buruşuk ipek yapısındaki grafen plakalarından oluşmaktadır. Ayrıca, burada Si-N-GN'ye ait sınırlı bir kesitin görüntüsünün verilmesine karşın geniş bir alanda yapılan detaylı görüntü incelemesinde, oluşabilecek muhtemel SiO₂'ye ait herhangi bir mikro-veya nanoboyuta partiküllere rastlanmadığı görülmektedir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde yüzey alan, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanla dolayısıyla elektroaktif malzemenin özgül kapasitesi ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, gözenek yapısı da şarj/deşarj sırasında iyon geçişini sağladığından sistemin güç yoğunluğunu belirler. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon verileri Şekil 4.3.(a)' verilmiştir. N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin Brunauer-Emmet-Teller (BET) teorisine göre işlenmesi ile özgül yüzey alan (S_{BET}) değerleri N-GN için 1388 m²/g Si-N-GN için ise 561 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin, grafen için literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Pumera 2011, Wu vd. 2011). Örneklere ait gözenek boyut dağılımları ise N₂ adsorpsiyonu yöntemi ile elde edilen izoterm verilerinin desorpsiyon bölümünün Barret-Joyner-Halenda (BJH) teorisine göre işlenmesi ile belirlenmiş ve Şekil 4.3.(b)'de verilmiştir.

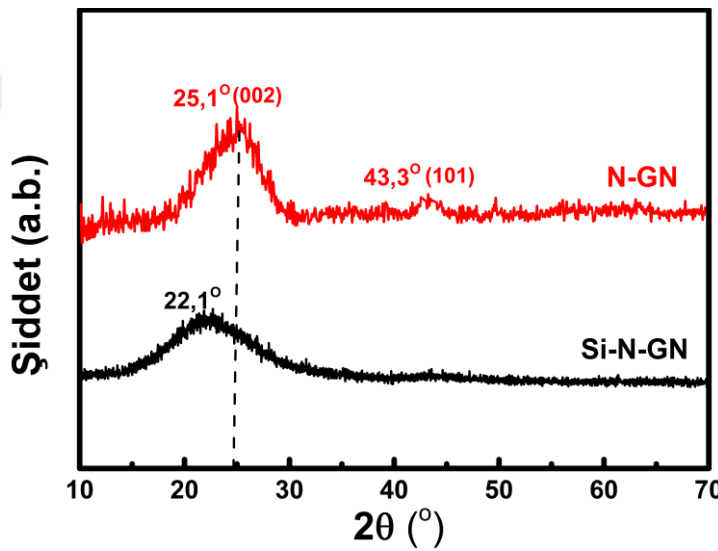


Şekil 4.3. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri (a) ve BJH gözenek boyutu dağılımı (b) grafikleri

Şekil 4.3.(a)' N-GN için verilen izotermde tüm bağıl basınç aralığında sadece $P/P_0=0,4-0,6$ aralığında sınırlı miktarda histeresis gözlenmiştir. Bu durum, N-GN için Şekil 4.1'de gösterilen SEM görüntüleriyle uyumlu olarak birbiriyle bağlantılı mikro-ve mezogözenek yapısının sonucudur (Bayram ve Ayrancı 2010). Ayrıca, $P/P_0>0,95$ 'ten sonra gözlenen düşük miktardaki artış, sınırlı mezogözenekli yapıya işaret etmektedir. Şekil 4.3.(b) verilen diferansiyel gözenek hacminin gözenek çapı ile değişimi grafiği, N-GN gözenek hacminin büyük bir bölümünün izoterm verileri ile uyumlu olarak gözenek çapı 4 nm'den küçük gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir. Si-N-GN ise tüm bağıl basınç aralığında geniş bir histeresis ile N-GN'den farklı davranış ile $P/P_0>0,90$ 'a kadar yüksek oranda kapiler kondenzasyon sergilemiştir. Ayrıca, $P/P_0>0,90$ 'dan sonra görülen hızlı artış Si-N-GN'nin mezogözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, Si-

N-GN'ye ait SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi grafen plakalarının düzensiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3.(b)'de Si-N-GN'nin gözenek hacminin 0,5 - 11 nm aralığına yayılması bu görüşleri desteklemektedir.

Toz formdaki N-GN ve Si-N-GN örneklerini oluşturan grafen plakalarının kristal yapısı XRD ölçümleri ile belirlenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.4'te verilmiştir. Grafitteki düzenli kristal yapısındaki grafen plakalarına ait 2-theta= 26,5° de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki, N-GN için 2-theta= 25,1° de, Si-N-GN için ise 2-theta= 22,1° de görülmüştür. Ayrıca, N-GN spektrumunda 2-theta= 43,3° de gözlenen (101) indisli kırınım piki düşük grafitik dereceli mikrokristal grafitik yapıların varlığına işaret etmektedir. Si-N-GN'de bu pikin gözlenmemesi, Si-N-GN'nin önceki bulgularla uyumlu olarak, birbirinden ayrı düzensiz grafen plakalarından oluştuğunu göstermektedir.



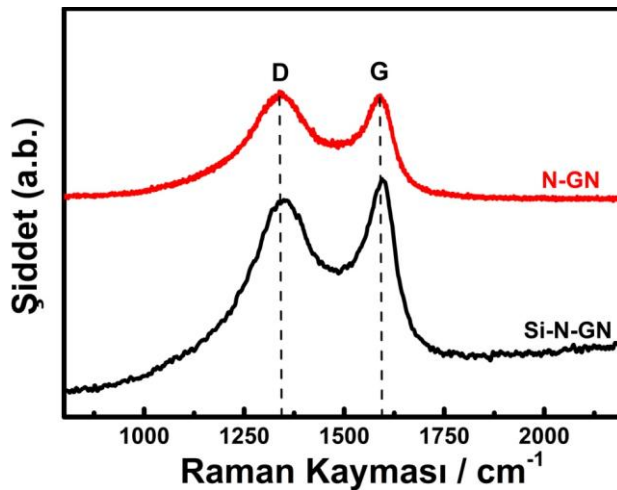
Şekil 4.4. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD spektrumları

XRD pik verilerinden *Scherrer* eşitliğine göre hesaplanmış ortalama kristal büyüklüğü (D) değerleri, *Bragg* eşitliği ile bulunmuş tabakalar arası mesafe (d) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri Çizelge 4.1.de verilmiştir. Grafiti oluşturan düzenli grafen plakalarına ait 2-theta= 26,5° de gözlenen keskin karakteristik (002) kırınım piki için $d=0,34$ nm dir (Zhong vd. 2019). Bu değer, N-GN'de 0,354 nm ve Si-N-GN'de 0,400 nm ye yükselmesi, solvotermal yöntemle sentezlenen grafenlerde grafitte kıyasla grafen plakaları arasındaki mesafenin arttığını, plakalar arası π - π etkileşiminin ise azaldığını göstermektedir. Ayrıca, N-GN den Si-N-GN ye FWHM değerinin artması, D değerinin ise etkin bir şekilde azalması, Si-N-GN nin N-GN den daha düzensiz kristal yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XRD kırınım açısı (2-Theta) ve XRD verilerinden hesaplanan tabakalar arası mesafe (d), ortalama kristal büyüklüğü (D) ve maksimum yüksekliğin yarısındaki tam genişlik (FWHM) değerleri.

Numune Adı	2 θ	d /nm	D /nm	FHWM (°)
N-GN	25,1°	0,354	1,52	5,593
Si-N-GN	22,2°	0,400	0,94	9,033

Raman spektroskopisi, karbon malzemelerin yapısını ve kalitesini, özellikle kusurları, düzenli ve düzensiz yapıları ve grafen katmanlarını belirlemek için kullanılan doğrudan ve tahribatsız bir tekniktir. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları, Si substrat üzerindeki tozlardan oda koşullarında 514 nm dalga boyundaki lazer uyarımıyla elde edilmiş ve spektrumlar Şekil 4.5’de sunulmuştur. Her iki örneğin de Raman spektrumlarında, iyi tanımlanmış D bandı ve G bandına karşılık gelen iki dikkat çekici pik gözlenmiştir. N-GN için D ve G bantları sırasıyla 1336 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} de gözlenirken Si-N-GN de 1356 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1} de gözlenmiştir (Tablo 4.2). D ve G bantlarının Si-N-GN de N-GN den daha yüksek değerde gözlemlenmesi Si-N-GN de grafen plakalarına N atomlarının yanında Si atomlarının da katkılındığının işareti olabilir. Bilindiği gibi, sp^2 karbon atomlarının E_{2g} titreşim modu ile ilgili G bandı grafitleşmenin derecesini açıklamak için kullanılabilirken, D bandı altıgen grafen kafesin çoğunlukla kenarlarında konumlanan sp^3 ve sp karbon ağları ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, D ve G bantlarının yoğunlukları oranı (I_D/I_G), grafitik malzemelerde kusur miktarını ve katkılama seviyesini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve heteroatom katkılama ile bu oranın arttığı bilinmektedir (Jeon vd. 2012). I_D/I_G oranı literatürde toz grafit için verilen <0.1 değerinin (Kudin vd. 2008) üstünde ve N-GN için 1.0, Si N-GN için ise 0,95 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Bu sonuç, N-GN ve Si-N-GN de katkılamanın sp ve sp^3 karbonlarından oluşan yanında düzlem içi ve kenar kusurlarının da olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait Raman spektrumları

Çizelge 4.2. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait Raman spektroskopisi verilerinden hesaplanan I_D ve I_G bant ile düzlem boyutu (L_a) değerleri.

