

Li₂₂Si₅-Grafen Kompozit Anotların Lityum-İyon Pillerdeki Performanslarının İncelenmesi

Süleyman Can

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart 2021

Investigation of $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -Graphene Composite Anodes Performance in Lithium-Ion
Batteries

Süleyman Can

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgy and Materials Engineering

March 2021

Li₂₂Si₅-Grafen Kompozit Anotların Lityum-İyon Pillerdeki Performanslarının İncelenmesi

Süleyman CAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Malzeme Bilimi Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ANIK

Mart 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa ANIK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Li₂₂Si₅-Grafen Kompozit Anotların Lityum-İyon Pillerdeki Performanslarının İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 03.03.2021

Süleyman CAN

ÖZET

Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların, yakın gelecekte dünyanın enerji ihtiyacını karşılayamayacak hale gelmesi kaçınılmazdır. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynakları konusundaki araştırma ve geliştirme çalışmaları, dünya çapında ilgi çeken konulardan biri haline getirmiştir. Dolayısıyla enerji üretimi ile depolanması için gelişmiş cihazları ve ilgili malzemeleri araştırmak, artan küresel enerji talebini karşılamak için kilit bir konudur. Günümüzde Li-iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlar için ana enerji depolama teknolojisi olarak kabul edilmektedir ve yakın gelecekte de bu konumunu koruyacağı öngörülmektedir.

Bu çalışmadaki amaç, Li-iyon pil uygulamaları için Si anoduna alternatif olabilecek $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve grafen esaslı kompozit anot malzemelerinin sentezlenmesi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesidir. Bu doğrultuda kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit nano yapıları malzeme ve mekanik alaşımlama yoluyla üretilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, kompozit anot olarak hazırlanıp Li-iyon pil performansları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar süresince LiSiRGO_{10} , LiSiRGO_{15} ve LiSiRGO_{20} olmak üzere üç farklı bileşime sahip anot malzemeleri kullanıldığı Li-iyon pilde, en iyi elektrot performansını LiSiRGO_{15} numunesi göstermiştir. LiSiRGO_{15} anodu, 20 çevrim sonunda 1382 mA sa. g^{-1} deşarj kapasitesine sahiptir. Bu anot malzeme, başlangıç ve 20. çevrimde sırasıyla %91,7 ve %98,6'lık kolombik verim göstermiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, düşük PVDF içeriğine sahip kompozit elektrotlar yüksek bir deşarj kapasitesi sergilemelerine rağmen, çevrimsel performansları oldukça zayıftır. Bununla birlikte PVDF ve RGO içeriğinin artması, kompozit elektrotlarda yük transfer direncinin ve deşarj kapasitesinin tersinmezliğinin artmasına neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon piller, Grafen, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ Alaşımı, Kompozit Anot

SUMMARY

It is inevitable that fossil fuels, which are widely used today, will not be able to meet the energy needs of the world in the near future. For this reason, research and development studies on renewable energy sources have made it one of the topics that attract worldwide attention. Therefore, searching for advanced devices and related materials for energy production and storage is a key issue to meet the increasing global energy demand. Today, Li-ion batteries are considered the main energy storage technology for portable electronic devices and are expected to maintain this position in the near future.

The aim of this study is to synthesize graphene-Li₂₂Si₅ based composite anode materials that can be an alternative to Si anode for Li-ion battery applications and to determine their electrochemical performance. In this direction, reduced graphene oxide nano-structured material synthesized using chemical methods and Li₂₂Si₅ alloy produced by mechanical alloying were prepared as composite anode and Li-ion battery performance was investigated.

LiSiRGO15 sample showed the best electrode performance in Li-ion batteries, where anode materials with three different compositions, LiSiRGO10, LiSiRGO15 and LiSiRGO20, were used during experimental studies. The LiSiRGO15 anode has a discharge capacity of 1382 mA h g⁻¹ after 20 cycles. This anode material showed a coulombic efficiency of 91.7% and 98.6%, respectively, in the initial and 20th cycle. According to the experimental results obtained, although composite electrodes with low PVDF content exhibit a high discharge capacity, their cyclic performance is quite poor. However, the increase in the content of PVDF and RGO caused an increase in the charge transfer resistance and irreversibility of the discharge capacity in composite electrodes.

Keywords: Li-ion batteries, Graphene, Li₂₂Si₅ Alloy, Composite Anode

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER	3
2.1. Giriş	3
2.1.1. Elektrokimyasal kavramlar	4
2.2. Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensibi.....	5
2.3. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri	9
2.3.1. Anot aktif maddeler.....	9
2.3.2. Katot aktif maddeler.....	10
2.3.3. Elektrolit.....	11
2.3.4. Seperatör.....	12
3. GRAFEN	13
3.1. Giriş	13
3.2. Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	14
3.2. Grafen Sentez Yöntemleri	19
3.2.1. Kimyasal sentez yöntemi ve termal indirgeme	21
3.3. Grafenin Kullanım Alanları	24
4. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER	26

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1. Giriş	26
5.1. Silisyum Esaslı Anot Malzemeler.....	28
4.2.1. Li-Si alaşımlı anot malzemeler	31
4.2.2. Grafen/Si yapılı anot malzemeler.....	38
4.3. Grafen-Li _x Si Kompozit Anot.....	40
5. MATERYAL VE YÖNTEM	41
5.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	41
5.2. Li ₂₂ Si ₅ Alaşımı Üretimi	44
5.3. Li ₂₂ Si ₅ – Grafen Nanokompozit Anotların Üretimi	44
5.4. Düğme Pil Hücresinin Montajı	45
5.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	47
5.5.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	47
5.5.2. Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	47
5.5.3. Raman spektroskopisi	48
5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	48
5.5.5. Elektrokimyasal analizler.....	49
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
6.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)	50
6.2. Faurier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizleri	51
6.3. Raman Analizleri	52
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri.....	53
6.5. Elektrokimyasal Analizler	55
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Farklı şarj edilebilir pillerin enerji yoğunlukları ve özgül enerjilerinin karşılaştırılması.....	2
2.1. Lityum iyon pilin çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi.....	6
2.2. Çeşitli elektrotlara sahip lityum iyon pillerin elektrik bant diyagramı.....	7
3.1. Karbon esaslı allotrop malzemeler.....	13
3.2. Grafen ile ilgili makale ve patent sayıları (mavi olan sütunlar makaleleri temsil ederken turuncu sütunlar patentleri temsil etmektedir).....	14
3.3. Grafen yapısında 0.142 nm C-C bağ uzunluğu gösteren bir petek örgüsünde bağlanmış karbon atomları.....	15
3.4. (a) Bir karbon atomunun atom yapısı, (b) Karbon atomlarındaki elektronların enerji seviyeleri, (c) sp^2 hibritlerinin oluşumu, (d) Grafenin kristal kafesi, A ve B, farklı alt kafeslere ait karbon atomlarıdır, a_1 ve a_2 hücre vektörleridir ve (e) sp^2 hibritleşmesi ile oluşturulan Sigma (σ) bağı ve pi (π) bağı.....	15
3.5. (a) $\epsilon_{2p} = 0$ eV, $\gamma_0 = 3.033$ eV ve $s_0 = 0.129$ eV ile sıkı bir bağlama yöntemi ile hesaplanan grafenin bant yapısı ve (b) Enerji bantlarının $k_y = 0$ çizgisi boyunca dalga vektörü bileşen k_x ' in bir fonksiyonu olarak çizildiği bant yapısı.....	16
3.6. Bal peteği yapısı ve Brillouin bölgesi.....	17
3.7. Grafen sentez yöntemleri akış şeması.....	19
3.8. Temel olarak grafen sentez yönteminin şematik gösterimi.....	20
3.9. Brodie, Staudenmaier ve Hummers yöntemleri kullanılarak kimyasal olarak oksitlenme ile grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.....	22
3.10. Grafitten grafenin kimyasal sentezi işlemini göstermektedir.....	23
4.1. Günümüzde üzerinde çalışılan çeşitli anot malzemelerinin potansiyel ve kapasite değerlerinin şematik olarak gösterimi.....	27
4.2. Grup IV elementlerinin kristal yapıları ve kapasiteleri (a) Kübik Si, kübik Ge, tetragonal Sn ve kübik Pb' nin kristal yapıları ve (b) C (LiC_6), Si ($Li_{4.4}Si$), Ge ($Li_{4.25}Ge$), Sn ($Li_{4.25}Sn$) ve Pb ($Li_{4.25}Pb$) gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri.....	32
4.3. (a) Li-Si/Cu (b) Si/Cu elektrotlarının lityumlanma/delityumlanma mekanizmalarının şematik gösterimi.....	33

