

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SnO₂ NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜL DESTE TOPCU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MİRAC ALAF

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ UBEYD TOÇOĞLU

BİLECİK, 2025
10590827

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SnO₂ NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜL DESTE TOPCU

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MİRAC ALAF

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ UBEYD TOÇOĞLU

BİLECİK, 2025
10590827

BEYAN

SnO₂ Nanopartikülleri ile Dekore Edilmiş Grafit Esaslı Kompozitler ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.	
DESTEK ALINMIŞTIR	DESTEK ALINMAMIŞTIR
Destek alındı ise;	
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü	
Destegin Türü	Proje Numarası
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi) x	GAP-2024-558
2- TÜBİTAK	
Diğer;.....	
ETİK KURUL onayı var ise;	
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....

Gül Deste TOPCU

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında değerli katkı ve rehberlikleriyle her aşamada yanımda olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Miraç ALAF'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ubeyd TOÇOĞLU'na, yönlendirmeleri ve destekleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deneysel süreçlerini gerçekleştirme imkânı bulduğum Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarına ve Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarına sağladıkları destek için şükranlarımı sunarım.

Son olarak, bugüne gelmemde sonsuz emekleri ve destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili eşime ve aileme minnettarım.

Gül Deste TOPCU

2025

ÖZET

SnO₂ NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere genişletilmiş grafit (GG) ve GG/SnO₂ kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Çalışmanın temel amacı, yüksek kapasite sunan SnO₂'nin lityum-iyonlarla tepkime sırasında yaşadığı hacim genleşmesini kontrol altına almak ve çevrim kararlılığını artırmaktır. Bu bağlamda, SnO₂'nin genişletilmiş grafit ile birleştirilerek homojen bir kompozit yapısı oluşturulması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı oranlarda SnO₂ içeren üç farklı GG/SnO₂ kompoziti üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve Raman spektroskopisi ile detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. XRD ve SEM analizleri, SnO₂ nanopartiküllerinin grafit tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Raman spektroskopisi sonuçları, genişletilmiş grafitin yapısal düzeninin bozulduğunu ve tabaka arası mesafenin arttığını doğrulamıştır. TG/DTG analizleri, kompozitlerdeki SnO₂ oranını ve termal kararlılığı ortaya koymuştur.

Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında yapılan şarj-deşarj testleri ve dönüşümlü voltametri analizleri, GG/SnO₂ kompozitlerinin saf SnO₂'ye kıyasla daha iyi çevrim kararlılığı sunduğunu göstermiştir. GG/SnO₂-60 kompozit elektrotu, dengeli bir SnO₂ oranı sayesinde uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite değerleri sunarak en iyi performansı sergilemiştir. Bu tez çalışması, lityum-iyon pillerde kullanılabilecek yüksek performanslı ve uzun ömürlü anot malzemelerinin geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Genişletilmiş grafit, Kalayoksit, Kompozit, Anot, Li-iyon pil

ABSTRACT

GRAPHITE BASED COMPOSITES DECORATED WITH SnO₂ NANOPARTICLES AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

In this thesis, expanded graphite (EG) and EG/SnO₂ composites were successfully synthesized and comprehensively characterized for potential use in lithium-ion batteries. The primary objective of this study is to address the significant volume expansion problem of SnO₂ during lithium-ion intercalation, which negatively affects cycle stability. To mitigate this issue, SnO₂ was combined with expanded graphite to create a homogeneous composite structure.

In the experimental work, three different EG/SnO₂ composites with varying SnO₂ content were produced. The structural properties of the composites were analyzed in detail using XRD, SEM, and Raman spectroscopy. XRD and SEM analyses demonstrated that SnO₂ nanoparticles were homogeneously distributed between graphite layers. Raman spectroscopy results confirmed that the structural order of expanded graphite was disrupted, and the interlayer spacing increased. TG/DTG analyses provided insights into the SnO₂ content and thermal stability of the composites.

Electrochemical characterization, including charge-discharge tests and cyclic voltammetry analyses, revealed that EG/SnO₂ composites exhibited superior cycling stability compared to pure SnO₂ electrodes. Among the composites, EG/SnO₂-60 demonstrated the best performance by offering a balanced SnO₂ ratio, long cycle life, and high capacity. This thesis contributes significantly to the development of high-performance and long-lasting anode materials for lithium-ion batteries. The findings suggest that EG/SnO₂ composites can be considered promising candidates for next-generation energy storage systems.

Keywords : Expanded graphite, Tin oxide, Composite, Anode, Li-ion battery

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTYUM İYON PİLLER	3
2.1.Anotlar	5
2.2.Katotlar	8
2.3. Elektrolit	10
2.4. Lityum İyon pillerde son gelişmeler.....	11
3. BATARYA UYGULAMALARI İÇİNGENİŞLETİLMİŞ GRAFİT ESASLI MALZEMELER	14
3.1. Genişletilmiş Grafit ve Üretim Yöntemleri	14
3.2. Genişletilmiş Grafitin Kompozit Uygulamaları.....	17
3.3. Genişletilmiş Grafitin Batarya Uygulamaları.....	18
4. KALAY ESASLI ANOT MALZEMELERİ.....	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
5.1. Genişletilmiş Grafit (GG) üretimi.....	24
5.2. Genişletilmiş Grafit/SnO ₂ (GG/SnO ₂) kompozitlerinin üretimi	24
5.3. Saf SnO ₂ üretimi.....	25
5.4. Karakterizasyon	25
5.4.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Analizleri	27
5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	27
5.4.3. Raman Spektroskopisi.....	29
5.4.4. TG/DTG Analizleri	31
5.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon	33

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
6.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Sonuçları	36
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	39
6.3. Raman Analiz Sonuçları	45
6.4. Termal Analiz Sonuçları	48
6.5. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları	51
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
KAYNAKÇA	60



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2. 1. Lityum Depolama Mekanizmasına Dayalı üç farklı Anot tipinin avantaj ve bilinen yaygın sorunları.....	8
Tablo 2. 2. Pil bileşenlerinde olması gereken özellikler.....	11



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. Çinko- Karbon pil içyapısı	4
Şekil 2. 2. Lityum İyon pil çeşitleri.....	5
Şekil 2. 3. Lityum İyon pil şarj-deşarj mekanizması.....	6
Şekil 2. 4. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler.....	9
Şekil 2. 5. Sıvı elektrolit Lityum pil ile Katı hal pil sistemi... ..	13
Şekil 3. 1. EG (a)'nın yapılarının kısa bir diyagramı ve EG (b)'nin hazırlanması.....	15
Şekil 3. 2. EG tabanlı malzeme bileşik stratejilerinin kısa bir diyagramı	16
Şekil 3. 3. Grafitten grafenin kimyasal sentez işlemi	16
Şekil 6. 1. Grafit ve genişletilmiş grafit (GG) ait XRD desenleri.....	37
Şekil 6. 2. GG/SnO ₂ -30, GG/SnO ₂ -60 ve GG/SnO ₂ -90 kompozit numunelerine ait XRD desenleri.....	38
Şekil 6. 3. Grafit (a ve b) ve genişletilmiş grafit (GG)'ye (c ve d) ait farklı büyüklüklerde alınmış SEM resimleri.....	40
Şekil 6. 4. (a ve b) GG/SnO ₂ -30, (c ve d) GG/SnO ₂ -60 ve (e ve f) GG/SnO ₂ -90 kompozit numunelerine SEM fotoğrafları.....	42
Şekil 6. 5. GG/SnO ₂ -30 numunesine ait SEM fotoğrafı.....	43
Şekil 6. 6. Saf SnO ₂ numunesine ait SEM fotoğrafı.....	45
Şekil 6. 7. Grafit ve genişletilmiş grafitin Raman spektrumları.....	46
Şekil 6. 8. Saf grafit ve genişletilmiş grafit (GG) numunelerinin TG eğrisi.....	49
Şekil 6. 9. GG/SnO ₂ -30 GG/SnO ₂ -60 ve GG/SnO ₂ -90 kompozit numunelerinin TG eğrileri.....	50
Şekil 6. 10. (a) Saf SnO ₂ , (b) GG/SnO ₂ -30, (c) GG/SnO ₂ -60 ve (d) GG/SnO ₂ -90 elektrotlarına ait çevrimsel voltametri (CV) eğrileri.....	52
Şekil 6. 11. Saf SnO ₂ , GG/SnO ₂ -30, GG/SnO ₂ -60 ve GG/SnO ₂ -90 elektrotlarına ait spesifik kapasite çevrim sayısı grafiği.....	54
Şekil 6. 12. GG/SnO ₂ -30, GG/SnO ₂ -60 ve GG/SnO ₂ -90 elektrotlarına empedans spektroskopisi analiz sonuçları.....	56

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

Li	: Lityum
LiPF₆	: Lityum hekzaflorofosfat
Li-po	: Lityum polimer
Li-ion	: Lityum iyon
Sn	: Kalay
Al	: Alüminyum
Sb	: Antimon
Ge	: Germanyum
Mg	: Magnezyum
Si	: Silisyum
Pb	: Kurşun
AlLi	: Alüminyum Lityum
SnO	: Kalay oksit
Li₂O	: Lityum dioksit
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
Co	: Kobalt
LiCoO₂	: Lityum kobalt dioksit
LiNiO₂	: Lityum nikel dioksit
PC	: Propilen karbonat
EC	: Etilen karbonat
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
Li-oksit	: Lityum oksit

GG	: Genişletilmiş Grafit
Li-sülfür	: Lityum sülfür
Si-sülfür	: Silisyum sülfür
Li- polimer	: Lityum polimer
SSB	: Katı hal pil
CAM	: Katot aktif malzemeler
CM	: Nikel magnezyum kobalt oksit
NCA	: Lityum nikel kobalt alüminyum oksitler
LCO	: Lityum kobalt oksit
LFP	: Lityum demir fosfat
Li(Mn, Ni)₂O₄ (LMNO)	: Yüksek voltajlı malzemeler

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan enerji ihtiyacı ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan gereksinim, enerji depolama teknolojilerinin gelişimini öncelikli bir konu haline getirmiştir. Lityum-iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaları nedeniyle bu alanda en yaygın tercih edilen enerji depolama sistemleri arasında yer almaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve düşük kendi kendine deşarj oranı gibi üstün özellikleri, lityum-iyon pillerin tercih edilmesinin başlıca sebeplerindendir. Bununla birlikte, mevcut lityum-iyon pil teknolojilerinin kapasite ve kararlılık açısından daha da geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir.

Lityum-iyon pillerde enerji depolama kapasitesini belirleyen temel bileşenlerden biri, anot malzemesidir. Ticari lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan grafit, yüksek çevrim kararlılığı ve iyi iletkenlik özellikleri sunmasına rağmen, teorik kapasitesinin sınırlı olması nedeniyle yeni anot malzemelerine duyulan ihtiyacı artırmıştır. Bu bağlamda, daha yüksek teorik kapasite sunan malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. SnO_2 (kalay dioksit) bu malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır. Yaklaşık 1494 mAh/g gibi yüksek bir teorik kapasiteye sahip olan SnO_2 , grafitle kıyasla oldukça avantajlıdır. Ancak, lityum-iyonlarla tepkimeye girdiğinde ciddi hacim genişmesi ($\sim 300\%$) yaşaması ve bu durumun çevrim kararlılığını olumsuz etkilemesi, SnO_2 'nin tek başına kullanılmasını kısıtlamaktadır.

Bu sorunların üstesinden gelmek için SnO_2 'nin grafit gibi esnek bir matrisle birleştirilerek kompozit yapılar oluşturulması yaygın bir yaklaşım haline gelmiştir. Genişletilmiş grafit (GG), tabaka arası mesafenin artırılması ve yüksek yüzey alanı sunması nedeniyle SnO_2 ile kompozit oluşturmak için uygun bir altlık olarak kullanılabilir. Genişletilmiş grafit, lityum-iyonların difüzyonunu kolaylaştırarak pil performansını artırabilirken, aynı zamanda SnO_2 'nin hacim genişmesini sınırlandırarak çevrim kararlılığını iyileştirebilir. Bu özellikleri sayesinde GG/ SnO_2 kompozitleri, yüksek kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sunan potansiyel anot malzemeleri olarak dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, GG/ SnO_2 kompozitleri sentezlenmiş ve bu kompozitlerin lityum-iyon pillerde kullanılabilirliği kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında genişletilmiş grafit sentezlenmiş ve ardından SnO_2 nanopartikülleri ile kompozitler oluşturulmuştur. Üretilen kompozitlerin yapısal, termal ve elektrokimyasal özellikleri detaylı

olarak karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, GG/SnO₂ kompozitlerinin yapısal bütünlüğünü ve homojenliğini ortaya koymuştur.

Bu tezin amacı, enerji depolama teknolojilerinde kullanılabilecek yeni nesil yüksek performanslı anot malzemeleri geliştirmek ve SnO₂'nin hacim genleşmesi sorununu genişletilmiş grafit ile çözmektir. Elde edilen sonuçlar, GG/SnO₂ kompozitlerinin yalnızca lityum-iyon pillerde değil, aynı zamanda farklı enerji depolama sistemlerinde de kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan yöntemler, maliyet etkin ve ölçeklenebilir bir üretim süreci sunarak endüstriyel uygulamalara yönelik önemli bir katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen GG/SnO₂ kompozitleri, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere umut vadeden alternatif anot malzemeleri sunmakta ve enerji depolama teknolojilerinin gelişimine yönelik önemli bir adım teşkil etmektedir. Gelecekte bu tür kompozit malzemeler üzerinde yapılacak kapsamlı çalışmalar, daha yüksek performanslı ve kararlı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

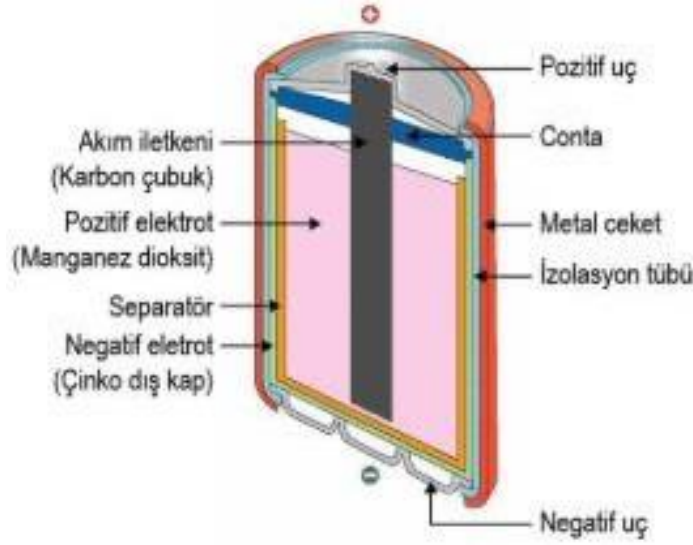
2. LİTYUM İYON PİLLER

Lityum pillerin tarihçesinde kimyager G.N.Lewis 1912 'de lityum iyon pillerin öncüsü olmuştur. Ancak, 1970 'lerin başlarına kadar ilk şarj edilemeyen lityum pillerin ticari olarak piyasaya sürülmesi mümkün olmamıştır. 1980 'lerde çalışmalar devam etmiştir. Fakat metalik lityumda bulunan dengesizlikler sebebiyle çalışmalar başarısız olmuştur. (On)

1991 yılı içinde Sony markası ilk lityum iyonu ticarileştiren marka olmuştur. Patenti Sony markasında bulunan lityum-kobalt-oksit pili, malzeme bilimcisi ve bir katı-hal fizikçisi olan John B. Goodenough tarafından icat edilmiştir. (McMullan, Von Ardenne and the scanning electron microscope, 1988)

Piller enerji kaynağı olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Piller yükseltgenme indirgenme reaksiyonu ile aktif materyallerdeki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren ve bu enerjiyi depolamak amacıyla kullanılan hücrelerden oluşur. Enerjiye ihtiyaç olan tüm alanlarda piller kullanılır. Kullanım şekillerine göre şarj edilebilir ve şarj edilemez olarak ikiye ayrılır.

Tek kullanımlık şarj edilemeyen pillerin yapısında gerçekleşen kimyasal tepkimeler elektrik enerjisi açığa çıkarır. Kimyasal tepkime bitince pil ömrü de biter. Bu tür pillerde kimyasal tepkime tersine işlenecek halde değildir. Bu sebeple tekrar şarj edilerek kullanılamaz. En kullanımlık piller alkalın ve çinko-karbon yapıdadır. Şekil 2.1. de çinko-karbon bir pilin iç yapısı görülmektedir. Şarj edilebilir piller ise birden çok kez kullanıma uygun pillerdir. Enerjisini tükettiğinde ters elektrik akımı ile kimyasal tepkime tersine çevrilerek tekrardan kullanım sağlar. Gündelik hayatta kullanılan cep telefonu, tablet, dizüstü bilgisayar ve elektrikli araçlarda kullanılan piller bunlara örnek olabilir. İçerik olarak; nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit, kurşun-asit, lityum polimer(li-po) ve lityum iyon (li-ion) yapıdaki piller şarj edilebilir pillerdir. Şekil 2.2. de örnek görseller mevcut farklı şekillere uygun olarak bulunmaktadır.

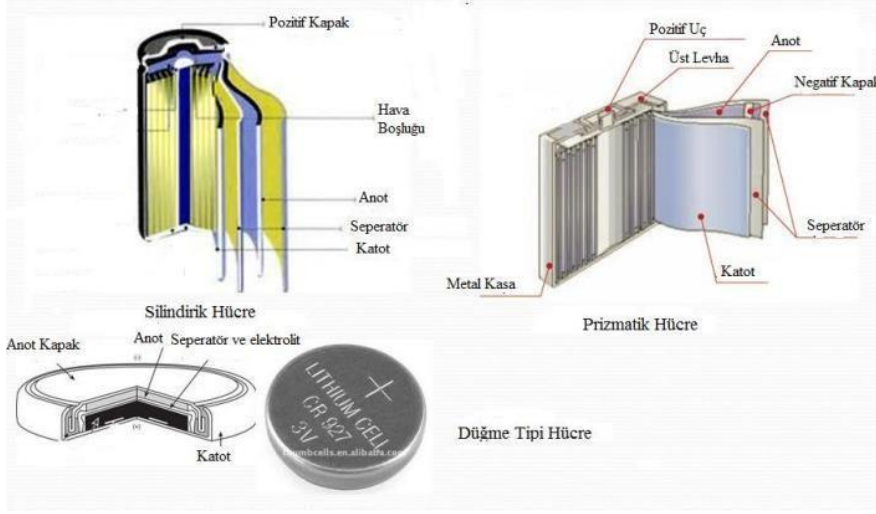


Şekil 2. 1. Çinko- Karbon pil içyapısı (Derneği, 2021)

Li-iyon piller de pil içerisinde reaksiyonlar tersinir olduğu için şarj edilebilir. Pile deşarj sonrası akımın tersi yönde dışarıdan elektrik akımı verildiğinde pil tekrar şarj edilebilir. Lityum elementi pillerde tercih sebebi olurken bazı iyi özellikleri buna öncü olmuştur.

Bunların arasında tüm metallerin en hafifi, en yüksek voltaja ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip metali olması bulunuyor. Binlerce kez şarj edilebilir olması bu tercih sebepleri arasında yer almaktadır. Raf ömürleri kullanım sıklığına göre ortalama 3-5 yıl arasındadır. Hafiflik yanında küçük yapılı olabilmeleri de avantaj olarak değerlendirilir. Şarj sonrası bekletilebilir. Kapasite kaybı kısa sürede meydana gelmez. Lityum piller tamamen boşaltılmadan tekrardan şarj edilebilir, ya da şarjı yarıda kesmek pile zarar vermemektedir.

Şu an da 21.yy içerisinde her kişinin elinde, yaşadığı ortamlarda her yerde hızlı, verimli ve kolay iletişim ve teknoloji için kullanım arzının arttığı izlenmektedir. Bu teknolojilerin birçoğu da kablosuz cihazlar haline gelmiştir. Taşınabilir cihazların fonksiyonlarının uzun süreli ve etkin olarak kullanabilmenin bazı şartları bulunmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip, güvenli, uzun ömürlü, bakımın kolay yapılabilen, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağına sahip olmak durumundadır. Kullanım alanlarına göre Şekil 2.2' de görüldüğü gibi Li-iyon piller; taşınabilir li-iyon piller; düğme tipi, silindir şeklinde ve prizma olarak üretilebilir.

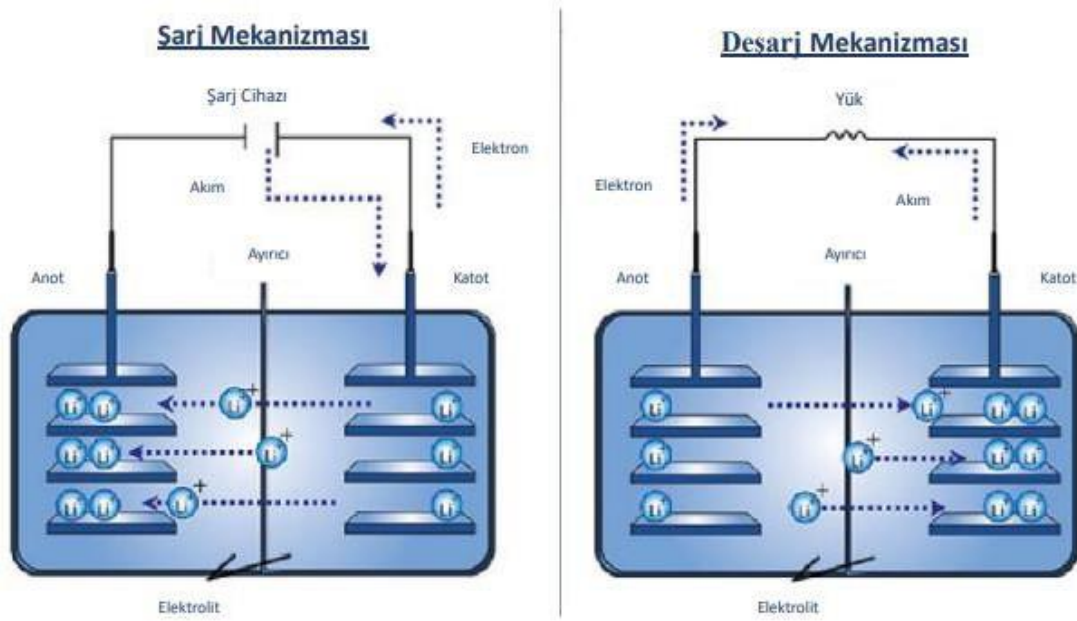


Şekil 2. 2. Lityum İyon pil çeşitleri

Li – iyon piller katot, anot, elektrolit ve separatör olmak üzere 4 ana bölümden oluşmaktadır. Anot negatif elektrot, katot ise pozitif elektrottur. Elektrolit ise iki elektrot arasında bulunur ve lityum iyonlarına karşı geçirgenlik sergiler (serbest kalan elektronlar hariç). (Şekil 2.3 de incelenebilir) Katotlar için çoğunlukla lityum esaslı metal oksitler, geçiş metal fosfatlar ve spinaller kullanılmaktadır.

Anot bölümü içinse keşiflerin başında karbon gelmektedir. Yeni araştırmalarda ve çalışmalarda silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum gibi lityum elementi ile dönüşümlü olarak reaksiyona girebilen konak elementler bulunmaktadır. Elektrolitte ise etilen karbonat ve dietil karbonat içerisinde çözünen LiPF_6 benzeri tuzlardır.

Li – iyon pillerin çalışma mantığı iki yönlüdür. Elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesine ‘şarj’, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesine ise ‘deşarj’ adı verilir. Şekil 2.3 ‘de görüldüğü gibi çalışma mantığında pil aldığı elektrik enerjisi sayesinde elektrotta bulunan Li^+ iyonlarını koparır sonrasında kopan iyonlar elektrolit boyunca hareket ederek negatif elektroda geçiş yaparlar. Yani şarj işleminde: pozitif elektrottan ayrılan elektrotlar akım kablosu aracılığı ile anoda geçerler. Deşarjda ise: anottaki Li iyonları katottaki yerlerinin almak amacıyla yer değiştirirken, elektronlarda depolanan enerjiyi transfer ederler. (Elmusa & Ay, 2022)



Şekil 2. 3. Lityum İyon pil şarj deşarj mekanizması

2.1. Anotlar

Anot malzemeleri negatif elektrot yapılarıdır. Anot şarj olurken ve aynı zamanda bir elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu yaşarken elektronları ve Lityum iyonlarını almaktadır. Deşarj sırasında, elektrokimyasal işlem tersine çevrilebilir ise bu reaksiyonlar tersine dönmektedir.

Çalışmalar doğrultusunda anot malzemesi olarak lityum metali kullanılmıştır. Ancak lityum elementinin suya ve havaya olan tepkimesi sebebi ile kullanımı bitirilmiştir. Sonrasında oluşan yeni araştırmalarda grafit çok ve maliyet olarak uygun olması gerekçesi ile kullanılmaya başlanmıştır. Anot malzeme tercihi yapılırken olması gereken bazı özelliklere Tablo 2.2. 'de değinilmiştir.