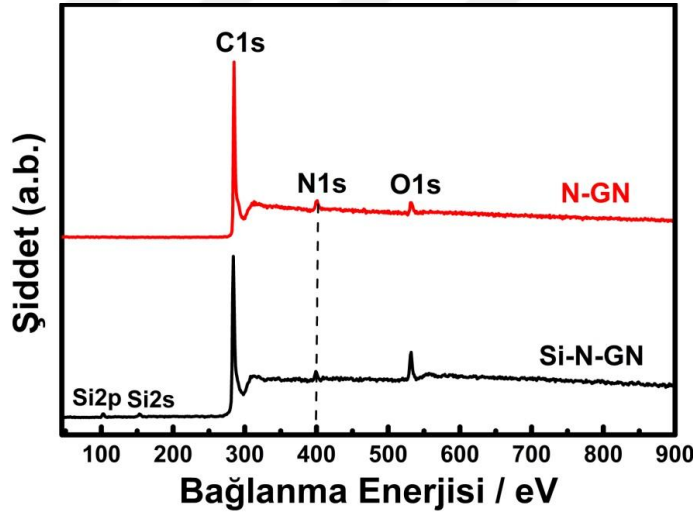
Numune Adı	D/cm ⁻¹	G/cm ⁻¹	I_D	I_G	I_D/I_G	L_a /nm
N-GN	1335,95	1589,37	17129,48	17162,56	1,00	16,78
Si-N-GN	1356,26	1601,06	14562,9	15071,81	0,95	17,34

N-GN ve Si-N-GN örnekleri için düzlem içi kristal boyutları olan L_a değerleri Tuinstra – Koenig (TK) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Jeon vd. 2012);

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$$

burada λ , 514 nm'lik Raman uyarma dalga boyudur. Çizelge 4.2 de verilen L_a değerlerinin literatürde GO için verilen 19,71 değerinden küçük olması sp^2 karbon içeren grafen kristal boyutunun düşük olduğunu göstermektedir (Karaman vd. 2020).

Hazırlanan numunelerin yüzey özellikleri, yüzey element bileşimi ve atomik bağlama konfigürasyonları XPS ölçümleri ile karakterize edilmiştir. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin XPS spektrumları ve elementlerin ilgili orbitallerine ait bağlanma enerjileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. N-GN ve Si-N-GN örneklerine ait XPS spektrumları. Elementlerin temel piklerine ait bağlanma enerjileri: C1s:284,1 eV; N1s:399,5 eV; O1s:531,1 eV; Si2p:103,1 eV; Si2s:153,6 eV

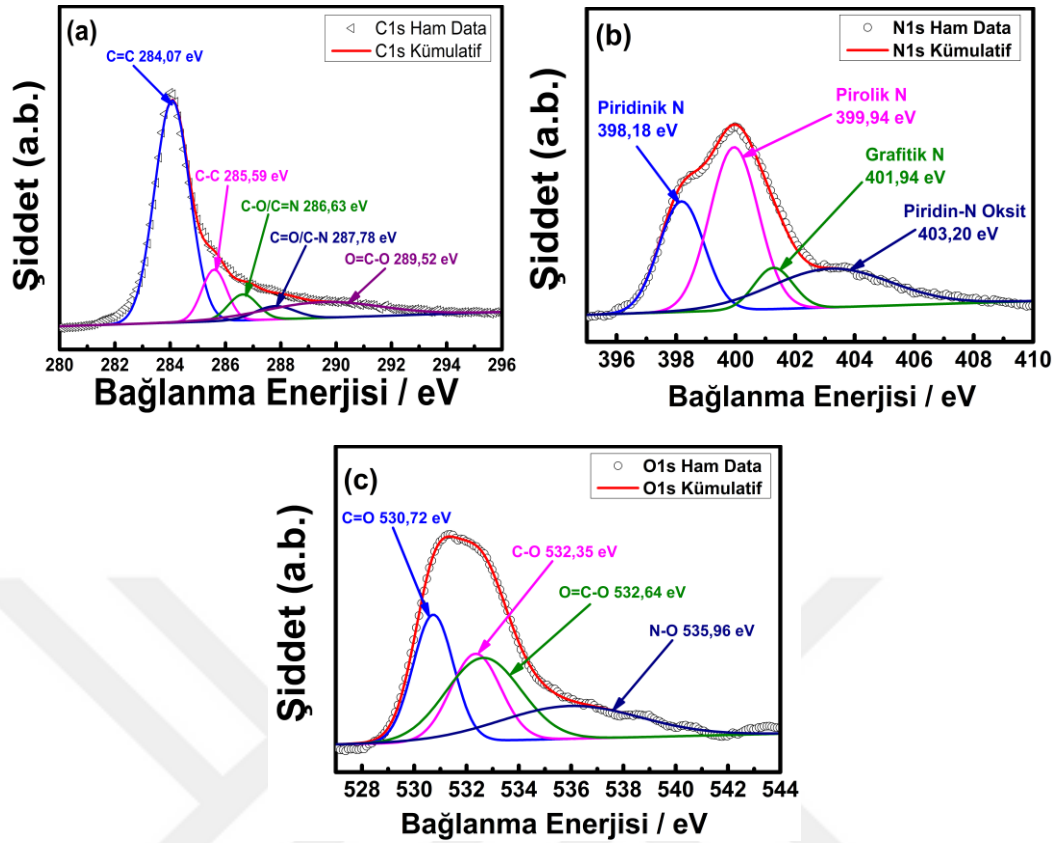
XPS spektrumları N-GN nin sadece C, N ve O atomlarından, Si-N-GN nin ise bunlara ek olarak Si atomlarına ait 103.1 eV (Si2p) ve 153.6 eV (Si2s) da eş şiddetteki

pikler ile Si atomlarından oluştuğunu göstermektedir. Örneklere ait spektrumlardaki her bir element için pik şiddetlerinden hesaplanan element bağıl at oranları Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin XPS verileri ile belirlenen C, N, O ve Si elementlerinin bağıl oranları

Numune Adı	C (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	Si (% at.)
N-GN	90,3	5,4	4,3	-
Si-N-GN	90,6	2,5	5,5	1,4

Buna göre, her iki örneğin de yaklaşık olarak aynı oranda C içerdiği, buna karşın Si-N-GN nin N içeriğinin N-GN’de bulunanın yarısından az olduğu görülmektedir. Örneklerde bulunan elementlerin bağlanma şekilleri hakkında bilgi, ilgili elementin yüksek çözünürlükte elde edilmiş spektrumlarından elde edilebilir. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s ve O1s spektrumları ve verilerin Gaussian eşitliğine uydurulması ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri Şekil 4.7’de sunulmuştur.