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.4.	Li-Si faz diyagramı.....	35
4.5.	Yapılan hesaplamalar sonucu Li-Si alaşımları için kapasite ve hacimsel genleşme miktarlarını gösteren grafik.....	37
5.1.	Grafen Oksit ve Grafen sentezinde izlenen yolun şematik gösterimi.....	41
5.2.	Grafit oksit üretimi (a) Asitlerin ilavesi sonrası karışım, (b) 18 saatlik karıştırma işleminden sonra karışım ve (c) H ₂ O ₂ ilavesi sonrası karışım.....	42
5.3.	(a) Santrifüjleme işlemlerine tabi tutulmak suretiyle yıkama ve saflaştırma basamaklarındaki karışım, (b) sonikasyon işleminin ardından elde edilen grafen oksit dispersiyonu ve (c) termal indirgenme işleminin yapıldığı atmosfer kontrollü fırın ile muhafaza edilen indirgenmiş grafen oksit nanoyapılar.....	43
5.4.	Mekanik alaşımlandırma işlemi öncesi (a) kullanılan vial (b) yüksek enerjili bilyalı değirmen (c) mekanik alaşımlandırma sonrası.....	44
5.5.	(a) Bakır folyo üzerine kaplanmış anot malzeme ve (b) düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş anotlar, sırasıyla LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20.....	45
5.6.	CR2016 düğme pil hücrelerinde kullanılan pil bileşenleri ve montajı.....	46
5.7.	(a) Elektrokimyasal testlerde kullanılan Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve (b) Li-iyon pil hücresi ve deney düzeneği.....	46
6.1.	(a) Grafite, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ve (b) sentezlenen Li ₂₂ Si ₅ alaşım tozunun XRD desenleri.....	50
6.2.	GO ve RGO numunelerine ait FTIR spektrumları.....	51
6.3.	GO ve RGO numunelerine ait Raman spektroskopisi sonuçları.....	52
6.4.	(a) RGO malzemesi için öncül olarak sentezlenen GO (b) Li ₂₂ Si ₅ alaşımı.....	53
6.5.	(a) LiSiRGO10 (b) LiSiRGO15 (c) LiSiRGO20 elektrotlarına ait görüntüler.....	54
6.6.	Elektrokimyasal testlerden önce kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları.....	55
6.7.	(a) LiSiRGO10 (b) LiSiRGO15 (c) LiSiRGO20 elektrotlarının CV eğrileri.....	56
6.8.	LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 anot elektrotlarının elektrokimyasal şarj ve deşarj deneylerine ait sonuçlar.....	57
6.9.	LiSiRGO15 elektrodunun deşarj çevrim performansı.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Şimdiye kadar geliştirilen popüler Li-iyon teknolojileri.....	8
3.1. Bazı karbon allotroplarının özellikleri.....	17
4.1. Lityum depolama mekanizmasına dayalı üç farklı anot tipinin avantaj ve bilinen yaygın sorunları.....	27
4.2. Çeşitli anot malzemelerinin bazı özellikleri.....	28
4.3. Bilinen anot malzemelerinin oluşturduğu bileşikler ve teorik şarj kapasiteleri.....	32
4.4. Çeşitli Li-Si alaşımlarının bazı özellikleri.....	36
5.1. Kompozit elektrotların isimlendirmeleri ve bileşimleri.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
Al	Alüminyum
C	Karbon
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbondioksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
HCl	Hidroklorik asit
KMnO ₄	Potasyum permanganat
Li	Lityum
LiPF ₆	Lityum hegzaflorofosfat
Mn ₂ O ₇	Manganez (VII) oksit
NaNO ₃	Sodyum nitrat
Ni	Nikel
Si	Silisyum
°C	Santigrat derece
σ	Sigma
π	İletkenlik bandı
π*	Değerlik bandı

Kısaltmalar

μm	Mikro metre
BMO	Üst enerji seviyesi
BZ	Brillouin Alanı
cm	Santimetre
CV	Çevrimsel voltagram
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DMC	Dimetil karbonat
DMF	Dimetil formamid

EC	Etilen karbonat
EIS	Empedans spektroskopisi
eV	Elektron volt
FTIR	Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	Gram
GO	Grafen oksit
İEMO	Alt enerji seviyesi
m	Metre
mA	Mili amper
MPa	Mega paskal
nm	Nanometre
NMP	N-metil-2-pirrolidon
PVDF	Polivinilidin florür
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
rpm	Dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
sa.	Saat
SEI	Katı elektrolit arayüzü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
V	Volt
W	Watt
XRD	X-ışını difraksiyonu

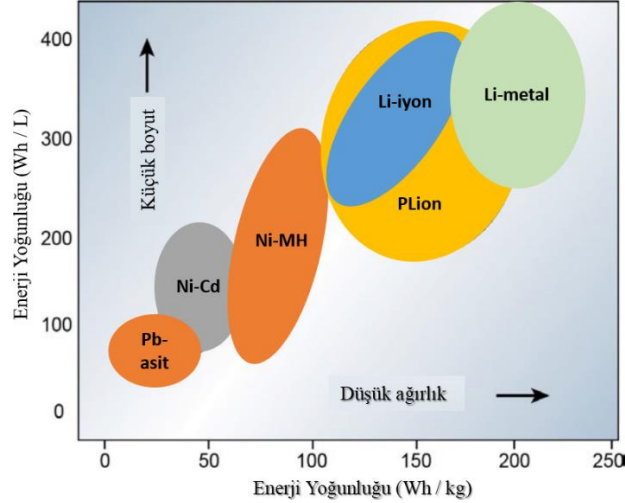
1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde insanlığın fosil yakıtlara olan yüksek bağımlılığı çevre, iklim ve insan sağlığı ile ilgili endişelerin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu tür yakıtların yakın gelecekte insanların enerji ihtiyacını karşılayamayacak hale gelmesi, yenilenebilir enerji kaynakları konusundaki araştırma ve geliştirme çalışmalarını dünya çapında ilgi çeken konulardan biri haline getirmiştir. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının geniş kullanımı için yüksek verimli enerji dönüşümü ve depolama özelliklerine sahip cihazlara yönelik artan talep ortaya çıkmıştır. Bunlara bağlı olarak fosil yakıt bağımlılığının azaltılması ve elektrikli araçların elektrifikasyonu için önemli çabalar sarf edilmiş ancak uygun enerji depolama cihazlarında halen bir dizi sorunlar görülmektedir. Bu nedenle mevcut pil sistemlerinin enerji yoğunluğunun ve çevrim sayısının artırılması, güvenlik sorunlarının giderilmesi ve maliyet bakımından günlük yaşamda kullanılabilir hale getirilmesi gibi pil sistemlerinin temel sorunlarına yönelik çalışmalar yapılması zorunlu hale gelmiştir.

