

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

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR NMC KATOT
MÜREKKEPLERİNİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Sena TUNCA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2024

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

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR NMC KATOT
MÜREKKEPLERİNİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Sena TUNCA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

EYLÜL 2024

Fatma Sena TUNCA tarafından hazırlanan “LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR NMC KATOT MÜREKKEPLERİNİN SENTEZİ” adlı tez çalışması 17.09.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

(17/09/2024)

Fatma Sena TUNCA





Aileme, sevdiklerime ve aydınlık yarınlara ithafen...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bu tezin hazırlanmasında bana rehberlik eden, değerli görüşleri, yapıcı eleştirileri ve her zaman teşvik edici tutumlarıyla bana yol gösteren, aynı zamanda bilimsel kariyeri ve insani özellikleri açısından bizlere örnek olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasının tamamlanmasında kendisinin engin bilgi birikiminin, sürekli desteğinin ve sabrının etkisi çok büyük. Bu süreçte gösterdiği sabır ve anlayış için kendisine ve ailesine minnettarım.

Laboratuvar olanakları konusunda değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, laboratuvarı hep yanımızda bulduğumuz, tüm tez aşamalarımda ve deneylerimde bire bir yardımcı olan, her zaman teşvik eden, titizlikte beni yönlendiren ve bizlere kişiliği ile değer katan kıymetli hocam Sayın Öğr. Gör. Samet USTA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte gösterdiği sabır ve anlayış için kendisine ve ailesine minnettarım.

Bu tezde yapılan çalışmalarda 2210-C yurt içi öncelikli alanlar burs programı kapsamında beni gerek maddi gerek manevi desteklediklerinden dolayı TÜBİTAK ve TÜBİTAK BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda bu tezde yapılan çalışmaları 121N545 numaralı “Akıllı Enerji Depolama Sistemleri İçin Basılmış Süperkapasitörler ve Piller” isimli proje ile destekleyen TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na (ARDEB) ve uluslararası CORNET: Collective Research NETworking programına ve beni bu programa uygun gören tez danışmanım Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a tekrar teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ile Sakarya Üniversitesi Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM) yönetici ve araştırmacılarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım olan Seda EĞRİ'ye, İrem DİNÇ'e, Ahmet Talha SEVİNÇ'e ve yine değerli arkadaşlarım Behiye Ebrar MERCAN ve Kadriye KORAL'a teşekkür ederim.

Gerek maddi, gerekse manevi desteklerini her zaman hissettiğim biricik annem Hava TUNCA'ya, babam İbrahim TUNCA'ya, kardeşim Enver Baki TUNCA'ya ve kardeşim ve aynı zamanda gelecekteki meslektaşım Ayşe Yadigar TUNCA'ya, canım aileme hep yanımda oldukları için minnettarım.

Fatma Sena TUNCA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER VE ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	5
2.1. Enerji Depolama Teknolojileri.....	5
3. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) KATOTLAR	11
3.1. NMC Katot Malzeme Sentez Yöntemleri	13
3.1.1. Birlikte çöktürme yöntemi	13
3.1.2. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu yöntemi	14
3.1.3. Sol-jel yöntemi.....	15
4. LİTYUM İYON PİL ELEKTROTLARI İÇİN KARBON ESASLI	
TAKVİYELER.....	17
4.1. Grafen.....	18
4.2. Grafen Sentez Yöntemleri.....	19
4.2.1. Eksfoliyasyon yöntemi.....	19
4.2.1.1. Mekanik eksfoliyasyon	19
4.2.1.2. Elektrokimyasal eksfoliyasyon	19
4.2.1.3. Termal eksfoliyasyon.....	20
4.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	21
4.2.3. Piroliz yöntemi.....	21
5. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİRLİK	23
5.1. Serigrafi Yöntemi	24
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
6.1. NMC_{811} Sentezi	27
6.2. Kompozit Katot Üretimi.....	27
6.2.1. Grafen oksit (GO) üretimi.....	27
6.2.2. iGO@NMC_{811} sentezi.....	28
6.2.2.1. iGO@NMC_{811} /PEO-CMC-W katot üretimi	29
6.3. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	30
6.3.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)	30
6.3.2. Raman spektroskopisi	30
6.3.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi.....	31

6.3.4. Reolojik analiz.....	32
7. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	59



KISALTMALAR

A	: Amper
APTES	: 3-aminopropyltrimethoxysilane
C	: Galvanostatik çevrim hızı
CMC	: Carboxymethyl cellulose
CV	: Çevrimsel Voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
g	: Gram
GO	: Grafen oksit
Hz	: Hertz
iGO	: İndirgenmiş grafen oksit
mAh g⁻¹	: Miliamper saat / gram
mV s⁻¹	: Milivolt / saniye
NMC	: Lityum nikel mangan kobalt oksit
NMP	: N-methyl-2-pyrrolidinone
PEO	: Polyethylene oxide
PVDF	: Polyvinylidene fluoride
V	: Voltaj
XRD	: X-ışını kırınımı analizi



SİMGELER

Ω	: Ohm
θ	: Saçılan düzlemler arasındaki açı
μm	: Mikrometre
$\text{\AA}$	: Armstrong
R_0	: Kütle direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
R_e	: Yüzey direnci



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 7.1. Kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olarak I003/I104 ve R-faktörü değerleri.	33
Tablo 7.2. Tozların ID/IG oranları.	38
Tablo 7.3. NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP, NMC ₈₁₁ /PEO-CMC-W ve NMC ₈₁₁ @rGO/PEO-CMC-W katotlarının kütle direnci (R ₀), yüzey direnci (R _e) ve yük aktarım direnci (R _{ct}) değerleri.	41
Tablo 7.4. NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP, NMC ₈₁₁ @iGO/PVDF-NMP ve NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W katotlarının 50 çevrimden önce ve sonra I003/I104 değerleri.	46



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bir lityum-iyon pilin şematik gösterimi.	7
Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yönteminin şematik gösterimi.	14
Şekil 4.1. Grafen yapısı.....	18
Şekil 5.1. Ekran baskı yönteminin uygulama gösterimi.	24
Şekil 6.1. iGO@NMC ₈₁₁ kompozitinin üretim sürecinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 6.2. 3 aralıklı tiksotropi testinin grafik üzerinde şematik gösterimi.....	33
Şekil 7.1. (a) Farklı sıcaklıklarda (800, 850, 900, 950 ve 1000 °C) kalsine edilen NMC ₈₁₁ tozlarının, (b) 900, 950 ve 1000 °C’lerde kalsine edilmiş NMC ₈₁₁ tozlarının 2θ=30-32° arasındaki ve (c) 850°C’de kalsine edilmiş NMC ₈₁₁ tozunun 2θ=37,5-39° ve 2θ=63,5-65,5° arasındaki XRD desenleri.....	35
Şekil 7.2. GO, iGO ve NMC ₈₁₁ @iGO tozlarının Raman spektrumları.	37
Şekil 7.3. (a) NMC ₈₁₁ , (b) NMC ₈₁₁ @GO ve (c) NMC ₈₁₁ @iGO tozlarının FESEM görüntüleri.	38
Şekil 7.4. (a) NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W katot mürekkebi için temsil edilen simülasyonun yazdırma işleminin fiziksel görüntüleri. (b) Viskoziteye karşı kayma hızı ve (c) 3ITT testi.	39
Şekil 7.5. (a) NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP, (b) NMC ₈₁₁ /PEO-CMC-W, (c) NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W olarak hazırlanan hücrelerin CV eğrileri ve (d) elektrokimyasal empedans analizleri.....	40
Şekil 7.6. NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP, NMC ₈₁₁ @iGO/PVDF-NMP ve NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W olarak hazırlanan hücrelerin a) 1. , b) 50. çevrimlerinin şarj-deşarj eğrileri, c) 50 çevrimlikdeşarj kapasitesi değerleri, d) hız kapasiteleri ve e) Gr NMC ₈₁₁ @iGO-PEO-CMC-W olarak hazırlanan tam hücrenin şarj-deşarj eğrisi.	43
Şekil 7.7. NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP, NMC ₈₁₁ @iGO/PVDF-NMP ve NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W katotlarının 50 çevrimden önce ve sonra XRD analizi.	45



LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR NMC KATOT MÜREKKEPLERİNİN SENTEZİ

ÖZET

Lityum iyon (Li-ion) piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömrü sayesinde taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara ve yenilenebilir enerji sistemlerine kadar geniş bir uygulama yelpazesi sunar. Ancak, bu pillerin üretim süreci karmaşıktır ve maliyetleri yüksektir. Aktif malzemelerin açık hava koşullarına duyarlılığı, titiz üretim ortamları gerektirmekte ve bu da üretim maliyetlerini artırmaktadır. Geleneksel elektrot hazırlama süreci, poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcısının çözülmesi için N-Metil-2-Pirrolidon (NMP) solventinin kullanılmasını içermektedir. NMP'nin hem pahalı hem de toksik doğası, sağlık riskleri ve çevresel sorunlar oluşturmaktadır.

Yüksek oranda nikel içeren NMC₈₁₁ katotlar, yüksek voltaj aralıklarında etkili çalışabilmelerine rağmen zamanla yan reaksiyonlar ve katot-elektrolit arayüzü (CEI) kalınlaşması nedeniyle kapasite düşüşleri yaşamaktadır. Bu tez çalışmasında, kapasite kaybını aşmak ve su bazlı katot mürekkeplerinin üretimini mümkün kılmak amacıyla, NMC₈₁₁ parçacıkları hidrotermal yöntemle indirgenmiş grafen oksit (iGO) ile kaplanmıştır. iGO kaplaması, NMC₈₁₁ parçacıklarının etrafında koruyucu bir tabaka oluşturarak yan reaksiyonları azaltmakta ve elektrot yapısını stabilize etmektedir. Böylece kapasite kaybını önlenerek pil performansı iyileştirilmiştir.

Katot tabakalarının üretilmesinde kullanılan serigrafi süreci, çok yönlü ve ölçeklenebilir bir tekniktir. Bu yöntem, viskoz mürekkebin bir alt tabakaya desenli bir ağ ekran aracılığıyla uygulanmasını ve ardından kurutulmasını içermektedir. Bu yöntem, uygulanan tabakanın kalınlığı ve homojenliği üzerinde hassas kontrol sağlar, bu da pilin performansı için kritik öneme sahiptir. Serigrafi ayrıca rulodan ruloya üretimle uyumludur, bu da üretim verimliliğini önemli ölçüde artırabilir ve maliyetleri düşürebilir. Serigrafinin çeşitli alt tabakalar ve malzemelere uyarlanabilirliği, büyük ölçekli pil üretimi için çekici bir seçenek haline getirmektedir.

Bu çalışmada kullanılan su bazlı bağlayıcılar, özellikle karboksimetil selüloz (CMC) ve polietilen oksit (PEO), geleneksel PVDF-NMP bağlayıcılarına göre birkaç avantaj sunmaktadır. CMC, selülozdan türetilmiştir ve bu nedenle biyolojik olarak parçalanabilir bir malzemedir. PEO ise mükemmel film oluşturma özellikleri ve mekanik esneklik ile bilinmektedir. Bu bağlayıcılar birleştiğinde, çevrim sırasında katot malzemesinin hacim değişikliklerini karşılayabilen sağlam bir matris sağlar ve böylece pilin dayanıklılığını ve performansını artırır. Bağlayıcı hazırlama sürecinde toksik solventlerin bulunmaması, üretim ortamının güvenliğini artırır ve pil üretiminin çevresel etkisini azaltmaktadır.

NMC₈₁₁ parçacıklarının iGO ile kaplanması, elektrotun elektriksel iletkenliğini ve yapısal stabilitesini artırır. Bu yöntem, elektrolit ile aktif malzeme arasındaki doğrudan teması azaltarak yan reaksiyonları en aza indirir ve katotun genel performansını

iyileştirir. Su bazlı bağlayıcılar, toksik solvent içermediğinden üretim ortamının güvenliğini artırır ve çevresel etkileri azaltır. Ayrıca, serigrafi teknolojisi, tabaka kalınlığı ve homojenliği hassas şekilde kontrol etme avantajı sunar ve rulodan ruloya üretimle uyumludur, bu da üretim verimliliğini artırır.

CMC ve PEO bağlayıcıları su bazlı hazırlanmış ve bu bağlayıcıların geleneksel PVDF-NMP bağlayıcılarıyla karşılaştırılması yapılmıştır. CMC ve PEO bağlayıcıları, çevre dostu bir alternatif sunmaktadır ve bu bağlayıcıların kullanımı, 2.8-4.6 V voltaj aralığında 50 çevrim sonrası %75 elektrokimyasal stabilite sağlamıştır. Bu sonuç, su bazlı bağlayıcıların yüksek performanslı lityum iyon piller için etkili bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Su bazlı üretim sürecinin çevresel ve ekonomik faydaları azımsanamayacak kadar fazladır. Toksik solventlerin ortadan kaldırılması, atık yönetimini basitleştirir ve maliyetleri düşürür. Ayrıca, bu üretim yöntemleri küresel tedarik zincirine bağımlılığı azaltabilir ve çevre dostu üretim süreçlerinin benimsenmesini teşvik edebilir. Sosyo-ekonomik olarak, bu yöntemler işçi sağlığını iyileştirir ve toplum sağlığına katkıda bulunur, bu da kamu destek ve kabulünü artırabilir.

Bu araştırmanın bulguları, gelecekteki yenilikler için önemli bir temel sağlamakta ve enerji depolama endüstrisinde sürdürülebilirliği ve verimliliği artırmaya yönelik önemli adımlar sunmaktadır. Su bazlı katot mürekkepleri ve serigrafi teknikleri, yüksek performanslı ve çevre dostu lityum iyon pillerin üretiminde büyük potansiyele sahiptir. Bu öncü yaklaşım, hem mevcut zorlukları ele almakta hem de gelecekteki ihtiyaçları öngörmektedir, böylece lityum iyon pillerin sürdürülebilir enerji çözümlerinin temel taşı olarak kalmasını sağlamaktadır.

SYNTHESIS OF PRINTABLE NMC CATHODES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Lithium-ion (Li-ion) batteries are a life-saving energy storage technology. They are indispensable in various applications ranging from portable electronics to electric vehicles and renewable energy systems due to their high energy density, long cycle life, and reliability. However, the manufacturing process of Li-ion batteries remains complex and costly. The sensitive nature of active materials to open atmosphere conditions necessitates stringent manufacturing environments, contributing to high production costs. The meticulous care needed to handle these materials significantly increases the complexity and cost of the manufacturing process, making it less accessible for large-scale production and application.

The conventional electrode preparation process involves the use of N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) as a solvent for dissolving Polyvinylidene fluoride (PVDF), a common binder. NMP is not only expensive but also poses serious health risks to workers due to its volatile and toxic nature. Exposure to NMP can lead to respiratory issues, skin irritation, and long-term health problems. The environmental impact of NMP is also concerning, as it is difficult to dispose of safely and can contaminate water and soil. The reliance on such hazardous chemicals not only contributes to unsafe working conditions but also raises significant concerns about the sustainability and environmental impact of the battery production process.

Therefore, exploring safer and more environmentally friendly production techniques is urgently necessary. Within the scope of this thesis study, a novel approach was investigated: the production of water-based $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC₈₁₁) cathode inks using the screen-printing method. Screen printing is widely utilized in the fabrication of sensors and electronic devices due to its practical applications and potential for low-cost production. The method's simplicity, scalability, and cost-effectiveness make it a promising candidate for battery manufacturing. By replacing NMP with water as the solvent, the process becomes significantly safer and more environmentally friendly, addressing some of the critical issues associated with traditional Li-ion battery production.

Despite their suitability for operation at high voltage ranges, NMC₈₁₁ cathodes typically exhibit rapid capacity drops over time. This degradation is primarily due to side reactions and the thickening of the Cathode-Electrolyte Interphase (CEI), which impedes the flow of lithium ions and reduces the battery's overall efficiency. To overcome the capacity drop issue and enable the production of water-based cathode inks, NMC₈₁₁ particles were encapsulated with reduced graphene oxide (rGO) via a hydrothermal method. Encapsulation with rGO provides a protective layer around the NMC₈₁₁ particles, mitigating side reactions and stabilizing the electrode structure. This approach helps maintain the integrity of the cathode material, thus enhancing the battery's performance and longevity.

The study also involved comparing water-based Carboxymethyl cellulose (CMC) - Polyethylene oxide (PEO) binders with conventional PVDF-NMP binders. CMC-PEO binders are not only environmentally friendly but also exhibit promising electrochemical stability. Experimental results demonstrated that the water-based cathode inks maintained 75% of their initial capacity after 50 cycles within a high voltage range of 2.8-4.6 V. This performance is comparable to, if not better than, that of electrodes prepared with traditional PVDF-NMP binders, indicating the viability of water-based binders for high-performance Li-ion batteries.

The water-based novel cathode ink presented in this study is not only well-suited for advancing the development of printed batteries but also represents a significant stride towards more eco-friendly production processes. By replacing toxic NMP with water, the process becomes safer for workers and reduces the environmental impact of battery manufacturing. Moreover, screen printing technologies offer strategic importance by lowering the investment cost of battery production, making it more accessible and scalable for widespread application.

The findings of this thesis highlight the potential of water-based production techniques and screen-printing technology in revolutionizing Li-ion battery manufacturing. As the demand for sustainable and efficient energy storage solutions continues to grow, the development of safer, cost-effective, and environmentally friendly production methods becomes increasingly crucial. The innovative approaches explored in this study pave the way for future research and development in the field, promising a greener and more sustainable future for energy storage technology. The successful implementation of water-based cathode inks could lead to a paradigm shift in battery manufacturing, making high-performance Li-ion batteries more accessible and environmentally responsible.

In detail, the encapsulation process of NMC₈₁₁ particles with reduced graphene oxide (rGO) involved a hydrothermal synthesis method. This method not only ensures a uniform coating of rGO on the particles but also enhances the electrical conductivity and structural stability of the cathode material. The hydrothermal method is advantageous due to its ability to produce high-quality materials with controlled morphology and composition. The rGO encapsulation helps in reducing the direct contact between the electrolyte and the active material, thus minimizing side reactions and improving the overall electrochemical performance of the cathode.

The water-based binders used in this study, specifically CMC and PEO, offer several benefits over traditional PVDF-NMP binders. CMC is derived from cellulose, making it a renewable and biodegradable material. PEO, on the other hand, is known for its excellent film-forming properties and mechanical flexibility. When combined, these binders provide a robust matrix that can accommodate the volume changes of the cathode material during cycling, thereby enhancing the durability and performance of the battery. The absence of toxic solvents in the binder preparation process not only improves the safety of the manufacturing environment but also reduces the environmental footprint of battery production.

The screen-printing process employed for fabricating the cathode layers is a versatile and scalable technique. It involves the deposition of a viscous ink onto a substrate through a patterned mesh screen, followed by drying and curing. This method allows for precise control over the thickness and uniformity of the deposited layer, which is crucial for the performance of the battery. Screen printing is also compatible with roll-to-roll manufacturing, which can significantly increase the production throughput and

reduce costs. The adaptability of screen printing to various substrates and materials makes it an attractive option for large-scale battery manufacturing.

The electrochemical performance of the water-based cathode inks was evaluated through a series of tests, including cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge cycling, and impedance spectroscopy. These tests revealed that the water-based cathodes exhibited excellent rate capability and cycling stability. The capacity retention of 75% after 50 cycles within a high voltage range is a promising result, indicating the potential of these materials for practical applications. The improved performance can be attributed to the synergistic effects of rGO encapsulation and the use of CMC-PEO binders, which together enhance the structural integrity and electrochemical stability of the cathode.

Furthermore, the environmental and economic benefits of the water-based production process cannot be overstated. The elimination of hazardous solvents like NMP not only makes the production process safer for workers but also simplifies the waste management and disposal processes. The use of water as a solvent reduces the need for expensive solvent recovery systems and lowers the overall production costs. The environmental impact is significantly reduced, making the production process more sustainable and compliant with increasingly stringent environmental regulations.

The broader implications of this research extend to the global supply chain for battery materials. Traditional Li-ion battery manufacturing relies heavily on specific raw materials and chemicals, some of which are sourced from regions with unstable geopolitical climates or significant environmental concerns. By transitioning to water-based production methods and utilizing more abundant, less toxic materials, the dependency on these critical and often problematic supply chains can be reduced. This shift not only enhances the sustainability of battery production but also improves the resilience of the supply chain, making it less vulnerable to disruptions and ensuring a more stable supply of essential components for various industries.

In addition to the technical and environmental benefits, the adoption of water-based cathode inks and screen-printing techniques also has significant socio-economic implications. The safer working conditions associated with the elimination of hazardous solvents like NMP can lead to improved worker health and safety, reducing the incidence of occupational illnesses and injuries. This improvement in workplace safety can result in higher worker satisfaction and productivity, contributing to a more positive and sustainable working environment. Moreover, the reduction in environmental pollutants aligns with broader societal goals of protecting public health and preserving natural ecosystems, thereby garnering greater public support and acceptance of battery manufacturing operations.