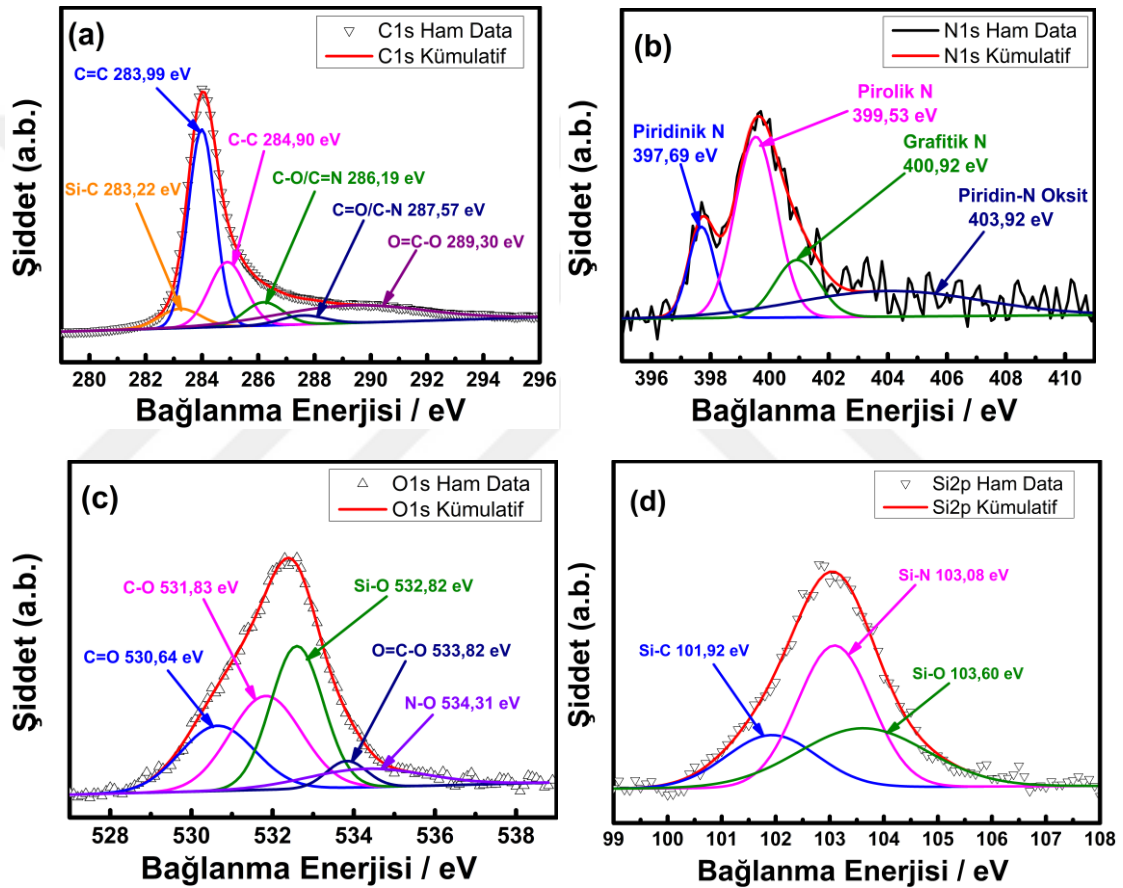


Şekil 4.7. N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b) ve O1s (c) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

Şekil 4.7(a) da verilen C1s spektrumu, N-GN deki C atomlarının 284,07 eV’ deki temel pik ile ağırlıklı olarak sp^2 bağlı C atomlarından oluştuğunu göstermektedir. 286,63 eV’ de görülen ikinci en yüksek şiddetteki pik ise Raman verilerindeki yüksek şiddetteki D bandı ile uyumlu olarak sp^3 bağlı C atomlarının varlığını kanıtlamaktadır. 286,63 eV ve 287,78 eV’ deki pikler ise C atomlarına bağlı N atomlarından kaynaklanmaktadır. 289,52 eV’ daki yayvan pik ise N-GN de az miktarda karboksilik ve/veya ester fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. Şekil 4.7.(b) de verilen N1s spektrumu ise C atomlarına bağlı N atomlarının piridinik, piridik, grafitik ve piridin-N oksit formlarında olduğunu göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü O1s spektrumunda (Şekil 4.7.(c)) 535,96 eV’ de görülen yayvan N-O piki N1s spektrumunda belirlenen piridin-N-oksit grubunun varlığını kanıtlamaktadır. Benzer şekilde karbon-oksijen bağlarını gösteren diğer pikler de C1s spektrumunda belirlenen karboksilik ve ester fonksiyonel gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.

Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s, N1s, O1s ve Si2p spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. C1s spektrumunda (Şekil 4.8.(a)) N-GN dekine benzer şekilde dört temel pikin yanında, yapıya Si atomlarının başarılı bir şekilde katkılандığını

gösteren 283,22 eV'deki Si-C piki de görülmektedir. N1s spektrumunda N-GN deki benzer şekilde dört azot içerikli grup belirlenmesinin yanında N-GN'den farklı olarak N-GN'de 398,18 eV'de görülen piridinik-N pikinin Si-N-GN'de 397,69 eV'a kayarak pirolitik-N pikinden ayrıldığı gözle çarpılmaktadır. Bu durum bazı Si atomlarının yapıya Si-N koordinasyon bağıyla bağlandığını gösterebilir. Yüksek çözünürlüklü Si2p pikinde (Şekil 4.8.(d)) 103,08 eV'de görülen yüksek şiddetteki Si-N (Sun vd. 2017) piki bu görüşü desteklemektedir. Şekil 4.8.(c) de 532,82 eV'deki Si-O piki, grafen iskeletine Si-C bağıyla bağlı Si atomlarının C-Si-O formunda olduğunu göstermektedir. O1s'de 534,31 eV'de görülen N-O piki, N1s'de gözlenen piridin-N oksit gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.8. Si-N-GN için yüksek çözünürlüklü C1s (a), N1s (b), O1s (c) ve Si2p (d) spektrum verilerinin Gaussian eşitliği ile belirlenen muhtemel bağlanma türleri ve bağlanma enerjileri

Çizelge 4.4, N-GN ve Si-N-GN örneklerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları ile belirlenen muhtemel azot içerikli fonksiyonel grupların bağlı miktarlarını göstermektedir.

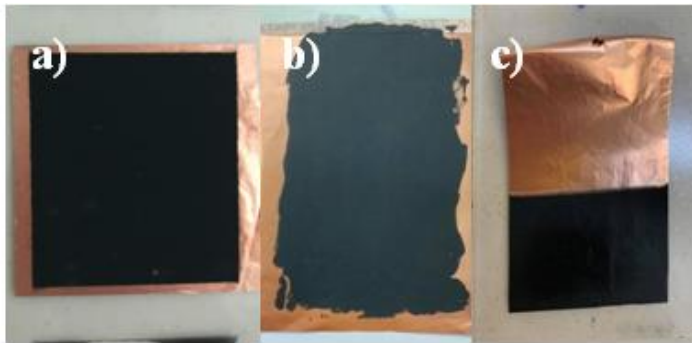
Çizelge 4.4. N-GN ve Si-N-GN örneklerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları ile belirlenen muhtemel azot içerikli fonksiyonel grupların bağıl miktarları (% at.)

Numune adı	Piridinik N	Pirolik N	Grafitik N	Piridin-N Oksit
N-GN	26,17	41,48	8,39	23,96
Si-N-GN	13,14	44,11	14,72	27,21

Çizelge 4.4’de her iki örneğin de yüksek miktarda (>%40) beş üyeli pirolik N içerdiği görülmektedir. Buna karşın N-GN de grafitik N oranının diğer gruplardan oldukça az olması dikkat çekicidir. Si-N-GN de ise piridinik N miktarı N-GN de bulunanın yaklaşık yarısı kadardır. Sonuç olarak her iki örnekte de muhtemel dört fonksiyonel gruptan bazal düzlemde bulunan tek grup olan grafitik N miktarının düşük olması karakterizasyon verileri ile uyumlu olarak küçük boyuta sahip, kusurlu grafen plakalarının oluştuğunu göstermektedir.

4.2. Farklı Yöntemlerle Kaplanmış Olan Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

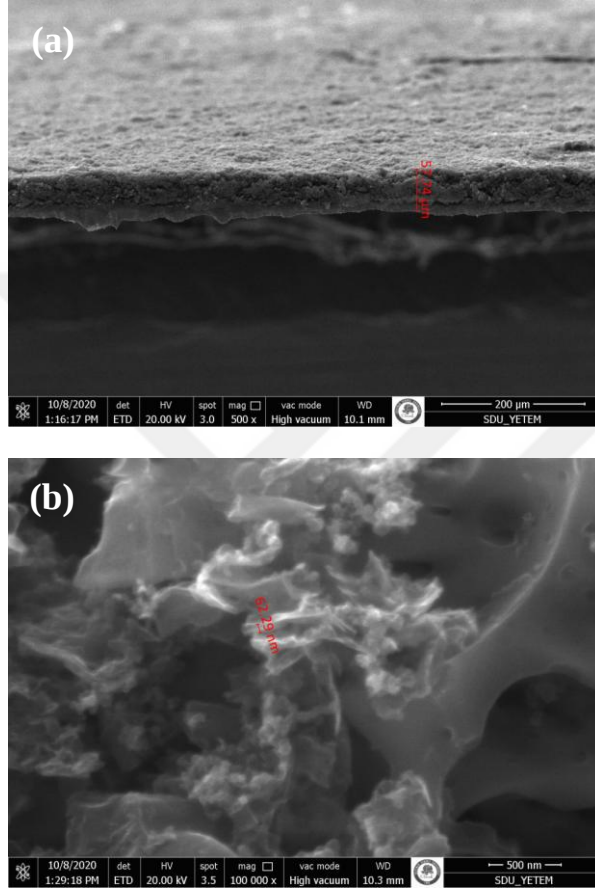
Solvotermal yöntemle sentezlenen toz formundaki N-GN ve Si-N-GN örneklerinin Li-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanılabilmesi için öncelikle 8 µm kalınlığındaki akım toplayıcı bakır folyo üzerine kaplanması gerekmektedir. Elde edilen elektrottaki aktif maddenin mekanik dayanımı, morfolojisi ve kullanılan bağlayıcı miktarı elektrot performansına önemli miktarda etki etmektedir. Bu nedenle, uygun kaplama yönteminin belirlenmesi amacıyla, öncelikle spreycaplama ve serme yöntemlerinde %80 N-GN, %10 iletken karbon siyahı ve %10 PVdF bağlayıcı içeren karışım Bölüm 3.3’te verilen prosedüre göre hazırlanarak bakır folyo üzerine kaplanmıştır. EPD yönteminde ise bağlayıcı ve karbon siyahı kullanmaksızın, IPA:N-GN:Mg(NO₃)₂ kütlece 4:2:1 oranında karıştırılarak Bölüm 3.3 te verilen düzenek yardımıyla, 130 V gerilimde, 30 dk süreyle katot (-) olarak kullanılan bakır folyo üzerine kaplanmıştır. Mg(NO₃)₂ grafen parçacıklarını + yükle yüklemek amacıyla şarj tuzu olarak kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların resimleri Şekil 4.9 da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Spreycaplama yöntemi (a), Serme yöntemi (b) ve EPD yöntemiyle (c) 130 V gerilimde hazırlanmış N-GN elektrotların resimleri

Kaplamalarda birim yüzey başına aktif madde miktarı tüm elektrotlarda eşit olacak şekilde hazırlanmış ve kaplamalar kurutulduktan sonra aktif madde miktarı gravimetrik olarak hassas terazi ile 1,8-2,0 mg/cm² olarak belirlenmiştir.