Elektrokimyasal hücre olarak tanımlanan pil, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan bir cihazdır. Elektrokimyasal pilin 1700' lü yılların sonunda Alessandro Volta tarafından icat edildiği kabul edilmektedir. Volta' nın çalışması, pil tarihinin hızlı bir evrimini sağlayarak elektrokimyasal bilimin ilerlemesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Scrosati, 2011). Birçoğu on dokuzuncu yüzyılda gerçekleşen önemli elektrokimyasal sistemlerin keşfiyle, günümüzde kullanılan pillerin temeli atılmıştır. Bu doğrultuda pil evrimindeki önemli bir adım olan kurşun-asit şarj edilebilir pilinin icadı ve devamında nikel-kadmiyum pilin keşfedilmesi ile birlikte bu sistemler, gerek endüstriyel uygulamalar gerekse günlük hayatımızda kullandığımız güç kaynakları olarak yerini korumaktadır (Deng, 2015).

Bu keşiflerin ardından zamanın teknolojisinin gereksinimleri tatmin edici bir şekilde karşılandığı için bir yüzyıldan uzun bir süre boyunca çok fazla yenilik olmamıştır. Ancak zamanla gelişen taşınabilir enerjiye yönelik talebin artması nedeniyle bu durum 1960 yıllarının sonlarında önemli ölçüde değişmiştir. Bu kapsamda ortaya çıkan; yüksek enerji yoğunluğu, uzun ömürlülük ve güvenilirlik gibi önemli ihtiyaçlar karşısında geleneksel

pillerin yetersiz kalacağı anlaşılmıştır. Şekil 1.1’ de şarj edilebilir pillerin enerji yoğunlukları ve özgül enerjilerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 1.1. Farklı şarj edilebilir pillerin enerji yoğunlukları ve özgül enerjilerinin karşılaştırılması (Deng, 2015).

Şekil 1.1’ den anlaşılacağı üzere nikel-kadmiyum veya kurşun-asit pilleri gibi geleneksel pillerin gravimetrik ($W \text{ sa. } kg^{-1}$) ve hacimsel enerji yoğunluğu ($W \text{ sa. } cm^{-3}$) değerinin düşük olması en önemli eksikliklerdir. Dolayısıyla uzun çalışma ömrü ile birlikte daha yüksek enerji-ağırlık ve enerji-hacim oranı sağlayan yeni pillere ihtiyaç duyulmuştur (Deng, 2015). Bu amaçla lityumdan yararlanan yeni nesil pillerin geliştirilmesiyle süreç başlamıştır. Günümüzde Li-iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlar için ana enerji depolama teknolojisi olarak kabul edilmektedir ve yakın gelecekte de bu konumunu koruyacağı öngörülmektedir (Kim vd., 2011).

Son yıllarda, Li-iyon piller için pil bileşeni olan elektrotların elektrokimyasal davranışları hakkında kapsamlı araştırmalar gerçekleştirilmeye devam edilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu birçok sorun çözüme kavuşturulmuş olsa da Li-iyon piller için hâlâ çözülmesi gereken en önemli sorunun düşük kapasite değerleri olduğu açıktır. Bu çalışmada, düşük kapasite sorununa odaklanmak suretiyle grafit anota alternatif olarak düşünülen grafen- $Li_{22}Si_5$ kompozit anot malzemelerin sentezi ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Elektrot malzeme içeriğindeki farklı $Li_{22}Si_5/rGO/PVDF$ oranlarının, anot performansı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır.

2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Günümüzde ticari olarak kullanılan birçok pil çeşidi vardır. Bunlar bir kez kullanılmak üzere tasarlanmış tekrar şarj edilemeyen birincil piller ve birden çok kez şarj edilerek kullanılmak amacıyla tasarlanmış ikincil piller olarak ikiye ayrılmaktadır. Lityum iyon piller ikincil pil sınıfındadır ve ilk olarak 1970' lerin başında bir enterkalasyon bileşiği kullanarak ortaya çıkarılmıştır (Whittingham, 1976). Devam eden geliştirme çalışmaları süresince lityum iyon piller için elektrotların tasarım düşüncesi akla gelmiştir. Bu doğrultuda Goodenough vd. (1980) tarafından yeni bir katot malzemesi olarak düzenli bir rock-salt yapısına sahip LiCoO_2 elektrotu tasarlanarak patentlenmiştir.

İlk şarj edilebilir lityum iyon pil hücresi prototipi 1985 yılında ortaya konmuştur (Yoshino, 2012). Bu hücre, saf lityum metalinin elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla ilgili güvenlik sorunlarının üstesinden gelmek için tasarlanmıştır. Lityum iyonlarının elektrolit boyunca hareket edebildiği, patlayıcı bir bozunma olmadan mekanik etkiye dayanabilen yüksek voltajlı (>3 V) bir hücre olarak geliştirilmiştir. Bu hücre için negatif elektrot malzemesi, elektrokimyasal yollarla Li^+ enterkalasyonu yapabildiği gösterilen grafitten oluşturulmuştur (Yazami ve Touzain, 1983). Kullanılan LiCoO_2 pozitif elektrot malzemesi de daha önceden tasarlanan katottur (Goodenough vd., 1980). Lityum iyon pil teknolojisi 1991 yılından bu yana Sony tarafından LiCoO_2/C hücresinin başarılı bir şekilde ticarileştirilmesiyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.1. Elektrokimyasal kavramlar

Bir pil sistemini anlayabilmek için temel olarak bazı tanımlamaların bilinmesi gerekmektedir. Dolayısıyla veriler karşılaştırılırken bu parametrelerden yola çıkılmaktadır. Bir elektrokimyasal hücrenin *teorik voltajı* ya da *açık devre voltajı*, elektrot malzemelerin termodinamik özelliklerine bağlıdır ve temelde şu şekilde tanımlanabilir;

$$E_{oc} = \phi_c - \phi_a \quad (2.1)$$

Burada ϕ_c ve ϕ_a , sırayla katot ve anodun elektrokimyasal potansiyelidir. Bununla birlikte, harici bir yüke bağlandığında hücrenin gözlemlenen çalışma voltajı E_d , iç dirençten kaynaklanan kayıplar ve elektrotlardaki polarizasyon sebebiyle her zaman E_{oc} değerinden daha düşüktür;

$$E_d = E_{oc} - (\eta^{(c)}_{act} + \eta^{(c)}_{conc}) - (\eta^{(a)}_{act} + \eta^{(a)}_{conc}) - iR_i \quad (2.2)$$

Burada $\eta^{(c)}_{act}$ ve $\eta^{(a)}_{act}$ sırasıyla aktivasyon polarizasyonudur. $\eta^{(c)}_{conc}$ ve $\eta^{(a)}_{conc}$ ise difüzyon sebebiyle elektroaktif türlerin birikmesi veya tükenmesinden kaynaklanan konsantrasyon polarizasyonlarıdır. Son olarak bu denklemde i , uygulanan akımı temsil ederken R_i değeri hücrenin iç direncini ifade etmektedir. Polarizasyon değerleri sabit değildir ve uygulanan akım değeri ile doğru orantılıdır. Ayrıca pili şarj etmek için E_{oc} ' dan daha yüksek bir voltaj gereklidir (Esmanski vd., 2008).

$$E_c = E_{oc} + (\eta^{(c)}_{act} + \eta^{(c)}_{conc}) + (\eta^{(a)}_{act} + \eta^{(a)}_{conc}) + iR_i \quad (2.3)$$

Bir hücrenin *elektrokimyasal kapasitesi* (C), elektrokimyasal reaksiyonlardaki toplam elektrik miktarı olarak tanımlanmaktadır:

$$C = \int_0^t i dt \quad (2.4)$$

Kapasitenin birimi kulomb (C) ya da amper-saat (A sa., 1A sa. = 3600 C) olarak gösterilmektedir (Esmanski vd., 2008). Her elektrot, aktif malzemenin miktarıyla belirlenen bir teorik kapasiteye sahiptir. Bir pil elektrotunun kapasitesi genellikle mA sa. g^{-1} cinsinden

ifade edilmektedir. Burada *kapasite*, uygulanan akım (i), elektrot aktif malzemesinin ağırlığı (M) ve reaksiyon süresi (t) ile (Denklem 2.5) hesaplanmaktadır (Esmanski vd., 2008; Kiehne, 2007).