Teknolojinin ilerlemesi ile pil kullanımı da artmış ve grafit ise bu orantıda ana elektrot olarak kullanımını arttırmıştır. Ancak grafitte de tersinir reaksiyonun sonunda 6 karbon ile 1 Li+ iyonu gerektiği için karbon elektrotlarından alınan kapasite yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple anot malzemesi olarak grafitin kapasitesi yetersiz kalmıştır. İhtiyaç sebebi ile araştırmalar sonrasında Li+ ile alaşım yapabilecek kapasitesi grafitten daha yüksek yeni metal yapılı anot malzemeleri olarak Ge, Si benzeri metaller ile çalışmalar yapılmıştır. Fakat bu elementlerin de çevrim ömürleri yetersiz görülmüştür. Reaksiyonlar sonrası parçalanmalar ve çözünmeler gözlemlenmiştir.

Son dönemeler de ise yapı ve özellik iyileştirmeleri sebebi ile ‘aktif ve inaktif’ kompozitler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Aranılan özellik çevrim süresince hacimsel genleşme oluştuğunda hasara yol açmasını engellemeye çalışmaktır.

Sb, Ge, Mg, Si, Pb, Al elementleri arasından Alüminyum Lityum ile alaşım yaparak anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bunlar: $AlLi$, Al_2Li_3 ve Al_4Li_9 alaşımlarıdır. Fakat bu alaşımlarda da bazı dezavantajlar mevcuttur. Yüksek güç gerekliliği olan bataryalarda Li difüzyonu alüminyumdan daha yavaş olması gerekçesiyle uygulamalarda sorun yaratmaktadır. Genleşmek konusunda da Alüminyum elementinde hızlı genleşme meydana gelmesi sonucu anot da çatlamlar ve anodun toz hale gelmesi gibi sorunlar oluşmaktadır. Anot zarara uğradığında çevrim devamlılığında kapasitesi düşmüştür. Böylelikle yüksek güçlü bataryalara alüminyum elementinin girişi bitirilmiştir.

Ge ve Si elementlerinin kullanımında ise teoride yüksek kapasiteli görünmeleri sebebi ile kullanılmak istenmiştir. Ancak iki element de %300-400 aralığında hacim genleşmesine sahiptir. Silikon için $Li_{22}Si_5$ 'in 4200 mAhg⁻¹ yüksek genleşmesi ile kullanılabilir görülmüştür. Ama Si deki lityum iyonlarının yavaş difüzyon hızı oranın yüksek çalışmalarda tercihine engel olmuştur. İnce film olarak kullanımı ise istenilen anotların kütle ölçüğünü karşılayamamaktadır. Silikon elementinin en önemli özelliği de düşük iletkenliğe sahip olmalarıdır bu da elektron aktarımında yetersiz kalmasına sebep olmaktadır.

Genel olarak grafitte bulunmayan yüksek kapasiteler birkaç başka metalde aranmıştır ancak başka metallerde de ortaya çıkan dezavantajlar araştırmaları farklı yönler çekmiştir. Çalışmalarda yoğun olarak intermetalik nanokompozitler tercih sebebi olmaktadır. Örneğin kalay oksit esaslı kompozitlerden üretilen anotlardır. SnO tozlarının anotunun lityumun yapıya geçişi iki aşamada meydana gelmektedir. Şarjda ilk adım lityum iyonları SnO yapısındaki oksijen ile reaksiyona geçerek Li_2O oluşturmaktadır. Kalay ise Li_2O 'in camı yapısında dağılma meydana getirmektedir. Oluşan kompozit yapı sonrası kalan lityumlar kalay ile reaksiyona geçerek, kalay içeriği yoğun bir alaşım meydana getirilmiştir. Ters işlemde yani deşarj sırasında ise kalay olarak zengin fazdan lityum iyonları ayrılırlar ve işlem tekrarında aynı alaşımlar oluşur. Fakat şarj işleminin başında meydana gelen Li_2O yapısı, deşarj işlemiyle ayrışmaz, yani dönüşüme uğrayamadığı için ilk şarj sonrası sistem kapasitesinin düşmesine sebep olur. Li-iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri şarj/deşarj mekanizmalarına göre temelde üç tiptir. Bunlar enterkalasyon, alaşım ve dönüşüm tipli malzemelerdir. Enterkalasyon tip için karbonlu malzemeler ve Titanyum Oksit Li-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Karbon esaslı anot malzemeler en önemli özellikleri elektriksel iletkenlik ve litasyon/dilatasyon sırasında meydana gelen düşük hacim değişimi, düşük maliyeti bol miktarda bulunması önemli özelliklerindendir. (Daniel) Anot malzemelerinde alaşım yapılarak kullanılan malzeme ise Si ‘dur. Si, Li ile alaşımlı grafit kullanılmaktadır. Li-iyon pillere yönelik artan taleple birlikte yüksek teorik kapasiteleri (yaklaşık 3579 mAh/g) nedeniyle alternatif elektrotlar olarak çeşitli silikon aktif malzemelerin tasarlanmasına büyük önem verilmiştir. Üçüncü olarak dönüşümlü anot malzemeleri olarak Metal oksitler ve Metal Fosfat/Sülfat/ Nitrat malzemeleri kullanılmıştır. Bu 3 tip anot malzemesinin bilgileri Tablo 2.1’ de avantajları ve dezavantajları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2. 1. Lityum Depolama Mekanizmasına Dayalı üç farklı Anot tipinin avantaj ve bilinen yaygın sorunları

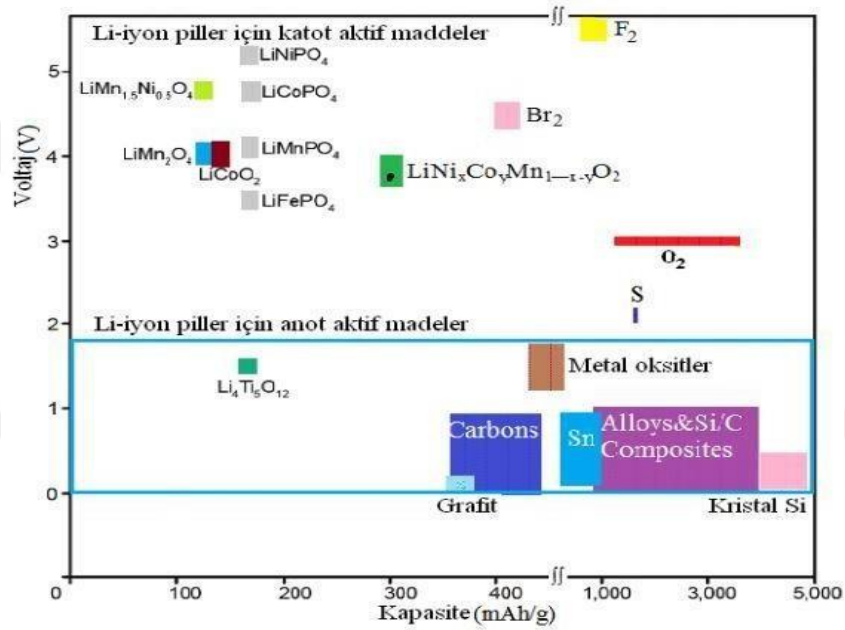
ANOT TİPİ	Anot Malzemeleri	Avantajlar	Yaygın Sorunlar
ENTERKALASYON (İKİ MOLEKÜL ARASINA GİRME)	Karbon, Grafit	Çalışma potansiyeli iyi, güvenilirlikleri iyi, düşük maliyet	Geri dönüşümsüz kapasite
	Titanyum Oksit	Yüksek güvenlik, düşük maliyet, uzun çevrim ömrü	Çok düşük kapasite, düşük enerji yoğunluğu
ALAŞIM	Alaşım Malzemeleri	Çok yüksek spesifik kapasite, yüksek enerji yoğunluğu, güvenilirlikleri iyi	Yüksek geri dönüşümsüz kapasite, çevrim sırasında yüksek kapasite kaybı, düşük çevrim ömrü
DÖNÜŞÜM	Metal Oksitler	Yüksek kapasite, düşük maliyet, çevreye daha az zararlı	Düşük kolumbik verim, kararsız SEI, düşük çevrim ömrü
	Metal Fosfat/Sülfat/Nitrat	Yüksek kapasite, düşük çalışma potansiyeli ve düşük polarizasyon	Çevrim sırasında kapasite kaybı, düşük çevrim ömrü, yüksek üretim maliyeti

2.2. Katotlar

Li-iyon pillerde katot bölgesi pozitif elektrot olarak da bilinmektedir. Özellikleri gereği iyi bir iletken olmalı, elektrolite karşı reaktif malzemeler kullanılmamalı, kolay sentezlenebilir ve yapısal kararlılığa sahip malzemeler tercih edilmelidir. Tablo 2.2 ’de katot malzemeler için gerekli özelliklerden bahsedilmektedir. Bu elektrotlar genelde tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (Li-MO_x, M=Mn, Ni, Co vd.) oluşmaktadır.

Katot elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu meydana geldiğinde hücrenin şarjı sırasında elektronları ve Li iyonlarını serbest bırakır. Deşarj sırasında, elektrokimyasal sistem tersine çevrilebilir ise, bu elektrotta genel bir ters işlemle bir elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu meydana gelmektedir.

Katot malzemeleri üç başlık olarak ayrılmaktadır. Bunlar olivin (LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$)), katmanlı (LiCoO_2) ve spinel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) tip elektrotlardır. Spinel ve olivin tipi elektrotlar genellikle sahip oldukları yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle tercih edilir, katmanlı tip elektrotlar ise yüksek kapasite ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle tercih edilir (Bilici, 2017).



Şekil 2. 4. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler

Genelde istenildiği gibi kolay erişim, uygun maliyet ve istenen elektrokimyasal özelliklere sahip olması sebebi ile Li-Mn-O bileşikler uzun zamandır kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra aranan maliyetlerden yüksek olması ve toksik özellikli lityum-kobalt (Li-Co-O) ve lityum-nikel esaslı (Li-Ni-O) bileşiklere nazaran lityum-manganez (Li-Mn-O) katotlar daha yaygın bir kullanıma sahiptir. (Hummel, 2011; Mekonnen vd., 2016).

Kobaltın sınırlı kaynağa sahip olması sebebi ile maliyeti yüksek bulunmaktadır. Kobalta alternatif olarak LiNiO_2 bileşiği kullanılmaktadır. Çünkü kobalt bileşiğine nazaran daha yüksek kapasite verimine sahiptir. Fakat ucuz değildir ve elektrolitin bozulmasına neden olmaktadır.

Deşarj, şarj döngüsü sırasında kristal yapıda kırılmalar oluşur ve LiNiO_2 sentez işlemi oldukça zordur. Mn 'lı bileşiklerin ise birçok avantajına rağmen çevrim ömrü kısa olması olumsuz bir durum ortaya koyar. Araştırmaların devamlılığında katı çözeltiler geliştirilmiştir. En çok kullanılan katı çözeltiler $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 'dir. Bu metal oksitler şarj, deşarj işlemine uygundur. Yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında da kapasitelerinde gerileme meydana gelmez. Üst başlıklarda bahsi geçen kapasite ve voltaj aralıklarına göre lityum iyon pillerde kullanılan Katot ve Anot aktif maddeler Şekil 2.4'de görülmektedir.

2.3. Elektrolit

Elektrolitin yapısı genellikle su ve diğer çözücüler içerisinde çözülmüş lityum tuzlarından meydana gelen sıvılar şeklinde olur. İletken bir malzeme olan elektrolitin Lityum pil hücreesindeki amacı lityum iyonunun anot ve katot arasındaki geçişini sağlamaktır. Elektrolit seçimi anot ve katodun malzemesine bağlıdır. Elektrolitler de aranan özellikler şöyle sıralanabilir; kimyasal kararlılık, yanıcı olmama, elektrokimyasal stabilite, toksik olmama, bol miktarda bulunabilirlik ve pil bileşenlerini aşındırmama. Elektrolitler her zaman sıvı olmayabilir, hücrenin çalışma sıcaklığına uygun iletken katı elektrolitler de mevcuttur. Yani polimer bazlı ve sıvı olmak üzere 2 tipte üretimleri mevcuttur. Bunlara birkaç örnek de şu şekilde; Propilen karbonat(PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) karışımında çözülmüş LiPF_6 ve $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ tuz çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır.(Köse 2014). İki tip elektrolitte de bazı zorluklar mevcuttur. Polimer elektrolitlerde lityum bazlı polimerler de yüksek iyonik iletimin sağlanması gerekmektedir.. Sıvı elektrolitlerde ise elektron iyon iletimi, çözücünün dielektrik ve viskozite sabiti üzerinden belirlenmektedir.

Elektrolit yapımında kullanılan çözücülerin ve tuzların da bazı özelliklere sahip olması gerekir. Tuzlar için; termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik, lityum iyonları için yüksek iyonik mobilité, çevreye uyumluluk ve maliyet açısından uygunluğu aranan özellikler arasındadır. Çözücüler için ise; negatif ve pozitif elektrota karşı kararlı olması, lityum tuzları için yüksek çözücü özellikte olması ve güvenli ve zehirsiz olması aranan özelliklerdir. Lityum pillerde en çok kullanılan tuz LiPF_6 dir.

Çalışma sıcaklıkları $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ve $+60\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında olabilen lityum iyon piller için, sıcaklık göz önüne alındığında; elektrolitin ergime sıcaklığı düşük, kaynama sıcaklığı yüksek ve buharlaşma basıncı düşük olmalıdır. Yukarıda anlatımı gerçekleştirilen Li-iyon pillerde mevcut olan katot, anot ve elektrolit bölümlerinde olması gereken özelliklerin Tablo 2.2 de pil bileşenlerinde olması gereken temel özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 2. 2. Pil bileşenlerinde olması gereken özellikler

KATOT	ANOT	ELEKTROLİT
Elektrolite karşı reaktif olmamalı	Elektrolite karşı reaktif olmamalı	Elektrotlara karşı reaktif olmamalı
İyi yükseltgen olmalı	İyi indirgen olmalı	Elektriği iletmemeli
Uygun çalışma voltajına sahip olmalı	Yüksek Kulombik verime sahip olmalı	Üstün iyonik iletkenliğe sahip olmalı
Uygun maliyetli olmalı	Yapısal kararlılığa sahip olmalı	Kullanımı güvenli olmalı
Kolay sentezlenebilmeli	Uygun maliyetli olmalı	Uygun maliyetli olmalı
Yapısal kararlılığa sahip olmalı	Kolay sentezlenebilmeli	Özellikleri sıcaklık değişimlerinden etkilenmemeli
İyi iletkenliğe sahip olmalı	İyi iletkenliğe sahip olmalı	

2.4. Lityum İyon pillerde son gelişmeler

Lityum iyon piller aslında uzun zamandır hayatımızın birçok alanında bulunmaktadır. Ev eşyalarından, araçlara, cep telefonlarına birçok teknolojik gelişme ile de insanlığa yardımcı dokunmaktadır. Elbette böylesine bir talep ortaya çıkması üzerine pil üretimlerinde uygun maliyet ve verimlilik öncelikli ihtiyaç olmaya başlamıştır.

Kullanılan sıvı elektrolite sahip pillerin dezavantajları sebebi ile katı hal pillere araştırma kapıları açılmıştır. Katı hal pillerde elektrolit olarak katı malzemeler veya seramik kullanılmaktadır. Katı hal pillerin avantajları olarak elektrikli araçlarda menzil artışı ile enerji yoğunluğunu arttırmaktadır. Şarj olabilme süresinin kısılmasına izin vermektedir ve pillerde sıvı kimyasallar yerine katı hal elektrolit kullanımı yangın riskini daha aza indirmektedir. Bazı firmalar son zamanlarda bu teknolojilere odaklanıyor ve en geç 2025 de elektrikli araçlarda kullanımını ön görmektedir. (GMCELL Specialize in Battery Field, 2023) Ancak kobalt ve lityum gibi önemli pil malzemeleri bulunma imkânı azalıyor ve kısıtlı bulunmaktadır. Bu durum araştırmacıları farklı kimyasallar için harekete geçirmiş durumda, arandığı malzemelerin daha ucuz, daha sürdürülebilir olma gereksinimi arayışı çoğaltıyor.

Lityum piller sadece araçlar da değil aynı zamanda güneş ve rüzgâr enerjisi gibi alanlarda da yenilenebilir enerji sistemleri içinde büyük önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerjini dezavantajlarından olan depolama için ise enerji depolama alanlarında çalışmalar bulunmakta ve devam etmektedir.

Kaliforniya da bulunan Lawrence Berkeley Ulusal Laboratuvar' nda yakın zamanda HOS- PFM olarak adlandırılan iletken bir polimer kaplama üretildi. Kaplamanın amacı elektrikli araçlar da daha uzun ömürlü ve daha güçlü li-iyon pil teknolojisini elde etmek. Çalışma prensibinde HOS-PFM hem elektronları hem de iyonları aynı anda ileterek pilin şarj-deşarj oranlarını, pil stabilitesini ve ortalama genel pil ömrünü artırıyor. Üretilen kaplama % 80 kadar silikon içeren elektronların kullanımı için uygun olabilmekte. Araştırmacılara göre yüksek silikon olması li-iyon pillerin enerji yoğunluğunu en az %30 arttırabilecek kapasitede. Yapıştırıcı görevi icra ederek li-iyon pillerin ortalama ömrünü 10 yıldan 15 yıla çıkarma potansiyeline ulaşıyor. Kaplama, silikon ve alüminyum elektrotlara uygulandığında elektrotların bozulmasını azalttı ve birden çok döngü boyunca yüksek pil kapasitesini korumuş oldu. Böylece li-iyon pillin enerji yoğunluğunu arttırıldı ve araçlar için uygun fiyat ve erişim kolaylığı sağlanmış oldu. (GMCELL Specialize in Battery Field, 2023)

Silisyum, elektrolar için grafiten daha ucuz tabi bu uygunluk da pillerin kullanım alanını arttıracakını öngörmeyi sağlıyor. Lityum iyon hücreler tipik olarak sınırlı sayıda şarj/deşarj döngüsü ve takvim ömrü için dayanıyor. Araştırmacılar yakın zamanda bu bulguları Nature Energy dergisinde açıklamıştır.

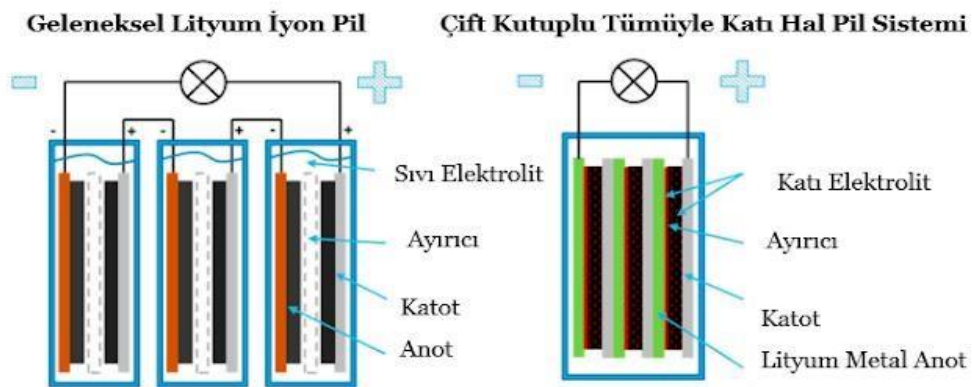
Son araştırmalarda Mayıs 2022 de Fraunhofer ISI, Katı Hal Pil Yol Haritası 2035+'yı geliştirmiştir. Bu yol haritasına Avrupa'dan ve Almanya' dan oldukça çok uzman katkıda bulunmuştur. Yol haritasında li-iyon pillerin yerini alacak katı hal pillerin önümüzdeki 10 yıl içerisindeki gelişimine göre incelemede bulunuyorlar. 2025' ten 2030 ve sonrasına olmak üzere belirlenen zaman dilimlerinde li-iyon pillerinde beklenen gelişmelerin içinde kullanılan malzeme, bileşen, hücre ve uygulama seviyeleri gibi konular yol haritası içerisinde açıklanmış ve tartışılmıştır. Yol haritası beş başlık altında toplanmıştır:

1. Katı hal pil'lerdeki ana bileşenlerin (yani anotlar, katotlar ve katı elektrolit(SE)'ler) ve ilgili arayüz uyumluluğunun tanıtılması Malzeme kullanılabilirliği ve ekonomik/sürdürülebilirlik yönleriyle birlikte katı hal pil bileşenlerinin ve hücrelerinin üretim süreci

2. Umut verici katı hal pil hücre konfigürasyonları (Li-oksit, Li-sülfür, Si-sülfür ve Li- polimer)
3. Katı hal pili'nin uluslararası endüstri perspektifleri
4. Malzemelerden hücrelere ve hücrelerden uygulamalara kadar olan adımları içeren tam katı hal pil(SSB) yol haritası

Yol haritasına göre anot malzeme olarak en yüksek teknoloji lityum metalinde ve peşinde ise silikondadır. Uygulama potansiyeline göre ise Li-In ve Li-Al alaşım anotları araştırmalarda katı elektrolitler için uygun gibi görünse de araştırmalar devam etmektedir. Katot aktif malzemeler (CAM) yol haritasında katmanlı oksit malzemeler; lityum nikel magnezyum kobalt oksit (NCM), lityum nikel kobalt alüminyum oksitler (NCA), lityum kobalt oksit (LCO), katot aktif malzemeler için en yüksek teknolojik potansiyele sahip olduğuna işaret etmektedir. Katı hal pillerde ise lityum demir fosfat(LFP) gibi orta maliyet ve performanslı malzemeler ya da $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$ (LMNO) yüksek voltajlı malzemeler bulunmaktadır.

Katı elektrolitler son dönemlerde yüksek gerilim katot malzemeleri uyumlulukları sebebiyle ilgi metal halojenür katı elektrolit malzemelere kaymıştır (Li-MX, M = metal, X = F, Cl, Br, I) ve katı hal pillerde (Şekil 2.5) katolit olarak uygunlukları da tercih sebebi olmalarını tetiklemektedir. Katı elektrolitlere nazaran esnek polimer katı elektrolitler elektrotlar ile dahi arayüzey teması ve daha düşük maliyet ve büyük ölçekli üretim kolaylığı sağladığı görülmüştür. Polimerlerin ve inorganik katı elektrolitlerin tamamlayıcı avantajlarını birleştiren kompozit polimer elektrolitler(CPE) son dönemlerde oldukça çok araştırılmaktadır.



Şekil 2. 5. Sıvı elektrolit Lityum pil ile Katı hal pil sistemi (Çakır, 2021)

3. BATARYA UYGULAMALARI İÇİN GENİŞLETİLMİŞ GRAFİT ESASLI MALZEMELER

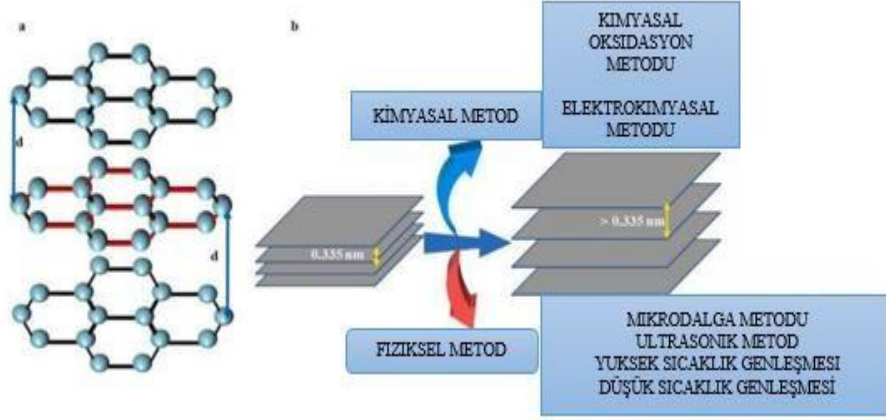
3.1. Genişletilmiş Grafit ve Üretim Yöntemleri

Genişletilmiş grafit (EG), son yıllarda çeşitli metal-iyon elektrokimyasal enerji depolama cihazları için en olası karbon anot malzemesi olan genişletilmiş/bölünmüş genişletilebilir grafitten gelmektedir. Özellikle EG, aynı uzun kapsam sıralı katmanlı yapıya, genişletilmiş bir ara katman mesafesine ve zengin yarı saydam/buruşuk kâğıt grafen tabakası/tabaka ve türbin katmanlı sıralı yapılardan oluşan bal peteği mikro yapısına sahiptir ve kanıtlanmış Li^+ ve yük aktarımı için fevkalade yüksek bir yüzey alanı sağlamaktadır. (Zhang, Zhang, Zhang, Ji, & Li, 2023)

Özellikler, metal iyonlarının grafit malzemeler üzerindeki elektrokimyasal (de) interkalasyonunun hızlı dinamiklerini hızlandırmaya yardımcı olur, böylece önemli ölçüde yüksek tersinirlik kapasitesi ve hız kapasitesi elde edilir. EG'nin zengin katman aralığı ve iyi iletkenliği, Li bazlı pillerdeki düşük döngü performansı sorununu çözmek için diğer malzemelerle birleştirilebilir. Yukarıda belirtilen özellikler, EG bazlı malzemelere elektrokimyasal enerji depolama cihazları için mükemmel özellikli elektrot malzemeleri olarak büyük potansiyel sağlar. Bununla birlikte, lityum bazlı pillerdeki özel rollerini ortaya koyan sentez yöntemleri ve bileşik stratejiler hakkında kapsamlı incelemeler hala eksiktir. (Chen, ve diğerleri, 2021) (Li, ve diğerleri, 2021)

Genişletilmiş grafit, grafiti hammadde olarak kullanır ve genişleyebilir grafit elde etmek için grafit katmanları arasında uygun kimyasal reaktifleri farklı yöntemlerle birleştirir. (şekil 3.1.a).