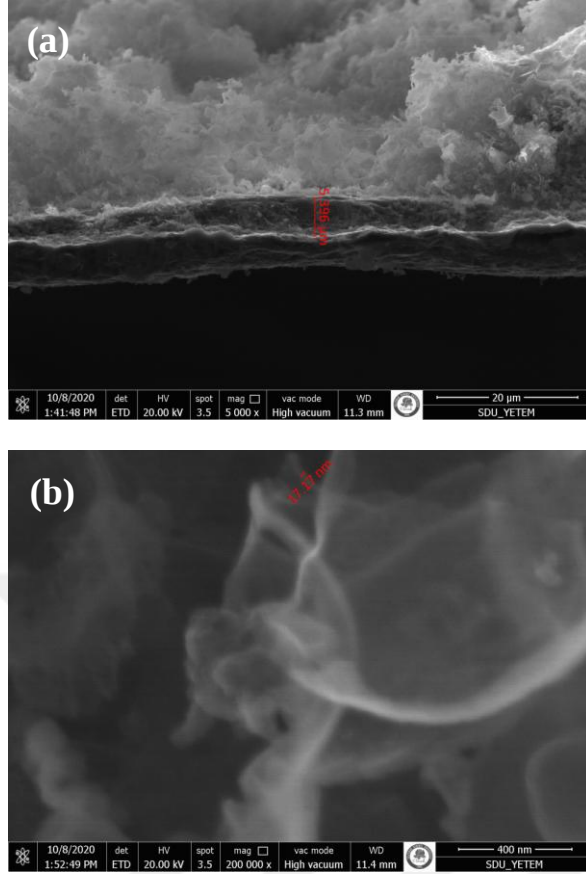
Şekil 4.10'da serme yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin farklı büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10. Serme yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin x500 **(a)** ve x100,000 **(b)** büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntüleri verilmiştir

Şekil 4.10.(a)'da serme yöntemiyle üretilmiş N-GN'nin akım toplayıcı bakır folyo üzerine sık istiflenmiş olarak yaklaşık 50 µm kalınlığında kaplandığı görülmektedir. Şekil 4.10.(b)'deki 100,000 kat büyütülmüş SEM görüntüsünde ise sık istiflenmiş grafen plakalarının üstünde yaklaşık 62 nm kalınlığında daha serbest halde grafen plakalarının varlığı görülmektedir.

Şekil 4.11, EPD yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin farklı büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntülerini göstermektedir.



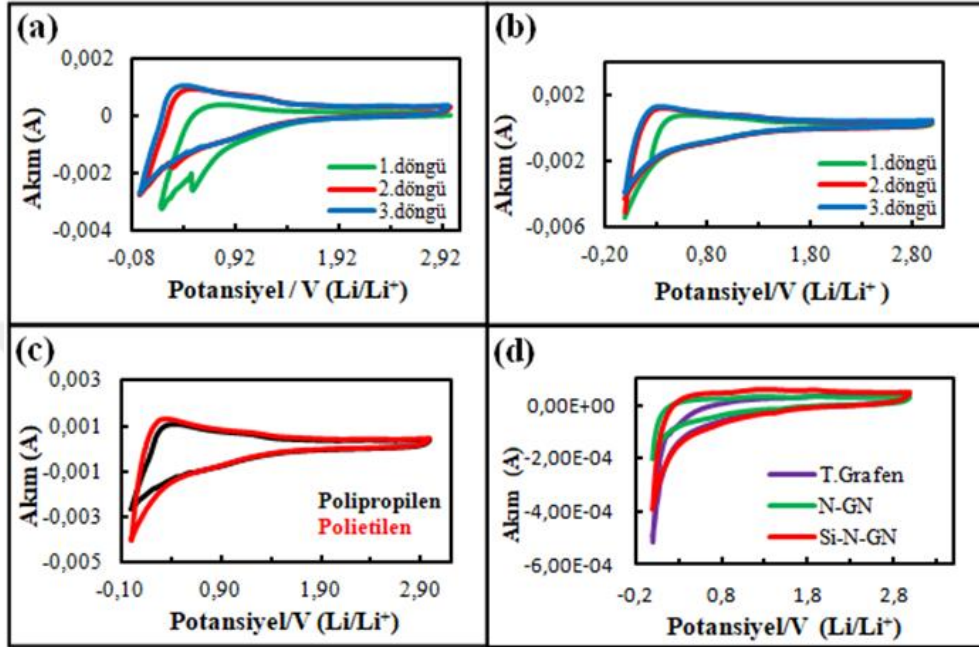
Şekil 4.11. EPD yöntemiyle üretilmiş N-GN elektrotların yan kesitlerinin x5,000 **(a)** ve x200,000 **(b)** büyütme miktarlarında elde edilmiş SEM görüntüleri verilmiştir

Şekil 4.11.(a)'da serme yöntemiyle üretilmiş N-GN'nin akım toplayıcı bakır folyo üzerine sık istiflenmiş olarak yaklaşık 5 μm kalınlığında kaplandığı grafenin büyük bir bölümünün ise hacimli ve birbirinden ayrı plakalar halinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.11.(b)'deki 200,000 kat büyütülmüş SEM görüntüsünde ise yaklaşık 17 nm kalınlığında düşük tabakalı grafen plakalarının varlığı görülmektedir.

4.3. N-GN ve Si-N-GN Temelli Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları

N-GN ve Si-N-GN elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları kapsamında öncelikle yarı hücrede dönüşümlü voltametri testleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, serme yöntemiyle hazırlanarak vakum fırınında 90 $^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece kurutulmuş ve ardından 15 mm çapında dairesel olarak kesilmiş, N-GN veya Si-N-GN elektrotların çalışma elektrotu (WE) ve yine 15 mm çapında dairesel olarak kesilmiş, 30 μm kalınlığındaki Li levhanın karşıt (CE) ve referans elektrot (RE) olarak kullanıldığı CR-2032 tipi yarı hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerde elektrolit olarak %50 EC+%50 DMC içinde çözülmüş 1,0 M LiPF_6 , ayırıcı olarak da PP membran (Celgard, 35 μm) veya PE membran (Solupor, 15 μm) kullanılmıştır. Elektrolit miktarı tüm çalışmalarda hücre

başına 50 μL olarak sabit tutulmuştur. Tüm hücreler, $<0,5$ ppm oksijen ve nem içeren eldivenli kabinde (Glove-box) hazırlanmıştır. CV çalışmaları oda sıcaklığında, $0,5$ mV/s potansiyel tarama hızında ve $0,0$ - $3,0$ V (Li/Li^+) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.12’de verilmiştir.