Finally, the successful demonstration of this innovative approach to Li-ion battery production sets a precedent for future advancements in the field. It encourages further exploration and optimization of eco-friendly materials and manufacturing techniques, fostering a culture of sustainability and innovation in the energy storage industry. As researchers and manufacturers build upon these findings, the potential for continuous improvement in battery performance, cost-effectiveness, and environmental impact grows, paving the way for a new generation of green technologies. This forward-thinking approach not only addresses current challenges but also anticipates future needs, ensuring that Li-ion batteries remain a cornerstone of sustainable energy solutions for years to come. The adoption of these innovative techniques could revolutionize the battery manufacturing industry, leading to a greener and more

sustainable future for energy storage technology. By addressing the critical challenges of safety, cost, and environmental impact, this research provides a pathway for the widespread adoption of high-performance, eco-friendly Li-ion batteries.

Furthermore, the transition to water-based production methods opens up opportunities for greater community and stakeholder engagement. Companies can leverage the environmental and safety benefits of these new processes to enhance their corporate social responsibility (CSR) profiles, potentially attracting more investments and partnerships. Local communities may also benefit from reduced environmental hazards and improved health outcomes, fostering a more positive relationship between battery manufacturers and the communities in which they operate.

In the long term, the advancements in water-based cathode inks and screen-printing techniques could influence regulatory standards and industry practices. As more companies adopt these safer and more sustainable methods, there could be a push towards stricter environmental regulations that mandate the use of non-toxic materials and eco-friendly production processes. This shift could drive further innovation in the industry, as companies strive to comply with new standards while maintaining competitive performance and cost advantages.

Finally, the educational impact of this research cannot be ignored. The findings and methodologies developed in this study can be integrated into academic curricula and training programs for future engineers and scientists. By exposing students to cutting-edge, sustainable technologies, educational institutions can prepare the next generation of professionals to contribute to the ongoing evolution of the energy storage industry. This knowledge transfer is crucial for maintaining the momentum of innovation and ensuring that future advancements continue to prioritize safety, sustainability, and efficiency.

1. GİRİŞ

Günümüzdeki elektronik ürünlerdeki hızlı gelişmeler ve yenilikler, taşınabilir elektroniği yenilikçi giyilebilir elektroniklere dönüştürmeye işaret etmekte ve bu dönüşümün gelecekteki teknoloji ve tekstil endüstrilerine önemli faydalar sağlaması öngörülmektedir. Küresel giyilebilir teknoloji pazarı, 2019'da 32,63 milyar ABD doları değerindeydi ve 2020'den 2027'ye kadar %15,9'luk bir yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR) ile genişlemesi öngörülmektedir [1]. Teknolojik cihazların küçülmesi ve giyilebilir akıllı tekstillere entegrasyonu, her şeyi daha konforlu ve kablosuz hale getirmesi beklenmektedir. Bu nedenle, bu yeni elektroniklerin güvenliğini ve elektrokimyasal performansını sağlamak önemli bir araştırma konusu haline gelmektedir.

Lityum-iyon piller (LIB'ler), stabilite, yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü ve üstün elektrokimyasal özellikleri sayesinde, hala gelişmekte olan yüksek teknoloji taşınabilir ve giyilebilir cihazların enerji ihtiyaçlarını karşılamak için en çok tercih edilen enerji depolama aracıdır. Lityum-iyon pil elektrotlarının geleneksel üretim süreçlerinde, rulodan ruloya bant dökümü, plazma aşındırma, lazer kazıma, elektrodepozisyon, fotokimyasal teknikler ve vakum filtrasyonu gibi çeşitli üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemler genellikle zor çalışma koşulları, sınırlı malzeme seçenekleri, düşük verimlilikler ve yüksek maliyetler içermektedir. Baskı tekniklerinin kullanımı, form faktörü açısından esneklik ve değişkenlik sunarak, yığılmış ve ince film güç kaynaklarının oluşturulmasını sağlamaktadır. Baskı, hem desenleme hem de büyük ölçekli üretim gereksinimlerini aynı anda etkili bir şekilde karşılayabilir. Mürekkep püskürtmeli baskı, gravür, flekso, elektrohidrokinamik (EHD) ve serigrafi baskı dahil olmak üzere esnek ve giyilebilir elektroniklerin üretimi için mevcut birçok yöntem olmasına rağmen, çoğu belirli dezavantajlar sergilemektedir. Örneğin, mürekkep püskürtmeli baskı ölçeklenebilir, ancak püskürtme ucu tıkanıklıklarından muzdariptir [2]. Shen ve ark., bir mürekkep püskürtmeli yazıcı kullanarak kâğıt ve polietilen tereftalat (PET) alt tabakalarının yüzeyini iletken gümüş nanoparçacık (Ag NP) mürekkebi ile kaplamışlardır [3]. Basılı gümüş desenler, $3.7 \mu\Omega\text{.cm}$ kadar düşük bir elektrik direnci sergilemiştir. Aerosol jet

baskı, ince katmanlı malzeme birikimini mümkün kılarken, endüstriyel ölçekli uygulamalar için verimsizdir [2]. Ayrıca, EHD baskı, yüzey temassız tekniklerden biri olarak, mürekkepleri elektriksel kuvvet yardımıyla alt tabakaya çeker ve yüksek çözünürlüklü baskıların oluşmasını sağlar. Ancak, akış hızı ve mesafe yüksekliği gibi gereksinimlerden dolayı sınırlamalara tabidir [2]. Zope ve ark., termal-fotonik kütleme yoluyla yüksek raf ömrü sağlayan viskoz bir gümüş kompleks geliştirmişlerdir; bu, elektriksel özellikleri ve alt tabaka yapışmasını iyileştiren hibrit bir yaklaşımdır [4]. Bununla birlikte, basılı gümüş desenlerin elektrik direncinin, geleneksel yöntemlere göre 2.7 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bahsedilen tüm teknolojiler arasında serigrafi, üstün kontrol edilebilirlik, uygulanabilirlik ve maliyet etkinliği nedeniyle esnek elektronikler için en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır [2,5]. Bununla birlikte, elektrokimyasal performanstan ödün vermeden baskı yapılabilir elektrot ve elektrolit mürekkepleri üretmek, en önemli endişelerden biridir ve dikkatlice ele alınmalıdır. Bu nedenle, mürekkep reolojisi, kullanılan solvent türü ve aktif malzemelerin parçacık boyutu, pil teknolojilerinin baskı yöntemlerine uyarlanmasında kritik bir rol oynar [6].

Katot aktif malzemesi olarak $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC), ilk kez 2004'ün sonlarında ticarileştirilmiş ve lityum iyon pillerin daha yüksek kapasitesinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu piller, hala elektrikli araçlar pazarında ve tıbbi ekipmanlar ve taşınabilir cihazlar dahil olmak üzere birçok alanda hakimdir [6,7]. NMC'nin stokiometrik bileşimi, nikel, kobalt ve manganın belirli molar oranlarında birleştirilip lityum içerikli oksitli bir yapı elde edilmesi ile ortaya çıkmaktadır. Her bir bileşenin, elektrotun yapısal, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine farklı etkileri bulunmaktadır. Örneğin, nikel yüksek özgül enerji sağlar, ancak zayıf stabilite gösterir, mangan ise yapısal ve termal stabiliteyi iyileştirir, ancak elektrokimyasal olarak aktif olmadığından düşük özgül kapasite sunar [8]. Co^{3+} manyetik değildir ve tampon atom olarak hareket eder, kobalt, lityum ve nikel karışımıyla oluşturulan katmanlı yapıdaki manyetik engeli ortadan kaldırır [8]. Li ve ark., kobalt içeriğinin artmasıyla bu katot malzemelerinin deşarj kapasitesinin arttığını bildirmiştir. Aynı zamanda, elektrotlar, mangan içeriği azaltıldığında çevrim ömrünü ve termal stabilitesini kaybeder [9]. Ayrıca, Noh ve ark., NMC katot malzemelerinin ilk deşarj kapasitesini artırmak için nikel içeriğinin artırılmasını önermektedir [10]. Tüm bu raporlar ışığında, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC₈₁₁) gibi nikel açısından zengin NMC

katot yapıları, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC₃₃₃) (160 mAh g^{-1}) ile karşılaştırıldığında, gelişmiş kapasiteleri ($190\text{--}200 \text{ mAh g}^{-1}$) nedeniyle öne çıkmaktadırlar [11,12].

Ancak, NMC₈₁₁'in nikel açısından zengin sentezi ekstra lityum gerektirir ve reaksiyona girmemiş lityum içerikleri, elektrot malzemelerinin yüzeyinde kalarak Li_2O ve Li_2O_2 bileşiklerini oluşturabilmektedir. Bu bileşikler atmosferik koşullar altında CO_2 ve H_2O ile reaksiyona girdiklerinde, Li_2CO_3 ve LiOH bileşikleri oluşturmakta ve bu, Li-iyon boşluğu, artan yük transfer direnci ve katyon karışımı sorunları nedeniyle hızlı kapasite düşüşlerine neden olabilmektedir. Katyon karışımı, Ni^{+2} ($0,69 \text{ \AA}$) ve Li^+ ($0,76 \text{ \AA}$) iyonlarının yarıçaplarının çok yakın olması nedeniyle, bazı Ni^{+2} iyonlarının Li^+ iyonlarının yerini almasıyla meydana gelir ve bu, katmanlı metal oksitlerin elektrokimyasal performansını negatif yönde etkileyen bir durumdur. Son olarak, bu bileşiklerin elektrolit ile etkileşimleri CO_2 oluşumuna ve CEI büyümesine neden olur, bu da elektrokimyasal performansı düşürmektedir [13]. Diğer yandan, nikel açısından zengin malzemelerin daha yüksek potansiyellerde (Li/Li^+ , $>4.6\text{V}$) kullanılması, geleneksel olarak kullanılan karbonat bazlı LiPF_6 (Lityum heksaflorofosfat) elektrolitlerinin voltaj penceresini aşar ve hızlı elektrolit ayrışmasına yol açmaktadır. Yüksek potansiyellerde meydana gelen çözücü moleküllerin elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonları, CEI'nin kalınlaşmasına neden olarak elektrot empedansını artırmakta ve ayrıca çok asidik bir ortam oluşturmaktadır, bu da katot yüzeyinin korozyonuna ve geçiş metallerinin çözünerek katottan ayrılmasına neden olmaktadır [13].

Geçiş metali iyonlarının istenmeyen yüzey reaksiyonlarını ve çözünmelerini önlemek için, katot malzemelerini Al_2O_3 , TiO_2 , AlPO_4 ve ZrO_2 gibi oksit malzemelerle kaplayarak koruma stratejileri geliştirilmiştir [14–17]. Ancak, bu pasif katmanlar elektrokimyasal performansları engellemektedir. Alqahtani ve ark., NMC parçacıkları üzerine aktif ve esnek bir koruyucu tabaka elde etmek için mekanik karıştırma yoluyla iGO/NMC₈₁₁ (indirgenmiş grafen oksit/NMC₈₁₁) kompozit katodu sentezlemişlerdir [18]. Gerçekleştirdikleri elektrokimyasal analizlere göre, iGO/NMC₈₁₁ katodu, modifiye edilmemiş NMC₈₁₁'e göre önemli ölçüde daha az bozunma sergilemiş ve çevrim kararlılığında da iyileşmeler gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, NMC nano parçacıkları 811 stokiyometrik oranında sol-jel metodu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve elde edilen yapı grafen oksit (GO) ile sarılarak, ardından hibrit birleştirme ve GO indirgeme işlemi ile kolay, hafif ve seri

retime uygun NMC₈₁₁@iGO kompozit yapıları elde edilmiştir. GO ve NMC₈₁₁ parçacıklarının elektrostatik etkileşimleri ve kimyasal fonksiyonelleştirilmesi, NMC₈₁₁ parçacıklarının homojen dağılmasına ve GO tabakaları arasında iyi bir dekorasyonunu sağlamaya yardımcı olmaktadır. NMC₈₁₁ parçacıkları üzerinde koruyucu hidrofobik bir tabaka oluşturarak geçiş metali çözünmesini önlemek ve böylece yüzey yeniden yapılandırılması gibi yapısal kusurları engellemek amacıyla elektrokimyasal performansı artırmak hedeflenmiştir. Bu sayede Ni⁴⁺n yüksek reaktivitesi ortadan kaldırılabilir, bu da daha yüksek enerji yoğunluklu katotlar elde edilmesini sağlar ve çevrim kararlılığı ve geri kazanılabilir kapasite sağlanır. Ayrıca, bu sentez yönteminin baskı teknolojileri ile birleştirilmesi, esnek, yüksek enerji yoğunluklu basılı lityum-iyon piller için yeni bir yol açacaktır.

2. LİTYUM İYON PİLLER VE ÇALIŞMA PRENSİBİ

2.1. Enerji Depolama Teknolojileri

Enerji depolama teknolojileri, modern enerji sistemleri için sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından büyük bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın kullanılması, özellikle kesintili güneş ve rüzgar enerjisini entegre etmek için enerji depolama çözümlerine olan ihtiyacı artırmıştır. Bu teknolojiler enerji arz ve talep dengesizliğinin üstesinden gelerek, depolayabilecekleri enerji üretim fazlasını kullanılmak üzere saklamakta ve kesintisiz enerji kaynağı sağlamaktadır. Bu durumda, enerji depolama sistemlerinin etkinliği ve kapasitesi, gelecekteki enerji yönetiminin başarısı ve gereksinimlerin karşılanması için önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının ve lityum-iyon pillerin avantajlarına hakim olabilmek ve riskleri doğru bir şekilde değerlendirebilmek için, bu teknolojileri geleneksel olmayan enerji kaynakları ile karşılaştırmak önemlidir. Fosil yakıtlar olarak bilinen kömür, doğal gaz ve petrol gibi temel kaynaklar yüzyıllardır enerji üretiminde kullanılsa da bu yöntemler, fosillerin yanması sonucunda ortaya çıkan karbon emisyonları ile çevreye büyük zarar vermektedir. Bunun yanı sıra, fosil yakıt rezervleri son derece kısıtlıdır ve ayrıca üretim maliyetlerinin yükselmesi enerji güvenliğini riske sokmaktadır. Örneğin, kömür ile çalışan enerji santralleri çevre açısından son derece zararlı olan yüksek miktarda sera gazı salınımına neden olur. Doğal gaz santralleri düşük emisyonlara sahip olsa da, yine de fosil yakıtlara olan bağımlılığını göz ardı etmek mümkün değildir. Yenilenebilir enerji kaynakları, bu tür sorunların çözümüne katkıda bulunduğu gibi aynı zamanda çevresel etkileri en aza indirmek için ideal bir seçimdir. Fakat, yenilenebilir enerji kaynakları için güvenli bir enerji arzı sağlamada karşılaşılabileceğimiz bazı zorluklar da mevcuttur. Lityum-iyon piller, bu noktada üstün özellikli bir enerji depolama teknolojisi olarak kullanılır. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi sistemler, kaynak kesintiye uğradığında neredeyse hiç enerji üretmez ve her an ihtiyaç duyulan enerjiyi karşılamakta eksik kalabilir. Lityum-iyon piller, enerjiyi depolayarak ihtiyaç duyulduğu anlarda kullanıma hazır tutar ve dolayısıyla sürekli bir enerji arzı sağlar.

Lityum-iyon piller, yeni nesil elektrikli araçların olmazsa olmaz bir bileşeni olarak kabul edilmektedir. Elektrikli araçların, fosil yakıtlı olanlara göre daha az bakım gerektirdiği ve karbon ayak izini azaltarak sıfır egzoz emisyon avantajları sunduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, çevreye ve geleceğe uyumlu ulaşım çözümlerinin de imkanlarını sunar. Lityum-iyon pillerin yüksek enerji yoğunlukları ve hızlı şarj kapasiteleri sayesinde, elektrikli araçlar daha uzun mesafelere seyahat edebilir ve daha kısa sürede şarj olabilir. Tesla Model S gibi elektrikli araçlar, , tek bir şarjla 600 kilometreye kadar yol alabilen ve süper şarj istasyonlarında %80 doluluğa kısa sürede, yani 30 dakikadan daha az bir zaman diliminde şarj edilebilen özelliklere sahiptir.

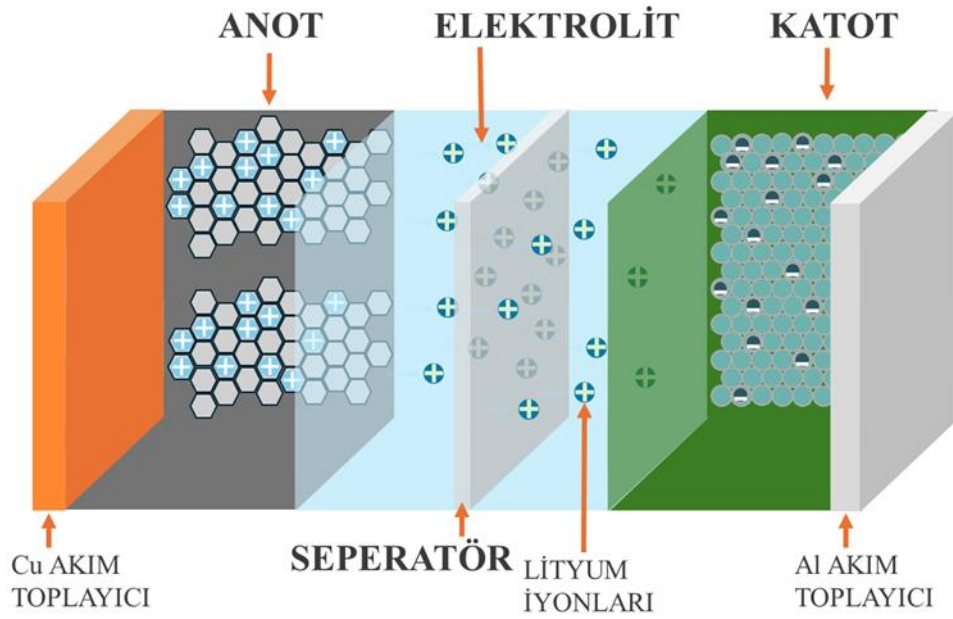
Tüm bunlar göz önüne alındığında, lityum-iyon pillerin geniş çapta kullanımı ve talebine rağmen, bu teknolojinin daha da iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için araştırma ve geliştirme çalışmaları önemini koruyacaktır. Özellikle lityum-iyon pil güvenliği, termal kaçak ve benzeri konular üzerindeki araştırmalar devam etmeli ve bu riskler en aza indirilmelidir. Bunun yanı sıra, lityum-iyon pillerin çevresel etkisini azaltmak için daha sürdürülebilir ve çevreci üretim süreçlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Yenilikçi malzemeler ve üretim teknolojileri pil performansını artırılabilir, maliyetleri düşürülebilir ve çevre dostu çözümler için büyük bir potansiyel sunulabilir. Lityum-iyon pillerin enerji depolama teknolojileri alanında giderek daha önemli bir rol oynayacağı ve bu alandaki gelişmelerin enerji depolama sistemlerinin geleceğini belirleyeceği düşünülmektedir. Elektrikli araçların yaygınlaşması ile lityum-iyon pillerin performansı ve güvenilirliği, ulaşım sektörünü dönüştürmede kilit bir rol oynamaktadır.

2.2. Lityum-İyon Pillerin Çalışma Mekanizması

Lityum-iyon (Li-ion) piller, günümüzün taşınabilir elektronik cihazlarından elektrikli araçlara kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan önemli enerji depolama teknolojileridir. Bu pillerin çalışma prensibi, lityum iyonlarının iki elektrot arasında hareketine dayanır ve bu hareket hem enerji depolamayı hem de enerji salınımını sağlar. Li-ion pillerin yapısında anot, katot, elektrolit ve ayrıştırıcı olmak üzere dört temel bileşen bulunur.

Anot, geleneksel olarak grafitten yapılır ve lityum iyonlarını depolar. Negatif elektrot olarak görev yapan anot, lityum iyonları için bir konakçı görevi görür ve bu iyonlar şarj ve deşarj süreçlerinde hareket eder. Ancak grafit önceden bir lityum içeriğine

sahip değildir. Grafit elektrota lityumlar ilk şarj işlemi sırasında katot tarafından sağlanır. Katot ise geleneksel olarak lityum metal oksit (örneğin, lityum kobalt oksit - LiCoO_2) yapısında olup, pozitif elektrot olarak işlev görür. Katot, lityum iyonlarını önceden içerisinde barındırır ve bu iyonlar enerji salınımı sırasında anoda doğru hareket eder. Elektrolit, lityum tuzlarının organik solventler içinde çözülmüş halidir ve lityum iyonlarının anot ile katot arasında serbestçe hareket etmesini sağlar. Seperatör ise anot ve katot arasında bulunan gözenekli bir yapıdır; bu yapı, elektrotların doğrudan temasını engelleyerek kısa devreyi önler, yani elektronik olarak yalıtkandır, iyonik olarak ise iletkenidir.

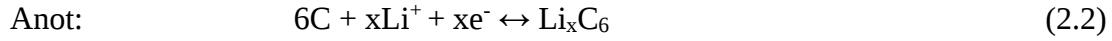
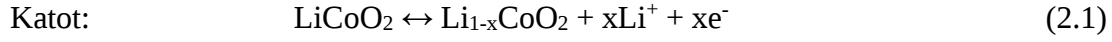


Şekil 2.1. Bir lityum-iyon pilin şematik gösterimi.