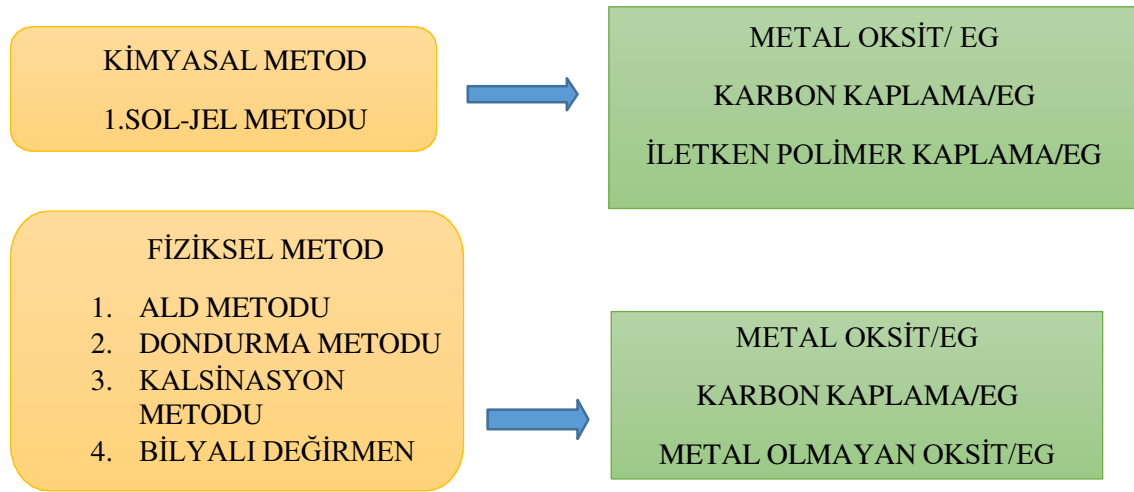
1841'de EG ilk olarak Schafhautl'un bir H_2SO_4 çözeltisinde grafit gofretleri çıkarmasıyla keşfedildi. O zamandan beri, müfettişler EG'nin hazırlanmasını ve uygulanmasını araştırmaya başladılar. şu anda, EG sentezleme yaklaşımı yaklaşık olarak iki türe ayrılabilir: fiziksel ve kimyasal yöntemler (şekil 3.1.b). (Peng, Liu, Gao, Luo, & Sun, 2018) (Lin, Dong, Zhang, & Lu, 2016) (Li, Yu, Liu, Liu, & Wu, 2017)



Şekil 3. 1. EG (a)'nın yapılarının kısa bir diyagramı ve EG (b)'nin hazırlanması
(Li, ve diğerleri, 2021)

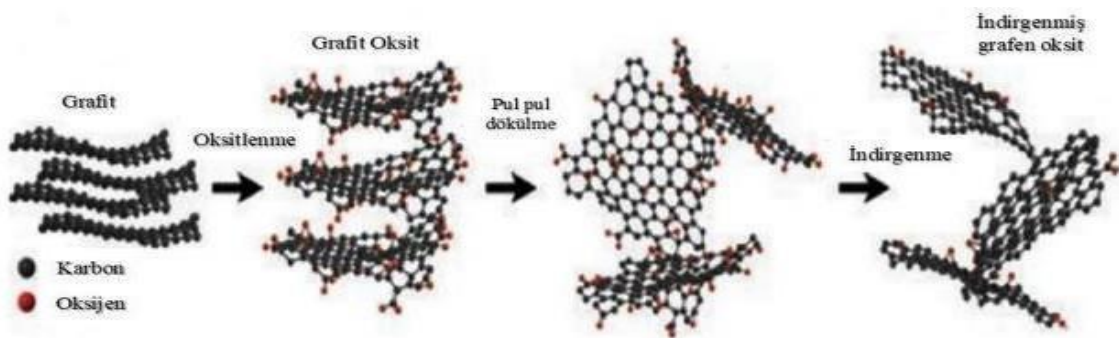
Kimyasal yöntemler temel olarak elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon yöntemlerini içerir. Bunlar arasında kimyasal oksidasyon yaklaşımı daha yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bununla birlikte, bu yöntem, sentez işlemi sırasında güçlü oksidanlar kullanır ve daha fazla uygulamasını sınırlayan çevresel kirleticiler üretir. Elektrokimyasal yöntem, hızlı, verimli ve yeşil bir yöntem olduğu için geniş ilgi gördü. Bununla birlikte, bu yöntem genellikle bir elektrot olarak grafit kâğıdı veya grafit folyo kullanır ve ham madde grafit tozunu daha fazla işlemek için ekstra adımlara ihtiyaç duyar.

Fiziksel yöntemler başlıca mikrodalga yöntemini, ultrasonik yöntemi ve düşük/yüksek sıcaklıkta termal genleşme yöntemini içerir. Düşük/yüksek sıcaklıkta termal genleşme yaklaşımı şu anda en yaygın olarak uygulanan yaklaşımdır. Bununla birlikte, bu yöntemin aşırı ısı enerjisi kaybı gibi dezavantajları vardır, inert gaz koruması gerekir ve ekipmanın yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanması gerekir. EG hazırlamak için mikrodalga yöntemi verimli ve hızlıdır. Bununla birlikte, yüksek ısı enerjisi tüketimine sahiptir ve daha fazla endüstriyel uygulamasını sınırlayan daha fazla büyük ölçekli üretim elde etmek zordur. EG'nin ultrasonik yöntem sentezi, belirli çözücülerin seçilmesini gerektirir ve düşük bir verime sahiptir. (Li, ve diğerleri, 2021)



Şekil 3. 2. EG tabanlı malzeme bileşik stratejilerinin kısa bir diyagramı
(Li, ve diğerleri, 2021)

Şu anda, EG bazlı malzemelerin bileşik stratejileri esas olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.2). EG bazlı malzemelerin ana hazırlama yöntemi olarak kimyasal yöntemler, karbon kaplama/EG, iletken polimer kaplama/EG ve metal oksit gibi çoğu EG tabanlı kompoziti sentezlemek için kullanılabilen sol-jel yöntemini ve solvotermal yöntemi içerir. (MO)/EG. Sol-jel yöntemi ve solvotermal yöntemler, yüksek tekrar üretilebilirlikleri ve kolay işletilmeleri nedeniyle EG bazlı kompozitler hazırlamak için sıklıkla uygulanır. Bununla birlikte, fiziksel yöntemler, yüksek ekipman gereksinimleri, aşırı ısı enerjisi kaybı ve EG'ye zayıf bağlanma kuvveti gibi eksiklikleri nedeniyle EG bazlı kompozitlerdeki uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Şu anda, fiziksel yaklaşımlar büyük ölçüde metal/EG, MO/EG, MI/EG olmayan (Ruan, ve diğerleri, 2018), karbon kaplama/EG tasarlamak için kullanılan kalsinasyon yöntemini, dondurma yöntemini, atomik katman biriktirme yöntemini ve bilyeli öğütme yöntemini içermektedir.



Şekil 3. 3. Grafitten grafenin kimyasal sentez işlemi (Yener, 2023)

3.2. Genişletilmiş Grafitin Kompozit Uygulamaları

Grafitik karbonları Na^+ depolamada kullanmak için ara grafit katmanları arasındaki mesafeyi genişletmek amacıyla Wen ve ark. tarafından yürütölen çalışmada, grafitin oksidasyon ve kısmi indirgenmesi ile 0.43 nm'lik bir ara katman mesafesine sahip genişletilmiş bir grafit anot malzemesi üretilmiş ve bu malzeme ile 20 mA / g'de yaklaşık 300 mA · h / g 'lık yüksek geri dönüşümlü kapasite ve 2000 döngü boyunca kararlı bir performans elde edilmiştir. Sonuç olarak grafitte benzer katmanlı yapıya sahip ama daha geniş kafes mesafesine sahip olan genişletilmiş grafitin Na^+ iyonlarının katmanlar arasına eklenip, çıkarılmasını tersinir bir şekilde yüksek kapasite ile sağladığı vurgulanmıştır.

Na-iyon Pillerin Anotlarında Karbon Nanoyapılarının Kullanımı Üzerine Guiyin Fang ve diğeri araştırmacıların yazdığı derleme de; Gizli ısı depolamada, termal enerji depolamanın en etkili yollarından olarak görölüyor. Bu konu üzerine yapılan bir çalışmada; kompozit malzemeler içinde, termal enerji depolamak için faz değıştirebilen malzeme olarak stearik asit kullanılmış ve genişletilmiş grafiti (EG) de destek malzemesi olarak kullanılmışlardı. Sıvı stearik asidin genleşmiş grafit içine emilmesiyle farklı ağırlık oranlarında stearik asit\genişletilmiş grafit kompozit yapılar hazırlanmıştır. Mikroyapısal analiz sonuçları, stearik asidin genişletilmiş grafitin gözenekli ağında iyi bir şekilde emildiğini ve erimiş haldeyken bile kompozitlerden stearik asit sızıntısının olmadığını göstermiştir. Termogravimetrik analizi yapılan numunelerde ortam sıcaklığı 80 C'ye ısıtılıp 80 C'de 60 dakika tutulduğunda ağırlık kayıplarının sabit olduğı incelenmiştir. SA(stearik asidin) erime sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında bile kompozitlerde SA kaybı olmamıştır. Buradan da, kompozitlerin iyi bir termal stabiliteye sahip olduğı ve termal enerji depolama sistemlerinde tekrar tekrar kullanılabilirdiğı sonucuna varılmıştır. (Fang , Li, Chen, & Liu , 2010)

Bir başka çalışmada ise Genişletilmiş grafit takviyeli polimer nanokompozitlerin işlenmesi incelenmiştir. Ağırlıkça %1-2 konsantrasyonda genişletilmiş grafit (EG) ile güçlendirilmiş anhidritle kürlenmiş epoksi reçine matrisinden oluşan nanokompozitler üretilmiştir. Nanokompozitlerin üretiminde doğrudan, sonikasyon, kesme ve birleşik sonikasyon ve kesme karıştırma teknikleri gibi işleme teknikleri kullanılmıştır. Hem sonikasyon hem de kayma karışımının EG'den yerinde nano boyutlu grafit tabakaları ürettiğı bulunmuştur. EG takviyeli nanokompozitlerin saf epoksiden daha yüksek elastik modöl gösterdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, kesmeli karıştırma yardımıyla hazırlanan nanokompozitler, grafit nano tabakalarının en iyi pul pul dökölmesini ve dağılmasını sağladı ve sonuç olarak diğeri işleme tekniklerine göre en iyi modöl artışını sağlamıştır.

EG ile güçlendirilmiş polimer bazlı nanokompozitler, değiştirilmemiş polimere göre mekanik, elektriksel iletkenlik ve bariyer özelliklerinde önemli gelişmeler göstermiştir. (Yasmin, Luo, & Isaac M., 2006)

Genişletilmiş grafit/Co@C kompozitleri çift korozyon direnci ve mikrodalga fonksiyonları emilim, çalışmada çevreye iyi uyum sağlayabilen mikrodalga soğurma malzemelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Deneyler sonucu genişletilmiş grafit (EG)/ZIF-67 nanotüplerden üretilen (Co@C) kompozitler, elektrostatik montaj ve ardından ısıtma işlemleri sonucu üretilmiştir. Sonuçlarda, uygun kompozit yapının eklenmesi ile EG empedans uyumsuzluğunun üstesinden gelinmiş ayrıca soğurucu için de ek manyetik kayıplara yol açtığı görülmüştür. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası, EG'nin grafit nano pullarının korozyon sırasında transfer direncini arttırdığı ve saf Co@C'nin korozyon direncinin genişletilmiş grafitin korunmasıyla artırıldığı görülmüştür. Çalışma sonucunda, zorlu şartları olan ortamlar için verimli mikrodalga soğurma malzemeleri üretmek için uygun bir çalışma sağlamıştır. Çalışmada genişletilmiş grafitin Co@C boşluğunda yer alan yük için fiziksel bariyer oluşturduğu görülmüş yani Co@C kompozitinin aşındırıcı ortamlara doğrudan maruz kalmasını bir dereceye kadar önlemiş ve elektrokimyasal testler sonucu, Co@C'nin gelişmiş çevre uyumluluğu kanıtlanmıştır. (Li, ve diğerleri, 2017)

3.3. Genişletilmiş Grafitin Batarya Uygulamaları

Genişletilmiş grafit, li-iyon pillerde sade olarak ya da bileşim halinde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Oldukça yüksek de elektrokimyasal performansa sahiptir. Genişletilmiş grafit (EG) ayarlanabilir ara katman aralığına sahip grafit ile aynı uzun kapsamlı düzenli katmanlı yapıya ve bol miktarda buruşuk/yarı saydam kağıt tarzı grafen tabaka/katman ve türbin katmanı düzenli yapılardan oluşan bal peteği tarzı mikro yapıya sahiptir ve kanıtlanmış Li⁺ için önemli ölçüde geniş bir yüzey alanı sunmaktadır.

Süper kapasitörlerde, genişletilmiş grafit kullanılarak enerji depolama işlemi yapılmaktadır. EG, geniş yüzey alanına, çokça yarı saydam/buruşuk lamel görünümlü grafen tabaklardan ve tek biçimli uzun menzilli düzenli katmanlı yapılara sahiptir. Başka elektrokimyasal aktivite malzemeleri ile birleşim yaşadığında genişletilmiş grafit, yük transferi için pek başarılı olmasa da hacim genişlemesini tamponlar ve hatta ek sahte kapasitans ile sağlar. Bu özellikleri sayesinde süper kapasitörler için yüksek performanslı elektrot malzemesi olarak potansiyeli vardır. (Zhang, ve diğerleri, 2022)

EG/polianilin (EG/PANI) kompozitleri hazırlamak amacıyla polianilinin elektrokimyasal büyümesi için substrat olarak yüzey EG folyolarını hazırlamak amacıyla yüzey işlemini kullandı. EG/PANI kompozitleri substrat ve elektrot malzemesi ara yüzeyinde mükemmel elektron iletim yolları sergilediğinden genleşme direnciyle birlikte büzülme de azaldı. Ortaya çıkan EG/PANI kompoziti, yüksek spesifik kapasitans ($0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ile $422,1 \text{ mF cm}^{-2}$), mükemmel hız kapasitesi ve iyi çevrim ömrü (5000 döngüde kapasitansın %94,1'i) sergiledi. Zhou ve diğerleri. EG'yi hazırlamak için kolay bir elektrokimyasal yöntem iletti ve tek adımlı ortak elektrodepozisyon yöntemi yoluyla EG'yi substrat olarak (PANI-CNT/EG) içeren bir polianilin/karbon nanotüp kompozit elektrot hazırlandı. (Zhang, ve diğerleri, 2022)

Peng Li ve diğer araştırmacıların dahil olduğu bir çalışmada, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum-iyon pillere (LIB'ler) olan talebin sürekli artmasıyla birlikte, yüksek teorik kapasiteleri (yaklaşık 3579 mAh g^{-1}) nedeniyle çeşitli silikon aktif malzemelerin alternatif elektrotlar olarak tasarlanmasına muazzam bir ilgi gösterilmiştir. Ancak, ticari olarak kullanılan grafiti tamamen silikon ile değiştirmek, düşük elektrot yüklemesi ve yetersiz alan kapasitesi gibi darboğazlar nedeniyle hala aşılmazdır. Bu nedenle, bu çalışmada, kolay ve ölçeklenebilir bir karıştırma işlemi yoluyla modifiye silikonun işbirliği yoluyla geliştirilmiş grafit elektroda geri dönüyoruz. Bor katkılı ve karbon nanotüp kama yapılı modifiye nano/mikro yapılı silikon (B-Si/CNT), iyileştirilmiş kararlılık (2000 mA g^{-1} 'de 200 döngüden sonra %88,2 tutma) ve yüksek geri dönüşümlü kapasite ($\sim 2426 \text{ mAh g}^{-1}$) sağlayabilirken, grafit yüksek yükleme için sağlam bir çerçeve görevi görebilir. Sinerjik etki nedeniyle, elde edilen B-Si/CNT-grafit kompoziti (B-Si/CNT@G), $11,2 \text{ mg cm}^{-2}$ 'lik ultra yüksek aktif kütle yüklemesiyle bile 100 çevrim boyunca $5,2 \text{ mAh cm}^{-2}$ 'lik yüksek bir alan kapasitesi ve %83,4'lük mükemmel çevrim tutma özelliği gösterir ve bu, ticari olarak kullanılan grafit elektrodu önemli ölçüde aşabilir. Özellikle, kompozit, katot olarak %2 mol Al katkılı tam konsantrasyon gradyanlı $\text{Li}[\text{Ni } 0,76 \text{ Co } 0,09 \text{ Mn } 0,15 \text{]O}_2$ (Al2-FCG76) kullanılarak Li-ion tam pilde etkileyici bir uygulama sergiler ve katodun büyük kütle yüklemesine ($12,0 \text{ mg cm}^{-2}$) dayalı olarak 300 çevrimden sonra bile %82,5'lik mükemmel kapasite tutma özelliği ve olağanüstü bir enerji yoğunluğuna ($8,0 \text{ mWh cm}^{-2}$) sahip olduğu görülmüştür. (Li, Hwang, & Sun, 2019)

(Xiao, Zai, Tian, & Qian, 2017) Araştırmacıların çalışmalarında ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{EG}$) nanokompoziti basit bir sentez yöntemi ile oluşturulmuştur. EG 'lerin yüzeyine öğütülmüş NiFe_2O_4 karışımını homojen olarak dağıtmış sonrasında kalsinasyon işlemi ile termal EG nano levhaları ve NiFe_2O_4 karışımı elde edilmiştir. Son aşamada ise NiFe_2O_4 öğütme işlemi sonrası EG nano levhalar yüzeyine homojen olarak dağılmış olarak $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{EG}$ nano kompozitleri üretilmiştir. Elde edilen nanokompozit yapı 800 çevrimden sonra 1Ag-1 akımından 601mA g-1 ile iyi bir çevrim performansı sergilemiştir. Elde edilen iyi performans EG yapısının gelişmiş elektriksel iletkenliğine ve katmanlı yapısından dolayı olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca EG yapısının yüksek mekanik mukavemeti, nanokompozit yapının parçalanmasını erteleyebileceğinden, NiFe_2O_4 tabanlı anotlardaki hacim değişikliklerini etkili bir şekilde karşılayabileceğinden ve NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin kümelenmesini hafifletebileceğinden bahsedilmiştir. Meydana getirilen hibrit nanoyapı, gelişmiş elektriksel iletkenlik, korunan yapı kararlılığı ve deşarj-şarj süreçleri sırasında gecikmiş parçalanma göstermiş ve bu da iyi bir çevrim performansına yol açmıştır. Çalışma sonucu olarak yüksek bir geri dönüşüm kapasitesi sergileyen kompozit yapı başarılı olmuş, ayrıca kullanılan sentez yaklaşımı ile EG ile farklı üçlü bileşikler de kullanılarak (MFe_2O_4 , MCo_2O_4 , MMn_2O_4 , vb.) bir sonraki nesil Lityum İyon piller için gelişmiş elektrot malzemelerinin düşük maliyetli seri üretiminin umut verici olabileceğine yorumda bulunulmuştur.

4. KALAY ESASLI ANOT MALZEMELERİ

Kalay dioksit (SnO_2) en etkili anot malzemelerinden biridir. Lityum-iyon pillerin elde edilmesi kolay ve zararsız olması, maliyetinin düşük olması ve teorik kapasitesinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kullanımında oluşabilen sorunlara çözüm bulmak amacıyla, şarj/deşarj sırasında hacim genişmesini azaltmak ve hacim genişlemesinden kaynaklanan geri dönüşü olmayan kayıpları azaltmak için nanoyapılardan faydalanılabilir; iletkenlik, grafit, grafen oksit (GO) ve karbon nanotüpleri (CNT'ler) dahil edilerek artırılabilir. Böylece SnO_2 bazlı anot malzemeleri hacim genişmesi probleminin üstesinden gelebilir ve elektronik iletkenliği geliştirebilir. Ancak döngüsel istikrarsızlık, düşük başlangıç kapasite kaybı, hızlı kapasite azalması (birkaç döngüden sonra $<500 \text{ mAhg}^{-1}$) ve SnO_2 bazlı anot malzemelerinde gözlemlenen diğer sorunlar endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır.

Tüm alternatif anot malzemeleri arasında, kalay oksit bazlı anot malzemeleri özellikle yüksek kapasitede öne çıkıyor ve lityum depolama sırasında 731 mAhg^{-1} ve 764 mAhg^{-1} gibi yüksek kapasiteler gösteriyor. Bununla birlikte, çevrim sürecinde, hızlı kapasite zayıflaması, düşük oranlı kapasite ve zayıf çevrim performansı gibi bariz dezavantajlar vardır; bunlar, SnO_2 bazlı anodun hala araştırma aşamasında olmasına ve ticari endüstride yaygın olarak kullanılmamasına neden olur. Yukarıdaki sorunları çözmek amacıyla SnO_2 bazlı malzemenin ihtiyacı karşılayabilmesi için birçok etkili yöntem uygulanmıştır. Örneğin nanoyapılar, lityum depolamayı arttırmak için aktif bölgeleri genişletebilir, aynı zamanda nanoyapıların difüzyon yolu hız kapasitesini arttırmak için azaltılabilir ve yapısının stabilitesini garanti edebilir.

Elbette SnO_2 ve karbon bazlı malzemelerin etkili bir şekilde birleştirilmesi de performansı artırmanın bir yoludur. Karbon bazlı malzemeler, SnO_2 'nin neden olduğu eksikliği etkili bir şekilde hafifletebilir, bu da kapasiteyi artırarak hacim genişlemesinin neden olduğu kaybı azaltabilir ve döngü performansını mükemmelleştirerek yapısal stabiliteyi koruyabilir. (Öztürk, 2021)

(Wei , ve diğerleri, 2022) Bu çalışmalarında, yüksek kapasiteli SnO_2 , potansiyeli en iyi anot malzemelerinden görülmektedir. Ancak düşük coulomb verimliliği, düşük iletkenliği ve büyük hacim gelişmesinden dolayı dezavantaj oluşturmaktadır. Çözüm olarak bu çalışmada amorf karbonla kaplanmış bir SnO_2 ve MEG (orta derecede soyulmuş grafit) hibriti oluşturmak üzere nano- SnO_2 ve orta derecede soyulmuş grafit (MEG) düzeneği tasarlanmıştır. Laboratuvar çalışmalarında oda sıcaklığındaki sıvı faz sistemde, grafitin orta derecede soyulması ve MEG ara katmanlarına SnO_2 yerleştirme işlemi aynı anda gerçekleştirilmiştir.

Grafitin genişlemesi sonucu SnO₂ nanopartikülleri oluşan birden çok lamel arasında kümelenme oluşturmamıştır. Esnek ve iletken malzeme olarak MEG, SnO₂ nanopartiküllerini sağlam bir şekilde bağlamıştır bu durumda elektron transferini artıran bir durum olarak izlenmiştir ve SnO₂ kümelenmesini de engelleyebilmesi gözlemlenmiştir. SnO₂ dezavantajlarından olan hacim değişimine karbon kaplama uyum sağlayabilmiştir. Dahası, MEG ve karbon kaplama arasındaki etkileşim, nano Sn/Li₂O arayüzleri arasındaki hızlı karşılıklı difüzyon kinetiğini koruyan ve kompozitte SnO₂'nin yüksek verimli dönüşüm reaksiyonuna ve mükemmel geri dönüşümlülüğe ve döngüsellığe yol açan Sn kabalaşmasını etkili bir şekilde engelleyen fiziksel bir bariyer oluşturabileceği izlenmiştir. SnO₂ elektrodu, 1,0 A g⁻¹'de 900 döngüden sonra 691,4 mAh g⁻¹'lik yüksek bir kapasite sergiler. Bu çalışmadaki yöntem, yüksek kapasiteli ve uyarlanabilir hacim genişlemesine sahip malzemelerin tasarımına ve sentezine rehberlik edebilir.