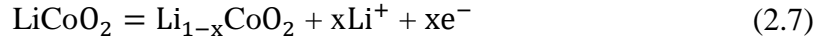
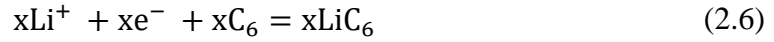
$$C_{\text{elektrot}} = \frac{it}{M} \quad (2.5)$$

Bunların yanında *C oranı* kavramı, pil elektrodunun teorik kapasitesine ulaşması için gerekli olan süreye bağlı olarak belirlenir. Eğer pil bir saat içerisinde deşarj veya şarj edilirse, *C oranı* 1C olarak, iki saatlik bir deşarj işlemi sonrasında tamamlanıyorsa $\frac{C}{2}$ olarak ifade edilmektedir (Esmanski vd., 2008). Ayrıca *spesifik enerji* terimi de birim ağırlık başına depolanan toplam enerji miktarı olarak tanımlanır ve kapasite ile çalışma voltajının bir ürünü olarak kilogram başına Watt-saat ($W \text{ sa. kg}^{-1}$) şeklinde ifade edilmektedir (Kiehne, 2007). Bir pilin elektrokimyasal performansının yorumlanması, yukarıdaki tanımlamalarda yer alan bir dizi parametreye bağlıdır. Günümüz dünyasının enerji sektörü, kayda değer gelişmelere rağmen temel malzemelerin performansı, işlevselliği ve dayanıklılığı açısından sürekli zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır.

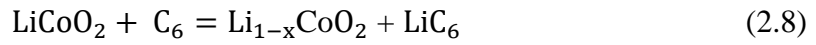
2.2. Lityum İyon Pil Teknolojisi ve Çalışma Prensibi

Lityum iyon pillerin yaygın olarak kullanılabilmesi, nispeten yüksek hücre potansiyeli ve yüksek sıcaklıklarda çalışmasına olanak sağlayan susuz elektrolitlerin kullanılmasıyla ilişkilidir. Nispeten daha yüksek enerji yoğunluğu ile birlikte, lityum iyon piller uzun çevrim ömrü ve düşük oranda kendi kendine deşarj sağlar (Kim vd., 2019). Lityum iyon pil galvanik bir hücredir. İki farklı Li bileşiğindeki reaksiyonların farklı elektrokimyasal potansiyelleri nedeniyle iki elektrot üzerinde bir voltaj oluşur. Anot olarak da adlandırılan negatif elektrotta, deşarj sırasında bir oksidasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonda Li iyonları oksitlenir, elektronlar serbest bırakılır. Elektronlar, serbest bir Li iyonu ile indirgeme reaksiyonunun meydana geldiği pozitif elektrot olan katoda taşınır. Bu reaksiyon şarj sırasında tersine çevrilir (Palacín, 2009).

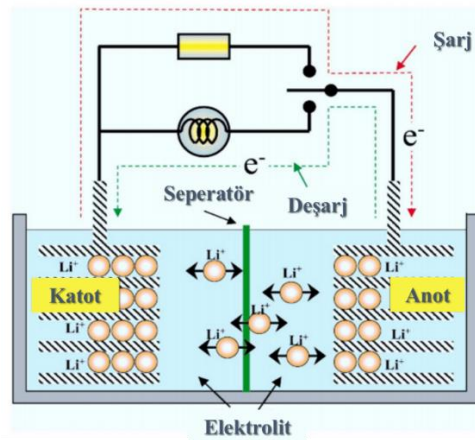
Tipik bir lityum iyon pildeki anot oksitlenme reaksiyonu ve katot indirgenme reaksiyonu sırasıyla;



Her iki reaksiyonda da serbest kalan Li iyonları, elektrolit vasıtasıyla hücre içindeki anot ve katot arasında hareket eder. Genel elektrokimyasal reaksiyon ise şöyledir:

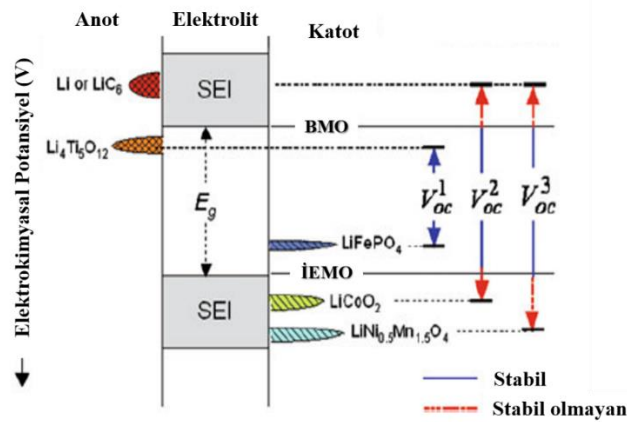


Pil hücresinin montajı ile birlikte hücredeki lityum, elektrolitte Li^+ şeklinde depolanırken katotta ise bir lityum enterkalasyonlu geçiş metali oksit şeklinde depolanır. Bu, anotta Li^+ olmadığı için hücrenin tamamen deşarj halinde monte edildiği anlamına gelir. Hücrenin galvanostatik olarak yüklenmesi üzerine, şarj devresi tarafından sağlanan bir elektromotor kuvvet nedeniyle lityum iyonları, katottan elektrolit vasıtasıyla anoda taşınır. Anot lityum iyonları ile doyurulduğunda, pil tamamen şarj olmuş demektir. Daha sonra hücre şarj devresinden ayrılıp harici bir yük uygulandığında, anottaki lityum iyonları elektrolit vasıtasıyla katoda geçer. Her iki işlem sırasında elektronlar harici bir devre üzerinden aktarılır (Huang vd., 2015). Şekil 2.1, Li-iyon pil hücresinin çalışma prensibini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.1. Lityum iyon pilin çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi (Huang vd., 2015).

Lityum iyon pillerin ticarileşmesinden önce lityum metali, anot olarak kullanıldığında bazı sorunlara neden olmuştur. Anot tarafında lityum kullanıldığında, işlem sırasında lityum ve elektrolit arasındaki etkileşimler nedeniyle istenmeyen reaksiyonlar gözlenmiştir. Sonuç olarak, katı elektrolit ara yüzü (SEI) lityum elektrot üzerinde oluşur ve elektrotun daha fazla korozyonunu önleyerek kısa devreye neden olan dendritler oluşturur (Julien vd., 2015). Bir lityum pilin açık devre enerji diyagramını Goodenough ve Kim (2010) tarafından tartışılmıştır. Şekil 2.2, termodinamik dengede bir Li-iyon pilin elektrotları ve elektrolitinin enerji bant diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.2. Çeşitli elektrotlara sahip lityum iyon pillerin elektrik bant diyagramı (Julien vd., 2015).