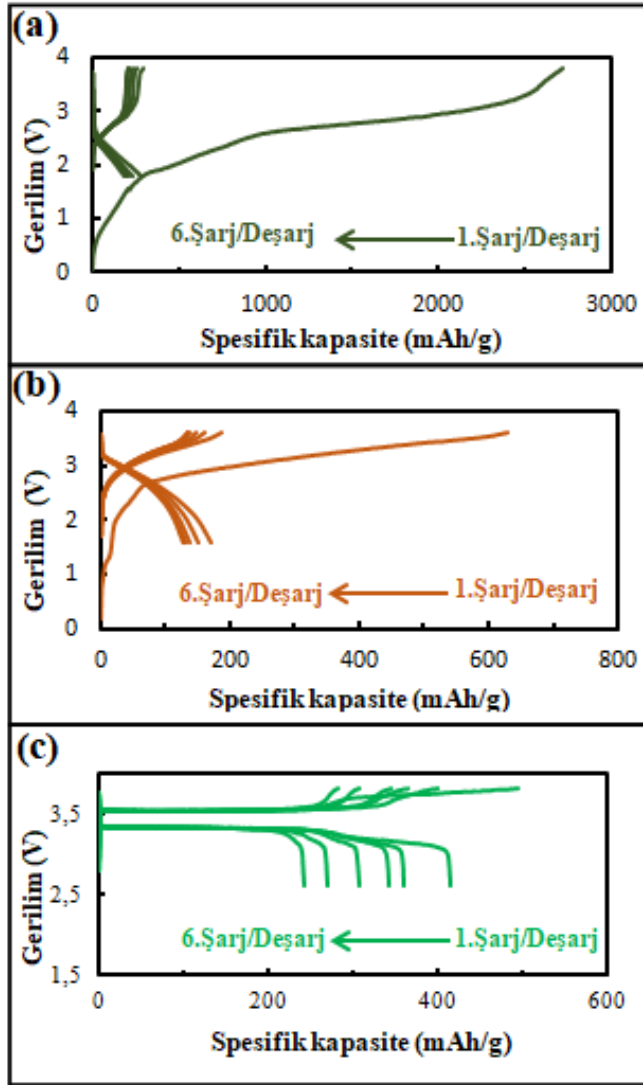
Şekil 4.12. N-GN (a) ve Si-N-GN (b) için ilk üç döngüye ait CV voltamogramları. N-GN’nin WE olarak kullanıldığı yarı hücrede PP ve PE ayırıcıların etkisi (c), N-GN, Si-N-GN ve Ticari grafen (T.grafen)’e ait CV voltamogramlardan üçüncü döngülerin karşılaştırılması (d). Tüm voltamogramlar oda sıcaklığında, $0,5$ mV/s potansiyel tarama hızında ve $0,0$ V- $3,0$ V (Li/Li^+) potansiyel aralığında elde edilmiştir. Hücrelerde elektrolit olarak %50 EC+%50 DEC içinde çözölmüş $1,0$ M LiPF_6 kullanılmıştır

N-GN’ye ait Şekil 4.12(a)’da gösterilen voltamogramlar incelendiğinde 1. döngüde katodik yönde $0,47$ V civarında keskin bir pik gözlenmiş, 2. döngüde bu pikin $0,43$ V’a kayarak 3. döngüde kaybolduğu görülmektedir. Bu pik muhtemelen elektrot-elektrolit arasında KEY oluşumundan kaynaklanmaktadır. Si-N-GN’de ise (Şekil 4.12.(b)) KEY oluşumuna ait indirgenme piki ilk döngüde $0,28$ V’da gözlenmiş, 2. ve 3. döngülerde ise gözlenmemiştir. Ayrıca, ilk döngüden sonraki kapasite kaybının N-GN’de Si-N-GN’den daha fazla olduğu görülmektedir. Genel olarak, katodik ve anodik yönlerde N-GN ve Si-N-GN’nin $0,0$ - $2,0$ V aralığında hem kapasitatif hem de Faradaik olarak tüm kapasitesini şarj/deşarj ettiği söylenebilir. Şekil 4.12.(c)’de, N-GN’nin WE, ayırıcı olarak da PP veya PE nin kullanıldığı yarı hücrelere ait voltamogramların 3. döngüleri verilmiştir. Buna göre PE ayırıcının, PP ayırıcıya göre $0,0$ - $3,0$ V aralığında katodik ve anodik yönlerde sergilediği daha geniş voltamogram ile çalışılan sistem için

daha uygun olduğu görülmektedir. Bu nedenle ilerleyen tüm yarı ve tam hücre çalışmalarında ayırıcı olarak PE kullanılmıştır. Şekil 4.12 (d)'de N-GN, Si-N-GN ve T.Grafene ait voltamogramların 3. döngüleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

4.4. Kaplama Yönteminin Etkisi

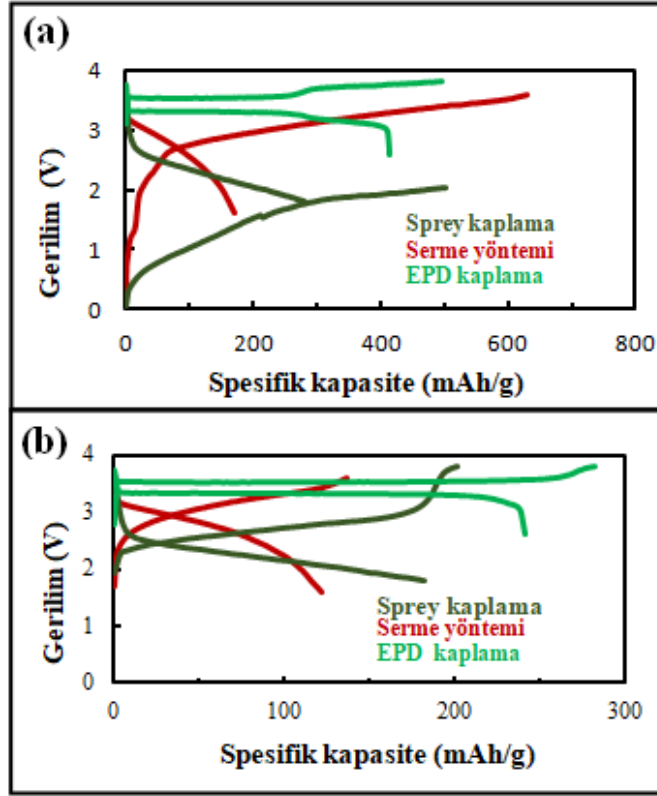
N-GN ve Si-N-GN elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları kapsamında kaplama yönteminin anot kapasitesi üzerine etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla, 15 mm çapında dairesel olarak kesilmiş, farklı kaplama yöntemleriyle hazırlanan N-GN veya Si-N-GN elektrotların anot ve hazır olarak satın alınan, 12µm kalınlığındaki Al akım toplayıcı üzerine 15 mg/cm² aktif madde içerecek şekilde kaplanmış LFP'nin katot olarak kullanıldığı tam hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerde elektrolit olarak %50 EC+%50 DMC içinde çözölmüş 1.0 M LiPF₆, ayırıcı olarak da PE membran (Celgard, 15 µm) kullanılmıştır. Hücrelerin C/10 deşarj hızında (1C=170 mAh) galvanostatik şarj/deşarj performansları elde edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Sprey kaplama yöntemi (a), serme yöntemi (b), EPD yöntemi (c) ile üretilen N-GN elektrotların anot olarak kullanıldığı tam hücrelerdeki spesifik şarj/deşarj kapasiteleri. Katot: LFP, uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen), elektrolit: %50 EC+%50 DMC içinde çözölmüş 1,0 M LiPF₆

Şekil 4.13’de verilen farklı kaplama yöntemleriyle elde edilmiş N-GN anotların ilkdeşarj kapasiteleri, sprey kaplamada 320 mAh/g, serme yönteminde 180 mAh/g ve EPD yönteminde 415 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca tüm kaplama yöntemlerinde, özellikle serme ve sprej kaplama yöntemlerinde ilk şarj kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görölmektedir. Bu durum N-GN anot yüzeyinde, şarj sırasında istenmeyen kalın KEY tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Kalın KEY tabakası, elektrolitin tükenmesine ve şarj/deşarj sırasında gaz ürünler oluşumuna, sonuç olarak da sonraki döngülerde büyük kapasite kayıplarına neden olur. Bu durum, serme ve sprej kaplama yöntemleriyle üretilen anotlardaki düşük kapasiteyi açıklamaktadır.

Kullanılan kaplama yöntemleri ile üretilmiş N-GN elektrotların kullanıldığı tam hücredeki anot performansları Şekil 4.14’de ilk ve 6. döngüler için karşılaştırmalı olarak verilmiştir

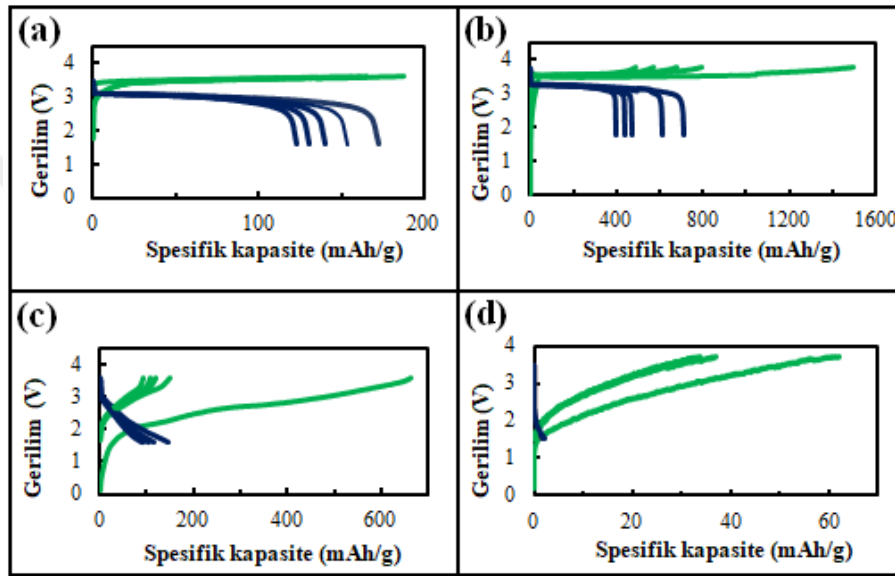


Şekil 4.14. Sprey, serme ve EPD yöntemleri ile üretilmiş N-GN elektrotların kullanıldığı tam hücredeki anot performansları. Birinci döngü (a), altıncı döngü (b) Tüm koşullar Şekil 4.13 ile aynıdır

Şekil 4.14’de verilen 1. ve 6. döngü sonuçlarına göre EPD ile kaplama yönteminin yüksek kapasite ile avantajlı olduğu görünmektedir. İlk 6 döngü sonundaki kapasite kaybının EPD yönteminde en fazla olmasına rağmen 250 mAh/g deşarj kapasitesi ile halen diğer yöntemlerden yüksek performans sergilemektedir. Ayrıca, EPD elektrot, sabit gerilimli düzgün şarj/deşarj profili ile öne çıkmaktadır. Diğer taraftan, EPD, spre ve serme yöntemleri ile üretilen N-GN elektrotların 6. döngü sonundaki deşarj kapasitelerinin grafit için literatürde verilen 372 mAh/g değerinin çok altında olduğu görülmektedir. Kararsız KEY tabakasının neden olduğu bu durum elektrolit ile N-GN arasındaki etkileşimlerin düzenlenmesi ile giderilebilir.