(Alaf, Li-ion piller için CNT çekirdek yapısına sahip SnO₂ nanotüp (SnO₂@void@CNT) ve grafen kompozit elektrot, 2023) Bu çalışmada, SnO₂ esaslı elektrot malzemelerinin hacim genişlemesi ve aglomerasyon problemi özgün ve çok yönlü bir yaklaşımla çözülmüştür. Nanoboyuttaki SnO₂, CNT etrafına boşluklu bir şekilde kaplanmış. Elde edilen yapı ise grafen tabakaları arasına yerleştirilmiştir. Problem olan agregasyon ve hacim genişlemesi oluşturulan nanoyapı ve boşluklu yapı ile çözüme ulaşmıştır. Ayrıca, grafen ve CNT ile üretilen kompozit ile iletkenlik ve tamponlama katkıları sağlanmıştır. Burada grafen tabakaları, CNT çekirdek yapısı (SnO₂ @void@CNT) ile dekore edilmiş SnO₂ nanotüpü ve Li-ion pil için anot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar, herhangi bir bağlayıcı olmadan esnek ve serbest duran olarak vakum filtrasyon tekniği ile üretilmiştir. Karşılaştırmak için, saf SnO₂ ve SnO₂ ile dekore edilmiş grafen/CNT iskelet anotları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. SnO₂ @void@CNT/grafen anot, mükemmel çevrim performansı ve hız yeteneği özellikleri göstermiştir. Özetle, grafen katmanları CNT çekirdek yapısına sahip SnO₂ nanotüp (SnO₂@void@CNT) ile dekore edilmiş ve Li-ion piller için serbest bulunan, esnek anotlar hazırlanmıştır. Yapısal ve morfolojik test sonuçlarına göre, kurban SnO₂ tabakası kullanılarak CNT ve SnO₂ arasında boşluk oluşturulması, yüzeyin homojen olarak SnO₂ ile kaplanması ve grafen katmanları arasında dekorasyon başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu elektroda ek olarak, saf SnO₂ ve SnO₂/CNT/grafen olmak üzere iki elektrot daha üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. SnO₂'nin dezavantajlı elektrokimyasal performansını iyileştirmek için uygulanan çözüm önerileri pil test sonuçlarında kendini göstermektedir.

SnO₂@void@CNT/grafen elektrodu, kapasite ve hız kabiliyeti açısından önemli bir performans iyileştirmesi göstermiştir.

(Alp, 2022) Bu araştırmada grafit oksit ve kalay oksit malzemelerin kullanılması yüksek performanslı lityum iyon pilleri geliştirmek ve bu malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini incelemektir. Çalışmada grafen oksit sentezinde Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafitler grafit oksite dönüştürülmüştür. Karakterizasyonları için ise TGA ve XRD analizleri uygulanmıştır. Grafen sentezi yapılırken, grafit oksit malzeme termal indirgeme yöntemi uygulanarak grafene dönüştürülmüştür. İnceleme için ise Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. SnCl₂.2H₂O bileşiği, kalay oksit sentezi için kullanılmış ve hidrotermal yöntem ile yüksek saflıkta kalay oksit üretimi sağlanmış ve XRD incelemeleri yapılmıştır. Farklı oranlarda karıştırılan grafen/kalay oksit malzemeler kompozit yapıyı oluşturmuştur. Kompozit karakterizasyonu XRD ile incelenmiştir. Elde edilen kompozit malzemedan lityum iyon piller için anotlar hazırlanmış ve şarj-deşarj, çevrim ömürleri incelenmiştir. Sonuç olarak, Grafen/ Kalay oksit kompozitlerden özellikle ¼ oranındaki numunelerinden yüksek spesifik kapasiteye sahip olduğu izlenmiştir. ¼ kompozit anot ile hazırlanan pilin ilk çevrimindeki kapasitesi 857,67 mAh/g değerleri izlenmiştir. Grafen/kalay oksit kompozitleri anot elektrotların EIS ölçümleri incelendiğinde, katı-elektrolit ara yüzeyinden kaynaklanan temas direçlerinin oluşmuş olmasına bağlı olarak, şarj transfer dirençlerinin yüksek değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında bu olumlulukları göz önüne alarak grafen nanoyapısının kalay oksit ile uyumunu ve çalışma verimliliğine etkisini incelenmiştir. Genişletilmiş grafit tabakaları arasına yerleştirilen kalay oksit partikülleri ile lityum iyon pil üzerinde çalışma verimliliğinin ölçülmesi incelenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Genişletilmiş grafit (GG) ve SnO₂ kompozitleri, lityum-iyon pillerde anot malzemesi olarak yüksek performans vaat eden yenilikçi bir yaklaşımı temsil etmektedir. Bu çalışmada, üretim sürecinin ilk adımı olarak termal olarak genişletilmiş grafit hazırlanmıştır. Bu süreç, grafitin tabaka yapısını açarak SnO₂ parçacıklarının yerleştirilmesi için gerekli olan hacim ve alanı sağlamıştır. Ardından, SnO₂ nanoparçacıklarının grafit tabakaları arasına gömülmesi, oda sıcaklığında çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, geleneksel yüksek sıcaklık veya karmaşık kimyasal işlemlere duyulan ihtiyacı ortadan kaldırarak daha enerji verimli bir üretim süreci sunmaktadır. Ayrıca, bu yaklaşım SnO₂ parçacıklarının grafit tabakaları içinde homojen dağılımını sağlayarak hacim değişimlerinden kaynaklanan mekanik gerilmeleri azaltmakta ve malzemenin uzun çevrim ömrü ve yüksek enerji yoğunluğu gibi üstün elektrokimyasal özellikler sergilemesine olanak tanımaktadır. Bu kompozitlerin, enerji depolama teknolojilerinde yeni nesil yüksek performanslı malzemeler geliştirilmesi için önemli bir temel oluşturduğu düşünülmektedir.

5.1. Genişletilmiş Grafit (GG) üretimi

Genişletilmiş grafit (GG) üretimi için Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş +100 mesh ($\geq 75\%$ min) boyutlarında grafit pulcukları kullanılmıştır. Pulcuk grafit H₂SO₄:HNO₃ çözeltisinde (3:1) 2 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. 3 gr grafit için 150 ml'lik H₂SO₄:HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra asidik işlem görmüş 1 g grafit 800 °C'de grafit potada 120 sn ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi için fırına konulan grafitin tamamen kuru olması ısıtma işleminin verimi için önemlidir. 120 sn sonunda hacmindeki artış belirgin bir şekilde görülmüştür.

5.2. Genişletilmiş Grafit/SnO₂ (GG/SnO₂) kompozitlerinin üretimi

Üretilmiş olan genişletilmiş grafitler SnO₂ ile kompozit haline getirilmek için çözelti esaslı çöktürme yöntemi kullanılmıştır ve tek adımda gerçekleşmiştir. 1:1 oranında 100 ml lik etanol-su karışımı hazırlanıp 100 mg GG bir behere konarak ultrasonik uç ile 15 dk boyunca düşük hızda muamele edilmiştir. Ayrıca yüzey aktif madde olarak da 300 mg CTAB ilavesi yapılmıştır. Sıvı içinde dağılan GG'ler manyetik karıştırıcıya alınmış ve sabit bir hız ile karıştırılmaya başlanmış ve ayrı bir yerde hazırlanan su içinde çözünmüş SnCl₂.2H₂O GG çözeltisine yavaşça ilave edilmiştir. Ardından çekirdekleşmeyi arttırmak ve morfolojiyi daha ince yapılı hale getirmek için 500 mg PEG ilave edilmiştir. 15 dk boyunca karıştırılmış ve ardından 5 ml asetik asit ilave edilerek çözelti karıştırılmaya devam etmiştir.

Toplamda 30 dk karışma işleminden sonra çözeltiye pH seviyesi 10-12 aralığında olana kadar damla damla NaOH çözeltisi ilave edilmiş reaksiyonlar tamamlanmıştır. pH seviyesi istenilen seviyeye geldikten sonra 15 dk daha karıştırma işlemi yapılmıştır. GG'lere farklı oranlarda SnO₂ ilavesi yapmak için SnCl₂.2H₂O ilavesi 30 mM, 60mM ve 90 mM olacak şekilde 3 farklı molarite oranında yapılmıştır. Ardından oluşan koyu gri tonundaki çökelti vakum filtrasyon sistemi kullanılarak saf su ile pH seviyesi nötr hale gelene kadar çok kez yıkanmış ve 80 °C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır.

5.3. Saf SnO₂ üretimi

Kompozit elektrotlarla kıyaslama yapılabilmesi için saf SnO₂ tozu üretilmiş ve bu toz kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Saf SnO₂ tozunun üretim sürecinde SnCl₂.2H₂O başlangıç malzemesi olarak kullanılmış ve çözelti hazırlanmıştır. Bu işlemde SnCl₂.2H₂O, saf su içinde çözülerek 2 mM konsantrasyonda bir çözelti elde edilmiştir ve manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çekirdeklenmeyi artırmak ve oluşacak SnO₂ partiküllerinin morfolojisini daha ince yapılı hale getirmek amacıyla, 500 mg PEG eklenmiştir. Karıştırma işlemi devam ederken, çözeltiye 5 ml asetik asit ilave edilmiş ve toplamda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışımın pH seviyesini düzenlemek için NaOH çözeltisi damla damla eklenmiş ve pH 10-12 aralığına ulaştığında reaksiyon tamamlanmıştır. Elde edilen çökeltiler, santrifüj ile yıkandıktan sonra 80°C'de etüvde kurutulmuş ve beyaz görünümlü SnO₂ tozu elde edilmiştir. Bu toz da elektrot üretiminde çamur tekniğiyle hazırlanmış ve bakır folyo üzerine sıvanarak kurutulup kullanıma hazır hale getirilmiştir.

5.4. Karakterizasyon

Üretilmiş olan malzemeler, bunlardan üretilmiş olan anot malzemeleri ve bu anot malzemelerinden hazırlanmış olan piller için çeşitli fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal teknikler ile karakterizasyonları yapılmıştır.

5.4.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Analizleri

X-Ray Difraksiyonu (XRD), kristal yapıya sahip malzemelerin atomik ve moleküler yapısını belirlemek için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu teknik, bir malzemeye gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden kırınıma uğraması prensibine dayanır. X-ışınlarının malzemenin içindeki atomik düzlemlerden belirli açılarla saçılması sonucu oluşan kırınım desenleri, malzemenin kristal yapısını tanımlayan özgün bir "parmak izi" gibidir. Bu desenler, atomik düzlemler arasındaki mesafeyi (d-mesafesi), malzemenin faz kompozisyonunu, kristalin yönelmesini ve boyutunu belirlemek için analiz edilir.

XRD cihazında, bir X-ışını kaynağı, numune ve dedektör bulunur. Numune üzerine düşen X-ışınları, Bragg yasası ($n\lambda = 2d \sin\theta$) ile ifade edilen kurallara uygun olarak kırınım uğrar. Bu yasaya göre, kırınım yalnızca belirli dalga boylarında ve açılarda gerçekleşir. Dedektör, bu kırınım açılarında yayılan ışınların yoğunluğunu ölçerek bir kırınım deseni oluşturur. Bu desen, numunenin kristal yapısı, faz durumu, kristallite boyutu ve gerinim durumu hakkında ayrıntılı bilgi verir.

XRD, amorf ve kristal yapıları malzemeleri ayırt etmek, saf malzemelerdeki ve karışımlardaki faz kompozisyonlarını tespit etmek için yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, malzemelerin kristal boyutlarını belirlemek için Scherrer Denklemi gibi analiz yöntemleriyle tamamlanabilir. Scherrer Denklemi, kristallerin XRD kırınım desenlerinden elde edilen pik genişliği yardımıyla kristal boyutunu hesaplamak için kullanılan bir matematiksel yöntemdir. Bu denklem, bir malzemedeki kristal parçacıklarının boyutlarının, kırınım deseninde oluşan piklerin genişliğiyle ters orantılı olduğunu ifade eder. Denklem şu şekilde verilir:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Burada:

DD: Kristal boyutu (genellikle nanometre cinsinden ifade edilir),

KK: Şekil faktörü (genelde 0.9 olarak alınır, ancak kristalin şekline bağlı olarak değişebilir),

λ : X-ışını dalga boyu (örneğin, Cu K α ışını için $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)

B: Pik genişliği (tam genişlik-yüksekliğin yarısında, yani FWHM değeri; genellikle radyan cinsinden alınır),

θ : Kırınım açısı (Bragg kırınım açısının yarısı).

Denklem, malzemedeki kristallite boyutlarını tahmin etmek için yaygın olarak kullanılır. Pik genişliği ne kadar dar ise kristaller o kadar büyüktür. Eğer pikler geniş ise, bu kristallerin daha küçük olduğunu veya malzemedeki gerinim etkileri bulunduğunu gösterebilir. Scherrer Denklemi, pratik bir yöntem olmasına rağmen bazı sınırlamalara sahiptir. Öncelikle, bu denklem yalnızca kristal yapıya sahip malzemeler için geçerlidir ve amorf yapılar bu yöntemle analiz edilemez. Pik genişliği, yalnızca kristal boyutları ile değil, aynı zamanda kristal yapıda bulunan mikro gerinimler ve kusurlar gibi diğer faktörlerle de ilişkilidir.

Bu nedenle, genişliğin yalnızca kristal boyutuna bağlı olduğu varsayımı, tüm durumlar için doğru olmayabilir. Ayrıca, denklemde kullanılan şekil faktörü (KK) genellikle yaklaşık bir değer olarak alınır, ancak kristalin gerçek şekline ve yapısına bağlı olarak bu faktör değişebilir. Bu sınırlamalar, elde edilen sonuçların kesinliğini etkileyebilir ve ek analiz yöntemleriyle desteklenmesi gerekebilir.

GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ malzemelerinde Scherrer Denklemi kullanılarak, kristal boyutlarının belirlenmesi yapılabilir. Bu bilgi, SnO₂ partiküllerinin genişletilmiş grafit ile nasıl bir etkileşim içinde olduğunu, kompozitlerin homojenliğini ve malzemelerin yapısal özelliklerini anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Örneğin, küçük kristal boyutları, daha geniş yüzey alanı ve dolayısıyla daha iyi performans anlamına gelebilir. Bu analizler, malzemenin uygulama performansını optimize etmek için önemli veriler sunar.

Tez çalışmasında, XRD tekniği genişletilmiş grafit (GG), genişletilmiş grafit/SnO₂ (GG/SnO₂) kompozitleri ve saf SnO₂ üzerinde uygulanmıştır. Genişletilmiş grafitin ve GG/SnO₂ kompozitlerinin kristal yapılarının belirlenmesi, SnO₂'nin kompozit içindeki varlığının doğrulanması ve malzemelerin faz durumlarının analizi bu çalışmanın ana hedefleridir. SnO₂ üzerinde yapılan XRD ölçümleri, bu malzemenin kristal yapısını ve boyutunu anlamak için yapılmış, kompozit içindeki dağılımının homojenliği ve grafit ile etkileşimleri değerlendirilmiştir. Bu analizler, malzemelerin yapısal özelliklerini ortaya koyarak, fonksiyonel performanslarının optimize edilmesi ve uygulama alanlarının genişletilmesi için kritik bilgiler sağlamaktadır. Yapılan XRD ölçümleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz ile CuK α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm için taramal $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ aralığında ve 2° /dakika hızında yapılmıştır.

5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM), numunelerin yüzey morfolojisini ve kompozisyonel özelliklerini yüksek çözünürlükle incelemek için kullanılan bir mikroskop türüdür. SEM, yüzeyi taramak için bir elektron demeti kullanır ve numuneden yayılan çeşitli sinyalleri analiz ederek detaylı görüntüler elde eder. Çalışma prensibi, numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demeti göndermeye dayanır. Bu demet, numune yüzeyi ile etkileşime girerek çeşitli sinyaller üretir: geri saçılan elektronlar (backscattered electrons, BSE), ikincil elektronlar (secondary electrons, SE), ve karakteristik X-ışınları gibi. Bu sinyaller, numune hakkında bilgi sağlar.

Elektron demeti, bir elektromanyetik lens sistemi ile odaklanır ve numune yüzeyinde bir tarama deseni oluşturur. Elektronların numune ile etkileşimi sonucunda oluşan sinyaller dedektörler tarafından algılanır ve bilgisayar ekranında görüntüye dönüştürülür. İkincil elektronlar yüzey morfolojisi hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar ise atom numarası kontrastına dayalı olarak kompozisyon farklarını ortaya koyar. Ayrıca, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX) ile numunenin elementel analizini yapmak da mümkündür.

SEM, malzeme bilimi, nanoteknoloji, biyoloji, kimya, jeoloji ve mühendislik gibi çok çeşitli disiplinlerde kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları şunlardır:

- **Yüzey Morfolojisi Analizi:** Malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, partikül boyutları ve mikro yapısal özelliklerini incelemek.
- **Kompozisyonel Analiz:** Elementel dağılım ve malzeme homojenliğinin belirlenmesi.
- **Arıza Analizi:** Kırılma yüzeyleri ve çatlak mekanizmalarını incelemek.
- **Malzeme Geliştirme:** Yeni malzemelerin mikro yapısal özelliklerini anlamak ve süreçleri optimize etmek.

SEM, özellikle nanometre boyutundaki detayları ortaya çıkarmak için tercih edilir ve malzemelerin performansını etkileyen mikroskobik özelliklerin anlaşılmasında kritik bir araçtır.

Tez çalışmasında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ numunelerine SEM analizi uygulanmıştır. Bu numunelerde SEM, malzemelerin yüzey morfolojisini, partikül boyutlarını ve dağılımlarını incelemek için kullanılmıştır. Özellikle kompozit malzemelerde SnO₂ partiküllerinin genişletilmiş grafit yüzeyine homojen olarak dağılmış olup olmadığını belirlemek, malzemenin performansını anlamak için oldukça önemlidir.

GG/SnO₂ kompozitlerinde, SnO₂'nin genişletilmiş grafit ile nasıl bir arayüz oluşturduğu, yüzeydeki yapısal bütünlüğü ve homojenliği SEM ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu analiz, SnO₂'nin grafit yüzeyine düzgün bir şekilde bağlandığını ve arayüzde boşluklar veya çatlaklar oluşup oluşmadığını anlamak için yapılmıştır. Aynı zamanda SnO₂ partiküllerinin boyutlarının ve şekillerinin kompozitlerin performansına olan etkisini değerlendirmek amacıyla da SEM analizine başvurulmuştur.

Saf SnO₂ numunelerinde SEM, bu malzemenin kristal yapısı ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlamıştır. SnO₂'nin sentez yöntemi ile elde edilen partikül boyutlarının ve morfolojilerinin kontrol edilebilirliği bu analizler sayesinde değerlendirilmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri, malzemenin uygulama alanlarına uygunluğunu test etmek için gerekli yapısal özellikleri ortaya koymuştur.

Bu çalışmada, SEM analizi malzemelerin morfolojisini ve kompozisyonunu detaylı bir şekilde anlamak için kritik bir rol oynamıştır. GG/SnO₂ kompozitlerinde SnO₂'nin yüzeydeki dağılımını incelemek, homojenlik ve arayüz özelliklerini doğrulamak için gereklidir. Ayrıca, bu analiz, sentez sürecinin optimizasyonu ve malzeme performansını etkileyen parametrelerin değerlendirilmesi açısından da önemli bilgiler sunar. SEM, görsel bir analiz aracı olarak, malzemelerin mikroyapılarını doğrudan gözlemlemeyi mümkün kılarak diğer tekniklerle birlikte tamamlayıcı bir rol üstlenmiştir. Bu sayede, tezdeki kompozit malzemelerin yapısal özellikleri ile performans ilişkisi arasında güçlü bağlantılar kurulabilmiştir. Numunelerin incelenmesinde FEI marka Quanta FEG 450 model cihaz kullanılmıştır.

5.4.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, malzemelerin moleküler yapısını, kimyasal bağlarını ve kristal düzenlerini analiz etmek için kullanılan bir optik karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem, bir lazer ışınının malzeme ile etkileşimi sonucu saçılan ışığın enerjisindeki değişikliklerin incelenmesine dayanır. Raman saçılması, gelen ışığın malzeme içerisindeki moleküllerle etkileşime girdiğinde enerji kaybederek ya da kazanarak frekansında bir kayma oluşmasıyla meydana gelir. Bu enerji değişiklikleri, malzemenin titreşimsel modlarını yansıtır ve her malzeme için karakteristik olan bir Raman spektrumu oluşturur.

Çalışma prensibi, malzemenin üzerine bir lazer ışını gönderilmesi ve saçılan ışığın analiz edilmesiyle başlar. Saçılan ışığın büyük bir kısmı elastik saçılma (Rayleigh saçılması) olarak geri döner; yani enerjisi değişmez. Ancak küçük bir kısmı, malzemenin titreşim modlarına bağlı olarak enerji kaybeder veya kazanır. Bu inelastik saçılma, Raman saçılması olarak adlandırılır ve malzemenin kimyasal ve yapısal özelliklerini incelemek için kullanılır.

Raman spektroskopisi, malzemelerin kimyasal yapısı ve faz durumu hakkında bilgi sağlamak için çeşitli alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir:

- **Kimyasal Bağ Analizi:** Malzemelerin kimyasal bağ türlerini ve atomik titreşim modlarını belirlemek.

- **Kristal Yapı ve Faz Analizi:** Malzemelerin polimorfik yapısını, kristalin simetrisini ve faz dönüşümlerini incelemek.
- **Karbon Bazlı Malzemeler:** Grafen, grafit, karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemelerin kusurlarını, katman sayısını ve grafitik düzenini belirlemek.
- **Kompozit Malzemeler:** Malzemelerin homojenliği, arayüz etkileşimleri ve bileşenlerin dağılımını değerlendirmek.
- **Stres ve Gerinim Analizi:** Mikro yapılar üzerindeki gerilim ve deformasyonların tespiti.

Raman spektroskopisinin temassız ve numuneye zarar vermeyen bir yöntem olması, özellikle hassas ve değerli malzemelerin analizi için büyük bir avantajdır.

Tez çalışmasında, genişletilmiş grafit (GG) ve GG/SnO₂ kompozitleri numunelerine Raman spektroskopisi uygulanmıştır. Raman analizi, bu malzemelerin kimyasal bağlarını, grafit ve SnO₂ arasındaki etkileşimleri ve kompozit yapılarındaki fazların doğruluğunu incelemek için gerçekleştirilmiştir. Genişletilmiş grafit üzerinde Raman analizi, malzemenin grafitik düzenini, katmanlar arası etkileşimleri ve kusurlarını değerlendirmek için yapılmıştır. Grafit malzemelerinde D bandı ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) kusurları, G bandı ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) ise sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının düzenini temsil eder. Bu bantların şiddet ve genişlik oranları (ID/IG oranı) kullanılarak malzemenin yapısal bütünlüğü hakkında bilgi edinilmiştir. GG/SnO₂ kompozitlerinde Raman spektroskopisi, SnO₂'nin grafit yüzeyi ile etkileşimini ve kompozit içindeki fazların kimyasal bağlarını doğrulamak için uygulanmıştır. SnO₂'nin karakteristik titreşim modları ($\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ gibi) incelenerek, SnO₂'nin kristal yapısı ve genişletilmiş grafit ile birleşimindeki bütünlük değerlendirilmiştir. Ayrıca, SnO₂'nin kompozit içindeki dağılımı ve grafit ile arayüz etkileşimlerinin kalitesi analiz edilmiştir.

Raman spektroskopisi temassız bir yöntem olduğu için numune hazırlığı genellikle oldukça basittir. Numunelerin temiz ve kuru olması yeterlidir. Genişletilmiş grafit ve GG/SnO₂ kompozitleri Raman spektrometresine yerleştirilmeden önce düz bir yüzeye serilir veya bir taşıyıcı yüzeye yerleştirilir. Numunenin homojen bir yüzeye sahip olması, doğru sonuçlar elde etmek için önemlidir.

Raman spektroskopisi, tezde kullanılan malzemelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak açısından kritik bir rol oynamıştır. Genişletilmiş grafit ve GG/SnO₂ kompozitlerinde

Raman analizi, grafit ve SnO₂ arasındaki bağlanma ve etkileşimleri detaylı bir şekilde incelemek için kullanılmıştır. Bu analiz, malzemenin homojenliğini, faz uyumunu ve sentez süreçlerindeki başarısını değerlendirmek açısından önemli bilgiler sağlamıştır. GG/SnO₂ kompozitlerinde SnO₂'nin Raman spektrumu, faz doğruluğu ve kristalin stabilitesini anlamak için değerlendirilmiş ve bu bilgi, malzemenin uygulama performansını artırmak için gerekli yapısal optimizasyonların yapılmasına yardımcı olmuştur. Aynı şekilde, genişletilmiş grafitteki D ve G bantlarının analizi, grafitin kusur seviyesini ve grafitik düzenini anlamak için kritik veriler sunmuştur.

Sonuç olarak, Raman spektroskopisi, GG/SnO₂ kompozitlerinin yapısal özellikleri ile performansı arasında bir köprü oluşturarak, sentez ve karakterizasyon sürecinin optimize edilmesine olanak tanımıştır. Bu yöntem, tez çalışmasında kullanılan diğer karakterizasyon yöntemleriyle birleştirilerek daha kapsamlı bir malzeme analizi yapılmasına katkıda bulunmuştur. Numuneler Kaiser Raman Rxn system marka Raman spektroskopisiyle analiz edilmiştir.