Anot ve katot elektrotları, enerji seviyeleri sırasıyla E_A ve E_C olarak adlandırılan elektrokimyasal potansiyeline sahip elektronik iletkenlerdir. Bir lityum hücresinin çalışma potansiyelini (V_{oc}) sınırlar;

$$eV_{oc} = E_C - E_A \geq E_g \quad (2.9)$$

Denklem 2.9' daki e , temel elektronik yük değerini temsil etmektedir. Pratik sulu olmayan lityum pil sistemlerinde anodun, metal ile elektrolit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan SEI adlı bir yüzey tabakası ile kaplandığı öne sürülmüştür. Metal ve çözelti arasında bir faz olarak görev yapan bu film, katı bir elektrolit özelliğine sahiptir. SEI, elektrot-elektrolit sınırında pasifleştirici bir tabaka görevi görür ve Denklem 2.9' daki koşul yerine getirildiğinde hücreye kinetik bir stabilite vermektedir. Aksi takdirde bu tabaka, aşındırıcı bir etkiye sahiptir ve pilin çevrim sayısı ile doğru orantılı bir şekilde büyür (Peled, 1979). Dolayısıyla elektrotların tasarımı elektrolitin BMO ve İEMO seviyelerine uygun olmalıdır.

Şekil 2.2' de sunulan şematik enerji diyagramında $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiFePO_4 çifti için, V_{oc}^l voltaj hücresi E_g ' den küçüktür ve SEI oluşmamaktadır. Bunun nedeni elektrot enerji seviyeleri olan E_C ve E_A ' nin elektrolitik bant boşluğu içinde yer almasıdır. Ayrıca bu durumda çok yüksek güvenlik sağlanmaktadır. Bu avantajların yanında yüksek maliyeti ve elde edilen açık devre potansiyelinin grafit- LiCoO_2 pillerine göre düşük olması, bu elektrot çiftinin kullanımını sınırlandırmaktadır. Grafit- LiCoO_2 hücresi için, grafitte kullanılan sulu olmayan elektrolitlerin BMO' in üzerinde bir E_A değeri vardır ve katodun E_C değeri İEMO seviyesinin altındadır. Sonuç olarak, bu kombinasyon pasifleştirici SEI filminin büyümesine izin verir ve hem grafit hem de LiCoO_2 elektrotlarının kullanılması mümkündür (Julien vd., 2015). SEI filmi ise çevrim boyunca elektrot hacminde değişiklikler meydana geldiğinde iyi mekanik stabiliteye sahip olmalı, elektrolitten elektrotlara hızlı Li^+ transferine izin vermeli ve 40-60°C sıcaklık aralığında iyi bir iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır (Aurbach vd., 2000). Son olarak grafit- $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ hücresi kullanıldığında, elektrot/elektrolit ara yüzeyi kararsızdır. Çizelge 2.1, şimdiye kadar geliştirilen en popüler lityum iyon teknolojilerini listelemektedir.

Çizelge 2.1. Şimdiye kadar geliştirilen popüler Li-iyon teknolojileri (Julien vd., 2015).

Kısaltması	Katot	Anot	Hücre Voltajı (V)	Enerji Yoğunluğu (Whkg^{-1})
LCO	LiCoO_2	Grafit	3.7–3.9	140
LNO	LiNiO_2	Grafit	3.6	150
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Grafit	3.65	130
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$	Grafit	3.8-4.0	170
LMO	LiMn_2O_4	Grafit	4.0	120
LNM	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$	Grafit	4.8	140
LPF	LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.3-2.5	100

2.3. Lityum İyon Pilin Temel Bileşenleri

Bir lityum iyon pil tipik olarak, elektrolit içine batırılan bir ayırıcı ile ayrılmış, yüksek potansiyele sahip bir katot ve buna kıyasla nispeten düşük elektrot potansiyeline sahip bir anottan oluşur (Palacín, 2009). Burada ayırıcı, anot ile katot elektrotları arasında doğrudan teması önleyen Li^+ iyonu geçirgenliğine sahip bir tabakadır. Ayırıcı ve elektrolitler bir pil hücresinin önemli bileşenleri olmasına rağmen lityum iyon pilin ana maliyeti ve ağırlığının elektrotlardan kaynaklanmasından dolayı araştırma ve geliştirme çalışmaları, elektrot malzemeleri üzerine yoğunlaştırılmıştır (Zhang, 2007).

2.3.1. Anot aktif maddeler

Günümüzde yaygın olarak kullanılan iki tür anot malzemesi, karbon (grafit) ve lityum alaşımlı metallere dayanan malzemelerdir. Lityum anotlarında dendrit oluşumu ile ilişkili sorunları önlemek için, minimum potansiyelli enterkalasyon anot malzemesinin kullanılması tavsiye edilmektedir (Mishra vd., 2018). Grafit enterkalasyon bileşiminde lityum, yapıda korunur ve elektrolitlere karşı daha az reaktif hale getirilmektedir. Dolayısıyla lityumlanmış malzemedeki lityum miktarı daha az olacaktır.

Bu durum, elektrokimyasal reaksiyonların alevlenebilirliği ile ilgili herhangi bir güvenlik sorunu teşkil etmemektedir. Ancak hücre voltajındaki azalmaya bağlı olarak performans kaybı ve enerji yoğunluğunu daha da azaltması ile dezavantajlı bir hal almaktadır (Shukla ve Kumar, 2008).

Anot olarak kullanılan birincil karbon malzeme olan grafit, altıgen veya eşkenar olarak paketlenmiş tabakalardan oluşur (Mishra vd., 2018). Bu tür malzemeler; minimum maliyeti, erişilebilirliği ve uygun elektrokimyasal özellikleri sayesinde lityum iyon pillerde en yaygın anot malzeme konumundadır. Yapısal ve yüzey modifikasyonları sayesinde karbon bazlı anotlar, şarj-deşarj verimliliği vedeşarj kapasitelerinde tutarlı iyileşmeler göstermektedir (Shukla ve Kumar, 2008).

Diğer yandan en çok incelenen Li-alaşım anotları arasında Li-Al (lityum alüminyum), lityum iyon piller için anot olarak geliştirilen ilk alaşım malzemelerindedir. Bu malzemenin kullanımında karşılaşılan zorluk ise, lityumlanma ve delityumlanma işlemleri sırasındaki hacimsel değişiktir. Bununla birlikte, bu problem boyutsal olarak kararlı anotların kullanılmasıyla çözülebilir (Shukla ve Kumar, 2008). Ayrıca Li_2TiO_3 , karbon anotlarına alternatif olarak kullanılan başka bir malzemedir. Bu malzeme, diğer birçok enterkalasyon elektrotundan farklı olarak lityumlanma ve delityumlanma işlemi sırasında herhangi bir hacimsel değişiklik göstermediği için iyi bir döngüsel kararlılığa sahiptir (Hummel, 2011). Ancak yüksek çalışma voltajı nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu gerektirmeyen uygulamalar ile sınırlıdır.

2.3.2. Katot aktif maddeler

Lityum iyon pil yapısındaki katot malzemesi, tüm lityum iyonlarının ana ve aktif kaynağıdır. Geçmişten günümüze yaygın olarak kullanılan katot malzemeleri LiCoO_2 , Li-Mn-O, LiFePO_4 ve lityum tabanlı metal oksitlerdir (Mishra vd., 2018; Mekonnen vd., 2016). Bu kapsamda Li-Mn-O, araştırılan en eski bileşiklerden biridir ve halen yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolay erişilebilirliği, düşük maliyeti ve istenen elektrokimyasal özelliklere sahip olması bu malzemenin tercih sebeplerindedir. Diğer taraftan yüksek maliyetli ve toksik olan lityum-kobalt (Li-Co-O) ve lityum-nikel esaslı (Li-Ni-O) malzemelere kıyasla lityum-manganez (Li-Mn-O) katotlar, en yaygın kullanılan pil malzemeleridir (Hummel, 2011; Mekonnen vd., 2016).