Li-iyon pillerin şarj ve deşarj süreçleri, elektrotlar arasında lityum iyonlarının hareketi ile gerçekleşir. Şarj sırasında, lityum iyonları katottan çözülerek elektrolit aracılığıyla anoda doğru hareket eder. Bu süreçte, lityum iyonlarının hareketine eşlik eden elektronlar, dış devre üzerinden anoda gider. Bu sırada, anot ve katot reaksiyonları şu şekildedir: Lityum, iyonlaşarak lityum kobalt oksit ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) yapısından ayrışır ve elektrolit vasıtasıyla anoda doğru ilerler. Taşınan lityum iyonları grafit anotta birikir ve lityum grafit bileşiği (LiC_6) oluşturur. Şarj sırasında katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar denklem 2.1, 2.2 ve 2.3 olarak verilmiştir.

Deşarj sürecinde ise bu reaksiyonlar tersine döner. Anotta biriken lityum iyonları, yine elektrolit yoluyla katot yapısına geri döner. Hücre içindeki kimyasal enerji, iyonların ve elektronların hareketiyle elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur. Lityum iyonları

katottan ayrılarak elektrolit üzerinden anoda doğru geri taşınır. Bu süreçte, anot ve katot reaksiyonları tersine döner ve lityum iyonları tekrar katot yapısına dahil olur. Bu şekilde, lityum-iyon piller hem şarj edilebilir hem de deşarj edilebilir, yani enerji depolayıp salınım yapabilir hale gelir.



Li-ion pillerin yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürlü olmalarının temel nedeni, bu elektrokimyasal reaksiyonların yüksek derecede tersine çevrilebilir olmasıdır. Elektrot malzemelerinin kimyasal yapısı ve elektrolitin özellikleri, pilin performansını doğrudan etkiler. Bu özellikler, lityum-iyon pillerin verimliliğini ve güvenilirliğini artırarak geniş bir kullanım alanına sahip olmalarını sağlar. Bu piller, enerji depolama teknolojisinde önemli bir rol oynamaya devam etmektedir.

2.3. Anot Malzemeleri

Lityum-iyon pillerin performansı ve verimliliği kullanılan anot malzemelerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu süreçlerde, enerji depolama ve salınım işlevini yerine getirmek amacıyla lityum iyonlarının depolanması gerçekleştirilir. Grafit genellikle en çok kullanılan anot malzemesidir. Grafit, yüksek iletkenliği, uygun maliyeti ve geniş şarj-deşarj çevrim ömrünün bulunması nedeniyle tercih edilmektedir. Grafit anotlar, enerji depolama kapasitesini koruyarak lityum iyonlarını katmanlar arasında depolar. Ancak, grafitin sınırlı teorik kapasitesi (372 mAh g^{-1}) ve düşük enerji yoğunluğu nedeniyle daha üstün performansa sahip olan anot malzemelerinin arayışı doğmuştur [19].

Silisyum (Si) anotlar, son yıllarda büyük bir ilgiyle karşılaşmaktadır. Silisyumun teorik kapasitesi, grafitte kıyasla yaklaşık on kat daha fazladır (3579 mAh g^{-1}). Bu da Li-iyon pillerin enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırabilme potansiyelini taşır. Yine de, silisyum anotların hacim genleşmesi ve büzülmesi sorunları mevcuttur. Silisyumun hacmi önemli ölçüde değişirken, şarj ve deşarj süreçleri sırasında anot yapısının hasar görmesiyle birlikte pil ömrü kısalabilir. Liu ve ark. tarafından belirtildiği üzere, bu sorunu çözmek için bilim insanları nano yapıli silisyum anotlar ve kompozit malzemeler üzerinde çalışmaktadır [20].

Lityum titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) anot malzemesi geliştirilebilir bir seçenek olarak kabul edilmektedir. LTO, yüksek güvenlik düzeyleri ve çevrim kararlılıklarıyla dikkat çeker. Minimal hacim değişikliğini şarj-deşarj çevrimleri sırasında yapısının kararlı olması nedeniyle sergiler. Bu özellikler sayesinde, LTO yüksek güvenlik ve uzun ömür gerektiren uygulamalar için mükemmel bir seçenek haline gelir. Ancak, LTO'nun düşük teorik kapasitesi (175 mAh g^{-1}) ve enerji yoğunluğu düşüklüğü, yüksek enerji depolama gereksinimi olan uygulamalar için dezavantaj olabilir [21].

Aynı şekilde, geçiş metali dikalkojenidleri arasında titanyum disülfid (TiS_2) de potansiyel anot malzemeleri olarak araştırılmaktadır. TiS_2 , yüksek iletkenlik özelliği ve iyi lityum depolama kapasitesi sayesinde dikkat çeker. Fakat, TiS_2 'nin genişletilmiş kullanımıyla ortaya çıkan zorluklar, yapısal kararlılık ve uzun çevrim ömrü üzerinde etkili olmaktadır. Chhowalla ve ark. tarafından belirtildiği gibi, anot performansının iyileştirilmesi ve daha kararlı, yüksek kapasiteli anotlar geliştirmek için bu tür malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar önemlidir [22].



3. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) KATOTLAR

Li-iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinin, pilin performansını, enerji yoğunluğunu, çevrim ömrünü ve güvenliğini büyük ölçüde etkilediğinden kritik önemi vardır. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) katotlar, önemli bir seçenek olarak diğer katot malzemeleri arasında öne çıkar. NMC katotlar, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve iyi termal stabilite sağlamak için nikel (Ni), manganez (Mn) ve kobalt (Co) kombinasyonunu kullanır. NMC katotların kristal yapısı, R-3m uzay grubunda sınıflandırılan ve katmanlı bir yapı olan $\alpha\text{-NaFeO}_2$ tipine dayanır [23]. Şarj ve deşarj sürecinde, lityum iyonları metal oksit katmanlarının arasına yerleşir ve bu katmanlar boyunca hareket eder. Nikel, yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu sağlarken, termal olarak daha az stabil olabilen yüksek nikel içerikli katotlar geliştirilmeye açıktır. Manganez, hem termal stabiliteyi ve güvenliğini artırırken, kobalt ile yapısal stabilite ve elektriksel iletkenliği sağlar. Bu özellikler, NMC katotları enerji yoğunluğu ve güvenlik açısından dengeli bir seçenek yapar [24,25].

NMC katotlar, LCO (LiCoO_2), LFP (LiFePO_4) ve LMO (LiMn_2O_4) gibi diğer yaygın katot malzemelerine kıyasla çeşitli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. LCO katotlar, yüksek enerji yoğunlukları ve dayanıklılıkları ile bilinirler. Ancak ticari kullanımlarda kobaltın yüksek maliyeti ve toksik özellikleri nedeniyle bu malzeme sınırlama altındadır [8,26]. LFP katotlar, mükemmel termal stabilite ve uzun çevrim ömrü sağlarken enerji yoğunluğu NMC'ye göre daha düşüktür. LMO katotlar ise yüksek güç yoğunluğu ve iyi termal stabilite sunar; ancak enerji yoğunlukları ve çevrim ömürleri NMC kadar yüksek değildir [27].

Nikel, manganez ve kobalt oranlarına bağlı olarak NMC katotların performansı düzenlenebilir. Örnek olarak, yüksek nikel içeren NMC_{811} ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) katotlar daha fazla enerji yoğunluğu ve kapasite sunar; fakat termal stabilitede daha hassastırlar. Bu sebeple, bu tip katotlar hassas üretim yönetimi gerektirir. Bunun yanı sıra, NMC_{111} ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) gibi dengeli yapıda bileşikler, hem iyi bir performans-hem de güvenlik dengeleyerek daha geniş bir sıcaklık aralığında istikrarlı kalır.

NMC katotların geliştirilmesi ve optimize edilmesinin, lityum-iyon pil teknolojisinin ilerlemesinde büyük bir önemi vardır. Performans ve güvenlik açısından en iyi dengeye ulaşmak için, araştırmacılar çeşitli NMC bileşimlerini farklı nikel, manganez ve kobalt oranlarıyla çalışarak incelemektedir. Şarj ve deşarj sırasında katot performansını ve ömrünü etkileyebilen gerilimlerin ve deformasyonların kristal yapıdaki rolünü unutmamak önemlidir. Bu yüzden, lityum-iyon pillerin verimliliğini artırmak için hayati öneme sahip olan şey, NMC katotların kristal yapısının detaylı analiz ve optimizasyonudur.

NMC katot malzemeleri için üstesinden gelinmesi gereken problemlerden biri olan katyon karışımı, katmanlı oksitlerin elektrokimyasal performansını bozduğu bilinen bir durumdur ve Ni^{2+} iyonlarının bazıları Li^+ iyonlarının yerini aldığında meydana gelir, çünkü Ni^{2+} 'nin iyonik yarıçapı (0.69 Å), Li^+ 'nin iyonik yarıçapına (0.76 Å) çok yakındır. X-Işını Difraktometresi (XRD) ile yapılan kristal yapı analizinden elde edilen grafikte, (003) ve (104) kırınım zirveleri arasındaki yoğunluk oranı değeri, NMC katot malzemesinin üstün katmanlı yapı özelliklerini doğrular ve değerin 1.2'den az olması, hegzagonal düzenden kübik düzene doğru artan bir sapmayı gösterir. Özellikle, hegzagonal düzen, yine aynı grafik yardımıyla $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ (R-faktörü) ile hesaplanır ve hesaplanan değer ne kadar düşükse, hegzagonal düzen o kadar iyi olur [28–30]. NMC kristal yapısındaki değişimler, kalsinasyon sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir. Kalsinasyon sıcaklığı arttığında, bir safsızlık zirvesi ortaya çıkabilir, bu sıcaklık etkisiyle oluşan safsızlık Li_2CO_3 'e atfedilebilir [31]. Ayrıca, (006)-(102) ve (108)-(110) zirvelerinin birbirinden ayrılması, hegzagonal katmanların iyi kristalin düzene sahip olduğunu gösterir [7].

Yüksek nikelli NMC katotlar, lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğunu ve kapasitesini artırmada önemli bir avantaj sağlar. Bununla birlikte, yüksek nikel içeriği, bazı olumsuz etkileri de beraberinde getirir. Termal kararlılık azaldığı gibi, yüzey yan reaksiyonları ve yapısal bozulmalar da yüksek nikel içerikli katotların önemli dezavantajları arasındadır. Farklı bilimsel çözümler, bu sorunların üstesinden gelmek için geliştirilmiştir.

Yüksek nikel içeriği, katotların termal stabilitesini olumsuz etkileyerek ve termal kaçak riskini artırarak sorun yaratabilir. Yüksek sıcaklıklarda çalışırken, bu sorun özellikle ciddi bir güvenlik endişesi yaratabilir. Termal kararlılığı artırmak amacıyla yüzey kaplamalarının yanı sıra stabilizörler de kullanılabilir. Al_2O_3 , TiO_2 , $AlPO_4$ ve

ZrO₂ kaplamaları gibi örnekler termal stabiliteyi artırabilir ve katot yüzeyindeki yan reaksiyonları azaltarak koruyucu bir tabaka oluştururlar [14–17]. Bunun yanı sıra, katot malzemesinin kristal yapısının optimize edilmesi termal stabiliteyi artırabilir. Kristal yapının geliştirilmesine katkı sağlamak için, katot malzemesi nano ve mikro boyutlara optimize edilebilir. Nanoteknoloji kullanılan katot malzemeleri, lityum iyonlarının daha hızlı ve verimli bir şekilde hareket etmesine imkan tanıyan daha büyük yüzey alanları ve kısa iyon difüzyon yollarına sahiptir. Bunun yanı sıra, nanoyapılı malzemeler şarj ve deşarj süreçlerinde meydana gelen hacim değişikliklerini daha iyi tolere edebilir ve yapısal bütünlüğünü koruyabilir [32]. Ayrıca, performansı ve stabiliteyi artırmak için kimyasal doping ve alaşımlandırma da yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Örneğin, az miktarda Al, Zn, Na ve Ti gibi elementlerin katılanması, katot yapısının stabilitesini artırabilir ve termal kaçak riskini azaltabilir [33]. Bu katkı elementleri, kristal yapıyı stabilize eder ve yapısal bozulmaları engeller.

3.1. NMC Katot Malzeme Sentez Yöntemleri

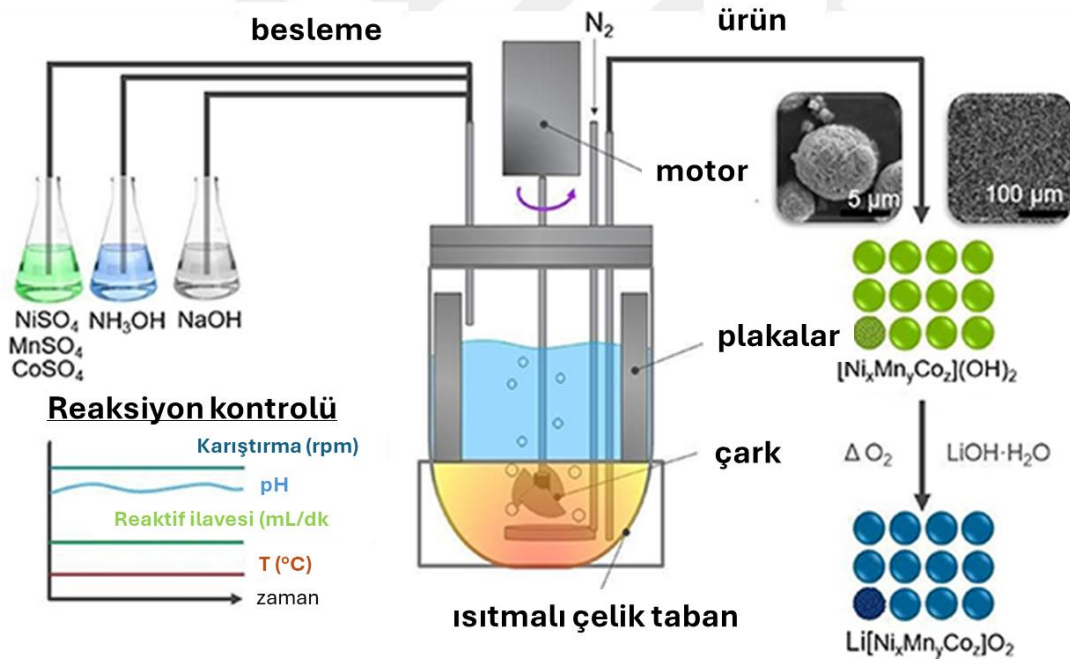
3.1.1. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, NMC katot malzemelerinin sentezi için sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, metal iyonları homojen bir şekilde çökeltir ve yüksek saflık ile homojenite sağlanması hedeflenir. Sentezin ilk işlemi, genellikle sülfat veya nitrat tuzlarının nikel, mangan ve kobalt içeren sulu çözeltilerinin hazırlanmasıdır. NMC malzemesinin istenen kimyasal bileşimine uygun oranlarda dikkatlice karıştırılarak, bu çözeltiler hazırlanır. Tuzların metal çözeltisi, karışımın homojenliğini sağlamak için sürekli bir şekilde karıştırılır.

Sonra, bu çözeltiye yavaşça çökeltme ajanı karıştırılır. Sodyum hidroksit (NaOH) ya da amonyum hidroksit (NH₄OH) gibi bir baz genellikle çöktürme ajanı olarak kullanılır. Bu ajan, metal iyonlarının hidroksit olarak çökmesini sağlamak için çözeltinin pH değerini yükseltir. Karışımın homojenliğini ve eşit dağılımını korumak için, çökelti sürekli olarak karıştırılır. Çökelti oluşumu sırasında, sıcaklık ve pH gibi faktörler titizlikle düzenlenmelidir. Bu, nihai NMC malzemesinin performansını doğrudan etkileyen çökelti parçacıklarının boyutunu ve morfolojisini etkileyebilen optimal koşulların sağlanmasının önemli olduğu anlamına gelmektedir [7].

Elde edilen metal hidroksit çökeltileri, çökelti işlemi tamamlanıp sonra filtrelenir ve yıkanır. Bu adım, çözeltideki fazla iyonları ve diğer safsızlıkları uzaklaştırma işlevini yerine getirir. Daha sonra, temizlenen çökelti kurutulur. Kalsinasyon işlemine tabi tutulan çökeltilerin kurutulması için yüksek sıcaklık kullanılır. Kalsinasyon, genellikle 700-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir ve metal hidroksitlerinin oksitlere dönüşümünü sağlar. Bu aşamada metal oksitlerin kristal yapısının oluştuğu ve istenen NMC katot malzemesinin elde edildiği bilinmektedir [34].

Lityum iyon piller için yüksek performanslı katot malzemeleri üretmek amacıyla bu sentez yöntemi yaygın bir şekilde kullanılır. Birlikte çöktürme yöntemi, pillerin kapasitesini ve çevrim ömrünü artırmak için malzemenin kimyasal bileşimini ve kristal yapısını hassasiyetle kontrol etme imkanı sunar. Çökelme sürecinin dikkatlice kontrol edilmesi gerektiğinden, üretim sürecinde zorluklar yaşanabilir ve optimize edilmesi önemlidir.



Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yönteminin şematik gösterimi [35].

3.1.2. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu yöntemi

NMC katot malzemesinin sentezi için büyük ölçekli üretim için oldukça uygun ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonudur. Bu işlem, metal oksitlerinin veya karbonatların önceden belirlenmiş oranlarda birleştirilip daha sonra yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesi yöntemiyle gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık, yüksek verimlilik, ölçeklenebilirlik ve düzgün bir kristal yapı elde edilmesini sağlayan

katı hal reaksiyonu sunmaktadır. Metal oksitler veya karbonatlar, belirli oranlarda karıştırılır ve homojen bir karışım elde edilene kadar öğütülür. Bu karışım, genellikle 800-1000°C'de uzun süreli olarak kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Kalsinasyon, metal oksitlerinin kristal yapılarının oluşmasına ve NMC katot malzemesinin kimyasal bileşiminin homojenleştirilmesine katkı sağlar [36]. Büyük ölçekli üretim için uygun olması ve prosesin basitliği, yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu yönteminin avantajlarından biridir. Bu yöntem, karmaşık kimyasal işlemler gerektirmez ve büyük miktarda malzeme üretmek için uygundur. Dahası, yüksek sıcaklık işlemleri ile malzemenin kristal yapısının mükemmel bir şekilde oluşturulması mümkün hale gelir. Yine de, bu yöntemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ve uzun kalsinasyon süreleri hem enerji maliyetlerini artırır, hem de üretim sürecini zaman alıcı hale getirir. Ayrıca, karışımın homojen olması ve parçacık boyutlarının dağılımını kontrol etmek zor olabilir ki bu durum malzemenin performansını etkileyebilir [7,37]. NMC katot malzemeleri, performans açısından avantajlıdır çünkü yüksek sıcaklıkta sentezlenirler ve bu da yüksek enerji yoğunluğu ile uzun bir çevrim ömrü sunar. Lityum iyonlarının verimli bir şekilde depolanması ve serbest bırakılması, iyi kristalleşmiş yapılar tarafından sağlanır. Fakat, homojenlik problemleri ve kontrol edilemeyen parçacık boyut dağılımları malzemenin performansını azaltabilir. Bu sebeple, NMC katot malzemelerinin performansını optimize etmek için proses parametrelerinin titizlikle kontrol edilmesi gerekmektedir.

3.1.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, NMC tozunun sentezi için son derece verimli bir yöntemdir. Bu teknik, kimyasal sentez yolu ile bir öncü çözeltinin inorganik bir katıya dönüşümü olarak kısaca özetlenebilir ve metal alkoksitlerin veya metal tuzlarının homojen bir çözeltide çözülmesiyle başlar [38]. İlk aşamada, uygun metal tuzları (örneğin, lityum asetat, nikel asetat, mangan asetat ve kobalt asetat) ve jelleştirici (örneğin sitrik asit) [39] etanol veya su gibi bir çözücü içinde çözülür. Çözeltiye, çözücünün türüne bağlı olarak bir hidroksit veya bir alkoksit eklenir. Bu aşamada, metal iyonları çözeltide homojen bir şekilde dağılır ve hidroksit veya alkoksitlerin eklenmesiyle hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları tetiklenir [40].

Bu reaksiyonlar sonucunda sol (solüsyon) adı verilen kolloidal bir çözeltinin oluşması sağlanır. Sol, zamanla jelleşir ve jel adını alır. Bu jel, içerdiği çözücünün buharlaştırılmasıyla yavaşça kurutulur. Kurutma işlemi, jel matrisinin gözenekli

yapısını koruyarak suyun veya çözücünün buharlaşmasını sağlar. Kurutma işlemi genellikle kontrollü bir ortamda gerçekleştirilir ve ortam sıcaklığı, nem ve hava akışı dikkatlice kontrol edilir. Kurutulmuş jel, daha sonra belirli bir sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulur [38,40]. Kalsinasyon işlemi, jel içerisindeki organik bileşenlerin uzaklaştırılmasını ve kristal yapının oluşmasını sağlar. Bu işlem genellikle 500-900°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklıkta tutulur. Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı, elde edilen NMC tozunun kristal yapısını ve partikül boyutunu belirler. Yüksek sıcaklık, partiküllerin kristal yapısını iyileştirir ve saflığını artırır [28].