5.4.4. TG/DTG Analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA) ve türev termogravimetrik analiz (DTG), bir malzemenin kütle değişimlerini sıcaklığa veya zamana bağlı olarak inceleyen termal analiz yöntemleridir. Bu yöntemler, malzemelerin termal stabilitesini, bozunma davranışını ve bileşenlerinin oranlarını belirlemek için kullanılır. TGA, bir malzemenin sıcaklık arttıkça kütlesinde meydana gelen değişimleri ölçerken, DTG bu değişimlerin türevini alarak kütle kaybının hızını belirler. DTG eğrileri, kütle kaybı süreçlerini daha ayrıntılı bir şekilde analiz etmek için TGA verilerini tamamlar.

TGA cihazı, bir numuneyi hassas bir termal denge üzerinde tutar ve belirli bir sıcaklık aralığında, genellikle kontrollü bir atmosferde (hava, inert gaz veya oksitleyici ortam) ısıtır. Sıcaklık artışı sırasında malzemede meydana gelen kütle kaybı, fiziksel olaylar (örneğin, nem kaybı) veya kimyasal reaksiyonlar (örneğin, termal bozunma, oksidasyon veya indirgenme) sonucu oluşabilir. Elde edilen TGA eğrisi, malzemenin kütle kaybının sıcaklığa bağlı profili olarak sunulurken, DTG eğrisi, bu kaybın hangi sıcaklıkta maksimum hızda gerçekleştiğini gösterir.

TG/DTG analizleri, geniş bir uygulama yelpazesinde malzemelerin termal ve kimyasal özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır. Bu tekniklerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- **Termal Stabilite:** Malzemelerin hangi sıcaklık aralığında kararlı kaldığını ve ne zaman bozunmaya başladığını belirlemek.
- **Nem ve Uçucu Madde Analizi:** Malzemelerin içindeki nem ve uçucu bileşenlerin miktarını ölçmek.
- **Bozunma Davranışı:** Organik ve inorganik bileşenlerin ayrışma sıcaklıklarını tespit etmek.
- **Bileşen Analizi:** Çok fazlı veya kompozit malzemelerde bileşenlerin miktarını ve ayrışma sırasını belirlemek.
- **Yanıcılık Analizi:** Malzemelerin yanma davranışını ve karbon içeriklerini incelemek.

Tez çalışmasında, TG/DTG analizleri genişletilmiş grafit (GG), genişletilmiş grafit/SnO₂ (GG/SnO₂) kompozitleri ve saf SnO₂ numunelerine uygulanmıştır. Bu analizlerin temel amacı, malzemelerin termal stabilitesini, bozunma davranışını ve özellikle kompozit numunelerdeki SnO₂ miktarını belirlemektir. Genişletilmiş grafit numunelerinde TG/DTG analizi, malzemenin ısıl dayanımını ve grafitik yapıdaki herhangi bir termal değişimi incelemek için yapılmıştır. GG'nin bozunma sıcaklıkları ve karbon içeriklerine dair bilgiler, malzemenin termal özelliklerini anlamada kritik rol oynamıştır.

GG/SnO₂ kompozitlerinde TG/DTG analizi, kompozit yapısındaki SnO₂ miktarını tespit etmek için özellikle önemlidir. Bu analiz, kompozit içinde grafit ve SnO₂'nin bozunma sıcaklıklarının birbirinden ayrılabilir olması sayesinde, SnO₂ oranının hassas bir şekilde hesaplanmasına olanak tanımıştır. DTG eğrileri, bozunma süreçlerinin hızlarını ve hangi sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini net bir şekilde göstermiştir. Örneğin, SnO₂'nin ayrışma sıcaklık aralığı ile genişletilmiş grafitin karbon yapısının oksidasyonu karşılaştırılarak, bu bileşenlerin oranları değerlendirilmiştir. Saf SnO₂ numunelerinde ise TG/DTG analizi, bu malzemenin termal kararlılığını ve sentez sırasında oluşmuş olabilecek safsızlıkların varlığını incelemek için gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, SnO₂'nin termal davranışını anlamak ve GG/SnO₂ kompozitindeki davranışı ile karşılaştırmak açısından önemli bilgiler sunmuştur.

TG/DTG analizleri öncesinde numunelerin dikkatli bir şekilde hazırlanması gerekmektedir. Toz numuneler doğrudan analiz kabına yerleştirilebilir. Numunelerin nemden arındırılmış olması, doğru sonuçlar elde etmek için önemlidir. Bunun için numuneler, analize başlamadan önce bir etüvde kurutulabilir. Eğer numune çok küçük partiküllerden oluşuyorsa, homojen bir dağılım sağlamak adına analiz kabına dikkatlice yerleştirilmelidir.

GG ve GG/SnO₂ kompozitleri gibi malzemeler, homojen bir karışıma sahip olduklarından emin olmak için önceden karıştırılabilir. Bu hazırlık, TG/DTG analizinin farklı bileşenlerin termal davranışlarını doğru bir şekilde ayrıştırabilmesi için gereklidir. Numuneler, cihazın atmosfer koşullarına uygun olacak şekilde hazırlanmalıdır; örneğin, oksijenli ortamda oksidasyon süreçleri, argon gibi inert gaz ortamında ise saf termal bozunma incelenebilir.

Bu çalışmada, TG/DTG analizleri, genişletilmiş grafit, GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ numunelerinin termal ve kimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde anlamak için kritik bir araç olarak kullanılmıştır. Özellikle GG/SnO₂ kompozitlerinde, SnO₂ miktarının belirlenmesi bu analizlerin temel hedeflerinden biri olmuştur. SnO₂'nin ayrışma sıcaklığı ve TG eğrisinde bıraktığı kütle kaybı bilgisi, bu malzemenin kompozitteki yüzdesini doğru bir şekilde hesaplamak için kullanılmıştır. Ayrıca, TG/DTG analizleri, GG/SnO₂ kompozitlerinin sentez süreçlerinin optimizasyonu ve termal stabilitenin artırılmasına yönelik veriler sağlamıştır. Bu analizler, farklı bileşenlerin ısıl dayanıklılıklarını ve bozunma sıcaklıklarını inceleyerek, kompozitlerin uygulama alanlarına uygunluğunu değerlendirmede önemli bilgiler sunmuştur. GG ve saf SnO₂'de yapılan analizler de, malzemelerin bireysel termal davranışlarının kompozit yapı içindeki etkilerini anlamak için karşılaştırmalı bir temel oluşturmuştur. Bu sayede, malzemelerin yapısal ve termal özellikleri arasındaki ilişki daha iyi anlaşılmış ve malzemenin performansını artırmaya yönelik çıkarımlar yapılmıştır. Testler TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı kullanılarak 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır.

5.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Bu çalışmada, GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ numuneleri kullanılarak, slurry hazırlama tekniği ile bakır folyo üzerine elektrotlar hazırlanmıştır. Bu işlem, aktif malzemenin bağlayıcılar ve iletken katkı maddeleri ile karıştırılarak homojen bir çamur oluşturulması ve bu çamurun bakır folyo üzerine kaplanmasını içermektedir.

Elektrot üretiminde aktif malzeme olarak GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ tozları kullanılmıştır. Çamur hazırlamak için:

- **CMC (Sodyum Karboksimetil Selüloz):** Bağlayıcı olarak kullanılmış, çamurun viskozitesini artırarak homojen bir yapı elde edilmesi sağlanmıştır.
- **SBR (Stiren Bütadien Kauçuk):** Elektrotlara esneklik kazandırmak ve mekanik dayanımı artırmak için eklenmiştir.
- **Karbon Karası:** Elektriksel iletkenliği artırmak amacıyla kullanılmıştır.

Bu malzemeler, belirli oranlarda saf su içerisinde manyetik karıştırıcı veya mekanik bir karıştırıcı kullanılarak homojen bir çamur haline getirilmiştir. Hazırlanan slurry, bakır folyo üzerine "Doctor Blade" yöntemiyle kaplanmıştır. Bu kaplama yöntemi, elektrot yüzeyinde homojen bir tabaka elde edilmesini sağlamıştır. Kaplanmış folyo, etüvde 80-110°C'de kurutularak elektrotlar hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan GG/SnO₂ ve SnO₂ elektrotları, CR2016 düğme tipi hücrelerin anot malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Katot olarak lityum (Li) metali kullanılmıştır. Anot ve katot arasına, mikro gözenekli polipropilen bir separatör (Celgard 2300) yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak, 1M LiPF₆ içeren %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) karışımı tercih edilmiştir. Hücre montajı MBraun MB10 Compact model argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiş, montaj sonrası hücreler zımba yardımıyla kapatılarak testlere hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan GG/SnO₂ ve SnO₂ elektrotlarının elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla çeşitli testler gerçekleştirilmiştir. Bu testler, pil hücrelerinin enerji depolama kapasitesi, çevrim kararlılığı, redoks davranışları ve iç direnç özelliklerini analiz etmek için uygulanmıştır.

Şarj-Deşarj Testleri: Elektrotların enerji depolama kapasitesi ve çevrim kararlılığı, MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı kullanılarak sabit akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleriyle değerlendirilmiştir. Testler, elektrot malzemelerinin voltaj aralığında (genellikle 0.2-3 V) gösterdiği performansı analiz etmek için gerçekleştirilmiştir.

Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi: Elektrotların redoks davranışlarını ve reaksiyon mekanizmalarını anlamak amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) analizi yapılmıştır. Bu testler Gamry Instrument Version 5.67 cihazı kullanılarak 0.01–3 V aralığında, 0.2 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. CV eğrileri, GG/SnO₂ ve SnO₂ elektrotlarındaki redoks reaksiyonlarının karakteristik potansiyellerini ve bu reaksiyonların geri dönüşüm oranlarını incelemek için kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS): Elektrotların iç dirençlerini ve elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki iyon transfer kinetiklerini değerlendirmek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler, 10 mV genlikte bir sinüs dalgası uygulanarak 0.01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Elde edilen Nyquist diyagramları, hücrelerin ohmik dirençleri ve yük transfer dirençleri hakkında bilgi sağlamıştır.

Bu bölümde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler, GG/SnO₂ kompozitlerinin ve saf SnO₂'nin enerji depolama özelliklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Şarj-deşarj testleri, GG/SnO₂ kompozitlerinin çevrim kararlılığı açısından saf SnO₂'ye kıyasla üstün performans sergilediğini göstermiştir. CV ve EIS analizleri, GG/SnO₂ elektrotlarının iyon transfer kinetiği ve iç direnç açısından daha iyi sonuçlar sunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, GG/SnO₂ kompozitlerinin enerji depolama uygulamalarında potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir.



6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

Tez kapsamında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO₂ kompozitleri ve karşılaştırma yapmak için SnO₂ tozları üretilmiştir. XRD analizleri kristal yapılarını ve faz durumlarını kontrol etmek için yapılmıştır. Pulcuk yapılı olan grafitin yapılan kimyasal ve termal işleme genişletilmiş grafitte dönüştürülmesini öncelikli olarak analiz etmek ve göstermek için Şekil

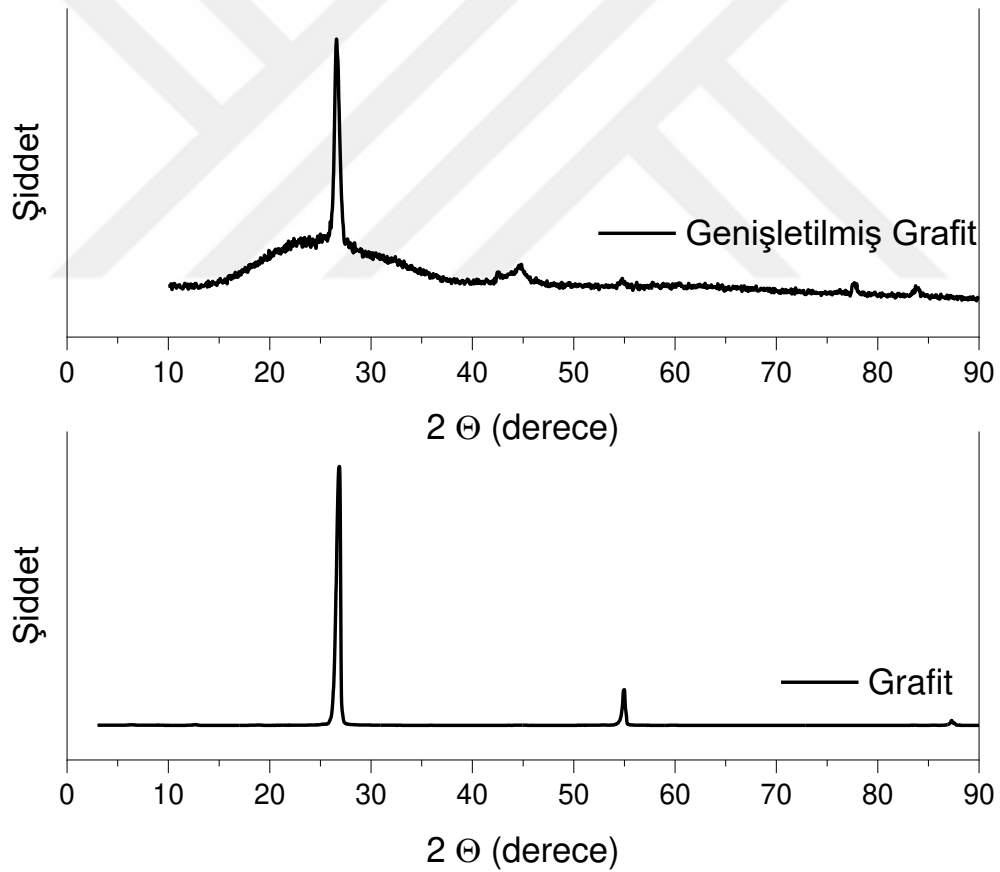
6.1’de grafit ve genişletilmiş grafitin XRD sonuçları verilmiştir. Grafit numunesinde keskin ve yoğun pikler gözlemlenirken, genişletilmiş grafitte piklerin daha geniş ve düşük yoğunlukta olduğu görülmektedir. Bu durum, genişletilmiş grafitte interkalasyon ve termal işlemler sonucu tabakalar arası mesafenin arttığını ve yapısal düzenin bozulduğunu göstermektedir. Grafitte gözlenen keskin (002) piki, düzenli tabaka yapısının bir göstergesidir. Genişletilmiş grafitte bu pik daha geniş ve düşük yoğunlukludur, bu da tabaka düzenliliğinin azaldığını doğrular.

Grafiklerde grafit ve genişletilmiş grafit (GG) XRD desenleri incelendiğinde, kimyasal ve termal işlemlerin neden olduğu belirgin yapısal değişiklikler gözlemlenmektedir. Grafit deseninde keskin ve yoğun (002) piki yaklaşık $2\theta \approx 26,5^\circ$ ’de yer almakta olup, bu pik grafitin kristal yapısındaki düzenli tabaka yığılmasını temsil etmektedir. Pik yoğunluğunun yüksek olması ve dar olması, grafitte uzun menzilli düzenin ve yüksek kristallığın bir göstergesidir. Benzer sonuçlar, yüksek kristallik derecesine sahip grafitin XRD analizleri üzerine yapılan çalışmalarda da doğrulanmıştır(Popova, 2017).

Buna karşın genişletilmiş grafit deseninde (002) piki daha geniş ve düşük yoğunluktadır. Bu pik genişlemesi, kristal boyutunun küçüldüğünü ve yapısal düzenin bozulduğunu gösterir. Ayrıca, genişletilmiş grafitte interkalasyon ve termal işlemler sonucu tabakalar arası mesafenin arttığı anlaşılmaktadır. Genişletilmiş grafitte (002) pik pozisyonunda hafif bir kayma da gözlenmektedir. Bragg yasasına göre bu kayma, tabakalar arası mesafenin artmasıyla ilişkilidir ve interkalasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrular. Bu sonuçlar, genişletilmiş grafit üretimi ve XRD analizi üzerine yapılan diğer çalışmalarda elde edilen bulgularla tutarlıdır(Murugan et al., 2021). İnterkalasyon işlemleri sırasında grafit tabakaları arasına giren sülfürik asit veya nitrik asitin, tabakalar arası boşlukları genişletir ve düzeni bozar. Takip eden termal işlemlerle interkalantların hızlı bir şekilde buharlaşması, tabakalar arasında basınç oluşturarak tabaka aralığını daha da artırır. Bu durum, genişletilmiş grafitin tabaka yapısını büyük ölçüde değiştirir ve yüzey alanını önemli ölçüde artırır (Murugan et al., 2021).

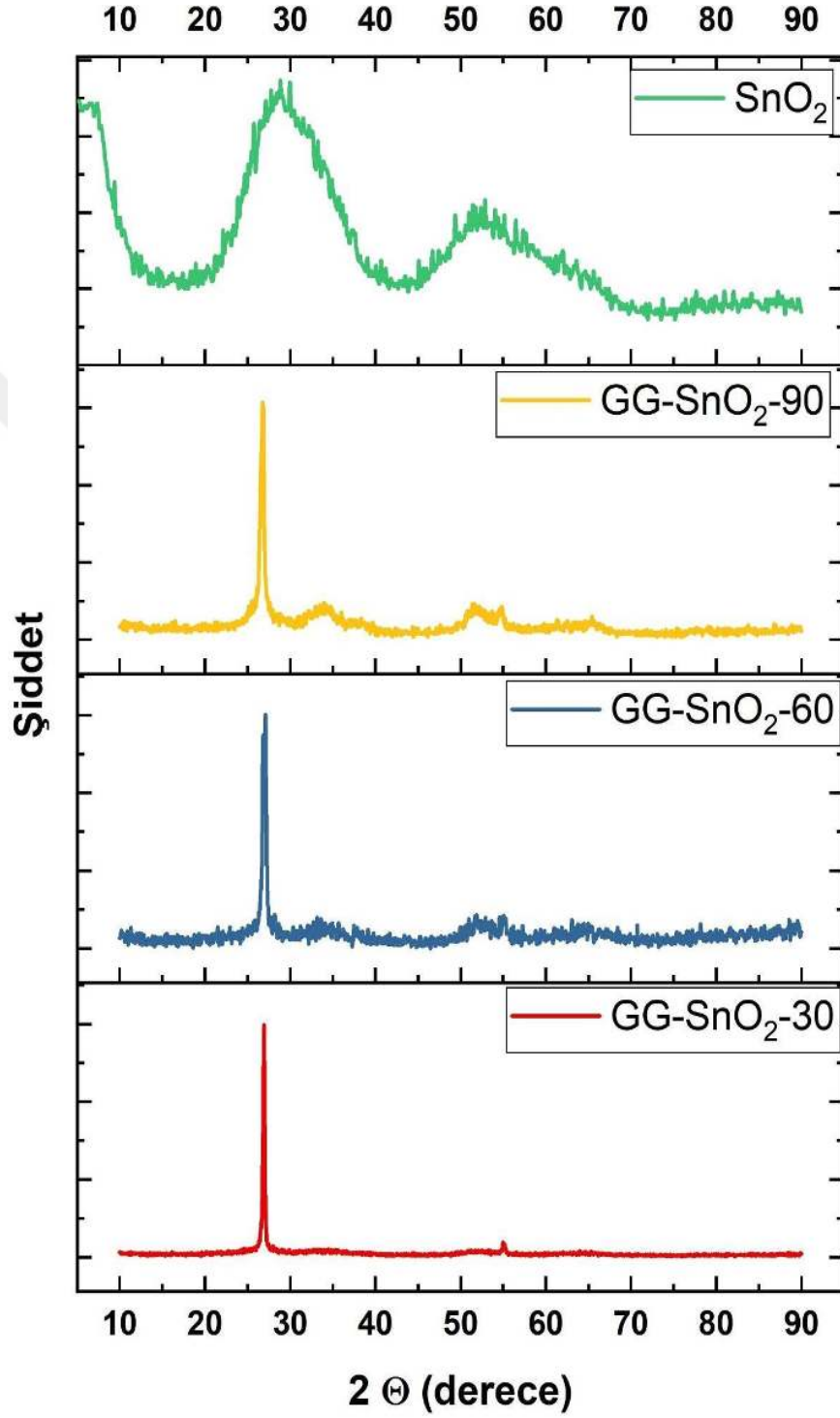
Grafit ile genişletilmiş grafitin XRD desenleri arasındaki bu farklar, genişletilmiş grafitin enerji depolama uygulamalarında daha etkili bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Özellikle, lityum iyon pillerin anot malzemesi olarak genişletilmiş grafit kullanımı üzerine yapılan araştırmalarda, interkalasyon sonrası artan tabaka arası mesafenin, lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırdığı ve daha yüksek kapasite sağladığı belirtilmiştir (Bai et al., 2013). Bunun yanı sıra, interkalasyon işlemi sırasında oluşan kusurlar ve genişleyen tabakalar, grafitin reaktivitesini artırarak katalitik uygulamalarda da avantaj sağlamaktadır.

Sonuç olarak, grafit ve genişletilmiş grafitin XRD desenleri, interkalasyon ve termal işlemlerle meydana gelen yapısal değişikliklerin doğrudan bir kanıtıdır. Genişletilmiş grafitte gözlemlenen pik genişlemesi, yoğunluk azalması ve pik kayması, tabakalar arası mesafe artışı ve kristal düzenin bozulmasıyla açıklanabilir. Bu yapısal değişiklikler, genişletilmiş grafitin farklı endüstriyel ve enerji uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır.



Şekil 6. 1. Grafit ve genişletilmiş grafitte (GG) ait XRD desenleri

GG'lere farklı oranlarda SnO₂ ilavesi yapmak için SnCl₂.2H₂O ilavesi 30 mM, 60mM ve 90 mM olacak şekilde 3 farklı molarite oranında yapılmıştır. Numuneler isimlendirilmesi kullanılan molar oranlarına göre GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 şeklinde kodlanmıştır.(Şekil 6.2)



Şekil 6. 2. GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 kompozit numunelerine ait XRD desenleri

Şekil 6.2. bu üç farklı SnO₂ içeren GG/SnO₂ kompozitlerine ait XRD desenlerini vermektedir. Grafikler incelendiğinde, artan SnO₂ içeriğine bağlı olarak XRD desenlerinde belirgin yapısal değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Tüm numunelerde, yaklaşık $2\theta \approx 26,5^\circ$ civarında yer alan grafitte ait (002) pikine ek olarak SnO₂'nin karakteristik pikleri de gözlemlenmektedir. SnO₂ içeriği arttıkça bu piklerin yoğunluğunun belirgin bir şekilde artması, kompozit içindeki SnO₂ miktarının başarılı bir şekilde arttığını ve XRD analizinde bu artışın doğrudan yansıdığını göstermektedir. Daha düşük SnO₂ içeriğine sahip GG/SnO₂-30 numunesinde grafit yapısı daha baskınken, GG/SnO₂-90 numunesine bakıldığında SnO₂ piklerinin yoğunluğu grafit piklerine kıyasla daha belirgin hale gelmiştir. Bu durum, SnO₂'nin grafit tabakaları arasında başarılı bir şekilde yerleştiğini ve artan SnO₂ miktarının yapısal değişimi doğrudan etkilediğini göstermektedir. Benzer sonuçlar, GG/SnO₂ kompozitleri üzerine yapılan diğer çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Örneğin, Yan ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, artan Sn içeriğinin grafit tabakalarındaki düzeni bozduğu ve Sn'nin kompozit yapısında kristal faz olarak belirgin şekilde ortaya çıktığı belirtilmiştir. Aynı şekilde interkalasyon ve ardından yapılan termal işlemlerle SnO₂'nin homojen bir şekilde dağıldığı ve bu durumun XRD desenlerinde pik yoğunluğu değişimiyle doğrulandığı ifade edilmiştir(Yan et al., 2016).

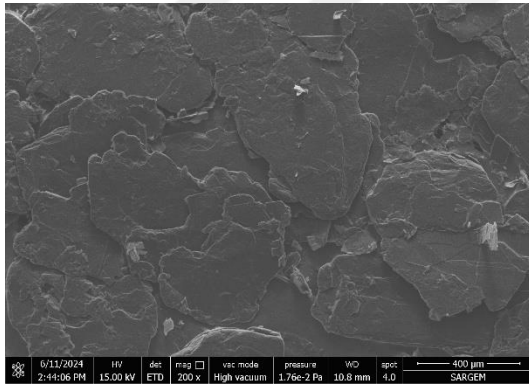
Bu sonuçlar, GG/SnO₂ kompozitlerinin enerji depolama uygulamaları gibi alanlarda kullanılabilirliğini artıran önemli bir yapısal değişimi temsil etmektedir. Bu kompozit yapının amacı, SnO₂'nin yüksek kapasite avantajını kullanırken hacim genleşmesi ve agregasyon sorunlarını grafit tabakaları aracılığıyla kontrol altına almaktır. Bu tür kompozit yapılar, lityum iyon pillerde çevrim kararlılığı ve kapasite korunumu açısından büyük potansiyele sahiptir.