Bunların yanında lityum bileşiği halindeki kobalt oksit ve nikel oksitler, derinlemesine incelenmiş katot malzemeleridir. Her ikisi de yüksek yapısal stabilite özelliğine sahipken, sınırlı kaynaklar sebebiyle üretim maliyetleri yüksektir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar, katı çözeltilerinin geliştirilmesi şeklinde olmuştur. En yaygın katı çözeltili bileşikler $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ve $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ dir (Hummel, 2011). Ayrıca bahsi geçen metal oksitler, hızlı şarj ve deşarj gerektiren uygulamalar için oldukça kullanışlıdır. Bu malzemeler 300°C ' nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldıklarında bile kapasite bazında iyi performans göstermektedir.

Diğer taraftan LiFePO_4 bileşiği olarak bilinen olivinler, stabil deşarj platosuna ve 150-160 mA sa. g^{-1} arasında değişen ortalama kapasiteye sahiptir (Hummel, 2011). Bu bileşikler toksik değildir ve çevrimsel kararlılıkları diğer katot malzemelerine göre oldukça yüksektir. Ayrıca geçiş metali demir (Fe) ucuzdur, kolayca bulunur ve çevreye zarar vermemektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerin iletkenliği zayıftır ve şarj voltajı 4V' un altındadır (Shukla ve Kumar, 2008; Mekonnen vd., 2016). Bu sebeple bazı çalışmalarda katot parçacıklarının küçültülmesi ve iletken karbon matrisi ile LiFePO_4 nano kompozitinin kullanılması önerilmiştir (Shukla ve Kumar, 2008; He vd., 2015).

2.3.3. Elektrolit

Herhangi bir elektrokimyasal cihaz gibi, bir lityum pil de anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bir elektrolit kullanılmaktadır. Bu nedenle elektrolit bileşenlerinin seçiminin elektrot malzemeleri tarafından belirlendiği açıktır. Başka bir deyişle, pilde yer alan iki elektrot-elektrolit ara yüzünün kimyası, en uygun optimum elektroliti belirlemektedir. Bununla birlikte ideal bir elektrolit; kimyasal kararlılık, yanıcı olmama, elektrokimyasal stabilite, toksik olmama, bol miktarda bulunabilirlik ve pil bileşenlerini aşındırmama özelliklerine sahip olmalıdır. Lityum piller üzerine yapılan çalışmalar, ideal bir elektrolitin olmadığını bildirmektedir. Ancak kabul edilebilir bir ticari pil için, çalışılabilir bir elektrolit profili mevcuttur (Julien vd., 2015).

Elektrolit, bir pil içinde iyonik taşıma için gerekli olan ortamı sağlar. Şarj edilebilir bir lityum iyon pil için polimer bazlı ve sıvı elektrolit olmak üzere iki tip elektrolit vardır (Goodenough ve Kim, 2010). Sürdürülebilir pil teknolojisi, tuz ve çözücü kombinasyonunu içeren iyi bir elektrolite dayanmaktadır. Polimer bazlı elektrolitlerde tasarım sırasında, polimerin elektrokimyasal stabilitesine bağlı başka kriterlerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Yüksek iyon iletimi olan Polietilen Oksit (PEO) elde etmek için sadece birkaç lityum bazlı tuz veya polimer bulunması kullanımı sınırlandırmaktadır. Sıvı elektrolitler için, daha yüksek iyonik iletim elde etmek üzere seçilebilen farklı çözücüler vardır. Ancak, her iki teknolojiye de zorluklar bulunmaktadır. Sıvı elektrolitte elektrolitin iyon iletimi, çözücünün dielektrik ve viskozite sabiti kavramları tarafından yönlendirilmektedir (Xu, 2004). Polimer elektrolit durumunda ise lityum bazlı polimerde yüksek iyonik iletimin sağlanması gerekmektedir (Mekonnen vd., 2016). Yıllar boyunca

elektrolit tasarımında çok miktarda çözücü denenmiştir ve bunların çoğu organik esterleri ve eterleri içermektedir (Xu, 2004).

Li-iyon pil teknolojisinde kullanılan bir dizi tuz bileşimi içerisinde en yaygın olarak kullanılan tuz LiPF_6 ' dır. Genel olarak, karbonatlar ve esterler anodik olarak daha kararlıyken, eterler katodik ayrışmalara karşı daha dirençlidir (Xu, 2004). Bir pil tasarlanırken çok çeşitli organik çözücüler ve kombinasyonlarla performansı ayarlanabilmektedir. En yaygın elektrolitler, çeşitli karbonatların karışımlarından yapılmaktadır. Sonuç olarak bir lityum iyon pil hücrelerinde tuz ve çözücü seçiminde, çalışma sıcaklığı aralığında iyonik iletkenlik ve pilin performansına yardımcı olabilecek veya engelleyebilecek yan reaksiyonlar en önemli kriterlerdendir (Julien vd., 2015).

2.3.4. Seperatör

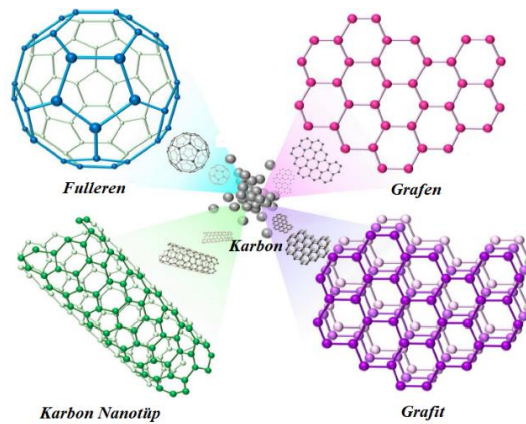
Ayırıcı olarak adlandırılan seperatör, pilin anot ve katot taraflarını fiziksel olarak ayırmak için kullanılan 10 μm ile 30 μm arasında kalınlığa sahip mikro gözenekli bir tabakadır. Temel olarak ayırıcılar serbest iyon akışına izin verecek şekilde gözenekli ve kendi kendine deşarj işlemine neden olacak herhangi bir elektronik akışı önlemek için elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Kimyasal stabilite, gözeneklilik, gözenek boyutu, ayırıcıların geçirgenliği ve kullanılan farklı malzemeler açısından gereklilikler Zhang (2007) tarafından yapılan çalışmada gözden geçirilmiştir. Bu amaçla mevcut lityum iyon pillerde kullanılan hemen hemen tüm ayırıcılar, polietilen veya polipropilen gibi yarı kristalin poliolefin malzemelerden veya ikisinin bir kombinasyonundan imal edilmektedir. Lityum iyon pillerde kullanılan poliolefin ayırıcılar 25 μm ' lik tipik bir kalınlığa sahiptir ve daha yüksek enerji yoğunluklu piller için bu kalınlık değeri 10 μm ' ye düşebilmektedir. Bu değer daha küçük kalınlıklarda mekanik olarak nüfuz etme ile ilgili bir güvenlik riskinin ortaya çıkabilmesi sebebiyle bir sınırdır. Dolayısıyla bu güvenlik endişesi nedeniyle ayırıcılar, delinmeye karşı dirençli ve elektrolitlerle temasta kararlı olmalıdır (Xu, 2004).