4.5. Elektrolitin Etkisi

Li-iyon pillerde elektroliti oluşturan tuzun iletkenliği, elektrolit ile olan etkileşimi, elektrolitin polaritesi ve dipol momenti pilin performans parametreleri üzerinde kritik etkiye sahiptir. EPD yöntemi ile kaplanmış N-GN anotlu Li-iyon pillerin performanslarının artırılması amacıyla, 1,0 M LiPF_6 içeren PC, EC, DMC ve DEC gibi siklik ve lineer aprotik karbonat eterlerini içeren çözücüler ve çözücü karışımlarını içeren elektrolitlerde Li-iyon tam hücreler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te sunulmuştur.



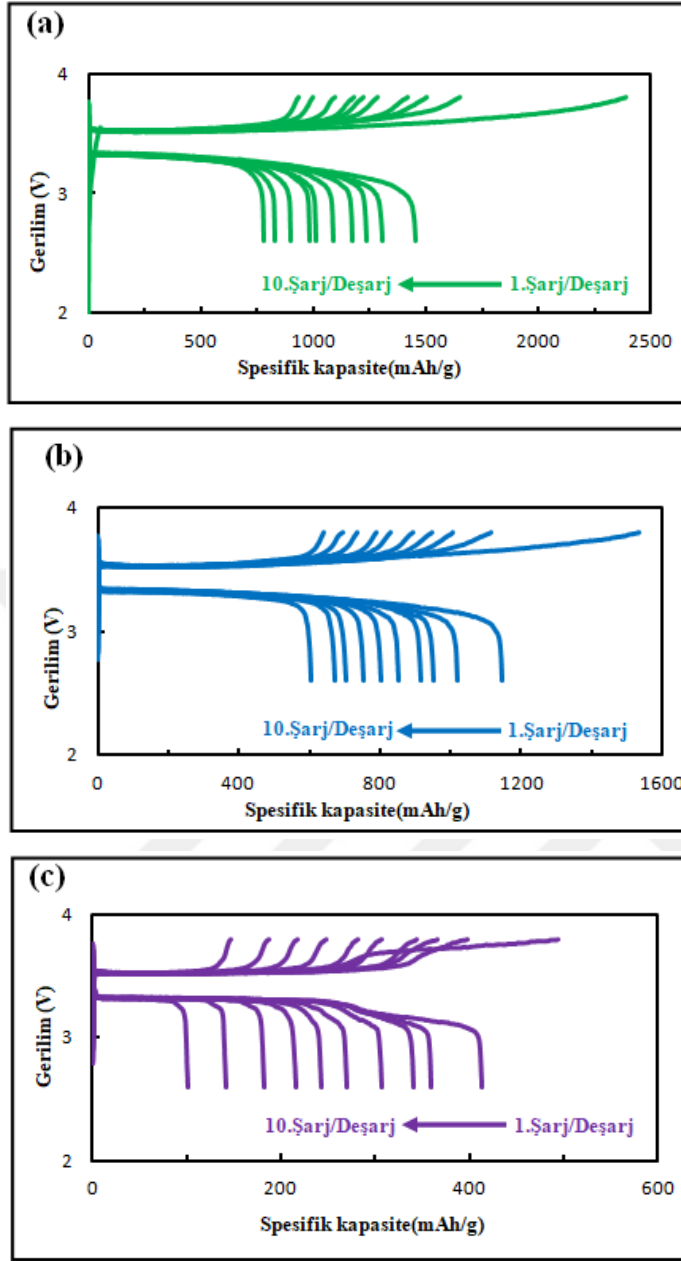
Şekil 4.15. %65 DMC, %35 EC (a), %50 DMC, %50EC (b), %65 DEC, %35 EC (c), %60 PC, %40 EC (d) içeren Li-iyon pillerin ilk beş döngülerine ait şarj/deşarj performansları. Katot:LFP, uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen) dir

Şekil 4.15. (a) ve (b) karşılaştırıldığında EC oranı sabit tutulmuş, %65 DMC içeren elektrolitte ilk döngü için 175 mAh/g spesifik kapasite elde edilirken DMC oranı %50'ye düşürüldüğünde kapasitenin yaklaşık 4.5 kat artarak grafen için verilen teorik değer olan 740 mAh/g değerinin de üstüne çıkarak 780 mAh/g'a yükseldiği görülmüştür. Bu durum elektrolitteki küçük bir değişimin kapasiteye yansıttığı kritik önemi açıkça göstermektedir. Benzer şekilde Şekil 4.15.(a) ile (c) karşılaştırıldığında EC oranı sabit fakat %65 DMC yerine %65 DEC kullanılmıştır. DMC yerine daha apolar olan DEC'in kullanılması ile ilkdeşarj kapasitesi yaklaşık olarak sabit kalmakla birlikte (175 mAh/g) DEC kullanılması ile şarj/deşarj rejiminin önemli ölçüde bozulduğu görülmüştür. Şekil 4.15.(d)'de çözücü olarak siklik karbonat eter olan PC ve EC karışımı kullanılmış fakat 8 mAh/g gibi önemsiz bir değer gözlenmiştir. Sonuç olarak yüksek polariteli siklik (EC) ve lineer (DMC) karbonat eterlerini eş miktarda içeren çözücü karışımının N-GN için en uygun karışım olduğu belirlenmiştir.

4.6. EPD Parametrelerinin Etkisi

EPD, belirli gerilimde yüklenmiş paralel elektrotlar arasında oluşan elektrik alanı etkisinde, süspansiyondaki yüklü parçacıkların elektrotlara yönlendirerek yüzeyde tutunmalarını sağlayan elektrokimyasal yöntemdir. EPD ile üretilen elektrotların yapısına uygulanan gerilim, gerilimin uygulama zamanı, karışımındaki yüklenecek olan parçacıkların türü ve yükü gibi birçok parametre etki etmektedir (Ma vd. 2018). Bu tez çalışması kapsamında uygulanan gerilim 130 V ve diğer tüm parametreler sabit kalmak şartıyla uygulanan gerilim süresi 10, 20 ve 30 dk. olarak değiştirilmiş ve üretilen elektrotların önceki bölümlerde optimize edilen (Elektrolit:%50 DMC+%50 EC içinde 1,0 M LiPF₆; Ayırıcı: PE) hücre bileşenlerini içeren tam hücrelerde 0.1 A/g akım yoğunluğunda test edilmiş ve spesifik kapasiteler belirlenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.16'da sunulmuştur.

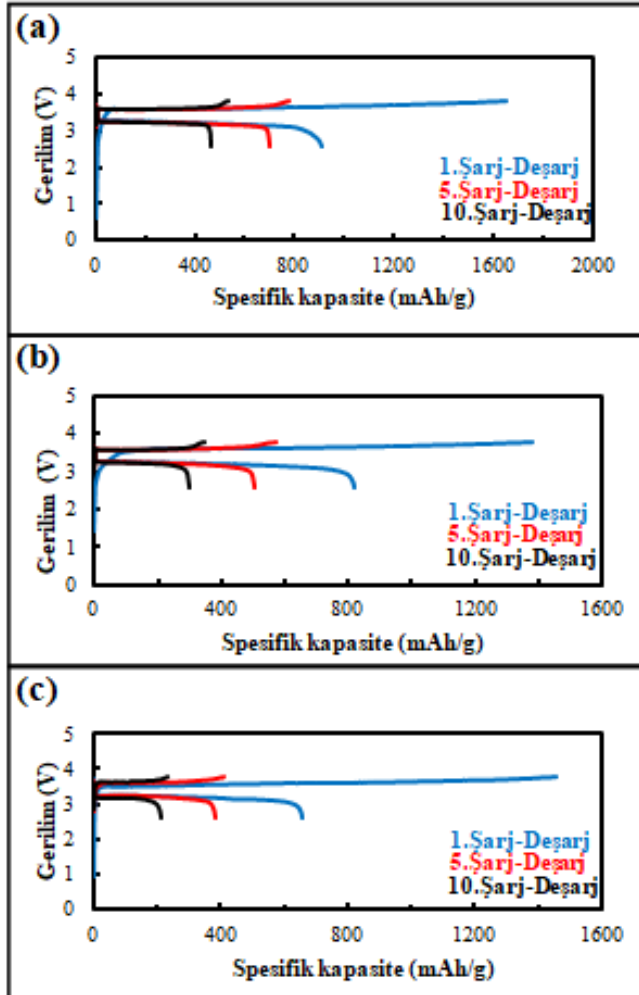




Şekil 4.16. EPD yöntemiyle 130 V gerilimde 10 dk **(a)**, 20 dk **(b)** ve 30 dk **(c)** uygulama sürelerinde üretilen N-GN anot elektrotlara ait tam hücre spesifik şarj/deşarj kapasitesi verileri. Katot: LFP; Elektrolit: %50 DMC+%50 EC içinde 1,0 M LiPF₆; Ayırıcı: PE; Uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen)