6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

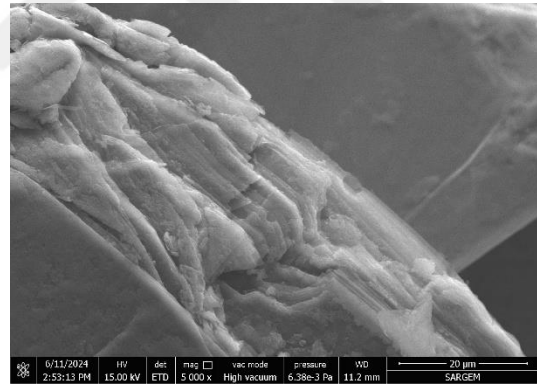
Tez çalışmasında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO₂ kompozitleri ve saf SnO₂ numunelerine SEM analizi uygulanmıştır. Şekil 6.3'te grafit ve genişletilmiş grafitte (GG) ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 6.3 a ve b'de grafitin karakteristik olarak tabaka yapısına sahip olduğu görülmektedir. Düzgün tabakalar halinde düzenli bir yapı sergileyen grafit, yüksek büyütmede Şekil 6.3 b' de daha ayrıntılı olarak incelendiğinde birbirine sıkı bir şekilde yığılmış grafen tabakaları şeklinde gözlemlenmektedir. Bu düzenli tabaka yapısı, grafitin yüksek kristallik derecesine işaret etmektedir. Literatürde grafit yapılarının bu şekilde yığılmış tabaka düzeni sergilediği ve bu düzenin grafitin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir(Xu et al., 2012).

Şekil 6.3 c ve d'd genişletilmiş grafitte ait (c) ve (d) görüntülerinde, grafitin tabaka yapısının belirgin şekilde genişlediği ve tabakalar arasında boşlukların olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 6.3 c görüntüsünde kıvrılmış ve açılmış tabaka yapıları net bir şekilde görülürken, Şekil 6.3 d görüntüsü bu tabakalar arası mesafenin belirgin bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu durum, grafitin interkalasyon ve ardından yapılan termal işleme genişlemesi sonucu oluşmaktadır. Termal işlem sırasında interkalantların buharlaşmasıyla tabakalar arasındaki mesafenin artması ve grafitin daha gözenekli bir yapıya kavuşması sağlanmıştır.

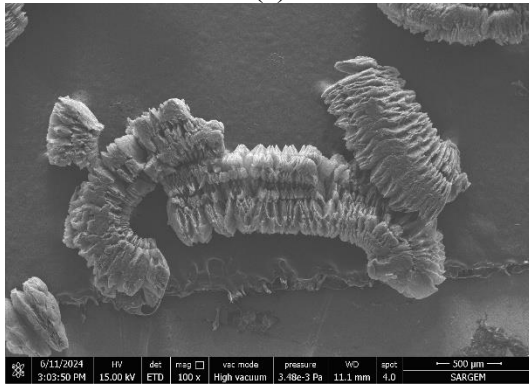
Genişletilmiş grafit (GG), kimyasal interkalasyon ve termal işlemler sonucunda elde edilen, tabakalar arası mesafesi artırılmış ve daha yüksek yüzey alanına sahip bir malzemedir. SEM görüntülerinde de bu yapısal değişiklikler açıkça görülmektedir. Grafit tabakaları düzenli bir yığılma gösterirken, genişletilmiş grafitte bu düzen bozulmuş, tabakalar arasındaki boşluk artmış ve daha açık bir yapı elde edilmiştir. Bu yapısal değişim, genişletilmiş grafitin enerji depolama cihazları gibi uygulamalarda daha iyi performans sergilemesini sağlamaktadır, çünkü artan tabakalar arası mesafe, lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır ve aktif yüzey alanını artırır (Murugan et al., 2021).



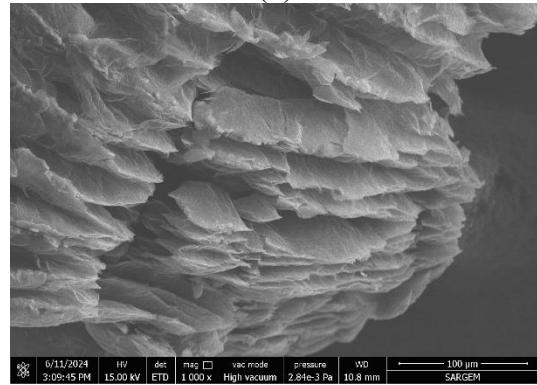
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6. 3. Grafit (a ve b) ve genişletilmiş grafit (GG)'ye (c ve d) ait farklı büyüklüklerde alınmış SEM resimleri

Şekil 6.4'te sunulan SEM görüntüleri, farklı oranlarda SnO₂ içeren GG/SnO₂ kompozitlerine aittir. Farklı büyütme oranlarında alınan bu görüntüler, SnO₂'nin grafit yüzeyine ve tabakaların arasına nasıl yerleştiğini ve artan SnO₂ içeriğinin yapıya etkisini değerlendirmek açısından önemlidir.

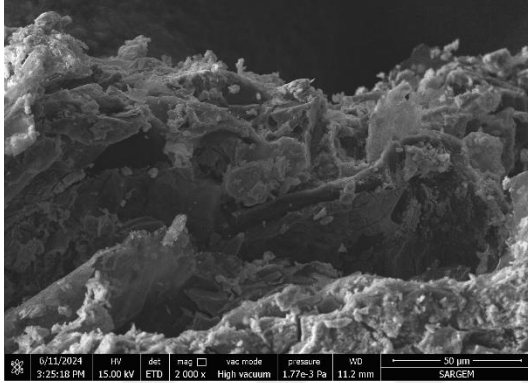
Şekil 6.4 a ve b'de sunulan GG/SnO₂-30 kompozitinde, SnO₂ partikülleri genişletilmiş grafit (GG) tabakalarının yüzeyine düzensiz şekilde dağılmıştır. SEM görüntülerinde, SnO₂ partiküllerinin nispeten küçük boyutlu olduğu ve tabakalar arasında homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Tabakalar arası boşlukların korunmuş olması, genişletilmiş grafitin gözenekli yapısını sürdürdüğünü ve SnO₂'nin bu tabakalara entegre edildiğini göstermektedir. Bu tür homojen dağılım, grafit tabakalarının SnO₂'nin hacim genişlemesini sınırlayıp stabil bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır (Wei et al., 2023). Düşük SnO₂ içeriği nedeniyle grafit yapısının hâkim olduğu söylenebilir.

Şekil 6.4 c ve d'e sunulan GG/SnO₂-60 kompozitinde SnO₂ içeriğinin artışıyla birlikte, SnO₂ partiküllerinin yoğunluğunun belirgin şekilde arttığı görülmektedir. (c) görüntüsünde, SnO₂'nin grafit tabakalarının yüzeyine kümeler halinde yerleştiği gözlemlenmektedir. Artan SnO₂ miktarı nedeniyle, bazı bölgelerde SnO₂'nin aglomerasyon eğiliminde olduğu ve büyük partikül kümeleri oluşturduğu dikkat çekmektedir. Buna rağmen, grafit tabakaları arasında boşlukların tamamen kaybolmadığı ve genişletilmiş grafitin gözenekli yapısını kısmen koruduğu söylenebilir. Bu yapı, artan SnO₂ içeriğiyle birlikte iyon transferinin devam edebilmesini sağlar, ancak yüksek SnO₂ miktarı, çevrim stabilitesini olumsuz etkileyebilecek aglomerasyon riskini artırabilir (Wang et al., 2014).

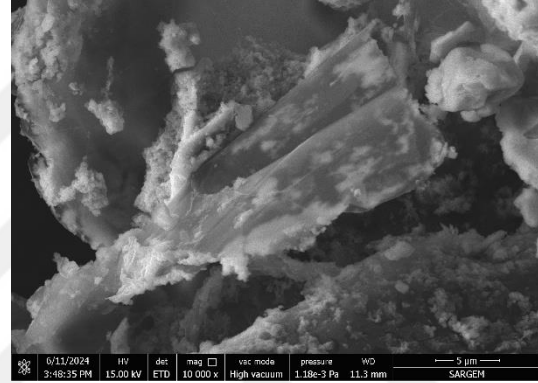
Şekil 6.4 e ve f'de sunulan GG/SnO₂-90 kompozitinde SnO₂ partiküllerinin yoğunluğu oldukça artmış ve neredeyse tüm yüzeyin SnO₂ partikülleriyle kaplandığı görülmektedir. Görsellerde, SnO₂'nin büyük kümeler halinde birikerek yoğun aglomerasyon oluşturduğu dikkat çekmektedir. Grafit tabakalarının büyük ölçüde kaplandığı ve gözenekli yapının kaybolmaya başladığı söylenebilir. Bu durum, SnO₂'nin hacim genişlemesi sırasında oluşabilecek yapısal bozulma riskini artırabilir. Ayrıca, SnO₂'nin yoğun olarak birikmesi, iyon transfer yollarını kısmen engelleyebilir ve elektrotun uzun vadeli performansını sınırlayabilir. Ancak, yüksek SnO₂ içeriği teorik kapasiteyi artıracığı için kısa vadede yüksek kapasite sağlama potansiyeli taşır (Li et al., 2021)

SEM görüntüleri, artan SnO₂ içeriğinin GG/SnO₂ kompozitlerinin yapısal özelliklerini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Düşük SnO₂ içeriğinde (GG/SnO₂-30), grafit tabakaları arasında homojen bir dağılım sağlanırken, SnO₂ içeriği arttıkça (GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90) partiküllerin yoğunlaştığı ve agregasyon eğiliminin arttığı gözlemlenmiştir.

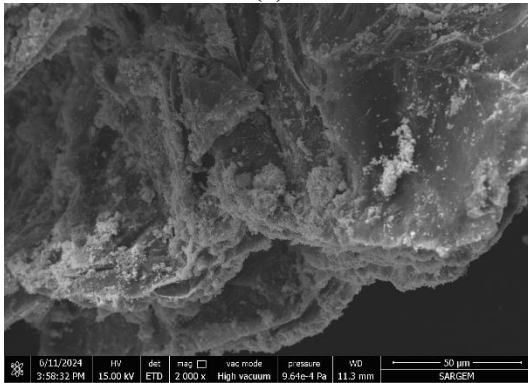
Bu durum, artan SnO₂ içeriğinin kompozit yapının gözenekliliğini ve homojenliğini etkilediğini ve elektrokimyasal performans açısından dengeli bir SnO₂ oranının tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, bu kompozitlerin yapısal analizi, SnO₂'nin hacim genişlemesini kontrol etmek için grafit tabakaları arasına yerleştirildiğini ve homojen dağılımın sağlandığı düşük ve orta oranlı SnO₂ içeriklerinde daha stabil bir yapı elde edildiğini göstermektedir.



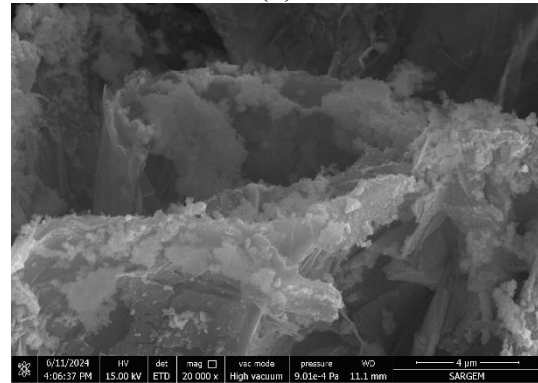
(a)



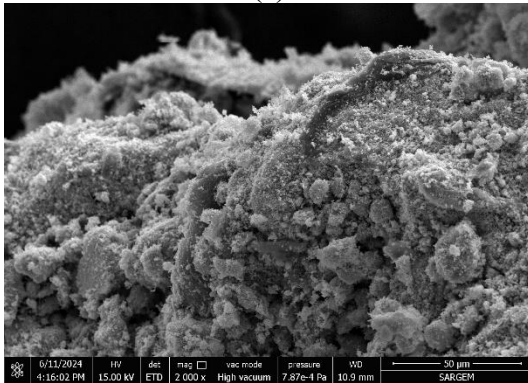
(b)



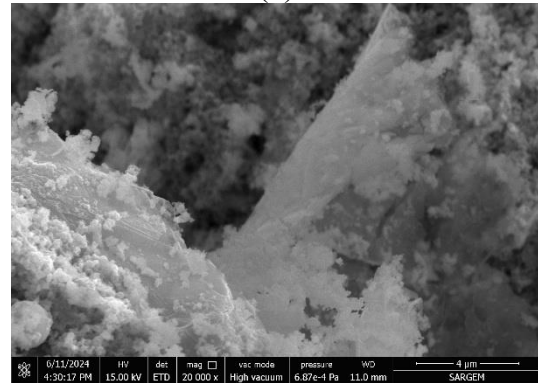
(c)



(d)



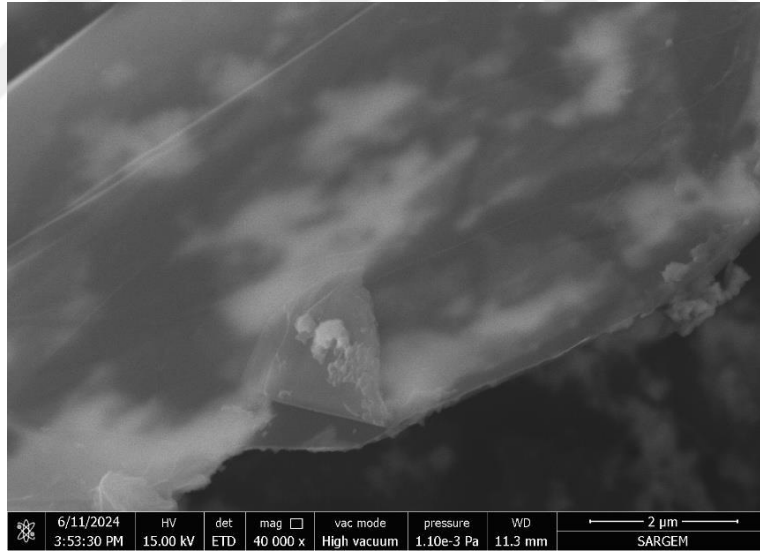
(e)



(f)

Şekil 6. 4. (a ve b) GG/SnO₂-30, (c ve d) GG/SnO₂-60 ve (e ve f) GG/SnO₂-90 kompozit numunelerine SEM fotoğrafları

Şekil 6.5 GG/SnO₂-30 numunesine ait olup, yaklaşık 40.000 kat büyütmede alınmıştır. Görüntüde genişletilmiş grafit (GG) tabakalarının düzgün yüzeyleri ve bu yüzeylere yerleşmiş SnO₂ nanopartikülleri dikkat çekmektedir. Yüksek büyütme oranıyla alınmış bu görüntü, GG/SnO₂ kompozitinin mikro yapısını daha detaylı inceleme imkânı sunmaktadır. Görüntüde genişletilmiş grafit tabakalarının düzgün yüzeyleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu tabakalar arasında yerleşmiş olan SnO₂ partikülleri, tabaka yüzeyine tutunmuş ve homojen bir şekilde dağılmış durumdadır. SnO₂ nanopartiküllerinin boyutlarının oldukça küçük olduğu ve grafit tabakalarına sıkıca bağlandığı gözlemlenmektedir. Grafit tabakalarının düzgün ve geniş yüzey alanı, SnO₂'nin bu yüzeylere homojen olarak tutunmasını sağlamıştır. SnO₂'nin bu şekilde ince bir tabaka halinde dağılması, kompozitin homojenliğini artırarak elektrokimyasal performansı iyileştiren önemli bir faktördür. Ayrıca, bu yapı SnO₂'nin hacim genişlemesi sırasında grafit tabakalarının destekleyici bir çerçeve görevi görerek yapısal stabiliteyi artıracakını göstermektedir.



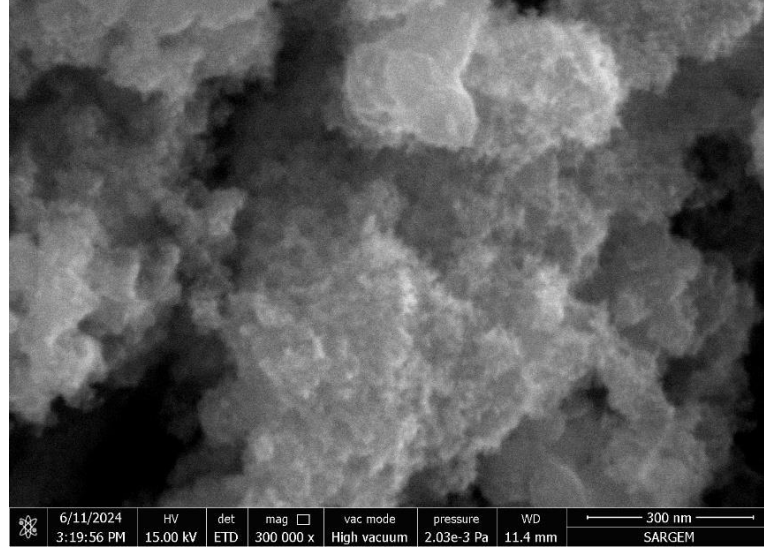
Şekil 6. 5. GG/SnO₂-30 numunesine ait SEM fotoğrafı

Şekil 6.6 saf SnO₂ numunesine ait SEM fotoğrafı olup olup yaklaşık 300.000x büyütme oranında alınmıştır. Bu büyütme oranı, SnO₂ nanopartiküllerinin morfolojisini, boyutunu ve aglomerasyon eğilimini çok detaylı bir şekilde inceleme imkânı sağlamaktadır. Şekil 6.6'da SnO₂ partiküllerinin nanometre boyutunda olduğu ve bir araya gelerek yoğun aglomeralar oluşturduğu net bir şekilde gözlemlenmektedir. Partiküllerin bireysel boyutu yaklaşık tam net olarak belirgin olmamakla birlikte 30-50 nm arasında değişmektedir.

Ancak, bu küçük partiküller yüksek yüzey enerjileri nedeniyle birbirlerine yapışarak daha büyük kümeler hâlinde bulunmakta ve yaklaşık 300-500 nm boyutunda aglomeralar oluşturmaktadır. Saf SnO₂'nin bu tür aglomerasyon davranışı, nanopartiküllerin doğası gereği beklenir. Yüksek yüzey enerjisi, partiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerini artırarak partiküllerin birbirine yapışmasına yol açar. Bu durum, malzemenin homojenliğini ve elektrot olarak kullanım sırasında iyon difüzyon yolunu olumsuz etkileyebilir. Elektrokimyasal uygulamalarda bu tür aglomerasyonların, SnO₂'nin reaksiyon sırasında genişlemesiyle birlikte elektrotun çatlamasına ve parçalanmasına neden olabileceği literatürde sıklıkla belirtilmiştir(Alaf & Akbulut, 2014).

300.000x büyütme oranı sayesinde, SnO₂ partiküllerinin birbirine sıkıca tutunarak aglomeralar oluşturduğu açıkça görülmektedir. Bu aglomerasyon, elektrokimyasal reaksiyon sırasında Li⁺ iyonlarının partikül içlerine difüzyonunu sınırlayabilir ve reaksiyon kinetiğini yavaşlatabilir. Ayrıca, SnO₂'nin lityum iyonlarıyla reaksiyonu sırasında meydana gelen hacim genişmesi (~%300), bu tür yoğun aglomerasyonlarda daha belirgin yapısal bozulmalara yol açabilir. Bu nedenle, SnO₂'nin grafit gibi esnek bir matrisle kompozit hâle getirilmesi, hem hacim genişmesinin kontrol edilmesi hem de iyon difüzyon yolunun iyileştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir (Alaf et al., 2014).

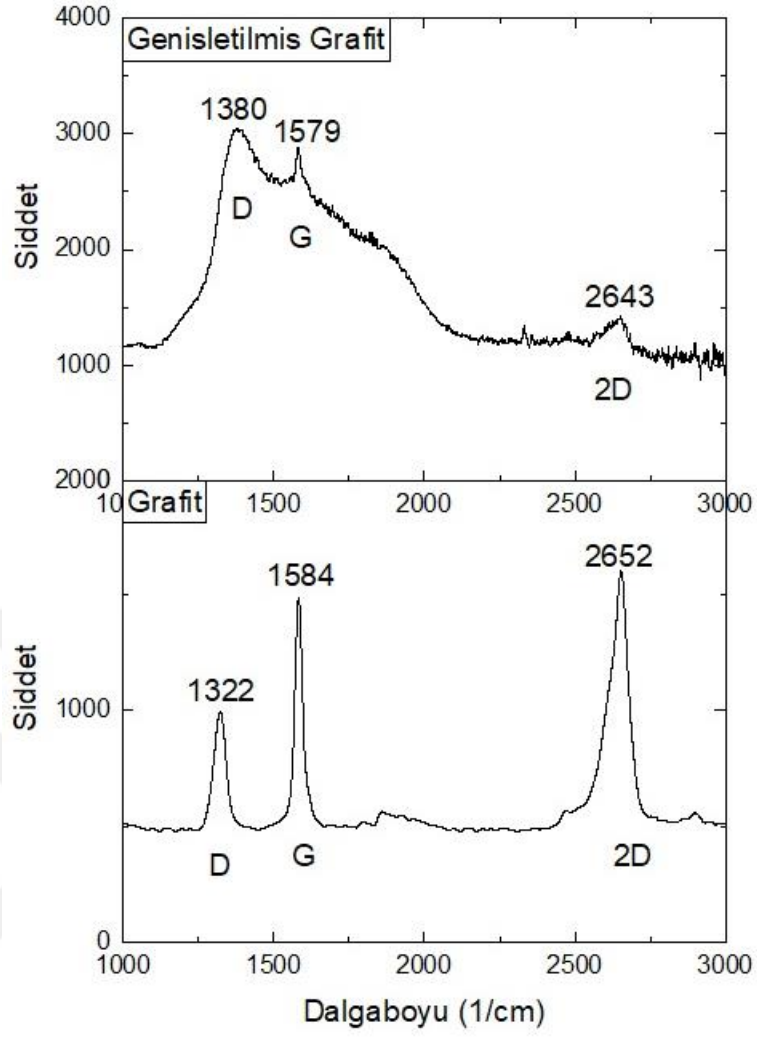
Sonuç olarak bu SEM görüntüsü, saf SnO₂'nin karakteristik aglomerasyon eğilimini ve nanometre ölçeğindeki partikül yapısını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Küçük partikül boyutları sayesinde yüksek teorik kapasiteye sahip olan SnO₂, aynı zamanda hacim genişmesi ve aglomerasyon sorunları nedeniyle çevrim kararlılığı açısından zayıflık göstermektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek için SnO₂'nin genişletilmiş grafit (GG) gibi bir malzeme ile kompozit yapıda kullanılması, hem yapısal stabiliteyi hem de elektrokimyasal performansı artırabilir.



Şekil 6. 6. Saf SnO₂ numunesine ait SEM fotoğrafı

6.3. Raman Analiz Sonuçları

Raman spektroskopisi, grafit ve genişletilmiş grafit gibi karbon bazlı malzemelerin yapısal özelliklerini analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Grafit ve genişletilmiş grafitin Raman spektrumları, yapısal düzenlilik, kristallik derecesi ve tabaka arası düzen gibi özellikler hakkında önemli bilgiler sunar. Şekil 6.7. grafit ve genişletilmiş grafitte ait Raman spektrumlarını vermektedir. Korban esaslı malzemelerin Raman spektrumlarında D bandı ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), karbon yapısındaki kusurların ve düzensizliklerin bir göstergesidir; yoğunluğunun artması, yapısal kusurların arttığını ifade eder. G bandı ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının titreşim modunu temsil eder ve düzenli grafitik yapıyı gösterir. 2D bandı ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) ise tabaka sayısı ve düzeni hakkında bilgi verir; geniş ve düşük yoğunlukta olması tabaka düzeninin bozulduğunu ve tabakalar arası mesafenin arttığını gösterir(Liu et al., 2018).



Şekil 6.7. Grafit ve genişletilmiş grafitin Raman spektrumları

Elde edilen grafikteki grafit ve genişletilmiş grafitte ait dalga boyu ve şiddet değerlerine göre:

G Bandı (Grafitte: 1584 cm^{-1} , Genişletilmiş Grafitte: 1579 cm^{-1}): G bandı, her iki numunede de sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının C-C bağlarının titreşim moduna karşılık gelmektedir. Grafit spektrumunda G bandı keskin ve yüksek yoğunluktadır. Bu, grafitin düzenli ve yüksek kristalli yapıya sahip olduğunu gösterir. Genişletilmiş grafitte ise G bandı daha geniş ve düşük yoğunluktadır. Bandın genişlemesi ve hafif kayması, interkalasyon ve termal genişleme sırasında tabaka yapısındaki düzenin bozulduğunu ve kusurların arttığını göstermektedir.