3. GRAFEN

3.1. Giriş

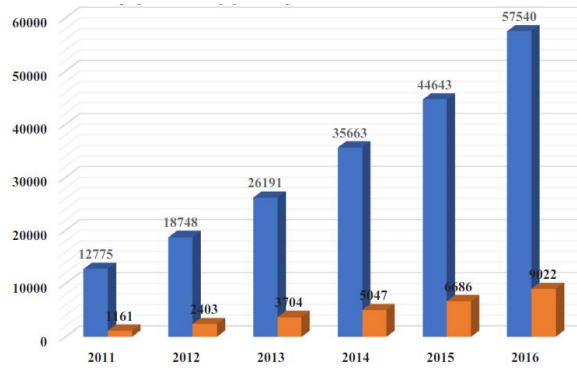
Günümüz dünyasında yaşam, enerji ve çevre alanlarına yönelik bilimsel ve teknolojik araştırmalar, kilit malzemelerin performansı, işlevselliği ve dayanıklılığı konusunda zorluklarla karşı karşıyadır. Bu doğrultuda karbon, onlarca yıldır araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüştür. Hem teknoloji hem de pratik uygulamalarda atılımlar yapabilmek amacıyla karbon bazlı nano yapılar içeren gelişmiş malzemelerin kullanılması yaygınlaşmaktadır. Dolayısıyla karbon nano malzemeler özellikle elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme, sensör sistemleri ve karbon esaslı kompozitler gibi çeşitli önemli uygulamalarda yaygın olarak çalışılmaya devam edilmektedir (Huang vd., 2012; Brownson ve Banks, 2010).

Kroto vd. (1985) tarafından fullerenin, Lijima (1991) tarafından da karbon nanotüplerin keşfinden günümüze kadar olan süreçte birçok yeni karbon allotropu keşfedilmiştir. 2004 yılında keşfedilen grafen, bu gelişmiş karbon nano malzemelerden biri olarak, altıgen bir ağda düzenlenmiş 2 boyutlu tek bir karbon atomu tabakasıdır (Novoselov vd., 2004). Grafenin keşfinden günümüze kadar bilimsel toplum, bu malzemenin potansiyel uygulamalarını kapsamlı bir şekilde keşfetmeye motive olmuştur. Şekil 3.1’ de bahsi geçen karbon esaslı allotrop malzemeler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Karbon esaslı allotrop malzemeler (Cheng vd., 2013).

Grafen; fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi tüm “grafitli” malzemelerin temel yapı taşıdır. Aslında grafen gibi iki boyutlu kristallerin termodinamik olarak kararsız oldukları düşünüldüğü için teorik olarak mevcut olmadığı tahmin edilmiştir (Choi vd., 2012). Ancak bu malzemenin keşfiyle birlikte bu düşüncenin yerini, grafenin yapısı ve özellikleri hakkında yapılan araştırma çalışmaları almıştır. Şekil 3.2’ deki istatistiksel veriler, grafenle ilgili çalışma ve patent sayısının yıllar geçtikçe hızla arttığını göstermektedir. Grafenin kitlesel sanayileşmesinin önümüzdeki yıllarda artması ve süper kapasitörler, yapısal malzemeler, şeffaf ekran malzemeleri, yüksek performanslı bilgi işlem malzemeleri veya esnek grafen giyilebilir cihazların muhtemelen daha fazla pazar alanı ve potansiyel açığa çıkarması beklenmektedir.

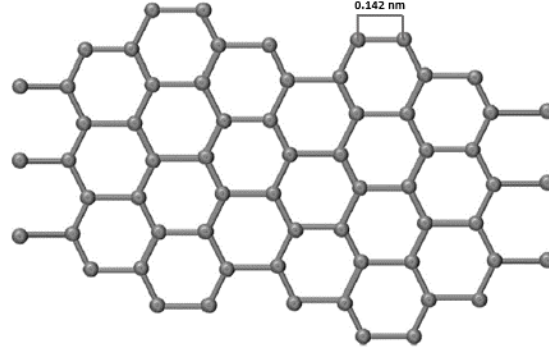


Şekil 3.2. Grafen ile ilgili makale ve patent sayıları (mavi olan sütunlar makaleleri temsil ederken turuncu sütunlar patentleri temsil etmektedir) (Ren vd., 2018).

3.2. Grafenin Yapısı ve Özellikleri

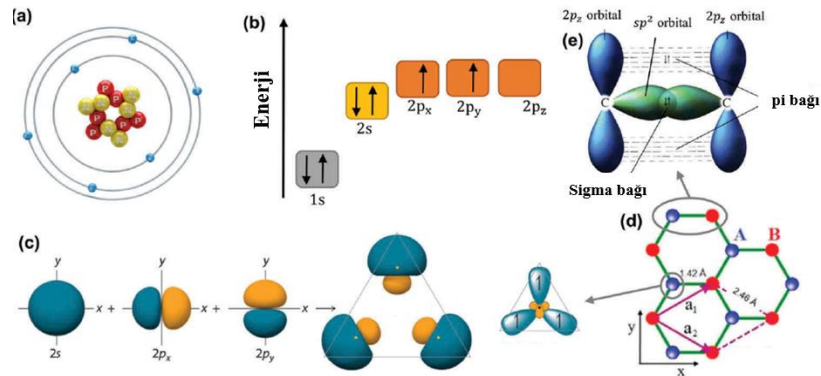
Karbon, periyodik çizelgede Şekil 3.4’ de gösterildiği gibi elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ olan altıncı elementtir. Bu yapıda $2p_z$ enerji seviyesi elektron olmadan tutulur, ancak $2p_x$ ve $2p_y$ enerji seviyelerine eşdeğerdir (Yang vd., 2018). Ayrıca Şekil 3.4’ de görüldüğü gibi, bir karbon atomunun çekirdeği, dört tanesi değerlik elektronu olan altı adet elektronla çevrilidir. Yine burada elektronlar; sp , sp^2 ve sp^3 olmak üzere üç tür hibridizasyon oluşturabilir ve sp^2 hibritlerinin oluşumunu gösterilmektedir (Karthik vd., 2014). Karbon atomları, üç komşu karbon atomu ile sp^2 elektronlarını paylaştığında, aynı zamanda tek katmanlı grafen olarak da adlandırılan düzlemsel yapıda bir petek ağı tabakası oluşturur (Soldano vd., 2010). Burada oluşan bal peteği yapısındaki karbon atomları birbirine 120° ’ lik açılarla bağlı olup, grafen kristalinin birim hücresi iki karbon atomu

içermektedir. Birim hücre vektörleri a_1 ve a_2 , 2.46 \AA ile aynı kafes sabitine sahiptir (Allen vd., 2010).



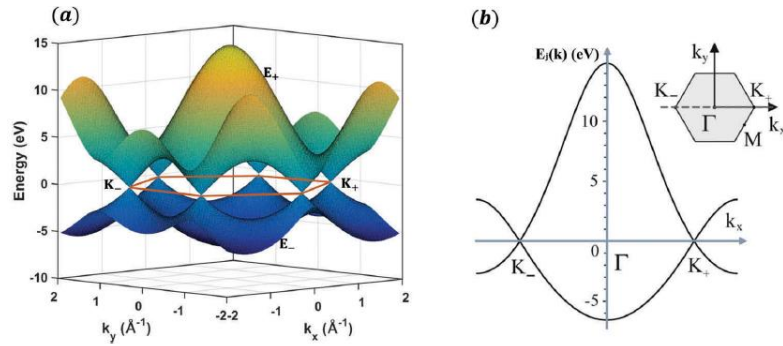
Şekil 3.3. Grafen yapısında 0.142 nm C-C bağ uzunluğu gösteren bir petek örgüsünde bağlanmış karbon atomları (Phiri vd., 2017).