Şekil 4.16’da verilen ilkdeşarj kapasiteleri; 10 dk da üretilen N-GN elektrot için 1480 mAh/g, 20 dk için 1190 mAh/g ve 30 dk için 425 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Buna göre EPD uygulama süresi arttıkça spesifik kapasitenin hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. EPD süresi arttıkça kaplanan N-GN miktarının da artması beklenir. Buna göre, 10 dk uygulama süresinde üretilen N-GN elektrot için 0,95 mg/cm², 20 dk

için $1,35 \text{ mg/cm}^2$ ve 30 dk için $1,58 \text{ mg/cm}^2$ olarak bulunmuştur. Dolayısıyla uygulama süresi arttıkça kaplama kalınlığının artması ve Şekil 4.11’de SEM görüntülerin ile belirlenen hacimli grafen plakalarından oluşan tabaka kalınlığının artması kapasitedeki azalmanın nedeni olabilir. Şekil 4.16.(a)’da verilen aynı koşullarda 10 dk uygulama süresinde Si-N-GN ve karşılaştırma amacıyla ticari grafen için de EPD yöntemiyle elektrotlar hazırlanmış ve N-GN için kullanılan aynı hücre bileşenleriyle test edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. EPD yöntemiyle 130 V gerilimde 10 dk uygulama süresinde üretilen N-GN (a), Si-N-GN (b) ve ticari grafen (c) anot elektrotlara ait tam hücre spesifik şarj/deşarj kapasitesi verileri. Katot: LFP; Elektrolit: %50 DMC+%50 EC içinde 1,0 M LiPF_6 ; Ayırıcı: PE; Uygulanan akım: 0,1 A/g (grafen)

Şekil 4.16’daki verilerden birinci döngü için spesifikdeşarj kapasiteleri N-GN, Si-N-GN ve ticari grafen için sırasıyla 980 mAh/g, 815 mAh/g ve 630 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Tüm elektrotlar için elektrotlardaki aktif madde miktarı $1,4\text{-}1,5 \text{ mg/cm}^2$

aralığındadır. İlk döngülerde elde edilen çok yüksek kapasiteye rağmen onuncu döngüde kapasitenin önemli miktarının geri dönüşümsüz olarak kaybedildiği görülmüştür.

İlerleyen çalışmalarda elektrolite stabil KEY tabakası oluşturabilecek katkı maddelerinin eklenmesi, grafenin Sn ve Si gibi alaşım ve FeS ve CoS gibi dönüşüm anot malzemeleriyle kompozitlerinin oluşturularak şarj edilebilirlik ve hız performanslarının artırılması planlanmaktadır. Ayrıca, katot olarak 3,3 V gerilime sahip LFP'nin yanında 2,6 V'luk LTO ve >4,0 V NMC katotlarla da test edilerek çalışma gerilimin etkisi de araştırılacaktır.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında aşağıdan yukarıya üretim yöntemlerinden olan solvotermal yöntemle ilgili çıkış maddeleri kullanılarak N-GN ve Si-N-GN üretilmiştir. Sentezlenen ürünlerin morfolojik yapıları SEM ile görüntülenmiş, yüzey alan ve gözenek boyutu dağılımları N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Buna göre N-GN'nin sık istiflenmiş grafen tabakalarının birbirine bağlandığı dairesel şekilli düzenli mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu, Si-N-GN'nin ise dağınık haldeki çoklu grafen plakalardan oluşan yapıya sahip olduğu görülmüştür. XRD ve Raman ölçümleri ile grafenden oluşan kristal yapının her iki örnekte de grafitte olduğundan daha geniş plakalar arası boşluklu ve kusurlu grafen plakalarından oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, grafen plakasına heteroatomların katkılandırılması ile ilişkilendirilmiştir. XPS sonuçlarına göre N-GN'de grafene %5,4 (at.) oranında N atomlarının katkılандığı, Si-N-GN'de ise %2,5 (at.) N ve %5,5 (at.) Si atomlarının katkılандığı bulunmuş ve bu sonuçlar ilgili elemente ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumdaki bağlanma pikleri ile kanıtlanmıştır.

Sentezlenen heteroatom katkılanmış grafen ürünlerden Li-iyon pillerde kullanılabilecek anot elektrot üretimi için bakır folyo akım toplayıcı üzerine serme, spre ve EPD yöntemleri kullanılmış ve bu elektrotların performansları test edilmiştir. Buna göre, EPD yöntemiyle üretilen anotların yüksek spesifik deşarj kapasitesi sergilediği bulunmuş ve EPD ile üretilen N-GN elektrotların anot olarak kullanıldığı yarı hücrelerde PP ve PE ayırıcıların etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak PE ayırıcının daha yüksek performans sergilediği bulunmuştur. LFP katotların kullanıldığı tam hücrelerde ise öncelikle kullanılan $LiPF_6$ tuzu aynı kalmak koşuluyla sıklık ve lineer karbonat bazlı çözücülerin etkisi incelenmiş ve yüksek polariteli %50 DMC+%50 EC karışımının en uygun çözücü olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak, EPD ile kaplama yönteminde elektrot özelliklerine etki edebilecek parametrelerden olan gerilim uygulama süresinin, optimum hücre bileşenlerine sahip tam hücrelerde N-GN anotların performanslarına olan etkisi incelenmiştir. Buna göre, uygulama süresi arttıkça artan kaplama miktarı ve kalınlığına bağlı olarak deşarj kapasitesinin önemli miktarda azaldığı görülmüştür. Üretilen N-GN ve Si-N-GN elektrotların performansları aynı koşullarda üretilen ticari grafen ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilerden birinci döngü için spesifik deşarj kapasiteleri N-GN, Si-N-GN ve ticari grafen için sırasıyla 980 mAh/g, 815 mAh/g ve 630 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin grafen temelli anotlar için literatürdeki en yüksek değerler arasında olmasına karşın ardışık şarj/deşarj döngüleri sonrasında yüksek kapasite kaybı gözlenmiştir.

İlerleyen çalışmalarda, elektrolite stabil KEY tabakası oluşturabilecek metil tetrahirofur ve lityumbisoksalatoborat gibi katkı maddelerinin eklenmesi, grafenin Sn ve Si gibi alaşım ve FeS ve CoS gibi dönüşüm anot malzemeleriyle kompozitlerinin oluşturularak şarj edilebilirlik ve hız performanslarının artırılması planlanmaktadır. Ayrıca, katot olarak 3,3 V gerilime sahip LFP'nin yanında 2,6 V'luk LTO ve >4,0 V NMC katotlarla da test edilerek çalışma gerilimin etkisi araştırılacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Andersson, A. M., Abraham D. P., Haasch, R., MacLaren, S., Liu J., Amine, K. 2002. Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem.* 149,(10): A1358-A1369.
- Armaroli, N. and Balzani V. 2011. Towards an electricity-powered world. *Energy & Environmental Science.* 4, 3193.
- Balbuena, P. B. and Wang, Y. 2004. Lithium-ion batteries, Solid Electrolyte Interphase. Imperial Collage Press, London, pp. 111-128.
- Bayram, E. and Ayranci, E. 2010. Electrochemically Enhanced Removal of Polycyclic Aromatic Basic Dyes from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Cloth Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 48, 1711730.
- Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A. and Cui, Y. 2008. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature nanotechnology.* vol. 3, 31-35.
- Chang, K., Chen, W. X. 2011. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, vol. 5: (6) 4720-4728.
- Co, 1984. No individual items are abstracted in this volume., vol. 1. 1075 p.
- Evanoff, K., Magasinski, A., Yang, J. B., Yushin, G. 2011. Nanosilicon-Coated Graphene Granules as Anodes for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater* vol. , 1, 495–498.
- Fan, Z. J., Yan J., Wei, T., Ning, G. Q., Zhi, L. J., Liu, J. C., Cao, D. X., Wang, G. L. and Wei, F. 2011. Nanographene-Constructed Carbon Nanofibers Grown on Graphene Sheets by Chemical Vapor Deposition: High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, vol. 5, no 4, 2787–2794.
- Fransson, L. 2002. Design and Characterisation of new Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. Doktora tezi, Uppsala University, Uppsala.
- Gulbinska, M. 2014. Lithium-ion Battery Materials and Engineering. Springer-Verlag, London, 1865-3529
- Guo, Y.G., Hu, J.-S. and Wan, L.J. 2008. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices, *Advanced Materials*, vol. 20, 2878-2887.
- Herron, J.A., Kim, J., Upadhye, A.A., Huber, G.W., Maravelias, C.T. 2014. A general framework for the assessment of solar fuel technologies, *Energy Environ. Sci.* Vol. 8, 126–157.
- Huang, Y., Luo, J., Peng, J., Shi, M., Li, X., Wang, X. and Chang, B. 2020. Porous silicon graphene carbon composite as high performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Energy Storage*, vol. 27, 101075.
- Jeon, I.Y., Choi, H.J., Jung, S.M., Seo, J.M., Kim, M.J., Dai, L. and Baek, J.B. 2012. Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction *J. Am. Chem. Soc.* 135 1386–1393.
- Ji, L. W., Tan, Z. K., Kuykendall, T., An, E. J., Fu, Y. B., Battaglia, V., Zhang, Y. G. 2011. Multilayer nanoassembly of Sn-nanopillar arrays sandwiched between