Düşük sentez sıcaklıklarında olağanüstü saflık ve homojenlikte malzemeler sentezleyebilme yeteneği, sol-jel yönteminin en önemli avantajlarından biridir. Bu yöntem için pH [41], sıcaklık [42] ve kurutma koşulları [43] değiştirilerek ve çeşitli çözücü türleri [44,45] ve jelleştiriciler kullanılarak [46] morfolojiyi kontrol etmek mümkündür. Li ve ark.nın yapmış olduğu çalışmada, NMC₆₂₂ üretiminde sitrik asit (C-622), glikoz (G-622) ve sakkaroz (S-622) olmak üzere üç farklı jelleştiricilerin etkisi incelenmiştir. SEM analizinde, tüm numunelerin küresel partiküllerden oluştuğu ve morfolojilerinde fark olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, farklı jelleştiricilerin kristal büyümesinde farklı sonuçlar ortaya çıkardığı görülmektedir. S-622, numuneler arasında en büyük partiküllere sahiptir. G-622 numunesi ise 176.9 mAhg⁻¹'lik ilk deşarj kapasitesi ve 50 çevrimden sonra 0.2 C'de başlangıç kapasitesinin %95.8'ini koruyarak en yüksek elektrokimyasal performansı sergilemiştir. Bu olağanüstü performansı, G-622'nin minimal katyon karışımına sahip olmasına ve mükemmel redoks reaksiyonlarının geri dönüşlülüğüne atfetmişlerdir [46].

Sentez sürecindeki parametreler, malzeme özelliklerini ve dolayısıyla elektrokimyasal performanslarını büyük ölçüde etkileyebilir. Malzemenin tane boyutu; pH, sıcaklık, çözücü türleri, jelleştiricilerin varlığı ve türleri ve kurutma koşulları tarafından önemli ölçüde etkilenir. Ancak, bu parametrelerin çoğu, özellikle nikel açısından zengin NMC'nin sentezinde nadiren incelenmiştir.

4. LİTYUM İYON PİL ELEKTROTLARI İÇİN KARBON ESASLI TAKVİYELER

Elektrokimya uygulamalarında kullanılan karbon türevleri arasında grafit, karbon nanotüpler (CNT) ve grafen önemli yer tutar. Bu malzemeler, elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve termal kararlılık gibi özellikler açısından farklılık gösterir.

Takviye açısından en elverişsiz karbon türevi olan grafit, katmanlı yapısı sayesinde iyi elektriksel iletkenliğe ($\sim 1-2 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$) sahiptir. Ancak, yüzey alanı nispeten daha düşük olduğundan dolayı ($10-20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), elektrokimyasal reaksiyonlar için sınırlı aktif alan sağlar. Termal kararlılığı ise yüksektir ve bu, 600°C 'nin üzerindeki oksidasyon sıcaklıklarında stabil kalmasını sağlar. Genellikle elektrot malzemesi olarak kullanılır, ancak düşük yüzey alanı performansını sınırlar.

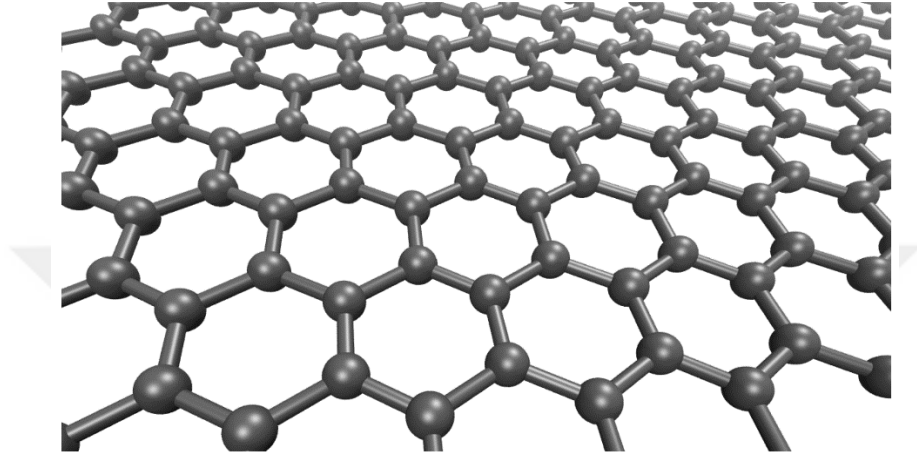
Diğer bir karbon türevi olan karbon nanotüpler (CNT), yüksek elektriksel iletkenlik ($10^4 - 10^5 \text{ S m}^{-1}$) ve geniş yüzey alanı ($200-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sunar. Bu özellikler, CNT'leri yüksek performanslı elektrot malzemesi yapar. Bunun yanında, termal kararlılıkları da yüksektir, bu da onları çeşitli elektrokimyasal uygulamalar için uygun kılar. Ancak, üretim maliyetleri ve işlem zorlukları nedeniyle yaygın kullanımları sınırlıdır.

Son olarak grafen, mükemmel elektriksel iletkenliği ($10^5-10^6 \text{ S m}^{-1}$), geniş yüzey alanı (yaklaşık $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve üstün termal kararlılığı ile öne çıkar. Grafen, tek atom kalınlığında bir karbon tabakası olduğundan, elektron mobilitesi çok yüksektir ve bu da elektrokimyasal reaksiyonlarda hızlı kinetikler sağlar. Ayrıca, geniş yüzey alanı sayesinde elektrokimyasal reaksiyonlar için daha fazla aktif alan sunar. Termal olarak da son derece kararlıdır ve yüksek sıcaklıklarda bile stabil kalır. Bu üstün özellikler, grafeni elektrot uygulamaları için ideal kılar. Grafen, hem yüksek enerji yoğunluğu hem de hızlı şarj/deşarj yetenekleri gerektiren uygulamalarda diğer karbon türevlerine göre önemli avantajlar sunar.

Sonuç olarak, grafen, üstün elektriksel iletkenliği, geniş yüzey alanı ve termal kararlılığı sayesinde elektrokimyasal uygulamalar için diğer karbon türevlerinden daha üstün bir seçenek olarak öne çıkar.

4.1. Grafen

Grafen, bal peteği şeklinde iki boyutlu bir kafes içinde sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşan bir tabaka olup, mükemmel özellikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle bilim insanları için oldukça ilgi çekici olmuştur. İşlevsel filmler, elektrikli cihazlar ve enerji depolama cihazları (Li-iyon piller, süperkapasitörler) gibi alanlar grafen kullanımı için önemlidir [47].



Şekil 4.1. Grafen yapısı [48].

Grafenin varlığı teorik de olsa ilk olarak 1940'lar ve 1950'lerde incelenmiştir. Philip R. Wallace, 1947'de grafit üzerine yaptığı çalışmalarda, grafen teorisinin elektronik özelliklerini araştırmıştır. Bu çalışmada, grafitin elektriksel özelliklerini anlamak için grafen yapılarını teorik olarak incelemiştir. Ancak, bu dönemde grafenin tek tabaka halinde ayrılması pratik olarak mümkün görülmemiştir ve sadece teori olarak kalmıştır [49]. 1960'lar ve 1970'lerde grafit ve grafit bileşikleri incelenmiş ve grafen tabakalarına dair daha fazla bilgi edinilmiştir [50]. Özellikle, Hummers ve Offeman'ın 1958'de geliştirdiği Hummers yöntemi, grafit oksit sentezinde kritik bir adım olmuştur ve daha sonra grafen oksitin indirgenmesi yoluyla grafen elde etmek için temel bir yöntem haline gelmiştir.

2004 yılında, Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un Manchester Üniversitesi'nde gerçekleştirdiği deneyler, grafenin izole edilmesi ve karakterize edilmesinde bir dönüm noktası olmuştur [51]. Mekanik eksfoliasyon yöntemiyle grafen tabakalarını izole eden Geim ve Novoselov, bu keşifleri ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Bu keşif, grafenin olağanüstü elektronik, mekanik ve termal özelliklerinin keşfedilmesine ve geniş çaplı araştırmalara yol açmıştır.

4.2. Grafen Sentez Yöntemleri

4.2.1. Eksfoliyasyon yöntemi

4.2.1.1. Mekanik eksfoliyasyon

Grafen sentezinin ilk bilinen yöntemlerinden biri olan mekanik eksfoliyasyon, tercihen farklı substratlar üzerinde tek katmanlı grafen elde etmek için önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde, katmanlı yapı malzemelerinin yüzeyinde boyuna veya enine bir gerilim yaratılır. Grafit, zayıf van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulan tek atomik grafen katmanlarının üstüste yığılmasıyla meydana gelir. Katmanlar arası mesafe ve bağ enerjisi sırasıyla 3,34 Å ve 2 eV/nm²'dir ve mekanik ayrıştırma için, bir mono-atomik katmanı grafitten ayırmak üzere ~300 nN/μm² dış kuvvet gereklidir [52]. Grafitteki katmanların yığılması, van der Waals kuvvetleri ile tabaka düzlemine dik olan kısmen dolu π orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Eksfoliyasyon ise yığılmanın tersidir; zayıf bağlanma ve dikey yönde büyük kafes aralığına karşılık, altıgen kafes düzleminde küçük kafes aralığı ve daha güçlü bağlanma nedeniyle bu işlem gerçekleşir. Farklı kalınlıklarda grafen tabakaları, mekanik eksfoliyasyon veya yüksek düzenlenmiş pirotik grafit (HOPG), tek kristal grafit veya doğal grafit gibi grafitik malzemelerden katmanlar soyularak elde edilebilir. Bu soyma/eksfoliyasyon işlemi, bant, ultrasonikasyon, elektrik alanı ve hatta transfer baskı tekniği gibi çeşitli ajanlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Mekanik eksfoliyasyon yöntemi ile her ne kadar yüksek saflıkta grafen sentezlemek mümkün olsa da yoğun bir emek gerektirir ve büyük ölçekli üretimler için ideal değildir [53].

4.2.1.2. Elektrokimyasal eksfoliyasyon

Elektrokimyasal eksfoliyasyon yöntemi ile grafitten grafen sentezi, son zamanlarda basit fakat verimli bir hale gelmiştir. Bu yöntem, elektrot olarak grafit folyoları, plakalar, çubuklar ve grafit tozları gibi çeşitli grafit formlarının, sulu veya sulu olmayan bir elektrolit içinde ve elektrik akımı kullanılarak genişletilmesi ile gerçekleştirilir. Uygulanan güce bağlı olarak, negatif ve pozitif elektrotlar olmak üzere iki tip elektrot kullanılabilir [54,55]. Wang ve ark. [56], çalışmalarında elektrot olarak saf grafit ve elektrolit olarak deiyonize suda çözünmüş PSS (Polysodyum-4-stiren sülfonat) kullanmış ve grafit çubuklarını, elektrolit ile doldurulmuş bir elektrokimyasal hücreye yerleştirmişlerdir. Sürekli olarak 5 V'luk bir akım uygulayıp birkaç dakikalık elektroliz sonucunda anotta siyah bir malzeme biriktirmişlerdir. Biriken bu malzemeyi hücreden izole etmek için eksfoliyasyon işlemi 4 saat boyunca

devam ettirip daha sonra 1000 rpm'de santrifüj edilmiş ve dispersiyon yavaşça dökülmüştür. Elde edilen dispersiyonun son derece kararlı olduğu görülmüştür. Dispersiyon, deiyonize su ve alkol ile yıkandıktan sonra vakumla kurutularak kuru toz grafen elde edilmiştir. Daha sonra verim, kuru tozun ve tortunun tartılması ile hesaplanmıştır [57].

4.2.1.3. Termal eksfoliyasyon

Grafen oksitin termal indirgenme mekanizması, 2007 yılında McAllister ve ark. tarafından sistematik olarak incelenmiştir [58]. Termal indirgeme işlemi şu şekilde tanımlanmıştır: ısıya duyarlı fonksiyonel gruplar ısınma sırasında ayrışır ve H₂O, CO₂, CO gibi gazlar üretir. Bu gazlar yanlamasına difüze olacaktır ve indirgeme, yalnızca fonksiyonel grupların ayrışma hızı, oluşan gazların difüzyon hızını aştığında gerçekleşir. Böyle bir durumda, bitişik katmanlar arasında çok büyük bir ara katman basıncı oluşur ve katmanlar diğerlerinden ayrılır, yani paralel dizilmiş katmanları birleştiren zayıf van der Waals kuvvetini yener [59].

Termal indirgeme hızlı ve zahmetsiz bir süreçtir. Örneğin, yüksek sıcaklıkta indirgeme sadece birkaç saniye ya da dakika sürer [58,60], bu da işlem süresini en aza indirilmesi demektir. Dahası, termal indirgeme, birçok alanda grafenin uygulanması için faydalı olan ve çözücü uzaklaştırma ve kimyasal indirgeme sürecinde kontrol edilemeyen agregasyonu önleyen sıvı ortam olmadan grafen üretebilir. Ayrıca, termal indirgeme, heteroatomik kirliliklerin eklenmesi olmadan aynı anda gerçekleştirilebilir [58]. Başarılı bir indirgeme için seçilen sıcaklık büyük önem taşır. Teorik olarak, GO'nun tam indirgenmesi için yüksek sıcaklık (≥ 550 °C) ve hızlı ısıtma hızının gerekli olduğu öngörülse de [58], deneysel olarak hızlı indirgeme için genellikle 1000 °C'nin üzerinde bir sıcaklık gerekir [60]. Yüksek sıcaklık gereksinimi duyulan bu yaklaşım daha fazla enerji tüketimi gerektirir, dolayısıyla maliyet açısından ideal değildir. Oluşan karbon oksitler ve su buharı, yüksek sıcaklıkta karbon atomlarıyla reaksiyona girer ve düşük sıcaklıktaki indirgemeye kıyasla daha fazla kusur oluşmasına neden olabilir. Bununla beraber, yüksek ısıtma hızları, fonksiyonel grupların hızlı ayrışmasına imkan vererek daha fazla topolojik kusura neden olabilir, örneğin daha fazla kıvrımlar oluşabilir. Dolayısıyla, yüksek sıcaklığın neden olduğu dezavantajları ortadan kaldırmak için süre ve sıcaklık dengesini optimize etmek gerekir.

4.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), gaz halindeki reaktanların aktivasyonu ve ardından gerçekleşen kimyasal reaksiyon ile uygun bir alt tabaka üzerinde kararlı bir katı birikimin oluşması işlemlerini kapsar [61]. Kimyasal reaksiyonun gerektirdiği enerji, ısı, ışık veya elektrik gibi çeşitli kaynaklar yardımıyla sağlanabilir. Birikim süreci, gaz fazında gerçekleşen homojen gaz-faz reaksiyonları ve ısıtılmış bir yüzey üzerinde ya da yanında gerçekleşen heterojen kimyasal reaksiyonlar olarak iki tür reaksiyonu içerebilir. Her iki durumda da, bu reaksiyonlar toz ya da film oluşturur.

4.2.3. Piroliz yöntemi

Piroliz, uzun zamandır ağır petrol hammaddelerinden değerli fraksiyonlar üretmek için kullanılan, maddenin oksijen yokluğunda yüksek sıcaklıkta daha küçük bileşenlere ayrıştırıldığı termokimyasal süreçlerden biri olarak bilinir ve özellikle son zamanlarda, bu teknik organik atıkların kullanışlı ve ileri uygulama ürünlerine dönüştürülmesi için yeniden ilgi görmüştür. Kömür, biyoyağ ve yakıt sınıfı piroliz gazı gibi değerli maddelerin, atık lastikler [62–64], buğday sapı [65], atık ağaç talaşı [66] ve pirinç kabuğu [67] gibi kolay bulunabilir hammaddelerden elde edilebildiğini gösteren bir çok çalışma vardır. Piroliz tekniğinin daha da geniş bir uygulama alanı, ileri uygulama malzemelerinin, örneğin karbon nanotüplerin (CNT) üretiminin gösterilmesiyle fark edilmiştir [68]. Karbon nanomalzemelerin sentezi için çeşitli atık malzemelerin kullanımı gösterilmiştir; bunlar arasında stiren bütadien kauçuk (SBR) da bulunmaktadır [69].



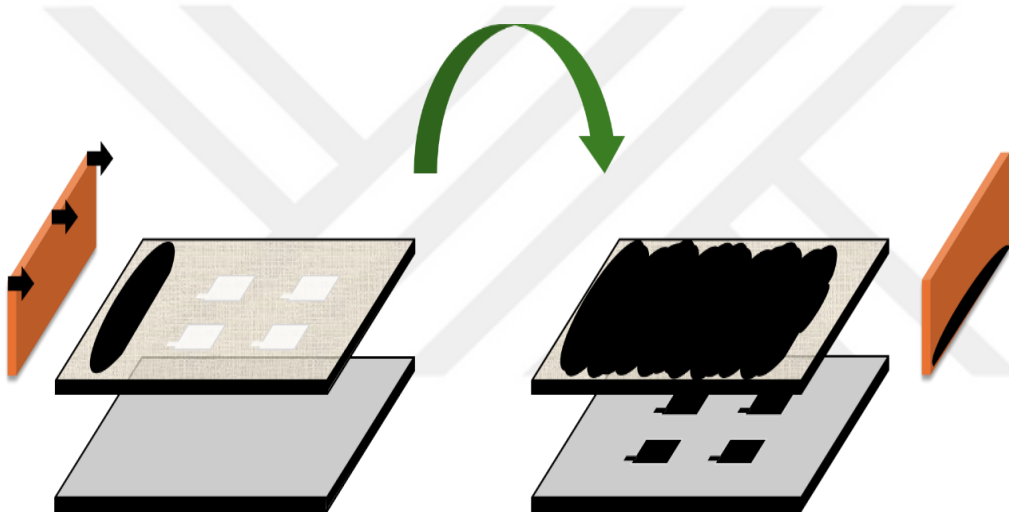
5. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİRLİK

Lityum-iyon pil elektrotları için geleneksel üretim süreçlerinde, rulodan ruloya bant dökümü [70], plazma dağlama [71], lazerle çizme [72], elektrodepozisyon [73], fotokimyasal teknikler [74] ve vakumlu filtreleme [75] gibi çeşitli imalat yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler genellikle zorlu çalışma koşullarını, sınırlı malzeme seçimlerini, düşük verimliliği ve yüksek maliyetleri gerektirmektedir. Baskı tekniklerinin kullanılması, istiflenmiş ve ince film güç kaynaklarının yapımına olanak tanıyarak form faktörü açısından esneklik ve değişkenlik sağlamaktadır. Baskı, hem desenlendirme hem de büyük ölçekli üretim gereksinimlerini aynı anda etkili bir şekilde karşılayabilir. Mürekkep püskürtmeli, gravür, flekso, elektrohidrodinamik (EHD) ve serigrafi baskı da dahil olmak üzere esnek ve giyilebilir elektroniklerin üretimi için mevcut çok sayıda yöntemle rağmen bunların çoğunluğu belirli dezavantajlara sahiptir. Örneğin, mürekkep püskürtmeli baskı ölçeklenebilir ancak püskürtme ucu tıkanmalarına maruz kalmaktadır [2]. Shen ve ark. kağıt ve polietilen tereftalat (PET) substratların yüzeyini bir mürekkep püskürtmeli yazıcı kullanarak iletken gümüş nanopartikül (Ag NP) mürekkeple kaplamışlardır [3]. Basılı gümüş desenler $3,7 \mu\Omega.\text{cm}$ kadar düşük bir elektriksel direnç sergilemiştir. Aerosol jet baskı, ince katmanlı malzeme biriktirmeyi mümkün kılarsa da endüstriyel ölçekli uygulamalar için verimsizdir [2]. Ayrıca yüzeye temas etmeyen tekniklerden biri olan elektrohidrodinamik (EHD) baskı, elektrik kuvveti yardımıyla mürekkepleri alt tabakaya çekerek yüksek çözünürlüklü baskıların oluşmasını sağlamaktadır. Ancak akış hızı ve mesafe yüksekliği gibi gereksinimler nedeniyle sınırlamalara tabidir [2]. Zope ve ark., elektriksel özellikleri ve substrat yapışmasını geliştiren hibrit bir yaklaşım olan termal-fotonik kürleme yoluyla yüksek raf ömrü sağlayan viskoz bir gümüş kompleksi geliştirmiştir [4]. Bununla birlikte, basılı gümüş desenlerin elektrik direncinin, geleneksel yöntemlere göre 2,7 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bahsedilen tüm teknolojiler arasında, serigrafi baskı, üstün kontrol edilebilirlik, uygulanabilirlik ve maliyet etkinliği nedeniyle esnek elektronikler için en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır [2,5]. Bununla birlikte, elektrokimyasal performanstan ödün vermeden baskı yapılabilir elektrot ve elektrolit mürekkepleri üretmek, en önemli

endişelerden biridir ve dikkatlice ele alınmalıdır. Bu nedenle, mürekkep reolojisi, kullanılan solvent türü ve aktif malzemelerin parçacık boyutu, pil teknolojilerinin baskı yöntemlerine uyarlanmasında kritik bir rol oynar [6].