D Bandı (Grafitte: 1322 cm⁻¹, Genişletilmiş Grafitte: 1380 cm⁻¹): D bandı, sp² karbon tabaka yapısındaki kusurların bir göstergesidir. Grafitte D bandı çok düşük yoğunlukta gözlemlenirken, genişletilmiş grafitte D bandı belirgin şekilde yoğunlaşmıştır. Bu, genişletilmiş grafitte yapısal kusurların arttığını ve tabakalar arası düzenin bozulduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Genişletilmiş grafitte D bandının kayması ve yoğunluğunun artması, grafit tabakalarına giren kimyasal interkalantların ve termal işlem sonrası meydana gelen düzensizliklerin doğrudan bir sonucudur.

ID/IG Oranı: Grafit ve genişletilmiş grafit arasındaki yapısal farkı en iyi açıklayan parametrelerden biri ID/IG oranıdır. Grafitte ID/IG oranı oldukça düşükken (yaklaşık sıfıra yakın), genişletilmiş grafitte bu oran belirgin şekilde artmıştır. Yüksek ID/IG oranı, genişletilmiş grafitte kusur yoğunluğunun fazla olduğunu ve amorf karakterin arttığını göstermektedir. Bu tür kusur oluşumu, literatürde genişletilmiş grafitlerin üretimi sırasında sıkça gözlemlenen bir durumdur.

2D Bandı (Grafitte: 2652 cm⁻¹, Genişletilmiş Grafitte: 2643 cm⁻¹): 2D bandı, karbon tabaka yapılarının düzenliliği hakkında bilgi verir ve ikinci dereceden çift foton saçılma sürecine karşılık gelir. Grafitte bu bant keskin ve yoğun olarak gözlemlenirken, genişletilmiş grafitte daha geniş ve düşük yoğunlukta görülmektedir. Genişletilmiş grafitte 2D bandının genişlemesi ve yoğunluğunun azalması, tabaka düzeninin bozulduğunu ve tabakalar arası mesafenin arttığını göstermektedir. Ayrıca 2D bandının hafif kayması, interkalasyon sonrası oluşan tabaka deformasyonlarını işaret etmektedir(Kaskhedikar et al., 2011).

Sonuçlar grafitin; keskin ve yüksek yoğunluklu G ve 2D bantları ile düşük yoğunluklu D bandı, grafitin yüksek kristalli ve düzenli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. D bandının düşük yoğunlukta olması, kusur miktarının az olduğunu ve tabaka düzeninin iyi korunduğunu belirtir. Genişletilmiş grafit de ise artan D bandı yoğunluğu ve yüksek ID/IG oranı, interkalasyon ve termal işlem sonucu oluşan yapısal kusurların bir göstergesidir. G bandının genişlemesi ve 2D bandının yoğunluğunun azalması, tabakalar arası düzenin bozulduğunu ve genişletme işlemi sonrası daha fazla amorf yapının oluştuğunu doğrulamaktadır(Wen et al., 2014).

Bu Raman analizi, genişletilmiş grafitin üretimi sırasında tabaka düzeninin bozulduğunu ve kusurların arttığını açıkça ortaya koymaktadır. Genişletilmiş grafitte meydana gelen bu yapısal değişimler, tabaka arası mesafenin artmasına ve malzemenin yüzey alanının büyümesine yol açmıştır. Artan yüzey alanı ve kusur yoğunluğu, genişletilmiş grafitin enerji

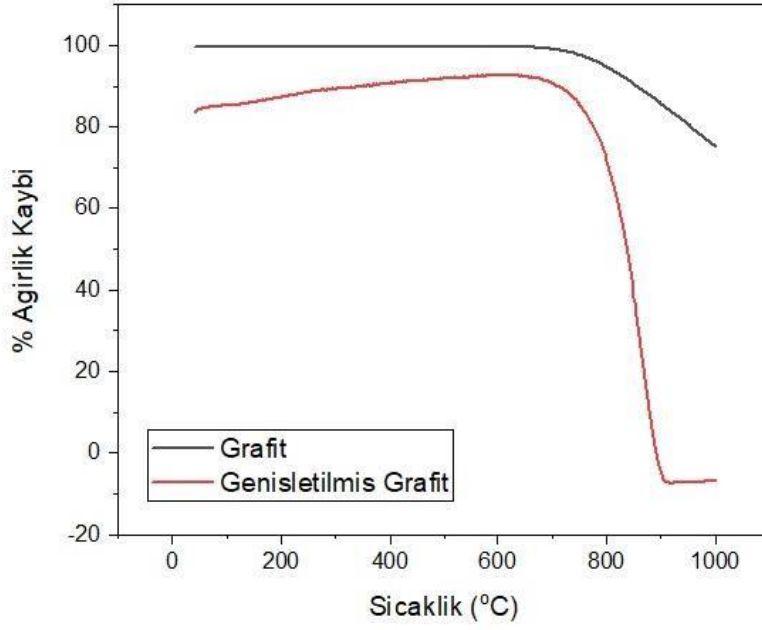
depolama cihazlarında (örneğin, lityum iyon pillerde) daha yüksek kapasite ve reaktivite sunmasını sağlarken, çevrim kararlılığı açısından dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Bu sonuçlar, literatürde genişletilmiş grafitlerin yapısal özellikleri üzerine yapılan çalışmalarla uyumlu olup, tez kapsamında elde edilen malzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

6.4. Termal Analiz Sonuçları

Şekil 6.8’de sunulan termogravimetrik analiz (TG) eğrileri, saf grafit ve genişletilmiş grafit (GG) numunelerinin ısı bozunma davranışını karşılaştırmaktadır. Grafik, sıcaklık ile ağırlık kaybı arasındaki ilişkiyi göstermektedir ve her iki numunenin de farklı termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Grafitin TG eğrisinde, 1000 °C’ye kadar belirgin bir ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Bu durum, grafitin yüksek termal kararlılığa ve mükemmel kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda dahi düşük ağırlık kaybı oranı, grafitin ısı dayanımının yüksek olduğunu kanıtlar. Grafitin yapısındaki düzenli sp^2 hibritleşmiş karbon atomları sayesinde, oksidasyon ve bozunmaya karşı direnç gösterdiği bilinmektedir. Genişletilmiş grafitin TG eğrisi, grafitte kıyasla daha düşük termal stabilite sergilemektedir. Yaklaşık 600-700 °C aralığında hızlı bir ağırlık kaybı başlamış ve 800 °C civarında tamamlanmıştır. Bu hızlı ağırlık kaybı, genişletilmiş grafitin yapısındaki kusurların artması ve interkalasyon işlemi sırasında yapıya giren fonksiyonel grupların (örneğin, hidroksil ve karboksil grupları) ayrışması ile ilişkilidir. Genişletilmiş grafitte tabaka arası mesafenin artması, ısı dayanımının düşmesine ve daha düşük sıcaklıklarda bozunmanın başlamasına neden olmuştur (Bao et al., 2021)

Grafit ve genişletilmiş grafit arasındaki temel fark, ağırlık kaybının başladığı sıcaklık ve toplam ağırlık kaybı miktarıdır. Grafit yüksek sıcaklıklarda dahi stabil kalırken, genişletilmiş grafit daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamış ve belirgin bir ağırlık kaybı sergilemiştir. Genişletilmiş grafitin daha düşük termal stabilite göstermesi, yapısında oluşan kusurlar ve interkalasyon işlemleri sonrası kimyasal modifikasyonlarla açıklanabilir. Sonuç olarak, TG analizi grafitin genişletilmiş grafitte kıyasla daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ve genişletilmiş grafitin ısı bozunmaya daha yatkın olduğunu göstermektedir. Ancak genişletilmiş grafitin bu yapısal değişiklikleri, enerji depolama uygulamaları için yüzey alanını artırarak avantaj sağlamaktadır (Chen et al., 2022).

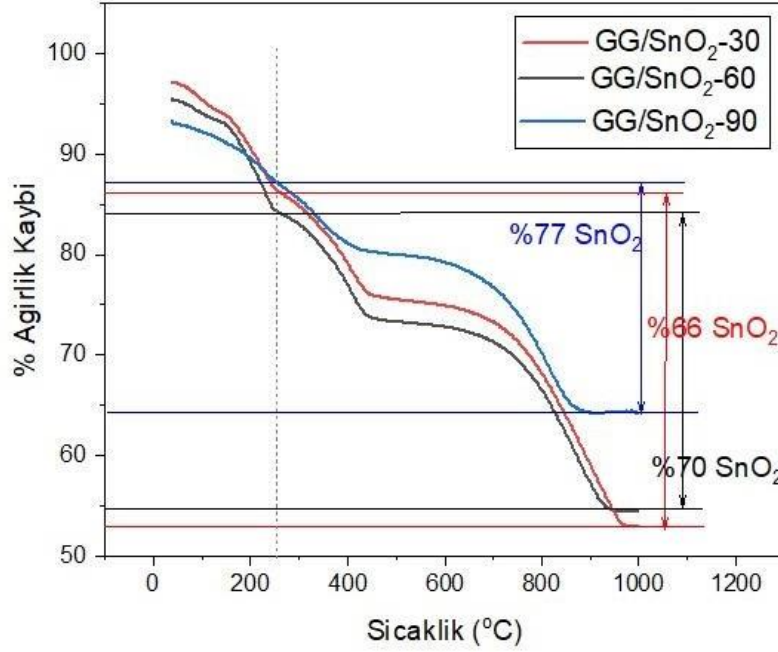


Şekil 6. 8. Saf grafit ve genişletilmiş grafit (GG) numunelerinin TG eğrisi

Şekil 6.9'da verilen TG eğrileri, farklı molaritelerle üretilmiş GG/SnO₂-30 GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 kompozit numunelerinin termal davranışlarını göstermektedir. Ağırlık kayıpları büyük ölçüde genişletilmiş grafitin oksidasyonu sonucu gerçekleşmiştir ve kalan ağırlık SnO₂ miktarını doğrudan temsil etmektedir. GG/SnO₂-30 (%66 SnO₂, kırmızı eğri): Yaklaşık %66 SnO₂ içeren bu numunede ağırlık kaybı, 600-900 °C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Ağırlık kaybı, genişletilmiş grafitin oksidasyonu ile ilişkilidir. Kalan %66'lık sabit ağırlık, kompozitteki SnO₂ miktarını göstermektedir. Grafit tabakalarının oksidasyonu tamamlandıktan sonra SnO₂'nin yapısal olarak bozulmadan kaldığı görülmüştür. GG/SnO₂-60 (%70 SnO₂, siyah eğri): Bu numunede yaklaşık %70 SnO₂ içeriği tespit edilmiştir.

Ağırlık kaybı yine 600-900 °C sıcaklık aralığında başlamış ve genişletilmiş grafitin oksidasyonu sonucu tamamlanmıştır. Kalan sabit ağırlık miktarı, SnO₂'nin kompozit yapıda büyük oranda korunduğunu göstermektedir. SnO₂'nin yüksek termal kararlılığı, bu numunede de belirleyici olmuştur. GG/SnO₂-90 (%77 SnO₂, mavi eğri):Yaklaşık %77 SnO₂ içeren bu numunede, diğer numunelere kıyasla daha az ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybı tamamlandıktan sonra kalan sabit ağırlık oranı, SnO₂'nin yüksek miktarda korunduğunu ve genişletilmiş grafitin oksidasyonu sırasında sadece karbon yapının kaybedildiğini göstermektedir. Yüksek SnO₂ içeriği sayesinde bu numune, en yüksek termal kararlılığı sergilemiştir.

Bu TG analizleri, farklı SnO₂ oranlarına sahip kompozitlerin termal kararlılıklarını ve SnO₂ miktarlarını hassas bir şekilde belirlemiştir. SnO₂'nin yüksek termal kararlılığı sayesinde, kompozit numunelerde ağırlık kaybı yalnızca genişletilmiş grafitin oksidasyonu sırasında meydana gelmiş ve kalan sabit ağırlık miktarı doğrudan SnO₂ oranını yansıtmıştır (Nguyen et al., 2023). Sonuç olarak, SnO₂ oranının artması ile kompozitlerin termal kararlılığının arttığı ve kalan sabit ağırlığın daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 9. GG/SnO₂-30 GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 kompozit numunelerinin TG eğrileri

6.5. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Bu bölümde GG/SnO₂ kompozit elektrotları ile saf SnO₂ elektrotlarının lityum-iyon pillerdeki enerji depolama performansını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin sonuçları sunulmaktadır. Hazırlanan düğme tipi hücreler üzerinde yapılan şarj-deşarj testleri, dönüşümlü voltametri (CV) analizi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, elektrotların kapasite, çevrim kararlılığı, redoks davranışları ve iç direnç özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için kullanılmıştır. Bu testlerin temel amacı, GG/SnO₂ kompozitlerinin saf SnO₂'ye kıyasla enerji depolama özellikleri açısından sunduğu potansiyeli değerlendirmek ve kompozit yapıdaki SnO₂'nin grafit ile bir araya gelmesinin elektrokimyasal performansa olan etkilerini analiz etmektir.

Elde edilen veriler, GG/SnO₂ kompozitlerinin iyon transfer kinetiği, yük transfer direnci ve çevrim kararlılığı gibi önemli elektrokimyasal parametrelerde iyileşme sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, GG/SnO₂ kompozit elektrotlarının lityum-iyon pil teknolojisinde umut vadeden bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 6.10, saf SnO₂, GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 elektrotlarına ait çevrimsel voltametri (CV) eğrilerini göstermektedir. Testler, her bir elektrotun redoks davranışlarını, reaksiyon mekanizmalarını ve lityum iyonları ile etkileşim sırasında sergiledikleri elektrokimyasal performansı incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. İlk beş çevrime ait eğriler, elektrotların kararlılığı ve lityum iyonlarıyla girişim çıkışım (interkalasyon/deinterkalasyon) davranışlarını değerlendirmek için sunulmuştur.

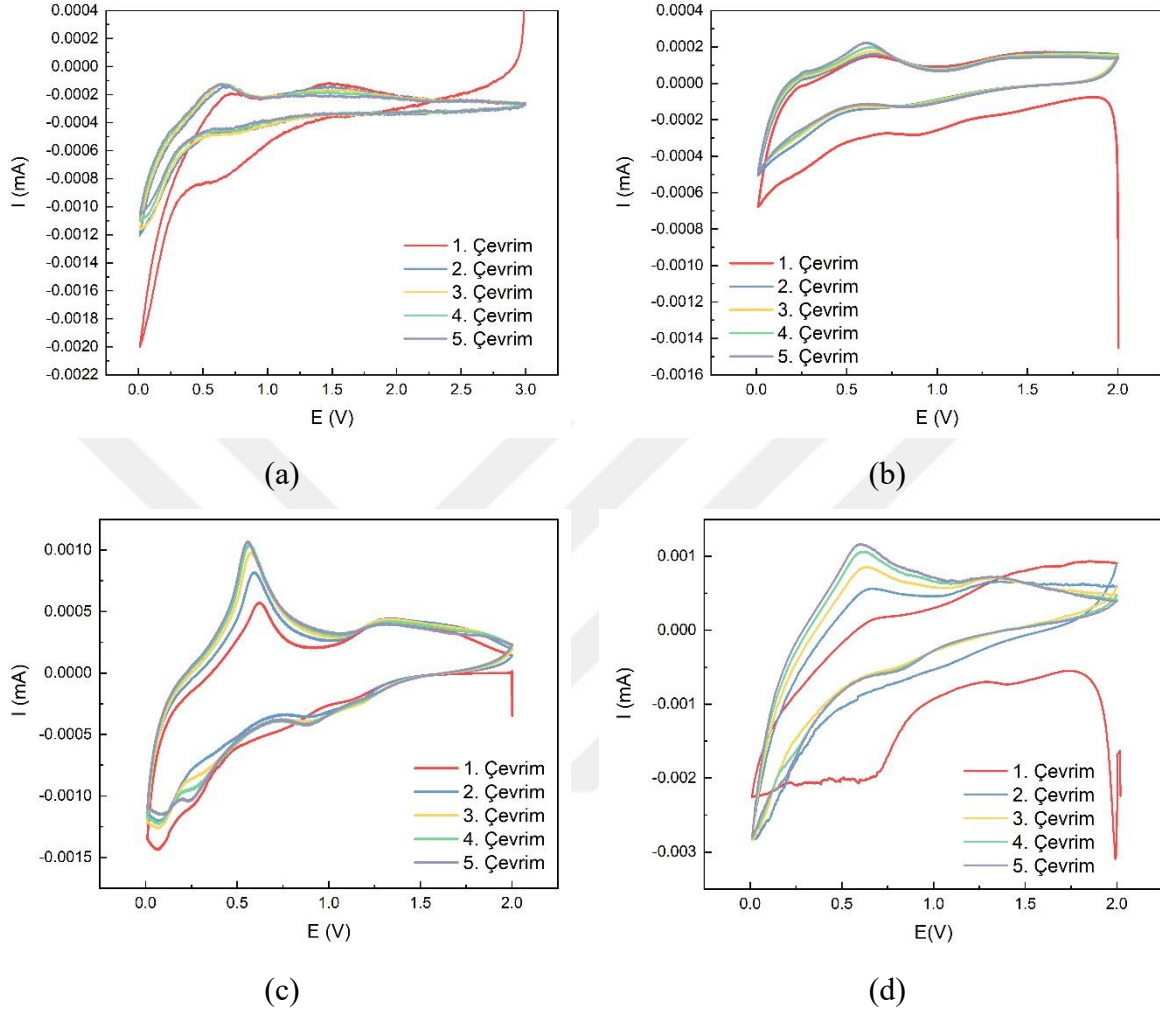
Şekil 6.10a'da sunulan Saf SnO₂ elektrotunun ilk çevriminde, yaklaşık 0.8 V civarında belirgin bir redüksiyon piki gözlenmektedir. Bu pik, SnO₂'nin lityum iyonları ile tepkimeye girerek Li₂O ve elemental kalay (Sn) oluşumunu temsil etmektedir. İlk çevrimdeki bu pik, genellikle geri dönüşümsüz bir reaksiyona işaret eder. Daha sonraki çevrimlerde bu pik kaybolurken, lityum iyonlarının Sn ile interkalasyonu ve deinterkalasyonu sırasında yaklaşık 0.5-1.0 V arasında daha zayıf ve geniş bir redoks çifti gözlemlenmektedir. Bu durum, saf SnO₂'nin çevrim kararlılığının düşük olduğunu ve ilk çevrimdeki geri dönüşümsüz reaksiyonlar nedeniyle kapasite kaybının yaşandığını göstermektedir.

GG/SnO₂-30 kompozit elektrotunun Şekil 6.10b'de verilmiş CV eğrisinde, ilk çevrimde yaklaşık 0.7-0.8 V civarında bir redüksiyon piki gözlemlenmiştir. Bu pik, SnO₂'nin indirgenmesi ile ilişkilidir. İlk çevrimden sonra, redoks pikleri daha belirgin hale gelmiş ve tüm çevrimler boyunca benzer kalmıştır.

Bu durum, GG/SnO₂-30 kompozit elektrotunun lityum iyonlarının girişim-çıkışım süreçleri sırasında daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Grafit tabakalarının SnO₂'nin hacim genişlemesini kısmen kontrol altında tutarak yapısal bütünlüğü koruduğu ve çevrim kararlılığını artırdığı anlaşılmaktadır.

GG/SnO₂-60 elektrotunda (Şekil 6.10c), ilk çevrimde geniş bir redüksiyon piki gözlemlenmiştir ve bu pik, SnO₂'nin indirgenmesi ile ilgilidir. Sonraki çevrimlerde bu pikler daha belirgin ve tekrarlanabilir hale gelmiştir. Redoks piklerinin ilk çevrimden itibaren sabit bir şekilde gözlemlenmesi, GG/SnO₂-60 elektrotunun iyon transfer kinetiğinin iyi olduğunu ve çevrimler boyunca yapısal stabilitesini koruduğunu göstermektedir.

GG/SnO₂-60 numunesinde SnO₂ oranının artması, kapasiteyi artırırken grafit tabakalarının genişlemiş yapısı sayesinde lityum iyonlarının hareketine uygun bir yol sağlamıştır.



Şekil 6. 10. (a) Saf SnO₂, (b) GG/SnO₂-30, (c) GG/SnO₂-60 ve (d) GG/SnO₂-90 elektrotlarına ait çevrimsel voltametri (CV) eğrileri

GG/SnO₂-90 kompozit elektrotunda (Şekil 6.10d), ilk çevrimde diğer numunelere benzer şekilde yaklaşık 0.8 V civarında belirgin bir redüksiyon piki gözlenmiştir. Ancak, SnO₂ oranının yüksek olması nedeniyle pik yoğunluğu daha fazladır. Sonraki çevrimlerde redoks pikleri belirginliğini korumuş ve benzer potansiyellerde tekrarlanmıştır. Bu durum, GG/SnO₂-90 elektrotunun lityum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerinde iyi bir geri dönüşüm performansı sunduğunu göstermektedir. Ancak SnO₂ oranının yüksek olması, kapasiteyi artırsa da çevrim stabilitesinde GG/SnO₂-30 ve GG/SnO₂-60 numunelerine kıyasla bir miktar azalmaya neden olabilir.

Sonuç olarak; saf SnO₂ elektrotu, ilk çevrimde geri dönüşümsüz reaksiyonlar nedeniyle kapasite kaybı yaşamış ve sonraki çevrimlerde daha düşük kararlılık sergilemiştir. GG/SnO₂ kompozit elektrotları, çevrimler boyunca daha sabit redoks davranışı göstermiştir. Bu durum, grafit tabakalarının SnO₂'nin yapısal stabilitesini korumadaki olumlu etkisini ortaya koymaktadır.

Şekil 6.11. Saf SnO₂, GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 Elektrotlarına Ait Spesifik Kapasite-Çevrim Sayısı Grafiğini göstermektedir. Bu grafikte, saf SnO₂, GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 elektrotlarının 500 çevrim boyunca spesifik deşarj kapasitelerinin değişimi gösterilmektedir. Grafik, elektrotların çevrim kararlılığı ve kapasite değerleri açısından birbirlerine kıyasla nasıl bir performans sergilediklerini ortaya koymaktadır. Elektrotların aktif madde miktarları hesaplanırken hem grafit hem de SnO₂ miktarları birlikte hesaplanmıştır.

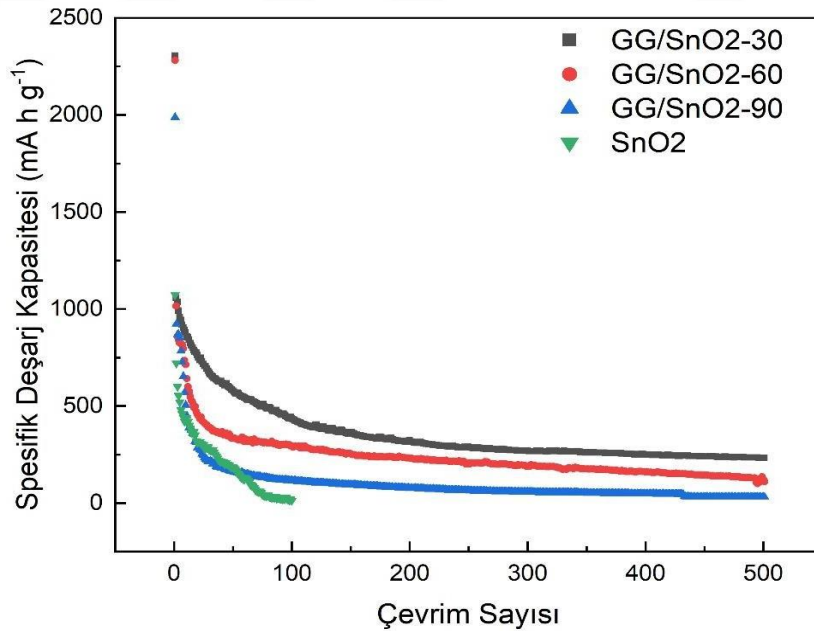
Saf SnO₂ elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 1500 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir kapasite değeri göstermesine rağmen, sonraki çevrimlerde bu kapasite hızla düşerek 100. çevrimden sonra 100 mAh g⁻¹ seviyesine kadar gerilemiştir. Bu durum, saf SnO₂ elektrotunun çevrim kararlılığının zayıf olduğunu ve lityum iyonları ile tepkime sırasında meydana gelen ciddi hacim genleşmesi ve parçalanma sorunları nedeniyle kapasite kaybının yaşandığını göstermektedir. Grafikteki eğim, kapasite kaybının sürekli olduğunu ve elektrotun uzun süreli kullanımda verimsiz hale geldiğini açıkça ortaya koymaktadır.

GG/SnO₂-30 elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 2300 mAh g⁻¹ kapasite göstermiştir. İlk çevrimlerde hızlı bir kapasite kaybı gözlemlense de, yaklaşık 100. çevrimden sonra kapasite stabil hale gelmiş ve 350-400 mAh g⁻¹ civarında sabitlenmiştir. Grafit tabakalarının SnO₂'yi desteklemesi ve hacim genleşmesini sınırlaması sayesinde bu elektrot, saf SnO₂'ye kıyasla çok daha iyi bir çevrim kararlılığı sergilemiştir. Ayrıca, kapasite değeri de oldukça yüksek kalmıştır.