- graphene layers for high-capacity lithium storage. *Energy & Environmental Science*, vol. 4 , 3611.
- Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M. and Zhang, X, 2011. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 4, 2682.
- Jiang, W., Wang, H., Xu, Z., Li, N., Chen, C., Li, C., Li, J., Lv, H., Kuang, L., Tian, X. 2018. A review on manifold synthetic and reprocessing methods of 3D porous graphene-based architecture for Li-ion anode. *Chemical Engineering Journal*, 335, 954–969.
- Jiante, Xu., Min, W., Nilantha, W., Mietek, J., Shixue D.and Liming, D. 2015. High-Performance Sodium Ion Batteries Based on a 3D Anode from Nitrogen-Doped Graphene Foams, *Advanced Functional Materials*, 27, 2042–2048.
- Kamali, A. R. and Fray, D. J. 2011. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 27, 14-24.
- Karaman, C., Bayram, E., Karaman, O., ve Aktaş, Z. 2020. Preparation of high surface area nitrogen doped graphene for the assessment of morphologic properties and nitrogen content impacts on supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 868, 114197.
- Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. and Car, R. 2007. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *NANO LETTERS* vol. 8, 36-41.
- Lee, J. K., Ryu, D., Ju, J. B., Shul, Y., Cho, B. and Park, D. 2002. Electrochemical characteristics of graphite coated with tin-oxide and copper by fluidised-bed chemical vapour deposition. *Journal of power sources*, vol. 107, no. 1, pp. 90-97.
- Linden, D. 1984. Handbook of batteries and fuel cells. McGraw-Hill Book, New York, 1088 pp. 885-889.
- Linden, D., Reddy, T. B. 2002. Handbook Of Batteries 3rd Edition. McGraw-Hill Book Co, New York, 3.
- Ma, Y., Han, Jiemin, W., M., Chen, X. and Jia, S. 2018. Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications. *J Materiomics*, 4, 108-120.
- Mukhopadhyay, I., Hoshino, N., Kawasaki, S., Okino, F., Hsu, W. K., Touhara, H. 2002. Electrochemical Li Insertion in B-Doped Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149 (1) A39-A44
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science AAAS*, vol 306, May 18, 666-669.
- Ohzuk, T. and Broddn, R.J. 2007. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 174, 449-456.
- Ozawi, K. 2009. Lithium Ion Rechargeable Batteries. Wiley-vch verlag, Tokyo, 112-0013.
- Padbury R. ve Zhang X. 2011. Lithium–oxygen batteries-Limiting factors that affect performance. *J.Power Sources*, vol. 196, (10): 4436-4444.

- Pang Q, Liang X, Kwok C Y and Nazar L F. 2016. Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*, vol 1, (8): 1-11.
- Park, J. 2012. Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, Wiley-Vch verlag, Germany, 978-3-527-33151-2
- Persson, K., Sethuraman, V. A., Hardwick, L. J., Hinuma, Y., Meng, Y. S., Ven, A., Srinivasan, V., Kostecki, R. and Ceder, G. 2010. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1176.
- Pumera M. 2011. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 668–674.
- Reddy, M., Subba Rao, G., and Chowdari, B. 2013. Metal oxides and oxysalts as anode materials for li ion batteries. *Chemical reviews*, vol. 113, 5364-5457.
- Sonia, F. J., Aslam, M., Mukhopadhyay, A. 2020. Understanding the processing-structure-performance relationship of graphene and its variants as anode material for Li-ion batteries: A critical review. *Carbon*, 156, 130-165.
- Sun, X., Liu, H.T., and Cheng, F. 2017. Oxidation behaviour of silicon nitride fibers obtained from polycarbosilane fibers via electron beam irradiation curing. *RSC Advances*. Vol:7, 47833-47839 ss.
- Tang, M., Carter, W. C. and Chiang, Y.-M. 2001. Electrochemically driven phase transitions in insertion electrodes for lithium-ion batteries: examples in lithium metal phosphate olivines, *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 501-529.
- Wakihara, M. 2001. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering*, vol. 33, 109-134.
- Wang, H., Cui, L.F., Yang, Y., Sanchez Casalongue, H., Robinson, J. T., Liang, Y., Cui, Y., Dai, H. and Am, J. 2010. Mn₃O₄–Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, vol.132 , 13978–13980.
- Wang, X. L., Han, W.Q., Chen, J. and Graetz, J. 2010. Single-crystal intermetallic MSn (M= Fe, Cu, Co, Ni) nanospheres as negative electrodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, 1548-1551.
- Wang, X. Y., Zhou, X. F, Yao, K., Zhang, J. G. And Liu, Z. P. 2011. A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries *Carbon*, vol. 49, 133-139.
- Warner, J. 2015. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design Chemistry, Components, Types and Terminology, Elsevier, Amsterdam, pp-38.
- Wei, C., He, W., Zhang, X., Shen, J. and Ma, J. 2016. Recent progress in hybrid cathode materials for lithium ion batteries. *New Journal of Chemistry*, vol. 40, pp. 2984-2999.
- Winter, M. and Phys, Z. 2009. The Solid Electrolyte Interphase -The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 223 , 1395-1406.

- Wu, Z. S., Ren, W. C., Xu, L., Li, F. and Cheng, M. 2011. Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Super high Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, vol. 5, (7): 5463-5471.
- Xing, Y., He, W., Pecht, M. and Tsui, K. L. 2014. State of charge estimation of lithium ion batteries using the open-circuit voltage at various ambient temperatures. *Applied Energy*, vol. 113, pp. 106-115.
- Xu, K., Zhang, S., Jow, T. R., Xu, W. and C. A. 2002. Angell, LiBOB as salt for lithium ion batteries: a possible solution for high temperature operation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, 26-29.
- Yang, L., Gao, Q., Li, L., Tang, Y. and Wu, Y. 2010. Mesoporous germanium as anode material of high capacity and good cycling prepared by a mechanochemical reaction. *Electrochemistry Communications*, vol. 12, 418-421.
- Yi, R., Dai, F., Gordin, M. L., Chen, S. and Wang, D. 2013. Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, vol. 3, 295-300.
- Yin, S., Zhang, Y., Kong, J., Zou, C., Li, C. M., Lu, X., Ma, J., Boey, V. and Chen. X. 2011. Assembly of Graphene Sheets into Hierarchical Structures for High-Performance Energy Storage. *ACS Nano*, vol. 5, 3831–3838.
- Yoo, E., Kim J., Hosono, E., Zhou, H.S., Kudo, T., Honma, I. 2008. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.*, vol. 8, 2277-2287.
- Yoshino, A. 2004. Development of the lithium-ion battery and recent technological trends, *Lithium-ion batteries*, Elsevier, pp. 1-19.
- Zhong, F., He, Y., Wang, P., Chen, C., Lin, Y., Wu, Y. and Chen, J. 2019. Self-assembled graphene oxide-graphene hybrids for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating. *Applied Surface Science*, 488, 801-812.
- Zhou, G., Wang, D.W., Li, F., Zhang, L., Li, N., Wu, Z.S., Wen, L., Lu, G. Q., Cheng, H.M. 2010. Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater*, vol. 22, 5306–5313.
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q. and Zhang, H. 2014. Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications. *Small*, Wiley-VCH Verlag, 10, (17) : 3480-3498.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra KURU

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2012-2017	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Kimyager	Yüksel Tohum Tarım Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi, Antalya
2020-Devam Ediyor.	

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Bayram E., Karaman C., Kuru Z., Karaman O., "Electrosorptive disinfection of Escherichia coli (E.coli) aqueous solutions by activated carbon monolith electrodes", Water Science and Technology-Water Supply, no.7, pp.6-9, 2020