5.1. Serigrafi Yöntemi

Serigrafi yöntemi (bir diğer adıyla ekran baskı yöntemi), bir şablon (ekran) kullanarak mürekkep veya kaplama malzemesinin istenen yüzeye transfer edilmesini içerir. Bu şablon, istenen baskı desenine göre belirli alanları daha geniş aralıklı dokunmuş şekilde tasarlanmış ince bir örgüden oluşur. Mürekkep, şablonun desen bölgelerinden baskı yüzeyine geçirilir. Bu işlem, bir silecek kullanılarak mürekkebin örgüden geçmesini sağlayarak gerçekleştirilir.



Şekil 5.1. Ekran baskı yönteminin uygulama gösterimi.

Serigrafi yönteminin en önemli avantajlarından biri, hızlı ve verimli bir üretim yöntemi olmasıdır. Serigrafi, büyük hacimlerde üretim yapmayı mümkün kılar ve bu da özellikle ticari uygulamalarda önemli bir avantaj sağlar. Bu yöntem, düşük maliyetli üretim sağlar ve malzeme israfını minimize eder. Bu da yöntemi ekonomik açıdan cazip kılmaktadır. Ayrıca, serigrafi yöntemi esneklik sunar; farklı tasarımlar ve desenler kolayca uygulanabilir, bu da özelleştirilmiş pil üretimini mümkün kılar. Yöntemin en çarpıcı avantajı ise, esnek/giyilebilir herhangi bir cihaz için ekstra hacim gereksinimi duymadan, bütünleşik yapıya imkan sağlamasıdır. Tüm bu üstün özellikleri sayesinde serigrafi yöntemi, esnek elektronikler için en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır [2,5]. Bununla birlikte, elektrokimyasal performanstan ödün vermeden baskı yapılabilir elektrot ve elektrolit mürekkepleri üretmek, en önemli endişelerden biridir ve dikkatlice ele alınmalıdır. Bu nedenle, mürekkep reolojisi,

kullanılan solvent türü ve aktif malzemelerin parçacık boyutu, pil teknolojilerinin baskı yöntemlerine uyarlanmasında kritik bir rol oynar [6].





6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. NMC₈₁₁ Sentezi

NMC₈₁₁ tozunu sol-jel yöntemiyle sentezlemek için başlangıç ham maddeleri ve seçilen stokiometrik oranları şu şekildedir (Ni:Co:Mn=0.8:0.1:0.1); lityum asetat [Li(CH₃COO).2H₂O), nikel asetat [Ni(CH₃COO)₂.4H₂O), kobalt asetat [Co(CH₃COO)₂.4H₂O), manganez asetat [Mn(CH₃COO)₂.4H₂O) ve sitrik asit (tüm malzemeler Sigma–Aldrich, saflık ≥ %99. Jelleştirici olarak kullanılan sitrik asit (molar oran; sitrik asit: tüm metal katyonları = 1:1), deiyonize su içinde çözülmüş ve ardından metal iyon kaynakları olarak asetatlar sırayla eklenmiştir. Bir jel elde etmek için çözeltinin sıcaklığı kademeli olarak 80°C'ye çıkarılmış ve 120°C'deki vakumlu bir etüvde 24 saat kurutulmuştur. Son olarak elde edilen toz, kristallliği kontrol etmek ve yüksek Li⁺ difüzyonu sağlamak için 800 °C ile 1000 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda, 8 °C/dakika ısıtma hızıyla 9 saat süreyle kalsine edilmiştir.

6.2. Kompozit Katot Üretimi

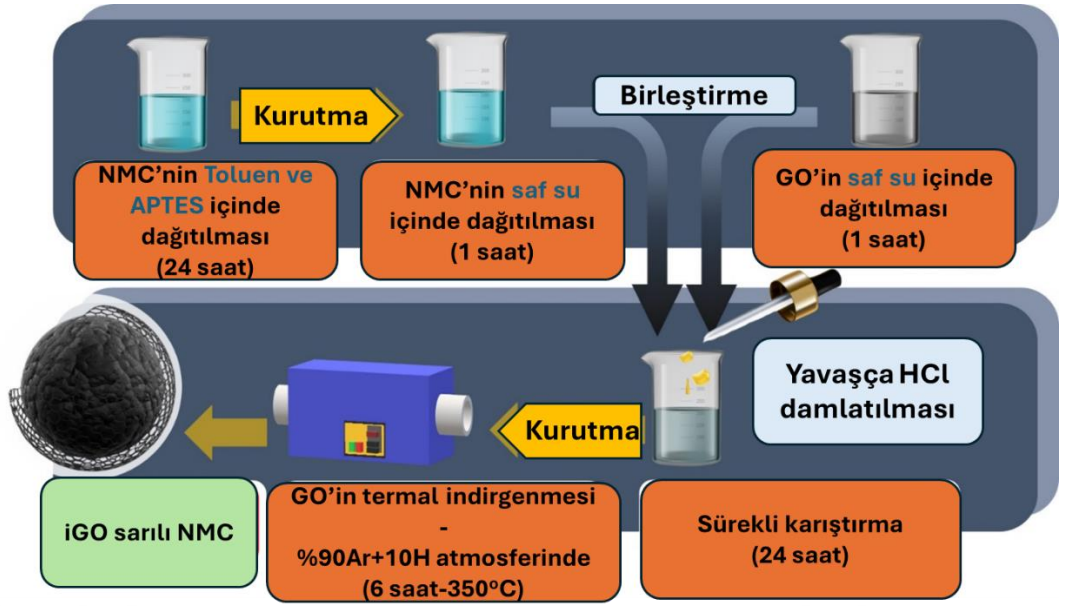
6.2.1. Grafen oksit (GO) üretimi

Tez çalışmaları kapsamında grafen oksit üretimi için modifiye edilmiş Hummers yöntemi [76,77] kullanılmıştır. Bu süreçte, pulcuklu grafit öncelikle kimyasal bir ön işlemle geçirilmiştir. İlk olarak, 1 gram pulcuklu grafit, 3:1 oranında HNO₃ (nitrik asit, %65, Merck) ve H₂SO₄ (%95-97, Sigma-Aldrich) içeren 50 mL'lik bir çözelti içerisinde manyetik karıştırıcı ile 3 saat boyunca dağıtıldıktan sonra pH değeri nötr olana kadar bidestile su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından elde edilen ürün, 80°C sıcaklıkta bir etüvde 12 saat boyunca kurutulmak üzere bekletilmiştir. Kurutulan ürün, 850°C'ye ısıtılmış bir kül fırınında 120 saniye boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işleme tabi tutulan ürün, 0.5 gram NaNO₃ (sodyum nitrat, Sigma Aldrich) içeren 23 mL'lik sülfürik asit çözeltisinde 3 saat daha karıştırılmış ve ardından 0°C'deki bir buz banyosunda soğutulmuştur. Soğutulmuş ürüne, yavaş yavaş 3 gram KMnO₄ (potasyum permanganat, Merck) eklenmiş ve bu esnada sıcaklığın 20°C'nin altında kalması sağlanmıştır. Buz banyosundan çıkarılan çözelti, 35°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca bekletilmiştir.

Bu sürenin sonunda, çözeltiye 46 mL bidestile su eklenmiş ve sıcaklığın 98°C'ye yükselmesi sağlanmıştır. Bu sıcaklıkta 15 dakika daha bekletildikten sonra çözeltinin rengi yeşilimsi sarıya dönene kadar, 10 mL H₂O₂ (hidrojen peroksit, Sigma Aldrich) içeren 140 mL bidestile su çözeltisi eklenmeye devam edilmiştir. Elde edilen çözelti, 2 saat boyunca karıştırılmış ve ardından, çözelti 100 mL HCl çözeltisi ile yıkanmış ve pH değeri nötr olana kadar bidestile su ile yıkama işlemi sürdürülmüştür. Son olarak, elde edilen grafen oksit 60°C'de bir etüvde kurutulmuştur.

6.2.2. iGO@NMC₈₁₁ sentezi

iGO kompozit yapının elde edilmesi, elektrotstatik etkileşim yaklaşımına dayanmaktadır. Bunun için sulu çözelti içerisinde pozitif ve negatif oluşumları birleştirmek gerekmektedir. iGO, hidrofobik yapısı nedeniyle sulu çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağıtılamamaktadır. Bu nedenle başlangıç malzemesi olarak GO kullanılmıştır. GO yüzeyinde karboksilik asit ve hidroksil grupları gibi negatif oksijen fonksiyonel gruplarına elektrotstatik çekim sağlamak için NMC₈₁₁ tozu, 24 saat boyunca toluen:3-aminopropil-trimetoksisilan (APTES (hacimce %95:5) çözeltisi içinde pozitif olarak yüklenmiştir. Bu yöntem, homojen bir NMC₈₁₁@iGO kompozit yapısının elde edilmesine olanak tanımakta ve aynı zamanda optimum sarmayı sağlamaktadır. Öte yandan GO, modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle üretilmiştir. Pozitif yüklü NMC₈₁₁ tozu, pH değeri 2 olan GO süspansiyonuna dağıtılmıştır. Karışımın filtrelenmesi, yıkanması ve kurutulması sonrasında NMC₈₁₁@GO tozları elde edilmiştir. GO sarılı NMC₈₁₁ tozlarının GO-iGO dönüşümü için NMC yapısına zarar verebilecek asidik hidrotermal yöntemler yerine termal indirgeme yöntemi tercih edilmiştir. GO'ler, 350 °C'de %10H₂-Ar atmosferi altında 6 saat süreyle tutulmasıyla başarılı bir şekilde elde indirgenmiştir. Termal indirgeme yöntemi, indirgeme oranının daha yüksek olması nedeniyle kimyasal indirgeme yöntemine göre daha avantajlıdır. Üstelik bu yöntem toksik indirgeyicilere ihtiyaç duymadığından daha çevre dostudur.



Şekil 6.1. iGO@NMC₈₁₁ kompozitinin üretim sürecinin şematik gösterimi.

6.2.2.1. iGO@NMC₈₁₁/PEO-CMC-W katot üretimi

PEO [Poli(Etilen Oksit), ortalama $M_w=600,000 \text{ g mol}^{-1}$] ve CMC (karboksimetilselüloz), gelişmiş yapısal özellikleri ve suda çözünürlükleri nedeniyle su bazlı bağlayıcılar olarak seçilmiştir [78,79]. Su bazlı katot mürekkebi hazırlamak için aktif malzeme olarak sentezlenen NMC₈₁₁@iGO, iletken bir ağ sağlamak için karbon siyahı (CB) ve bağlayıcı olarak PEO/CMC (ağırlık oranı 9:1) kombinasyonu kullanılmıştır. Bağlayıcılar, şeffaf ve viskoz bir çözelti elde edilene kadar deiyonize suda çözülmüş, daha sonra elde edilen çözeltiye NMC₈₁₁@iGO ve CB ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırılmıştır [NMC₈₁₁@iGO:CB:(PEO,CMC) = 8:1:1] (NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W olarak anılır). Katot mürekkepleri, serigrafi baskı aracılığıyla alüminyum folyo akım toplayıcı üzerine basılmıştır. Elek olarak, ağ açıklığı $55 \mu\text{m}$ (90/230-48 PW) olan SEFAR PET 90T kullanılmıştır. Baskılı elektrotlar 80°C 'deki etüv 24 saat kurutulmuştur. Sentezlenen su bazlı katot mürekkebi geleneksel elektrot bulamacıyla karşılaştırmak için, NMC₈₁₁/PVDF-NMP (8:1:1), NMC₈₁₁@iGO/PVDF-NMP (8:1:1) ve NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W kombinasyonlarına sahip üç tip katot kullanılmıştır. Baskılı katotlar 16 mm çapında disk kesici ile kesilmiş, argonla doldurulmuş glovebox içinde CR2032 tipi buton hücrelerinde, hazırlanan katotların lityum metale karşı elektrokimyasal testlerini gerçekleştirmek için birleştirilmiştir. Sıvı elektrolit olarak, 1:1 EC/DEC karışımı içinde 1 M LiPF₆ (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

6.3. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

6.3.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

X-ışını kırınımı, malzemelerin kristal yapılarının ve atomik aralıkların incelenmesi için yaygın kullanılan bir tekniktir. X-ışını kırınımı, tek renkli X-ışınlarının ve kristal bir malzemenin yapıcı girişimi üzerine kuruludur. Bu X-ışınları bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, tek renkli radyasyon üretmek için filtrelendirir, yoğunlaştırmak için kolime edilir ve malzemeye yönlendirilir. X-ışınları, bir katot ışını tüpünde bir filament ısıtarak elektron üretmek, bu elektronları bir hedefe doğru hızlandırmak için bir voltaj uygulamak ve hedef malzemeyi elektronlarla bombardımana tutmak suretiyle üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkaracak yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını kırınimleri üretilir.

Bir X-ışını difraktometresinin geometrisi, malzemenin kolimelenmiş X-ışını demeti yolunda θ açısında dönerken, X-ışını detektörünün difrakte olmuş X-ışınlarını toplamak için bir kola monte edilerek 2θ açısında döndüğü şekilde düzenlenmiştir. Malzemenin açısını koruyan ve döndüren cihaza gonyometre denir. Tipik toz desenleri için, veriler X-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılar olan 2θ açılarında belirli aralıkta toplanır.

X-ışını toz kırınımı, bilinmeyen kristal yapıları malzemelerin (örneğin, mineraller, inorganik bileşikler) tanımlanmasında yaygın olarak kullanılır. Bilinmeyen katıların belirlenmesi, jeoloji, çevre bilimi, malzeme bilimi ve mühendislik alanlarındaki çalışmalar için oldukça önemlidir ve diğer uygulamalar arasında kristal malzemelerin karakterizasyonu, kil ve optik olarak belirlenmesi zor olan karışık tabaka killer gibi ince taneli minerallerin tanımlanması, birim hücre boyutlarının belirlenmesi ve numune saflığının ölçülmesi yer alır.

Sentezlenen NMC₈₁₁ tozlarının yapısal karakterizasyonu, 5° dk^{-1} tarama hızında 10° ila 80° arasında 2θ aralığına sahip yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (XRD-Bruker D8 Discocery) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.3.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, ışığın moleküller tarafından saçılması sonucunda elde edilen bilginin kullanılarak maddelerin kimyasal ve moleküler yapısını araştırma amacıyla etkin bir analitik yöntemdir. Hintli fizikçi C. V. Raman ve öğrencisi K. S. Krishnan, bu tekniği 1928 yılında keşfetmiştir. Özellikle maddelerin kimyasal bileşimlerini ve

moleküler yapılarını belirlemek amacıyla kullanılır. Raman analizi, bir örneğe lazer ışığı gönderilerek ve bu ışığın örnekte saçılmasıyla yapılır. Saçılan ışığın bir kısmının, örneğin moleküllerle etkileşime girmesi sonucunda enerjisinde küçük değişiklikler meydana gelir. Raman kayması olarak bilinen bir fenomenle, bu değişiklikler tanımlanır. Moleküllerin vibrasyonel veya döner modlarına bağlı olarak Raman kayması değişir ve bu nedenle her maddeye özgü bir Raman spektrumu bulunur [80].

Raman spektroskopisinin temel çalışma prensibi, örnek üzerine odaklanan ve moleküllerle etkileşime girerek saçılan bir lazer ışınının kullanılmasıdır. Gelen ışıkla aynı enerjiye sahip elastik Rayleigh saçılması, büyük bir kısmını oluşturan ışığın yayılımına sebep olan bir süreçtir. Bununla birlikte, ışık yayılmasının çoğu moleküllerin titreşim ya da dönme enerji seviyeleriyle etkileşerek enerjisini kaybeder veya kazanır; bu olaya inelastik Raman saçılması denir. Raman spektrumları, maddelerin kimyasal ve moleküler yapılarını anlamak için kullanılabilir çünkü bu enerji değişimleri, özgün moleküler bilgi sağlar [81].

Tez çalışmaları kapsamında, modifiye edilmiş fonksiyonel grupların Raman analizleri Kaiser Optical Systems RXN-1-785 nm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.3.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) teknolojisi, 1960'ların sonlarında geliştirilmeye başlanmış ve 1970'lerin başında ticari olarak kullanılabilir hale gelmiştir. İlk olarak Japon bilim insanları tarafından üretilen bu teknoloji, geleneksel termiyonik emisyon SEM'lere kıyasla daha yüksek uzamsal çözünürlük ve daha az numune hasarı sunar. FESEM, yüksek elektrik alan altında bir katottan elektronların emisyonunu sağlayarak çalışır. Bu elektronlar, odaklama mercekleri ve saptırıcı sistemler aracılığıyla numune yüzeyine yönlendirilir. Alan emisyon katotları, tungsten iğne veya lantanyum hekzabromür (LaB6) gibi malzemelerden yapılır ve termiyonik katotlara göre çok daha küçük bir kaynak boyutuna sahiptir. Bu da daha dar bir elektron demeti ve dolayısıyla daha yüksek çözünürlük sağlar.

FESEM, özellikle mikronaltı malzemeler üzerinde çalışırken geleneksel olarak kullanılan elektron mikroskoplarına göre birçok üstün özelliğe sahiptir. İlk olarak, daha yüksek uzamsal çözünürlük sayesinde nano ölçekteki yapıları daha ayrıntılı bir şekilde görüntüleyebilmektedir. Bu, malzemelerin yüzey morfolojisi, kompozisyonu ve kristal yapısı hakkında daha kapsamlı bilgi edinmeyi sağlar. İkinci olarak, FESEM

düşük elektron enerji seviyelerinde çalışabildiği için numune yüzeyine daha az zarar verir ve numunelerin elektriksel olarak yüklenmesini minimize eder. Bu, özellikle hassas ve ince filmler gibi numunelerin incelenmesinde büyük bir avantajdır. Ayrıca, düşük enerji elektronları yüzeyin daha yakınındaki yapıları incelemeyi mümkün kılar, bu da yüzey analizleri için FESEM'i ideal hale getirir. Bu nedenlerle, nanoteknoloji, malzeme bilimi ve yarı iletken araştırmaları gibi alanlarda FESEM yaygın olarak tercih edilmektedir.

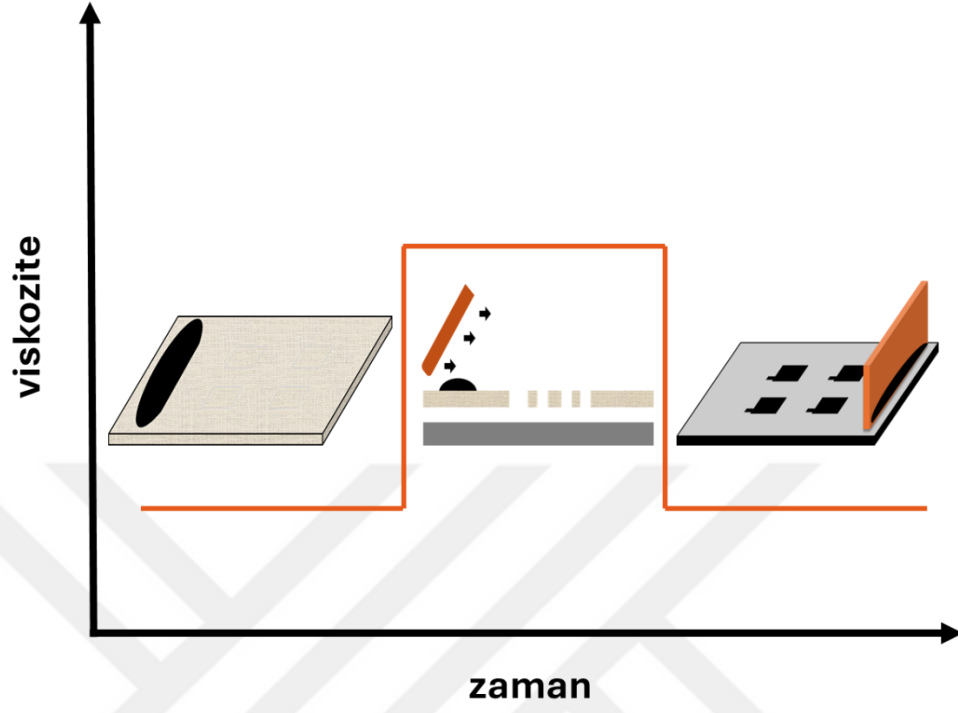
Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen tozların ve hazırlanan $\text{NMC}_{811}@\text{iGO}$ kompozitinin nano boyuttaki morfolojik analizleri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI, HELIOS 600) kullanılarak incelenmiştir.