GG/SnO₂-60 elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 2300 mAh g⁻¹ kapasite göstermiş ve ilk 50 çevrimde kapasite kaybı yaşasa da, daha sonra kapasite değerleri 400 mAh g⁻¹ civarında sabitlenmiştir. Bu eğri, GG/SnO₂-60 elektrotunun çevrim kararlılığı açısından GG/SnO₂-30'a benzer bir performans sergilediğini, ancak kapasitesinin bir miktar daha düşük olduğunu göstermektedir. SnO₂ oranının artması, kapasiteyi artırmış ancak çevrim stabilitesini kısmen azaltmıştır.

GG/SnO₂-90 elektrotu, başlangıç kapasitesi olarak yaklaşık 2000 mAh g⁻¹ göstermiştir. İlk 100 çevrimde kapasite kaybı yaşanmış ve kapasite 300 mAh g⁻¹ civarında sabitlenmiştir. SnO₂ oranının yüksek olması nedeniyle, bu elektrot başlangıçta yüksek kapasite göstermiş ancak çevrim stabilitesi diğer kompozit elektrotlara göre daha düşük kalmıştır. Yüksek SnO₂ içeriği, hacim genleşmesinin daha belirgin olmasına ve kapasite kaybının hızlanmasına neden olmuş olabilir.

Saf SnO₂ elektrotu, başlangıçta yüksek kapasite göstermesine rağmen, çevrim kararlılığı açısından zayıf performans sergilemiştir. GG/SnO₂-30 ve GG/SnO₂-60 elektrotları, çevrim kararlılığı açısından en iyi performansı sergilemiş ve uzun süreli kullanımda yüksek kapasite değerlerini korumuştur. GG/SnO₂-90 elektrotu, başlangıç kapasitesi yüksek olmasına rağmen çevrim stabilitesi açısından diğer kompozit elektrotlara kıyasla daha düşük performans göstermiştir. Bu sonuçlar, GG/SnO₂ kompozitlerinde grafit tabakalarının SnO₂'nin hacim genleşmesini sınırlayarak yapısal bütünlüğü koruduğunu ve çevrim kararlılığını artırdığını göstermektedir. Ayrıca, SnO₂ oranının artması başlangıç kapasitesini artırırken, çevrim kararlılığını olumsuz etkileyebileceği de ortaya konmuştur. GG/SnO₂-30 ve GG/SnO₂-60 numuneleri, çevrim stabilitesi ve kapasite açısından en iyi performansı sunarak lityum-iyon pil uygulamaları için potansiyel adaylar olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 6. 11. Saf SnO₂, GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 elektrotlarına ait spesifik kapasite çevrim sayısı grafiği

Farklı SnO₂ oranlarına sahip GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarını Şekil 6.12’de sunulan Nyquist diyagramı göstermektedir. Grafikte, yatay eksen gerçek direnç bileşeni (Z') ve dikey eksen ise hayali direnç bileşeni (-Z'') olarak verilmiştir. Nyquist eğrilerinin şekli, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen iyon transferi ve elektrotların iç dirençleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Nyquist eğrileri incelendiğinde, tüm elektrotlarda düşük frekans bölgesinde uzun bir eğim ve yüksek frekans bölgesinde yarım daire şeklinde bir eğri gözlemlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini (R_{ct}) temsil ederken, düşük frekans bölgesindeki eğim, iyon difüzyonunu ve Warburg empedansını ifade etmektedir.

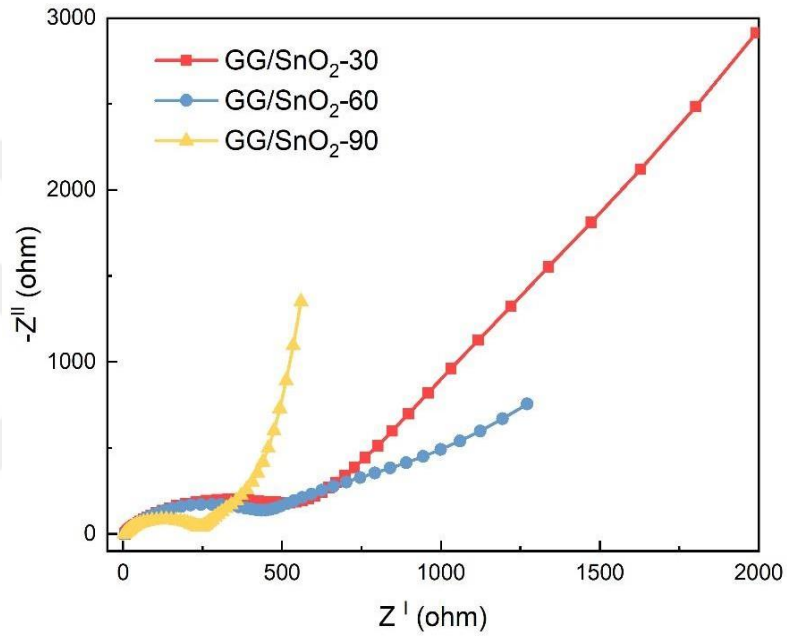
GG/SnO₂-30 elektrotu, diğer numunelere kıyasla en büyük yarım daireye sahiptir. Bu durum, bu elektrotun en yüksek yük transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek SnO₂ içeriğine sahip olmasına rağmen, grafit tabakalarının yeterince homojen dağılmaması veya SnO₂'nin aglomerasyon eğilimi nedeniyle ara yüzeydeki iyon transferi kısmen sınırlanmış olabilir.

GG/SnO₂-60 elektrotu, daha küçük bir yarım daire sergilemiştir ve bu durum, yük transfer direncinin GG/SnO₂-30’a kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. SnO₂ ve grafit oranının daha dengeli olması, elektrotun ara yüzeyde daha iyi bir iyon transferi sağlamasına yol açmıştır. Bu durum, GG/SnO₂-60 elektrotunun daha iyi bir elektrokimyasal performans sunduğunu göstermektedir.

GG/SnO₂-90 elektrotu, en küçük yarım daireye sahiptir ve bu da yük transfer direncinin en düşük olduğunu ve ara yüzeyde iyon transferinin en verimli şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek SnO₂ içeriği, başlangıç kapasitesinin yüksek olmasını sağlamış ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında daha düşük iç direnç sunmuştur. Ancak, SnO₂'nin yüksek oranı nedeniyle çevrim stabilitesinde bazı sorunlar yaşanabilir.

Yük transfer direnci (R_{ct}) açısından en düşük değer GG/SnO₂-90 numunesinde gözlemlenirken, en yüksek değer GG/SnO₂-30 numunesinde elde edilmiştir. İyon difüzyonu ve Warburg empedansı, tüm numunelerde benzer bir eğim göstermiştir. Ancak GG/SnO₂-60 numunesi, dengeli bir yapı sergileyerek hem düşük direnç hem de iyi bir difüzyon performansı sunmuştur. SnO₂ içeriği arttıkça yük transfer direncinin azalması, SnO₂'nin lityum iyonlarına karşı yüksek reaksiyon kabiliyeti ve ara yüzeyde daha düşük direnç sunmasıyla açıklanabilir.

Ancak GG/SnO₂-30 numunesindeki yüksek direnç, bu numunede SnO₂'nin homojen dağılmaması veya aglomerasyon oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Bu EIS sonuçları, GG/SnO₂ kompozit elektrotlarının SnO₂ içeriğine bağlı olarak farklı elektrokimyasal davranışlar sergilediğini ve GG/SnO₂-60 ile GG/SnO₂-90 numunelerinin iyon transferi ve iç direnç açısından daha iyi performans sunduğunu göstermektedir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki düşük yük transfer direnci, bu numunelerin enerji depolama cihazlarında verimli bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6. 12. GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90 elektrotlarına empedans spektroskopisi analiz sonuçları

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere genişletilmiş grafit (GG) ve GG/SnO₂ kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve bu kompozitlerin yapısal, termal ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmanın ana amacı, SnO₂'nin yüksek kapasite potansiyelini kullanırken, grafit ile oluşturulan kompozit yapı sayesinde SnO₂'nin hacim genleşmesi sorununu kontrol altına almak ve çevrim kararlılığını artırmaktır.

Deneyisel çalışmalarda ilk olarak genişletilmiş grafit (GG) sentezlenmiş ve SnO₂ ile kompozitler oluşturulmuştur. Farklı SnO₂ oranlarına sahip üç farklı kompozit üretilmiştir: GG/SnO₂-30, GG/SnO₂-60 ve GG/SnO₂-90. Karakterizasyon çalışmaları, bu kompozitlerin yapısal ve termal özelliklerini ortaya koymuştur. XRD analizleri, genişletilmiş grafit tabakaları arasında SnO₂'nin homojen şekilde dağıldığını ve artan SnO₂ içeriğinin kompozitin kristal yapısını etkilediğini göstermiştir. Düşük SnO₂ oranlarında grafit yapısı daha baskınken, yüksek SnO₂ içeriklerinde SnO₂'nin kristal fazının daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. SEM analizleri, SnO₂ nanopartiküllerinin grafit yüzeyi ve tabakaları arasına başarılı bir şekilde yerleştiğini, ancak yüksek SnO₂ içeriğinde partiküllerin aglomerasyon eğilimi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Raman spektroskopisi sonuçları, genişletilmiş grafitin yapısal düzeninin bozulduğunu ve tabaka arası mesafenin arttığını doğrulamış, bu durumun SnO₂ ile yapılan kompozitlerde elektrokimyasal performansı iyileştiren bir faktör olduğu belirtilmiştir. TG/DTG analizleri, GG/SnO₂ kompozitlerinin termal dayanımını artıran SnO₂ içeriğinin önemini vurgulamış ve kalan ağırlık oranları ile kompozitlerdeki SnO₂ miktarını doğrulamıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında yapılan şarj-deşarj testleri, GG/SnO₂ kompozit elektrotlarının saf SnO₂'ye kıyasla daha yüksek çevrim kararlılığı sergilediğini göstermiştir. Özellikle GG/SnO₂-60 kompozit elektrotu, dengeli bir SnO₂ oranına sahip olduğu için uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite değerleri sunmuştur. Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri, GG/SnO₂ elektrotlarının redoks davranışlarını daha kararlı bir şekilde sergilediğini ve SnO₂'nin grafit ile birlikte kullanımının çevrim içi kapasite kaybını önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, GG/SnO₂ kompozitlerinin yük transfer direncinin düşük olduğunu ve iyon transfer kinetiğinin iyileştirildiğini göstermiştir.

Sonuç olarak, genişletilmiş grafit ile SnO_2 'nin homojen olarak birleştirildiği kompozitler, lityum-iyon piller için yüksek performanslı ve çevrim kararlılığı yüksek anot malzemesi olarak umut vaat etmektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, genişletilmiş grafit/ SnO_2 kompozitlerinin enerji depolama teknolojilerinde alternatif malzemeler olarak kullanılabileceğini ve endüstriyel ölçekli uygulamalara uygun şekilde geliştirilebileceğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara dayanarak, gelecekte yapılabilecek geliştirme ve araştırma önerileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- **Farklı metal oksit nanopartikülleri ile kompozitlerin geliştirilmesi:** SnO_2 yerine diğer metal oksitler (örneğin, TiO_2 , Fe_2O_3 veya ZnO) kullanılarak GG tabanlı kompozitlerin sentezi yapılabilir ve bu malzemelerin lityum-iyon pillerdeki performansları karşılaştırılabilir.
- **Çok katmanlı kompozit yapılar:** SnO_2 'nin yanı sıra başka aktif malzemeler eklenerek çok katmanlı kompozit anot malzemeleri tasarlanabilir. Böylece kapasite, çevrim kararlılığı ve enerji yoğunluğu daha da artırılabilir.
- **Yüzey modifikasyonları:** Genişletilmiş grafitin yüzeyi çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek SnO_2 'nin yüzeye daha iyi tutunması sağlanabilir. Bu yaklaşım, kompozitlerin yapısal bütünlüğünü ve elektrokimyasal performansını artırabilir.

Bu tür ileri çalışmalar, genişletilmiş grafit/ SnO_2 kompozitlerinin sadece lityum-iyon pillerde değil, aynı zamanda sodyum-iyon piller ve süperkapasitörler gibi diğer enerji depolama cihazlarında da kullanılabilirliğini artırabilir.

KAYNAKÇA

Chen, X., Xiao, F., Lei, Y., Lu, H., Yan, M., Xu, J., & Zhang, J. (2021, Ağustos). A novel approach for synthesis of expanded graphite and its enhanced lithium storage properties.

Journal of Energy Chemistry, 59, 292-298.

Deng, X., Zhu, M., Ke, J., Li, W., Xiong, D., Feng, Z., & He, M. (2021). SnO₂-ZnO nanoparticles wrapped in graphite nanosheets as a large-capacity, high- rate and long-lifetime anode for lithium-ion batteries. *Chemical Physics Letters*.

Fang , G., Li, H., Chen, Z., & Liu , X. (2010, Aralık). Preparation and characterization of stearic acid/expanded graphite composites as thermal energy storage materials. *Energy*, 35(12), 4622-4626.

He, Z.-K., Sun , Q., Xie, K., Lu, P., Kamali, A., & Shi , Z. (2019, Temmuz 5). Reactive molten salt synthesis of natural graphite flakes decorated with SnO₂ nanorods as high performance, low cost anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1213-1222.

Rathnayake, R., Duignan, T., Searles, D., & Zhao, X. (2021, Ocak). Exploring the effect of interlayer distance of expanded graphite for sodium ion storage using first principle calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23.

Wei , L., Yu, Q., Yang, X., Shen, W., Kang, F., Ma, L., & Huang , Z.-H. (2022). A facile assembly of SnO₂ nanoparticles and moderately exfoliated graphite for advanced lithium-ion battery anode. *Elektrochimica Acta*, 432.

Zhang, F., Zhao, Q., Yan, X., Li, H., Zhang, P., Wan, L., . . . Ding, L. (2016). Rapid preparation of expanded graphite by microwave irradiation for the extraction of triazine herbicides in milk samples. *Food Chemistry*, 197, 943-949.(2023, Temmuz 25).

GMCELL Specialize in Battery Field: Lityum iyon bataryaların gelişimi [Erişim :05.07.2022 , <https://www.gmcellgroup.com/tr/news/advances-in-lithium-ion-batteries-pave-the-way-for-a-sustainable-future/>] adresinden alındı

Alaf, M. (2024, Mart). *Lityum İyon Piller için Sn/SnO₂/KNT Kompozit Anotlarının geliştirilmesi.* (Yayınlanmış Doktora tezi) Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

Alaf, M., Hatipoğlu, G., Toçoğlu, U., & Akbulut, H. (2017). Li-iyon piller için kalay esaslı grafen kompozit anotun yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(8), 941 - 944.

Barut, G. N. (2019, Mayıs). *Katı Hal Lityum İyon Pillerinin üretimi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu*. Sakarya (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

Baş, A. B. (2021). *Grafit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Onaylanmış Yüksek Lisans tezi)İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Can, S. (2021). *Li₂Si₅-Grafen Kompozit Anotların Lityum-iyon pillerdeki performanslarının incelenmesi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,(Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi).

<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp> adresinden alındı

Choi, S., Mamak, M., Cordola, E., & Stadler, U. (2011, Mart). Large scale production of high aspect ratio graphite nanoplatelets with tunable oxygen functionality. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5142-5147.

Çen, X., Haiying , L., Lei, Y., Zhang, J., Xiao, F., Wang, R., . . . Xu, J. (2022). [5] Expanded graphite confined SnO₂ as anode for lithium ion batteries with low average working potential and enhanced rate capability. *Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 165-171.

Daniel. (tarih yok). Die Entwicklung der Elektronenmikroskopie vom Bild über die Analyse zum Nanolabor. *University of Basel, Zentrum für Mikroskopie*.

Dokan, F. K. (2016). *Lityum İyon Pillerde Anot Aktif Madde Olarak Kullanılan Li₄Ti₅O₁₂ bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi*. Kayseri: (Yayınlanmış Doktora Tezi) Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Elmusa, B., & Ay, N. (2022). Lityum iyon pilleri ayırıcılarında hekzagonal bor nitrür kullanımı ve gelişmeler. *Bor Dergisi*, 440 - 452.

Erikli, E. (2014). *Grafen Oksit/ Aramid ve Grafen/Aramid Kompozitlerin Geliştirilmesi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi) Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.

- Ernst, R.** (1986). Ernst Ruska Autobiography. *Vikipedi Özgür Ansiklopedi, Nobel Foundation*.
- Hou, B., Sun, H.-j., Peng, T.-j., & Zhang, X.-y.** (2020, mAYIS). Rapid preparation of expanded graphite at low temperature. *New Carbon Materials*, 35, 262-268.
- İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı.** (tarih yok). <https://merkeziarastirmalab.ikcu.edu.tr/> adresinden alındı
- Li, H.-Y., Yu, Y., Liu, L., Liu, L., & Wu, Y.** (2017, Şubat 20). One-step electrochemically expanded graphite foil for flexible all-solid supercapacitor with high rate performance. *Electrochimica Acta*, 228, 553-561.
- Li, J., Li, J., & Li, M.** (2008). Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite. *Materials Letters*, 2047-2049.
- Li, L., Zhang, W., Pan, W., Wang, M., Zhang, H., Zhang, D., & Zhang, D.** (2021). Application of expanded graphite-based materials for rechargeable batteries beyond lithium-ions. *Nanoscale*, 19291–19305.
- Li, X., Lei, Y., Qin, L., Han, D., Wang, H., Zhai, D., . . . Kang, F.** (2021, Şubat). Mildly-expanded graphite with adjustable interlayer distance as high-performance anode for potassium-ion batteries. *Carbon*, 172, 200-206.
- Li, Y., Zhao, Y., Huang, G., Xu, B., Wang, B., Pan, R., . . . Mei, Y.** (2017). ZnO Nanomembrane/Expanded Graphite Composite Synthesized by Atomic Layer Deposition as Binder-Free Anode for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 38522-38529.
- Lin, S., Dong, L., Zhang, J., & Lu, H.** (2016). Room-Temperature Intercalation and ~1000-Fold Chemical Expansion for Scalable Preparation of High-Quality Graphene. *Chemistry of Materials*, 28, 2138-2146.
- McMullan, D.** (1988). Von Ardenne and the scanning electron microscope. *Proc Roy Microsc Soc*, 283-288.
- McMullan, D.** (2006). *Vikipedi Özgür Ansiklopedi. Taramalı elektron mikroskobu*: [Erişim: 01.05.2025, https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı_elektron_mikroskobu]
- On, P.** (tarih yok). *Lityum İyon pil teknolojisi, Lityum Pillerin Tarihçesi*. Power On, We Power The Future. [Erişim: 05.04.2024, <https://poweron.com.tr/uploads/dokumanlar/8912-lityum-ion-bataryalarin-tarihcesi-ve-operasyonlari.pdf>]

Öncel, V. (2018). *Li-iyon piller için Grafen Esaslı Anotların geliştirilmesi*. (Onaylanmış Yüksek Lisans Tezi) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Öztürk, T. (2021). Mezo- Gözenekli SnO₂ Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(2), 466-472.

Peng, T., Liu, B., Gao, X., Luo, L., & Sun, H. (2018, Haziran 30). Preparation, quantitative surface analysis, intercalation characteristics and industrial implications of low temperature expandable graphite. *Applied Surface Science*, 444, 800-810.

Ruan, J., pang, Y., Luo, S., Yuan, T., Peng, C., Yangab, J., & Zheng, S. (2018). Ultrafine red P nanoconfined between expanded graphene sheets for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 20804-20812.

Üniversitesi, E. O. (tarih yok). Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi , <https://arum.ogu.edu.tr/>

Wu, Y., Pan, Q., Zheng, F., Ou, X., Yang, C., Liu, M., & Huang, C. (2018). Sb@C/expanded graphite as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 481-486.

Xiao, Y., Zai, J., Tian, B., & Qian, X. (2017). Formation of NiFe₂O₄/Expanded Graphite Nanocomposites with Superior Lithium Storage Properties. *Nano-Micro Letters*, 34-42.

Yasmin, A. L.-J., Luo, J.-J., & Isaac M., D. (2006, Temmuz). Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66(9). [Erişim: 08.07.2024, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353805003830>]

Zhang, D., Tan, C., Zhang, W., Pan, W., Wang, Q., & Li, L. (2022). Expanded Graphite-Based Materials for Supercapacitors A Review. *Molecules*.

Zhang, D., Zhang, W., Zhang, S., Ji, X., & Li, L. (2023, Nisan). Synthesis of expanded graphite-based materials for application in lithium-based batteries. *Journal of Energy Storage*, 60.

Zhao, T., She, S., Ji, X., Guo, X., Jin, W., Zhu, R., . . . Wei, B. (2016). Expanded graphite embedded with aluminum nanoparticles as superior thermal conductivity anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 33833-33844.

Zhao, X., Zhao, T., Peng, X., Yang, L., Shu, Y., Jiang, T., & Ahmad, I. (2020). In situ synthesis of expanded graphite embedded with amorphous carbon-coated aluminum particles as anode materials for lithium-ion batteries. *Published by De Gruyter*, 436-444.

Zhu, S., Gao, Y., Zhou, H., Zheng, C., Li, X., & Man, Q. (2023). Expanded graphite/Co@C composites with dual functions of corrosion resistance and microwave absorption. *Journal of Materials Research and Technology*, 3557-3569.

Alaf, M., & Akbulut, H. (2014). Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO₂ double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 247, 692–702.

Alaf, M., Gultekin, D., & Akbulut, H. (2014). Double phase tin oxide/tin/MWCNT nanocomposite negative electrodes for lithium microbatteries. *Microelectronic Engineering*, 126, 143/147 [Erişim: 10.11.2024, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.06.029>]

Bai, L. Z., Zhao, D. L., Zhang, T. M., Xie, W. G., Zhang, J. M., & Shen, Z. M. (2013). A comparative study of electrochemical performance of graphene sheets, expanded graphite and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 107, 555–561. [Erişim: 15.08.2024, <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.06.032>]

Bao, D., Xu, F., Cui, Y., Yuan, S., Zhang, X., Zhu, Y., Gao, Y., & Wang, H. (2021). High-thermal conductivities of epoxy composites via p-phenylenediamine interfacial modification and process intensification. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(41), 51218. [Erişim: 20.07.2024, <https://doi.org/10.1002/APP.51218>]

Chen, X., Lu, H., Lei, Y., Zhang, J., Xiao, F., Wang, R., Xie, P., & Xu, J. (2022). Expanded graphite confined SnO₂ as anode for lithium ion batteries with low average working potential and enhanced rate capability. *Journal of Materials Science and Technology*, 107, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.087>

Kaskhedikar, N. A., Cui, G., Maier, J., Fedorov, V., Makotchenko, V., & Simon, A. (2011). Superfine Expanded Graphite with Large Capacity for Lithium Storage. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 637(5), 523–529. [Erişim: 11.09.2024, <https://doi.org/10.1002/ZAAC.201000364>]

Li, Y., Lin, K., Qin, X., Zeng, K., Liu, Y., Xia, Y., Lv, F., Zhu, H., Kang, F., & Li, B. (2021). A nanoscale interlayer void design enabling high-performance SnO₂-carbon anodes. *Carbon*, 183, 486–494. [Erişim: 01.02.2025, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.089>]

- Liu, Z., Li, G., Cui, T., Borodin, A., Kuhl, C., & Endres, F.** (2018). A battery-supercapacitor hybrid device composed of metallic zinc, a biodegradable ionic liquid electrolyte and graphite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(1), 91–101.
- Murugan, P., Nagarajan, R. D., Shetty, B. H., Govindasamy, M., & Sundramoorthy, A. K.** (2021). Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review. *Nanoscale Advances*, 3(22), 6294–6309.
- Nguyen, G. T., Ly, T. N., Tran, N. T., Tuan, H. N. A., Hieu, N. H., & Bui, T. H.** (2023). Glutaric acid/expanded graphite composites as highly efficient shape-stabilized phase change materials at medium-temperature. *Journal of Energy Storage*, 63, 107038.
- Popova, A. N.** (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry*, 60(9), 361–365.
- Wang, R., Xu, C., Sun, J., Gao, L., & Yao, H.** (2014). Solvothermal-induced 3D macroscopic SnO₂/nitrogen-doped graphene aerogels for high capacity and long-life lithium storage. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(5), 3427–3436.
- Wei, L., Ren, X., Hou, S., Li, J. H., Shen, W., Kang, F., Lv, R., Ma, L., & Huang, Z. H.** (2023). SnO₂/Sn particles anchored in moderately exfoliated graphite as the anode of lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 442(December 2022), 141908.
- Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., & Wang, C.** (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications* 2014 5:1, 5(1), 1–10.
- Xu, B., Wu, M. S., Liu, G., & Ouyang, C. Y.** (2012). Understanding the effect of the layer-to-layer distance on Li-intercalated graphite. *Journal of Applied Physics*, 111(12).
- Yan, Y., Ben, L., Zhan, Y., & Huang, X.** (2016). Nano-Sn embedded in expanded graphite as anode for lithium ion batteries with improved low temperature electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 187, 186–192.