6.3.4. Reolojik analiz

Reoloji, bir malzemenin akış ve deformasyon davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Özellikle serigrafi gibi yöntemler için üretilen mürekkeplerde reolojik özelliklerin incelenmesi son derece önemlidir çünkü bu özellikler mürekkebin baskı sürecindeki performansını doğrudan etkiler. Mürekkebin viskozitesi, tiksotropisi ve akış eğrisi gibi reolojik özellikler, baskı kalitesi, mürekkebin substrat üzerinde yayılması ve kuruması gibi kritik faktörler üzerinde belirleyici rol oynar. Uygun viskoziteye sahip mürekkepler, serigrafi sırasında düzgün ve kesintisiz bir akış sağlar, bu da net ve tutarlı baskılar elde edilmesine yardımcı olur. Uygun reolojik özelliklere sahip mürekkepler, baskı sonrası hızlı ve kontrollü bir şekilde kuruyarak baskı kalitesini artırır ve üretim hızını optimize eder. Bu nedenlerle, serigrafi mürekkeplerinin reolojik özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi, yüksek kaliteli ve verimli baskı süreçlerinin geliştirilmesi için kritik öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında elektrot mürekkeplerinin reolojik özellikleri, 25°C 'de 22 mm çaplı paralel plakalı bir Physica MCR-302 (Anton Paar) reometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Kesme geometrisindeki numune yüklemeyle ilişkili mekanik arka planı silmek için ilk önce 60 saniye boyunca $0,5 \text{ s}^{-1}$ sabit kesme hızında ön kesmeye tabi tutulmuştur. Numunelerin daha sonra 120 saniye boyunca dengelenmesine izin verilirken, hem kesme depolaması (G') hem de kayıp (G'') modülleri, 1 Hz'de küçük genlikli salınımlı kesme ve $\%0,1$ 'lik bir gerilim kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak 400 s içerisinde $0,1 \text{ s}^{-1}$ ile 100 s^{-1} (kayma hızlarının doğrusal dağılımı) arasındaki değerler artırılarak sabit kayma hızlarına ulaşılmıştır. Basılabilirlik

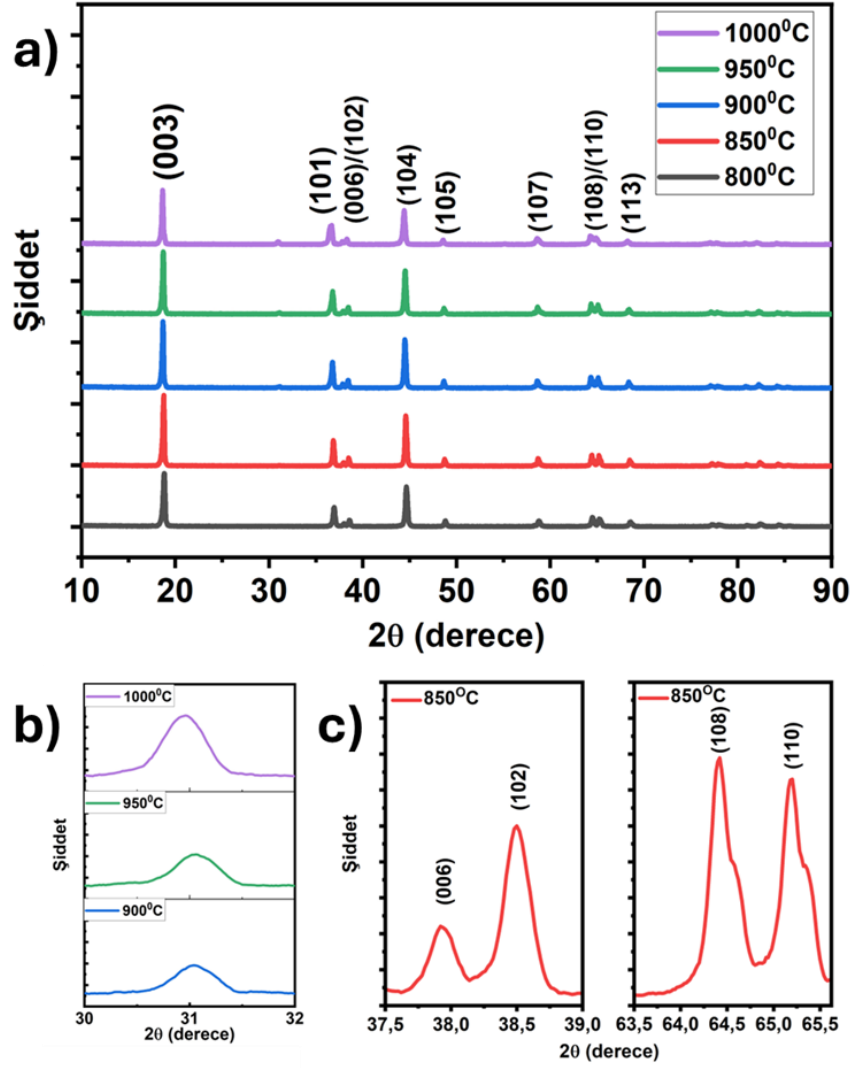
özelliklerini araştırmak için üç aralıklı tiksotropi testi (3ITT) de yapılmıştır. 3ITT testinin şematik gösterimi şekil 6.2’de verilmiştir.



şekil 6.2. 3 aralıklı tiksotropi testinin grafik üzerinde şematik gösterimi.



7. DENEYSEL SONUÇLAR

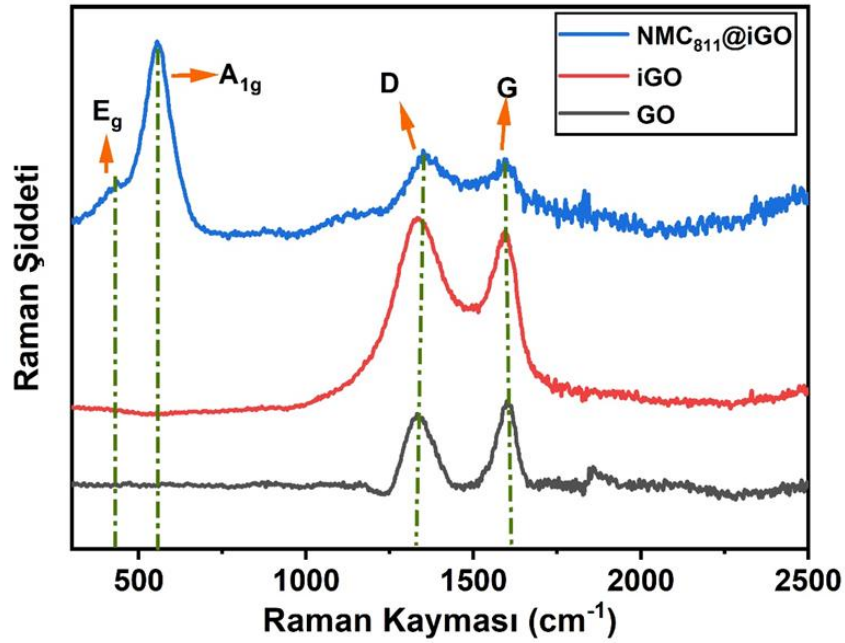


Şekil 7.1. (a) Farklı sıcaklıklarda (800, 850, 900, 950 ve 1000 °C) kalsine edilen NMC₈₁₁ tozlarının, (b) 900, 950 ve 1000 °C’lerde kalsine edilmiş NMC₈₁₁ tozlarının $2\theta=30-32^\circ$ arasındaki ve (c) 850°C’de kalsine edilmiş NMC₈₁₁ tozunun $2\theta=37,5-39^\circ$ ve $2\theta=63,5-65,5^\circ$ arasındaki XRD desenleri.

Tablo 7.1. Kalsinasyon sıcaklıklarına bağı olarak I003/I104 ve R-faktörü değerleri.

Kalsinasyon Sıcaklıkları (°C)	I003/I104	R-Faktörü (I006+I012)/I101
800	1,33	0.48
850	1,40	0.43
900	1,37	0,44
950	1,43	0,43
1000	1,58	0,42

Katmanlı oksitlerin elektrokimyasal performansını bozduğu bilinen katyon karışımı, Ni^{2+} 'nın (0,69Å) iyon yarıçapı Li^{+} 'nın (0,76 Å) iyon yarıçapına çok yakın olduğundan, bazı Ni^{+} iyonları Li^{+} 'nın yerini aldığı anda meydana gelir. Şekil 7.1'deki XRD grafiğinde gösterilen (003) ve (104) kırınım zirveleri arasındaki en yüksek yoğunluk oranı değeri, NMC_{811} tozunun üstün katmanlı yapı özelliklerini doğrular ve 1,2'den düşük değer, altıgenen kübik sıralamaya doğru artan bir sapmayı gösterir. (Tablo 7.1). Spesifik olarak, altıgen sıralama $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ (R-faktörü) ile hesaplanır ve hesaplanan değer ne kadar düşük olursa altıgen sıralama o kadar iyi olur [28–30]. Şekil 7.1'de gösterildiği gibi kalsinasyon sıcaklığı arttığında, (003) ve (101) pikleri arasında $2\theta=30^\circ$ civarında bir safsızlık piki meydana gelmiştir ve bu Li_2CO_3 'a atfedilmektedir [31]. Ayrıca (006)-(102) ve (108)-(110) piklerinin birbirinden ayrılması, altıgen katmanların iyi bir kristal düzenine sahip olduğunu göstermektedir [7]. Bu nedenle sıcaklık arttıkça katyon karışımı azalmakta ve altıgen sıralama iyileşmektedir. Tablo 7.1'de verilen bu sonuç ve hesaplamalara göre, safsızlıklar ve enerji tüketimi göz önüne alındığında, elektrokimyasal performansı iyileştirmek için 850°C kalsinasyon sıcaklığının kullanılması öne çıkmaktadır. Bu nedenle devam eden tüm işlemlerde 850°C 'de kalsine edilen NMC_{811} katot aktif malzemesi kullanılmıştır.

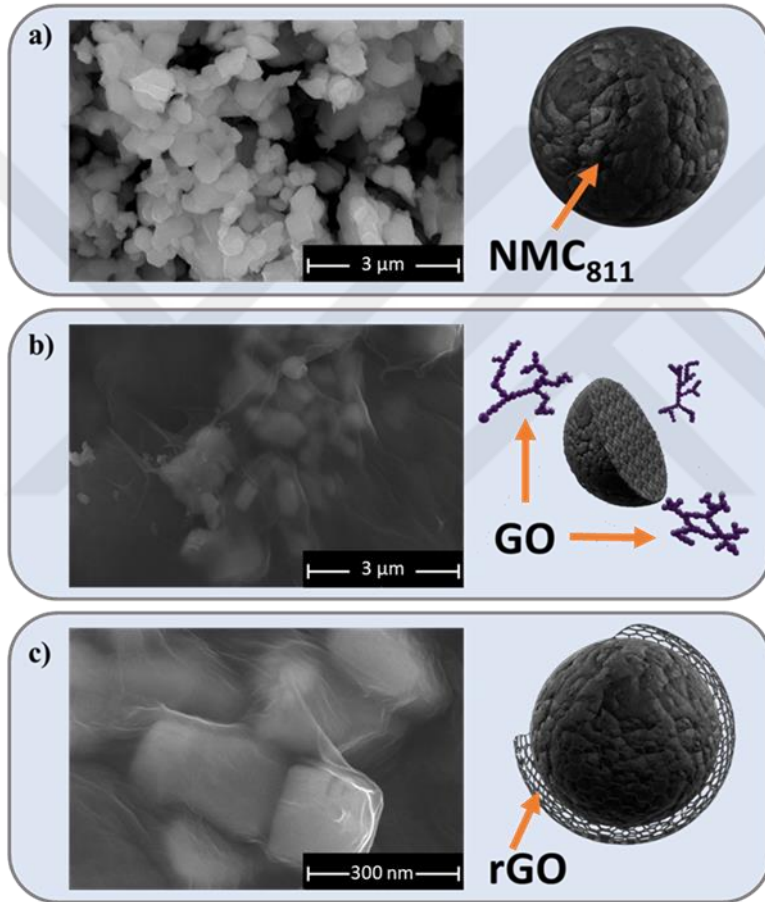


Şekil 7.2. GO, iGO ve NMC₈₁₁@iGO tozlarının Raman spektrumları.

Raman spektroskopisi, karbon türevlerinin yapısını analiz etmek için en iyi karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Bu nedenle sentezlenen GO, iGO ve NMC₈₁₁@iGO malzemelerinin yapısal bilgilerini daha fazla araştırmak için Raman Spektroskopisi tekniği uygulanmıştır. Şekil 7.2, GO, iGO ve NMC₈₁₁@iGO malzemelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin D ve G bantlarına atfedilebilen 1350 ve 1590 cm⁻¹ civarında titreşimler gözlemlenmiştir [82]. D bantları karbon kristallerindeki kusurlar ve bozukluklar hakkında temel bir fikir verirken, G bantları grafen tabakasındaki sp² karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerini göstermektedir [83]. GO ve iGO benzer zirveler gösterse de, çoğunlukla grafen yüzey bozukluğu hakkında bilgi veren ve Tablo 7.2'de gösterilen I_D/I_G oranlarının farklı değerlerini sergilemektedirler. GO'nun iGO'ya oranındaki artış, indirgeme sırasında oksijenli grupların yapıdan uzaklaştırılması nedeniyle sp² alanlarının ortalama boyutunun azaldığını göstermektedir. Raman spektrumunda A_{1g} ve E_g'ye atfedilen iki pik, GO'dan farklı olarak NMC₈₁₁@iGO'da 412 ve 555 cm⁻¹'de görülmektedir [84]. A_{1g} ve E_g modları sırasıyla M-O simetrik gerilme (M= Ni, Mn, Co) ve O-M-O bükülme titreşimlerini temsil etmektedir [85].

Tablo 7.2. Tozların ID/IG oranları.

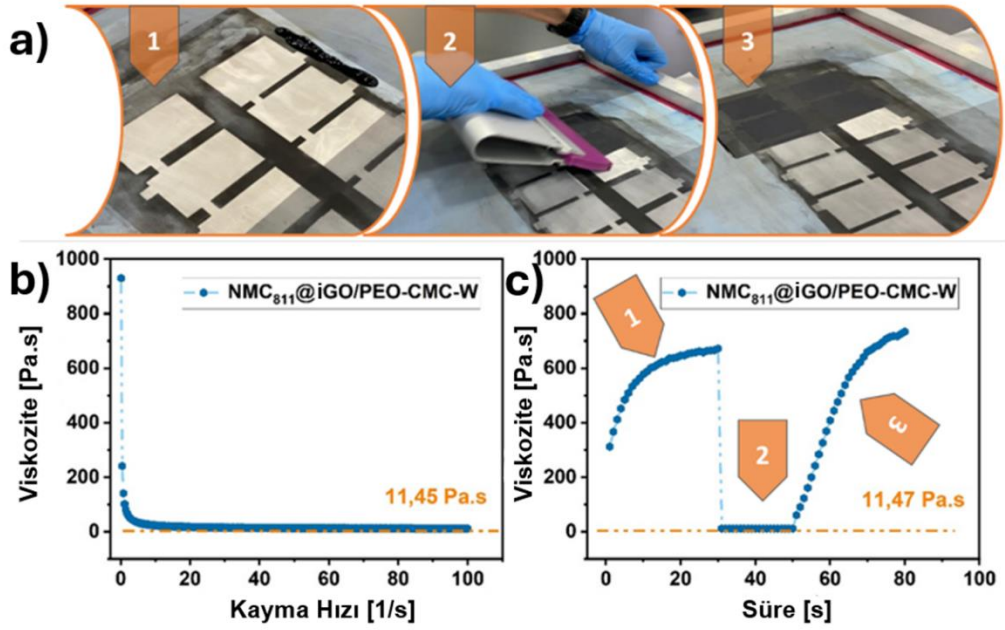
Malzeme	I _D /I _G
GO	0,91
iGO	1,08
NMC ₈₁₁ @iGO	1,11



Şekil 7.3. (a) NMC₈₁₁, (b) NMC₈₁₁@GO ve (c) NMC₈₁₁@iGO tozlarının FESEM görüntüleri.

Şekil 7.3a, sol-jel yöntemiyle sentezlenen NMC₈₁₁ parçacıklarının FESEM görüntülerini göstermektedir. Sentezlenen NMC₈₁₁'in ortalama parçacık boyutu yaklaşık 370 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 7.3-b,c'deki FESEM görüntülerinde gösterildiği gibi, GO ve transparan iGO tabakaları NMC₈₁₁ parçacıklarını başarıyla çevrelemekte ve etraflarında bir katman oluşturmaktadır. NMC₈₁₁ parçacıkları ve GO arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde, NMC₈₁₁ parçacıkları iGO katmanları

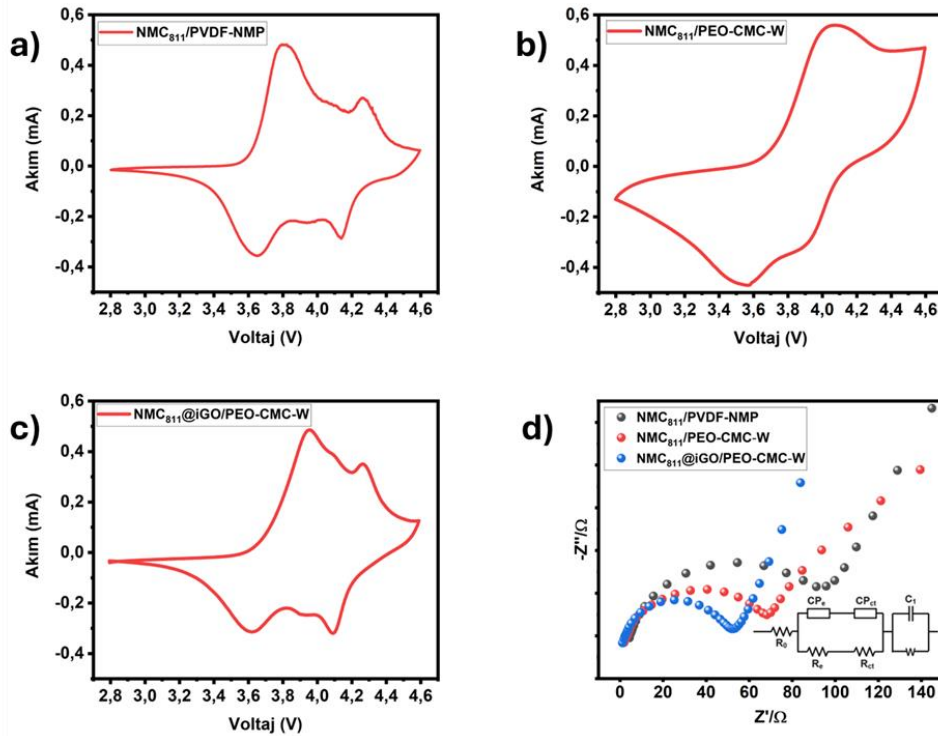
arasına yerleşmektedir. iGO dekorasyonu ile yüksek Ni içeriğine sahip NMC₈₁₁ katotlarının yüksek potansiyellere şarj edilmesi sırasında oluşabilecek geçiş iyonlarının çözünmesinin önlenmesi ve dolayısıyla kapasite kaybının azaltılması amaçlanmaktadır. Ayrıca iGO, iletken ağ oluşumuna katkıda bulunacak ve NMC₈₁₁ parçacıkları, lityum iyonları ve nihayetinde akım toplayıcıları arasındaki elektronik iletkenliği geliştirecektir. Ayrıca NMC₈₁₁ partiküllerinin etrafını turbostotik olarak saran iGO, hidrofobik yapısı sayesinde NMC₈₁₁ yapısının neme karşı direncini artırarak sulu çözeltilerle mürekkep hazırlanmasının önünü açmıştır.



Şekil 7.4. (a) NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W katot mürekkebi için temsil edilen simülasyonun yazdırma işleminin fiziksel görüntüleri. (b) Viskoziteye karşı kayma hızı ve (c) 3ITT testi.

Dijital baskı sistemi görüntüleri ve viskozite-kayma hızı ilişki değerleri (Şekil 7.4) verilmiştir. Görüldüğü gibi mürekkep viskozitesi kayma hızı arttıkça azalmaktadır, bu da mürekkebin Newtonyen olmayan sıvı özellikleri sergilediğini göstermektedir. Bu nedenle, üretilen mürekkeplerin yalnızca geleneksel yöntemlerle dökülebilir değil, aynı zamanda uygun viskozite ayarlanarak serigrafi veya diğer baskı yöntemleriyle de basılabilir olduğunu göstermektedir. Üç aşamalı tiksotropi testi (3ITT), yüksek stres, gerinim veya kayma hızının ardından bir malzemenin toparlanma süresini anlamak ve incelemek için en iyi karakterizasyon yöntemlerinden biridir [86]. Bu üç aşamalı test bir tür baskı simülasyonudur; bunlar sırasıyla baskı öncesi, baskı ve baskı sonrası süreçler olarak tanımlanır. Baskı öncesi adımda, baskı hattında mürekkep üzerinde

kuvvet veya yük olmadan mürekkebin davranışını simüle etmek için 0.1s^{-1} gibi düşük bir kayma hızı uygulanır. Bu adımda mürekkep, sızmayacak kadar viskoz olmalıdır. Baskı adımında, mürekkebe kuvvet veya yük uygulanmaya başlandığında baskı süresi simüle edilir. Bu adımda, başarılı baskıya izin vermek için viskozitenin azalması gerektiğinden 100 s^{-1} gibi yüksek bir kayma hızı uygulanır. Bu kayma hızı altında, minimum viskozite elde etmek için mürekkep yapısı fiziksel olarak bozulur. Baskı sonrası adımda ise, baskı öncesi adımda uygulanan kayma hızı (0.1s^{-1}) tekrar uygulanır; böylece mürekkep toparlanır ve başlangıç viskozitesini yeniden kazanır. Şekil 7.4b'de gösterildiği gibi mürekkep, baskı öncesi adımda 620 Pa.s , baskı adımında 11.47 Pa.s ve baskı sonrası adımda 630 Pa.s viskoziteye sahiptir. Bu sonuçlar, mürekkebin baskı öncesi istenmeyen akışları ve sızıntıları önleyecek kadar viskoz olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda, mürekkep, baskı yüzeyine aktarılabilir kadar sıvılaşabilmektedir. Dolayısıyla, üretilen mürekkebin baskı performansını ve istenen dokunun çözünürlüğünü etkileyebilecek sızıntı olmadan başarıyla basılabileceğini göstermektedir.



Şekil 7.5. (a) $\text{NMC}_{811}/\text{PVDF-NMP}$, (b) $\text{NMC}_{811}/\text{PEO-CMC-W}$, (c) $\text{NMC}_{811}@i\text{GO}/\text{PEO-CMC-W}$ olarak hazırlanan hücrelerin CV eğrileri ve (d) elektrokimyasal empedans analizleri.

Tablo 7.3. NMC₈₁₁/PVDF-NMP, NMC₈₁₁/PEO-CMC-W ve NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W katotlarının kütle direnci (R₀), yüzey direnci (R_e) ve yük aktarım direnci (R_{ct}) değerleri.

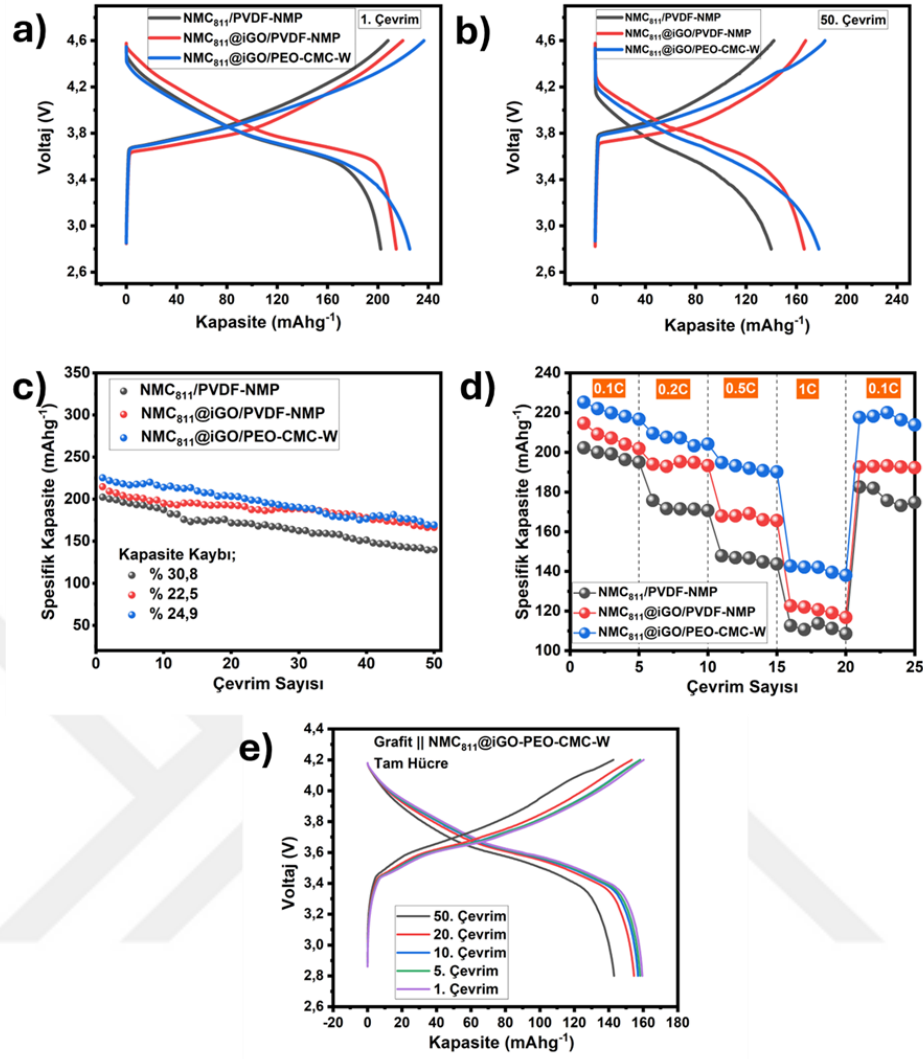
Malzeme	R ₀	R _e	R _{ct}
NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP	4,423	0.239	97
NMC ₈₁₁ /PEO-CMC-W	2,893	1,720	62,46
NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W	1,221	1,080	52,11

Şekil 7.5, PEO-su bağlayıcı kombinasyonunun uyumluluğunu ve bunun elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini değerlendirmeyi amaçlayan çevrimsel voltametri (CV) testlerinin ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin (EIS) sonuçlarını sunmaktadır. NMC₈₁₁/PVDF-NMP, NMC₈₁₁/PEO-CMC-W, NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W üzerinde CV testleri 2,8V ile 4,6V arasında 0,1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.5a-c). Şekil 7.5a, nikel açısından zengin NMC₈₁₁ aktif maddesinin başarıyla sentezlendiğini ve herhangi bir yan reaksiyon veya kararsızlığın gözlemlenmediğini göstermektedir.

Şekil 7.5b, NMC₈₁₁'in su bazlı çözeltilerle kararsızlığını kanıtlamakta ve li-iyon interkalasyonu ve deinterkalasyon mekanizmasının NMC₈₁₁/PEO-CMC-W kombinasyonu ile iyi çalışmadığını göstermektedir. NMC₈₁₁, diğer düşük nikel içeren varyasyonlarına kıyasla, daha belirgin ve keskin anodik-katodik tepeler gösterir. Bunun sebebi, yüksek nikel içeriğinin redoks tepkimelerinde daha belirgin faz geçişlerine neden olmasıdır. Şekil 7.5b'de verilen çevrimsel voltametri testinde NMC₈₁₁'in tepe noktaları, katottaki nikelin çözünmesi sebebiyle kaymaya ve genişlemeye eğilim göstermiştir. Bu da, NMC₈₁₁/PEO-CMC-W kombinasyonunun hızlı kapasite kaybı ile karşı karşıya olduğunu gösterir. Üstelik CEI kalınlaşmasına neden olan yan reaksiyonlara atfedilen polarizasyon da artmıştır. Bununla birlikte, iGO ile güçlendirilmiş NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W katodu, geleneksel NMC₈₁₁/PVDF-NMP katoduyla neredeyse aynı tepe noktalarını sergilemiştir (Şekil 7.5c). iGO dekorasyonu olmayan NMC₈₁₁/PEO-CMC-W mürekkebin performansı ile karşılaştırıldığında, iGO katmanının hidrofobik yapısının NMC₈₁₁ katotunu koruduğu ve istenmeyen yan reaksiyonları önlediği anlaşılmaktadır.

Şekil 7.5d, baskılı katot mürekkeplerinin EIS sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Orta frekans yarım dairesi, akım toplayıcı ile NMC₈₁₁ parçacıkları, indirgenmiş grafen oksit ve bağlayıcılar dahil elektrot bileşenleri arasındaki elektrik temasından kaynaklanan yük aktarım direncini (R_{ct}) temsil eder. Yük transfer direnci, faz geçişi, bant aralığı yapısı, parçacık bütünlüğü ve boyutu ve yüzey kaplaması gibi malzeme özelliklerine büyük ölçüde bağlı olduğundan hücredeki reaksiyon mekanizmalarını yorumlamak için etkili bir göstergedir. Şekil 7.5d, NMC₈₁₁ yapısının iGO ile kompozit haline getirilmesinden sonra yük aktarım direncinin önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Dolayısıyla, iGO'nun dahil edilmesi su bazlı üretimi kolaylaştırmakta ve NMC₈₁₁ parçacıkları arasında iletken bir ağ kurarak iletkenliği artırmaktadır. Ayrıca PEO'nun oda sıcaklığında amorf fazlarındaki zincir hareketliliği nedeniyle iyonik iletkenliğe de katkıda bulunması nedeniyle literatürde umut vaat edici bir polimer elektrolit olarak önerilmiştir [87–89]. Bu nedenle, hem iGO desteği hem de PEO bazlı bağlayıcının kullanılması, hazırlanan NMC₈₁₁ yarı hücresinin iyonik ve elektriksel iletkenliğini iyileştirmiştir.

Şekil 7.5d'de sunulan EIS spektrumlarının eşdeğer devreleri ve R_{ct} sonuçları Tablo 7.3'te listelenmiştir. NMC₈₁₁/PVDF-NMP ve NMC₈₁₁/PEO-CMC-W'nin R_{ct} değerleri, sırasıyla 97 ve 67,46 iken, NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W'nin değeri 52,11 olarak hesaplanmıştır. NMC₈₁₁/PEO-CMC-W formülasyonundaki R_{ct} değerinin, NMC₈₁₁/PVDF-NMP'nin değerine göre daha düşük olma nedeni, oda sıcaklıklarında bile iyonik iletkenliğe katkıda bulunan PEO'nun segmental hareketine [90,91] bağlanmıştır. Ayrıca, iGO takviyesiyle, sürekli karbon katmanlarının yüksek elektronik iletkenliğine atfedilen R_{ct} direncinde bir düşüş daha elde edilmiştir [92,93]. Hem PEO hem de iGO'nun avantajları birleştirildikten sonra NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W'de yük aktarım direnci değerleri başarıyla iyileştirilmiştir.



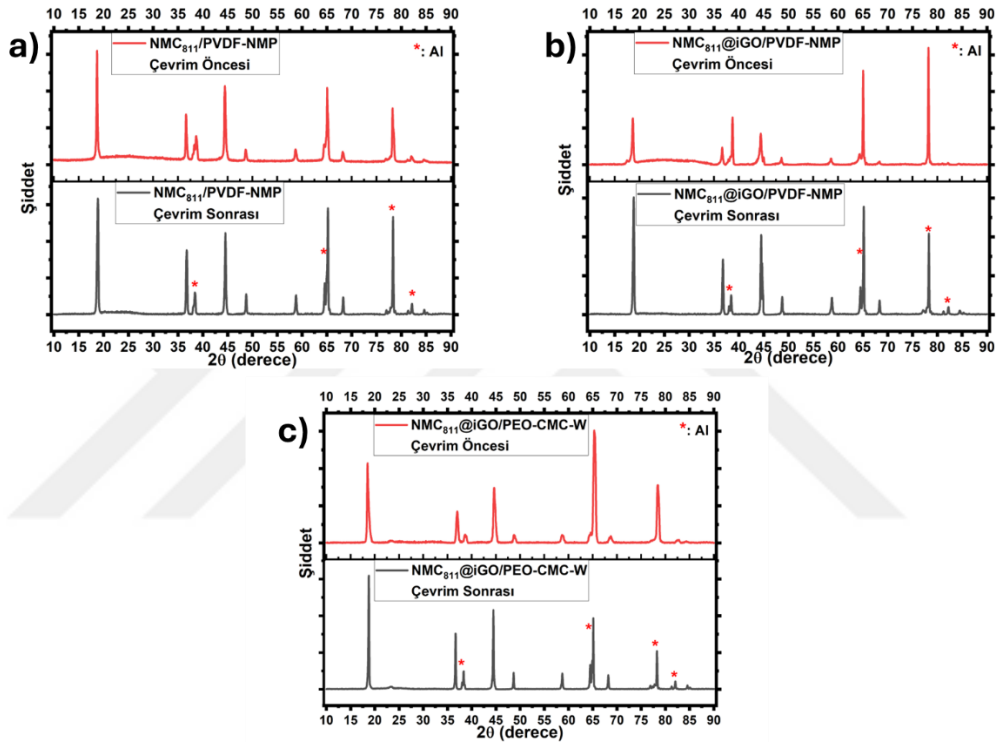
Şekil 7.6. NMC₈₁₁/PVDF-NMP, NMC₈₁₁@iGO/PVDF-NMP ve NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W olarak hazırlanan hücrelerin a) 1. , b) 50. çevrimlerinin şarj-deşarj eğrileri, c) 50 çevrimlikdeşarj kapasitesi değerleri, d) hız kapasiteleri ve e) Gr||NMC₈₁₁@iGO-PEO-CMC-W olarak hazırlanan tam hücrenin şarj-deşarj eğrisi.

Çeşitli bağlayıcı solvent kombinasyonları kullanan ve iGO ile dekore edilen üç farklı baskılı katot içindeki tüm Li||NMC₈₁₁ hücre konfigürasyonları, 205-230 mAh g⁻¹ arasında değişen belirli bir kapasiteye sahip başlangıç lithiasyon/delithiasyon profilleri sergilemiştir (Şekil 7.6a). iGO dekorasyonunun ve PEO-su varlığının farklı konfigürasyonlara sahip NMC₈₁₁ katotları üzerindeki etkisini değerlendirmek için NMC₈₁₁/PVDF-NMP katotu üzerinde de şarj-deşarj analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak kapasite azalması, 205 mAh g⁻¹ başlangıç kapasitesinden başlayarak 50 çevrimde %30,8'e ulaşmıştır (Şekil 7.6a, Şekil 7.6c). Ardından, NMC₈₁₁ parçacıklarının iGO ile sarılması, elektrokimyasal stabilitenin artırılmasıyla

sonuçlanmıştır (Şekil 7.6b). iGO ile sarılmış NMC₈₁₁ parçacıkları aracılığıyla su kullanarak NMC₈₁₁ mürekkep üretimini kolaylaştırma şeklindeki başlangıçtaki hedefe rağmen, elde edilen kapasite de 215 mAh g⁻¹'ye yükselmiştir. Bu gelişme, iletken bir ağ kurulmasına ve iGO dekorasyonunun kolaylaştırdığı gelişmiş elektrot yapısına atfedilir. Ayrıca, NMC₈₁₁/PEO-CMC-W katotunun çevrimsel voltametri (CV) testinde polarizasyonun fazla olmasına ve redoks tepelerinin kayıp genişlemesine rağmen, NMC₈₁₁ parçacıklarının (NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W) iGO ile sarılması, hem CV reaksiyonlarında iyileşme hem de şarjdeşarj testlerinde 235 mAh g⁻¹ kapasiteye kadar kayda değer bir artışla sonuçlanmıştır. Bu, NMC₈₁₁ ile su kullanımına olanak tanıyan ve aynı zamanda kapasite kaybını azaltırken kapasiteyi önemli ölçüde artıran iGO sarmanın ikili işlevselliğinin altını çizmektedir. Özetle, yazdırılabilir sistemler için çeşitli NMC₈₁₁ katot konfigürasyonlarında iGO takviyesinin uygulanması yalnızca elektrokimyasal stabiliteyi arttırmakla kalmayarak, aynı zamanda kapasiteyi de artırarak lityum iyon hücre performansının iyileştirilmesindeki çok yönlü rolünü ortaya koymaktadır.

Geliştirilen elektrot mürekkeplerinin farklı akım yoğunluklarındaki hız kapasiteleri, dinamik koşullar altında (0,1C, 0,2C, 0,5C ve 1C) Şekil 7.6d'de karşılaştırılmıştır. NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W katot, düşük ve yüksek akım yoğunluklarında daha iyi birdeşarj kapasitesi sunarken, PVDF-NMP bazlı elektrotlarındeşarj kapasitesi, akım yoğunluğu arttıkça önemli ölçüde azalır. Bu, iGO sarma prosesinin, NMC₈₁₁ ile su kullanımına olanak tanıdığının önemli bir göstergesidir. Geliştirilen yeni elektrot mürekkeplerinin ölçeklenebilirliğini ve ticarileştirme potansiyelini daha fazla doğrulamak için NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W elektrotu, bir CR2032 tam hücresinde bir grafit anoda karşı bir şarjdeşarj testine tabi tutulmuştur. Grafit anot da aynı şekilde PEO-CMC bağlayıcıyla su bazlı çözelti olarak hazırladı. Bu sayede, tamamen su bazlı bağlayıcılar ile elde edilen çevre dostu bir elektrokimyasal hücre elde edilmiştir. Grafit anodun bakır folyo üzerindeki temel kombinasyonu, aktif malzeme olarak %94 Grafit, iletken madde olarak %1 Karbon Siyahı ve bağlayıcı olarak %5 PEO-CMC'den oluşur. Tam hücredeki katot kombinasyonu ayrıca elektrotların polarizasyonunu azaltmak için %91 NMC₈₁₁ aktif malzemesi, %4 bağlayıcı ve %5 iletken madde olarak kullanılmıştır. Bu mürekkep bazlı elektrot serigrafı baskıya da uygun olduğundan, grafit aktif malzeme akım toplayıcıya basılarak tam hücre bütünüyle yazdırılabilir olarak elde edilmiştir. Şekil 7.6e'de tam hücrenin 50 çevrim şarjdeşarj sonucu yer

almaktadır. Hücrenin başlangıç kapasitesi 163 mAh g^{-1} olarak ölçülürken 50 çevrim sonunda yalnızca %12'lik bir kapasite kaybına uğramıştır. Bu da tez çalışmaları kapsamında geliştirilen yazdırılabilir elektrotların ticari potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Özetle, iGO takviyesinin yazdırılabilir sistemler için çeşitli NMC_{811} katot konfigürasyonlarında uygulanması, yalnızca elektrokimyasal stabiliteyi arttırmakla kalmamış, aynı zamanda kapasiteyi de artırarak hem yarım hücrede, hem de tam hücrede lityum iyon hücre performansının iyileştirilmesindeki çok yönlü rolünü ortaya koymuştur.



Şekil 7.7. $\text{NMC}_{811}/\text{PVDF-NMP}$, $\text{NMC}_{811}@\text{iGO}/\text{PVDF-NMP}$ ve $\text{NMC}_{811}@\text{iGO}/\text{PEO-CMC-W}$ katotlarının 50 çevrimden önce ve sonra XRD analizi.

Wang ve ark., 100 çevrimden sonra NMC_{622} 'nin katyon karışımında %4,87'den %9,02'ye bir artış olduğunu bildirmişlerdir [94]. Bu artış, Ni iyonlarının düşük göç enerji bariyerine atfedilir, bu da Ni'nin Li katmanına yayılmasına ve performansın düşmesine neden olur [94–96].

Bu nedenle, elektrokimyasal çevrim sırasında Li iyonlarının göçünün etkisiyle katyon karışım değişikliklerini değerlendirmek için Ex-situ analizleri yapılmıştır. Hesaplanan katyon karışım dereceleri Tablo 7.4'de listelenmiştir. Çevrimsel şarj-deşarj öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizi, katyon karışımında önemli bir değişiklik göstermemektedir; bu, elektrot bozunmasına neden olabilecek Li-iyon transferi

sırasında kristal yapının etkilenmediğini gösterir [96]. Al akım toplayıcı nedeniyle Şekil 7.7'de işaretlenen 38° , 65° , 78° ve 82° 2θ dereceleri civarında XRD sonuçlarında alüminyum (Al) pikleri de gözlenmiştir.

Tablo 7.4. NMC₈₁₁/PVDF-NMP, NMC₈₁₁@iGO/PVDF-NMP ve NMC₈₁₁@iGO/PEO-CMC-W katotlarının 50 çevrimden önce ve sonra I_{003}/I_{104} değerleri.

Malzeme	Çevrim Öncesi	Çevrim Sonrası
	I_{003}/I_{104}	I_{003}/I_{104}
NMC ₈₁₁ /PVDF-NMP	1,42	1,44
NMC ₈₁₁ @iGO/PVDF-NMP	1,47	1,49
NMC ₈₁₁ @iGO/PEO-CMC-W	1,43	1,44

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektrot üretimi için önerilen metodoloji, Nikelce zengin NMC_{811} elektrotlarının üretiminde başarıyla uygulanmış yenilikçi bir su bazlı yaklaşımı temsil etmektedir. Bu yeni üretim yöntemi, PEO ile suyun bir kombinasyonunu kullanarak elektrot üretme potansiyeli sunar ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından getirilen kısıtlamalara tabi olan NMP gibi toksik çözücülere olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Su bazlı elektrot üretim yöntemi, neme duyarlı NMC_{811} 'in iGO ile kaplanmasıyla mümkün kılınmıştır. Ayrıca, önerilen elektrot üretim yöntemi gelecek için umut vericidir; çünkü bu yöntem, elektrot üretiminde NMP gibi toksik malzemelerin kullanımından dolayı karmaşık ve kontrollü atmosferler gerektiren pil üretim tesisleri yerine, endüstride yaygın olarak kullanılan baskı teknolojileri ile pil üretimine olanak tanıyacaktır. Su bazlı yöntemlere geçiş, yalnızca çevresel sürdürülebilirliği artırmakla kalmaz, aynı zamanda günümüz pil üretim süreçlerinin ölçeklenebilirlik ve uyumluluk gereksinimleriyle de örtüşmektedir.

Yapılacak ilave çalışmalarla birlikte elde edilen hücrelerin dinamik koşullar altında şarj deşarj çevrim sayılarının ve kapasite kararlılıklarının artırılması hedeflenmekle birlikte, sürdürülebilirlik açısından ekosisteme de katkı sunulması amaçlanmaktadır.

Bilimsel derinliği artırma adına, test edilen hücreler çevrim sonrası açılarak içerisindeki katotlar, FE-SEM ya da daha gelişmiş ve net görüntü sağlayan TEM ile incelenerek yapısal değişimler ve bozulmalar görsel olarak daha net analiz edilebilir ve sebepleri tartışılabilir.

Elde edilen katot formülasyonları, çeşitli anotlar ile birleştirilerek katot-anot optimizasyonu sağlanabilir. Aynı zamanda elde edilen formülasyonların aynı şekilde torba batarya için de optimize edilmesiyle yüksek enerji yoğunluğu/kapasite gereksinimi duyulan alanlara entegrasyonu sağlanabilir.

Son olarak serigrafi aşaması, profesyonel ve tam otomatik sistemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Serigrafi için uygulanabilirlik açısından anot-katot-katı/hibrit

elektrolit optimizasyon çalışmaları yapılarak süreçlerin tümünde açık atmosfere uygun bir işleyiş sağlanabilir.



KAYNAKLAR

- [1] I. Marriam, M. Tebyetekerwa, Z. Xu, H. Chathuranga, S. Chen, H. Chen, J.C. Zheng, A. Du, C. Yan, Techniques enabling inorganic materials into wearable fiber/yarn and flexible lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 43 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.08.039>.
- [2] Q. Huang, Y. Zhu, Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1800546. <https://doi.org/10.1002/ADMT.201800546>.
- [3] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, W. Song, Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity, *Nanoscale*. 6 (2014) 1622–1628. <https://doi.org/10.1039/C3NR05479A>.
- [4] K.R. Zope, D. Cormier, S.A. Williams, Reactive Silver Oxalate Ink Composition with Enhanced Curing Conditions for Flexible Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 3830–3837. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B19161/SUPPL_FILE/AM7B19161_SI_001.PDF.
- [5] Y. Zhang, Y. Zhu, S. Zheng, L. Zhang, X. Shi, J. He, X. Chou, Z.S. Wu, Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics, *J. Energy Chem.* 63 (2021) 498–513. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.08.011>.
- [6] H.R.K.M. Emani, X. Zhang, G. Wang, D. Maddipatla, T. Saeed, Q. Wu, W. Lu, M.Z. Atashbar, Development of a Screen-Printed Flexible Porous Graphite Electrode for Li-Ion Battery, in: *FLEPS 2021 - IEEE Int. Conf. Flex. Printable Sensors Syst.*, 2021. <https://doi.org/10.1109/FLEPS51544.2021.9469794>.
- [7] M. Malik, K.H. Chan, G. Azimi, Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries, *Mater. Today Energy*. 28 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- [8] M. Li, J. Lu, Cobalt in lithium-ion batteries, *Science* (80-.). 367 (2020). <https://doi.org/10.1126/science.aba9168>.
- [9] J. Li, L. Wang, Q. Zhang, X. He, Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ as cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 189 (2009) 28–33. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.046>.
- [10] H.J. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 233 (2013) 121–130. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.01.063>.

- [11] C. Tian, F. Lin, M.M. Doeff, Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 89–96. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00520>.
- [12] M.M.S. Sanad, N.K. Meselhy, H.A. El-Boraey, Surface protection of NMC811 cathode material via ZnSnO₃ perovskite film for enhanced electrochemical performance in rechargeable Li-ion batteries, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 672 (2023) 131748. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131748>.
- [13] Z. Ahaliabadeh, X. Kong, E. Fedorovskaya, T. Kallio, Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials, *J. Power Sources*. 540 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231633>.
- [14] L. Liu, Z. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Al₂O₃-coated LiCoO₂ as cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*. 152–153 (2002) 341–346. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00333-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00333-8).
- [15] F. Wu, M. Wang, Y. Su, S. Chen, B. Xu, Effect of TiO₂-coating on the electrochemical performances of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, *J. Power Sources*. 191 (2009) 628–632. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.02.063>.
- [16] J. Cho, H. Kim, B. Park, Comparison of Overcharge Behavior of AlPO₄-Coated LiCoO₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials in Li-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1707. <https://doi.org/10.1149/1.1790511>.
- [17] Y. Huang, J. Chen, J. Ni, H. Zhou, X. Zhang, A modified ZrO₂-coating process to improve electrochemical performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, *J. Power Sources*. 188 (2009) 538–545. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.037>.
- [18] Y.M. Alqahtani, Q.L. Williams, Reduction of Capacity Fading in High-Voltage NMC Batteries with the Addition of Reduced Graphene Oxide, *Mater.* 2022, Vol. 15, Page 2146. 15 (2022) 2146. <https://doi.org/10.3390/MA15062146>.
- [19] P. PbSO, N. Koh, -e -, V. Li Si, S. LiX, Building better batteries, *Nat.* 2008 4517179. 451 (2008) 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>.
- [20] N. Liu, L. Hu, M.T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui, Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries, *ACS Nano*. 5 (2011) 6487–6493. https://doi.org/10.1021/NN2017167/SUPPL_FILE/NN2017167_SI_001.PDF.
- [21] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200702505>.
- [22] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 2013 54. 5 (2013) 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>.
- [23] W. El Mofid, S. Ivanov, A. Bund, The Effect of Al and Fe Substitution on the Structure and the Electrochemical Properties of NMC Type Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, *ECS Meet. Abstr.* MA2014-02 (2014) 281. <https://doi.org/10.1149/MA2014-02/5/281>.

- [24] W. Luo, F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, X. Li, J.R. Dahn, Synthesis, characterization, and thermal stability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{-zMgzO}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{-zMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{MgzO}_2$, and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{-CO}_{1/3}\text{Mg ZO}_2$, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1164–1172. https://doi.org/10.1021/CM902593N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2009-02593N_0017.GIF.
- [25] T. Li, X.Z. Yuan, L. Zhang, D. Song, K. Shi, C. Bock, Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Energy Rev.* 2019 31. 3 (2019) 43–80. <https://doi.org/10.1007/S41918-019-00053-3>.
- [26] J.-I. Lee, E.-H. Lee, J.-H. Park, S. Park, S.-Y. Lee, J. Lee, J. Park, S. Park, S. Lee, E. Lee, Ultrahigh-Energy-Density Lithium-Ion Batteries Based on a High-Capacity Anode and a High-Voltage Cathode with an Electroconductive Nanoparticle Shell, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301542. <https://doi.org/10.1002/AENM.201301542>.
- [27] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301. https://doi.org/10.1021/CR020731C/ASSET/CR020731C.FP.PNG_V03.
- [28] J. Zheng, P. Yan, L. Estevez, C. Wang, J.G. Zhang, Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries, *Nano Energy*. 49 (2018) 538–548. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.04.077>.
- [29] X. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C.M. Julien, Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material, *J. Power Sources*. 195 (2010) 1292–1301. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.09.029>.
- [30] S.K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, D. Aurbach, A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds, *J. Power Sources*. 189 (2009) 248–255. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.09.090>.
- [31] T. Pan, J. Alvarado, J. Zhu, Y. Yue, H.L. Xin, D. Nordlund, F. Lin, M.M. Doeff, Structural Degradation of Layered Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries Induced by Ball Milling, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A1964--A1971. <https://doi.org/10.1149/2.0091910JES/XML>.
- [32] B. Chu, S. Liu, L. You, D. Liu, T. Huang, Y. Li, A. Yu, Enhancing the Cycling Stability of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode at a High Cutoff Voltage with Ta Doping, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 3082–3090. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B05560/SUPPL_FILE/SC9B05560_SI_001.PDF.
- [33] G. Ko, S. Jeong, S. Park, J. Lee, S. Kim, Y. Shin, W. Kim, K. Kwon, Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 60 (2023) 102840. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2023.102840>.

- [34] M. Xie, R. Luo, J. Lu, R. Chen, F. Wu, X. Wang, C. Zhan, H. Wu, H.M. Albishri, A.S. Al-Bogami, D.A. El-Hady, K. Amine, Synthesis-microstructure-performance relationship of layered transition metal oxides as cathode for rechargeable sodium batteries prepared by higher temperature calcination, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 17176–17183. https://doi.org/10.1021/AM5049114/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2014-049114_0012.GIF.
- [35] P.S. Grant, D. Greenwood, K. Pardikar, R. Smith, T. Entwistle, L.A. Middlemiss, G. Murray, S.A. Cussen, M.J. Lain, M.J. Capener, M. Copley, C.D. Reynolds, S.D. Hare, M.J.H. Simmons, E. Kendrick, S.P. Zankowski, S. Wheeler, P. Zhu, P.R. Slater, Y.S. Zhang, A.R.T. Morrison, W. Dawson, J. Li, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, G. Matthews, R. Ge, R. Drummond, E.C. Tredenick, C. Cheng, S.R. Duncan, A.M. Boyce, M. Faraji-Niri, J. Marco, L.A. Roman-Ramirez, C. Harper, P. Blackmore, T. Shelley, A. Mohsseni, D.J. Cumming, Roadmap on Li-ion battery manufacturing research, *J. Phys. Energy*. 4 (2022) 042006. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/AC8E30>.
- [36] L. Wang, B. Huang, W. Xiong, M. Tong, H. Li, S. Xiao, Q. Chen, Y. Li, J. Yang, Improved solid-state synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 844 (2020) 156034. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156034>.
- [37] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y.S. Meng, Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 73 (2012) 51–65. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2012.05.003>.
- [38] W.H. Low, P.S. Khiew, S.S. Lim, C.W. Siong, E.R. Ezeigwe, Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1324–1356. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.10.102>.
- [39] G. Singh, A. Sil, S. Ghosh, A. Panwar, Effect of citric acid content on synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and its electrochemical characteristics, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1831–1836. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2010.03.028>.
- [40] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons*. 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [41] L. Chen, W. Feng, Z. Pu, X. Wang, C. Song, Impact of pH on preparation of $\text{LiFePO}_4@\text{C}$ cathode materials by a sol-gel route assisted by biomineralization, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 5625–5632. <https://doi.org/10.1007/S11581-019-03273-1/FIGURES/9>.
- [42] C. Huck-Iriart, N.J. Morales, M.L. Herrera, R.J. Candal, Micro to mesoporous SiO_2 xerogels: the effect of acid catalyst type in sol–gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 102 (2022) 197–207. <https://doi.org/10.1007/S10971-021-05601-2/FIGURES/6>.

- [43] C. Song, W. Feng, W. Su, L. Chen, M. Li, Effect of Drying Time on Electrochemical Properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Cathode Material, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 2372–2382. <https://doi.org/10.20964/2019.03.20>.
- [44] J. Ungula, B.F. Dejene, Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol–gel method, *Phys. B Condens. Matter.* 480 (2016) 26–30. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2015.10.007>.
- [45] F. Oksuzomer, S.N. Koc, I. Boz, M.A. Gurkaynak, Effect of solvents on the preparation of lithium aluminate by sol–gel method, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 715–724. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2003.10.022>.
- [46] W. Li, L. Yao, X. Zhang, W. Lang, J. Si, J. Yang, L. Li, The effect of chelating agent on synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1007/S42452-020-2377-0/FIGURES/8>.
- [47] N. Liu, Q. Tang, B. Huang, Y. Wang, Graphene Synthesis: Method, Exfoliation Mechanism and Large-Scale Production, *Cryst.* 2022, Vol. 12, Page 25. 12 (2021) 25. <https://doi.org/10.3390/CRYST12010025>.
- [48] A. Armano, S. Agnello, Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene, *C* 2019, Vol. 5, Page 67. 5 (2019) 67. <https://doi.org/10.3390/C5040067>.
- [49] O. V. Prezhdo, Graphene — The ultimate surface material, *Surf. Sci.* 605 (2011) 1607–1610. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2011.05.009>.
- [50] A.K. Geim, Nobel Lecture: Random walk to graphene, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 851–862. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.83.851/FIGURES/4/MEDIUM>.
- [51] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 2007 63. 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [52] Y. Zhang, J.P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1862334/237589>.
- [53] M.S.A. Bhuyan, M.N. Uddin, M.M. Islam, F.A. Bipasha, S.S. Hossain, Synthesis of graphene, *Int. Nano Lett.* 2016 62. 6 (2016) 65–83. <https://doi.org/10.1007/S40089-015-0176-1>.
- [54] F. Liu, C. Wang, X. Sui, M.A. Riaz, M. Xu, L. Wei, Y. Chen, Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential, *Carbon Energy.* 1 (2019) 173–199. <https://doi.org/10.1002/CEY2.14>.
- [55] S. Yang, M.R. Lohe, K. Müllen, X. Feng, S. Yang, K. Müllen, M.R. Lohe, X. Feng, New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6213–6221. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201505326>.
- [56] W. Luheng, D. Tianhuai, W. Peng, Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 3151–3157. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.06.050>.

- [57] S.S. Shams, R. Zhang, J. Zhu, Graphene synthesis: A Review, *Mater. Sci. Pol.* 33 (2015) 566–578. <https://doi.org/10.1515/MSP-2015-0079>.
- [58] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/CM0630800/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM0630800N00001.GIF>.
- [59] C. Zhang, W. Lv, X. Xie, D. Tang, C. Liu, Q.H. Yang, Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production, *Carbon N. Y.* 62 (2013) 11–24. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.05.033>.
- [60] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Seville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539. https://doi.org/10.1021/JP060936F/SUPPL_FILE/JP060936FSI20060316_022250.PDF.
- [61] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD Synthesis of Graphene, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 297–322. <https://doi.org/10.1002/CVDE.201300051>.
- [62] Y. Zhang, P.T. Williams, Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic-steam reforming of waste tyres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 122 (2016) 490–501. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.10.015>.
- [63] P.T. Williams, Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Manag.* 33 (2013) 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2013.05.003>.
- [64] W. Yang, W.J. Sun, W. Chu, C.F. Jiang, J. Wen, Synthesis of carbon nanotubes using scrap tyre rubber as carbon source, *Chinese Chem. Lett.* 23 (2012) 363–366. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2012.01.006>.
- [65] M.Z. Farooq, M. Zeeshan, S. Iqbal, N. Ahmed, S.A.Y. Shah, Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality, *Energy.* 144 (2018) 200–206. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.12.026>.
- [66] H.S. Heo, H.J. Park, Y.K. Park, C. Ryu, D.J. Suh, Y.W. Suh, J.H. Yim, S.S. Kim, Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S91–S96. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.06.003>.
- [67] L. Dunnigan, P.J. Ashman, X. Zhang, C.W. Kwong, Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 1639–1645. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.11.107>.
- [68] J.O. Alves, J.A. Soares Tenório, C. Zhuo, Y.A. Levendis, Use of Stainless Steel AISI 304 for Catalytic Synthesis of Carbon Nanomaterials from Solid Wastes, *J. Mater. Res. Technol.* 1 (2012) 128–133. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70023-6](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70023-6).

- [69] J.O. Alves, C. Zhuo, Y.A. Levendis, J.A.S. Tenório, Microstructural analysis of carbon nanomaterials produced from pyrolysis/combustion of Styrene-Butadiene-Rubber (SBR), *Mater. Res.* 14 (2011) 499–504. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392011005000078>.
- [70] R. Demiryürek, N. Gürbüz, G. Hatipoglu, M. Er, H. Malkoc, O. Guleryuz, G. Uyar, D. Uzun, M.N. Ateş, Roll-to-roll manufacturing method of aqueous-processed thick $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 21182–21194. <https://doi.org/10.1002/ER.7171>.
- [71] W.J. Lee, J.H. Lee, U. Gangopadhyay, I.O. Parm, K. Chakrabarty, K. Kim, J. Yi, High-density hollow cathode plasma etching for large area multicrystalline silicon solar cells, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (2002) 296–299. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190517>.
- [72] Y. Katsuyama, Z. Yang, M. Thiel, X. Zhang, X. Chang, C.W. Lin, A. Huang, C. Wang, Y. Li, R.B. Kaner, A Rapid, Scalable Laser-Scribing Process to Prepare Si/Graphene Composites for Lithium-Ion Batteries, *Small.* (2024) 2305921. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202305921>.
- [73] J.H. Pikul, P. V Braun, W.P. King, B. Hu, X. Wang, V.A. Sugiawati, F. Vacandio, T. Djenizian, Electrodeposition of Li-Ion Cathode Materials: The Fascinating Alternative for Li-Ion Micro-Batteries Fabrication, *J. Electrochem. Soc.* 170 (2023) 020509. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ACB6B9>.
- [74] M. Luqman, M. Napi, A. Fakhrurrazi, A. Noorden, M. Loong, P. Tan, Review—Li-Ion Photo-Batteries: Challenges and Opportunities, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 120545. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABB178>.
- [75] Y.L. Huang, S.W. Bian, Vacuum-filtration assisted layer-by-layer strategy to design MXene/carbon nanotube@ MnO_2 all-in-one supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 21347–21356. <https://doi.org/10.1039/D1TA06089A>.
- [76] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz, Oxidation of graphite by different modified Hummers methods, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 32 (2017) 15–20. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- [77] A.U. Anuar, N.N. Bonnia, N.M. Jamil, N.D.N. Affandi, Graphene oxide based regenerated carbon waste tyre (rCB): Synthesis by modified Hummers method and characterization, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.280>.
- [78] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 734–749. <https://doi.org/10.1039/C3EE24086J>.
- [79] S. Ramesh, K. Ramesh, A.K. Arof, Fumed Silica–Doped Poly(Vinyl Chloride)–Poly(Ethylene Oxide) (PVC/PEO)–Based Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 8348–8355. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)12893-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12893-8).
- [80] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nat.* 1928 1213048. 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [81] D.A. Long, The Raman Effect, (2002). <https://doi.org/10.1002/0470845767>.

- [82] D. Liu, H. Wang, P. Du, W. Wei, Q. Wang, P. Liu, Flexible and robust reduced graphene oxide/carbon nanoparticles/polyaniline (RGO/CNs/PANI) composite films: Excellent candidates as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 259 (2018) 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.165>.
- [83] Y.S. Chang, F.K. Chen, D.C. Tsai, B.H. Kuo, F.S. Shieu, N-doped reduced graphene oxide for room-temperature NO gas sensors, *Sci. Reports* 2021 111. 11 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99883-9>.
- [84] Z. Wei, J. Guo, M. Qu, Z. Guo, H. Zhang, Honeycombed-like nanosheet array composite NiCo₂O₄/rGO for efficient methanol electrooxidation and supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 362 (2020) 137145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137145>.
- [85] X. Li, X. Zhao, M.S. Wang, K.J. Zhang, Y. Huang, M.Z. Qu, Z.L. Yu, D.S. Geng, W.G. Zhao, J.M. Zheng, Improved rate capability of a LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/CNT/graphene hybrid material for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra03438e>.
- [86] J.P. Reynolds, D.A. Rau, C.B. Williams, M.J. Bortner, A rheological method to predict printability of high solids content inks via ultraviolet-assisted material extrusion, *Addit. Manuf.* 75 (2023) 103753. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103753>.
- [87] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 19218–19253. <https://doi.org/10.1039/c5ta03471j>.
- [88] R. Jeanne-Brou, J. Deseure, T.N.T. Phan, R. Bouchet, D. Devaux, Anisotropic ionic transport properties in solid PEO based electrolytes, *Electrochim. Acta.* 434 (2022) 141268. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141268>.
- [89] X.W. Huang, S.Y. Liao, Y.D. Liu, Q.S. Rao, X.K. Peng, Y.G. Min, Design, fabrication and application of PEO/CMC-Li @PI hybrid polymer electrolyte membrane in all-solid-state lithium battery, *Electrochim. Acta.* 389 (2021) 138747. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138747>.
- [90] J. Song, Y. Xu, Y. Zhou, P. Wang, H. Feng, J. Yang, F. Zhuge, Q. Tan, Incorporating 2D γ -Al₂O₃ nanosheets into the flexible PEO-based solid electrolyte for lithium metal batteries, *Electrochim. Acta.* 437 (2023) 141504. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.141504>.
- [91] S. Usta, M. Çelik, T. Çetinkaya, Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources.* 580 (2023) 233404. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2023.233404>.
- [92] C. Hou, M. Zhang, A. Halder, Q. Chi, Graphene directed architecture of fine engineered nanostructures with electrochemical applications, *Electrochim. Acta.* 242 (2017) 202–218. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.04.117>.

- [93] M.H. Chakrabarti, C.T.J. Low, N.P. Brandon, V. Yufit, M.A. Hashim, M.F. Irfan, J. Akhtar, E. Ruiz-Trejo, M.A. Hussain, Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications, *Electrochim. Acta.* 107 (2013) 425–440. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.06.030>.
- [94] K.M. Shaju, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00593-5).
- [95] J. Li, G. Liang, W. Zheng, S. Zhang, K. Davey, W.K. Pang, Z. Guo, Addressing cation mixing in layered structured cathodes for lithium-ion batteries: A critical review, *Nano Mater. Sci.* 5 (2023) 404–420. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2022.09.001>.
- [96] B. Wu, Z. Lin, G. Zhang, D. Zhang, W. Zhang, G. Li, Y. Che, L. Chen, H. Wang, W. Li, M. Chen, G. Cao, In situ mitigating cation mixing of Ni-rich cathode at high voltage via Li_2MnO_3 injection, *Energy Storage Mater.* 53 (2022) 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.09.008>.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatma Sena TUNCA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Tunca, F. S., Usta, S., Akbulut, H., & Tokur, M. (2023, 3-8, Eylül). Synthesis of NMC Cathode Inks for Screen-Printed Lithium-Ion Batteries. *International Congress - 74. Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry*, Lyon, France.
- Tunca, F. S., Sevinç, A. T., Usta, S., Çetinkaya, T., Akbulut, H., & Tokur, M. (2024). Optimization of NMC cathode inks for cost-effective and eco-friendly screen-printed lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 493, 144429. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144429>