Grafen tabakası üzerindeki iki komşu karbon atomunun tipik bir sp^2 hibridizasyonunda (Bkz. Şekil 3.4), düzlem dışı bir π bağı; düzlemsel yapıya dik $2p_z$ orbitalleri tarafından yapılırken, düzlemsel bir yapıda σ bağı; sp^2 ($2s$, $2p_x$ ve $2p_y$) hibritleşmiş orbitallerden oluşur. Sonuçta elde edilen kovalent σ bağı, 0.142 nm ' lik kısa bir atomlar arası uzunluğa sahiptir (Yang vd., 2018). Bu da onu elmaslardaki sp^3 hibritleşmiş karbon-karbon bağlarından bile daha güçlü hale getirir ve böylece tek tabakalı grafene dikkat çekici mekanik özellikler sağlar. Tek tabakalı grafende, serbest hareketli elektronlara izin veren yarı dolu π bandı nedeniyle iletken bant ve sıfır bant boşluğuna sahip değerlik bandı oluşturulur. Ayrıca π bağları, iki tabakalı ve çok tabakalı grafenlerde bitişik grafen tabakaları arasında zayıf bir Van der Waals etkileşimi sağlar (Adetayo ve Runsewe, 2019).



Şekil 3.4. (a) Bir karbon atomunun atom yapısı, (b) Karbon atomlarındaki dış elektronların enerji seviyeleri, (c) sp^2 hibritlerinin oluşumu, (d) Grafenin kristal kafesi, burada A ve B, farklı alt kafeslere ait karbon atomlarıdır, a_1 ve a_2 birim hücre vektörleridir ve (e) sp^2 hibritleşmesi ile oluşturulan Sigma (σ) bağı ve pi (π) bağı (Yang vd., 2018).

Grafenin yapısında her atom, karbon tabakasının mekanik stabilitesine katkıda bulunan bir tane yörünge ve iki tane düzlem içi p orbitaline sahiptir. Kalan p orbital, moleküler düzleme dik olarak yönlendirilir ve düzlemsel iletim olayları üzerinde etkili olan π^* (iletim) ve π (değerlik) bantlarını oluşturmak için hibridize olarak $E_{j\sim k}$ ' nin bulunduğu noktalarda kesişen iki enerji bandının oluşumuna yol açar (Soldano vd., 2010). İstisnai olarak grafen, yüksek şarj taşıyıcı özelliğe sahip sıfır boşluklu yarı iletken olarak adlandırılır (Yang vd., 2018). Düşük enerji rejiminde bu iki bant, Şekil 3.5' de gösterildiği gibi, konik vadiler şeklinde simüle edilmiştir.



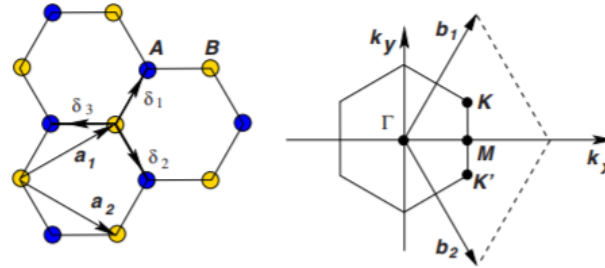
Şekil 3.5. (a) $\mathcal{E}_{2p} = 0$ eV, $\gamma_0 = 3.033$ eV ve $s_0 = 0.129$ eV ile sıkı bir bağlama yöntemi ile hesaplanan grafenin bant yapısı ve (b) Enerji bantlarının $k_y = 0$ çizgisi boyunca dalga vektörü bileşen k_x ' in bir fonksiyonu olarak çizildiği bant yapısı (Yang vd., 2018).

Bu malzeme tarafından sergilenen çeşitli üstün mekanik ve kimyasal özellikler göz önüne alındığında, grafene olan olağanüstü ilgi şaşırtıcı değildir. Bir başka deyişle en ince karbon malzeme olarak adlandırılan grafen, sıradışı bir şekilde yüksek spesifik yüzey alanı ($2630 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ' e kadar), yüksek elektron hareketliliği ($200000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ ' e kadar), Young modülü ($\sim 1.0 \text{ TPa}$ kadar) üstün termal iletkenlik (5000 W mK^{-1} ' e kadar), ileri optik geçirgenlik ($\% 97,7$ ' e kadar), kimyasal kararlılık ve ortam sıcaklığında kuantum Hall etkisi gibi benzersiz özelliklere sahiptir (Phiri vd., 2017; Yoo vd., 2008). Ayrıca yukarıda açıklanan yapısı sayesinde çelikten 200 kat daha kuvetlidir ve bu da onu şimdiye kadar test edilen en güçlü malzemelerden biri haline getirmektedir (Shekhawat ve Ritchie, 2016). Aşağıdaki Çizelge 3.1' de grafen malzemesinin diğer birkaç allotropu ile bazı özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı karbon allotroplarının özellikleri (Choi vd., 2012).

Özellikler	Karbon Allotropları			
	Fulleren	Karbon nanotüp	Grafit	Grafen
Spesifik yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$)	5	1315	~10	2630
Termal iletkenlik ($W mK^{-1}$)	0.4	>3000	~3000	~5000
Mobilite ($cm^2 V s^{-1}$)	0.56	~100000	~13000	~200000
Young modülü (TPa)	0.01	0.64	1.06	~1.0
Optik geçirgenlik (%)	-	-	-	~97.7

Grafenin mekanik özelliklerinin elektronik ve optik özelliklerine göre daha az araştırılması tabiki bir dışlama değildir. Tek tabakalı grafenin rapor edilen elastik sertlik değeri $300-400 N m^{-1}$ ' dir ve içsel mukavemet, bozulmamış bir grafen tabakasının doğal mukavemetini temsil ediyorken yaklaşık $42 N m^{-1}$ ' dir (Lee vd., 2008). Dahası $1.0 TPa$ seviyesindeki Young modülü değeri, Griffith' in dökme grafit için kabul ettiği değerden çok farklı olmayan değerdir (Lee vd., 2008). Kusur içeriğine rağmen grafen tabakalar, $0.25 TPa$ elastik modül değeri ile neredeyse değişmeyen mekanik performans sağlar (Gómez-Navarro vd., 2008). Grafenin kullanılabilirliğinin artırılmasında yüksek elektriksel iletkenliğinden yararlanılır ve elektronik özellikleri sıkı bağlanma yaklaşımı ile açıklanmaktadır (Neto vd., 2009).



Şekil 3.6. Bal peteği yapısı ve Brillouin bölgesi (Neto vd., 2009).

Şekil 3.6' da görüldüğü üzere birim hücre başına iki atom temelli üçgen kafes şeklinde olan grafenin yapısında kafes vektörleri a_1 ve a_2 olarak Denklem 3.1' de gösterilmiştir. Burada $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ (0.142 nm) karbon atomları arası mesafedir.

Karşı kafes vektörleri de Denklem 3.2' de verilmiştir;

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (3.1)$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (3.2)$$

Grafenin fiziğinde asıl önemli olan nokta grafenin Brillouin alanındaki (BZ) K ve K' köşeleridir. Bunlar, Dirac noktaları olarak adlandırılır. Momentum uzaydaki konumları şu şekildedir;

$$K = \frac{2\pi}{3a_0}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad K' = \frac{2\pi}{3a_0}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (3.3)$$

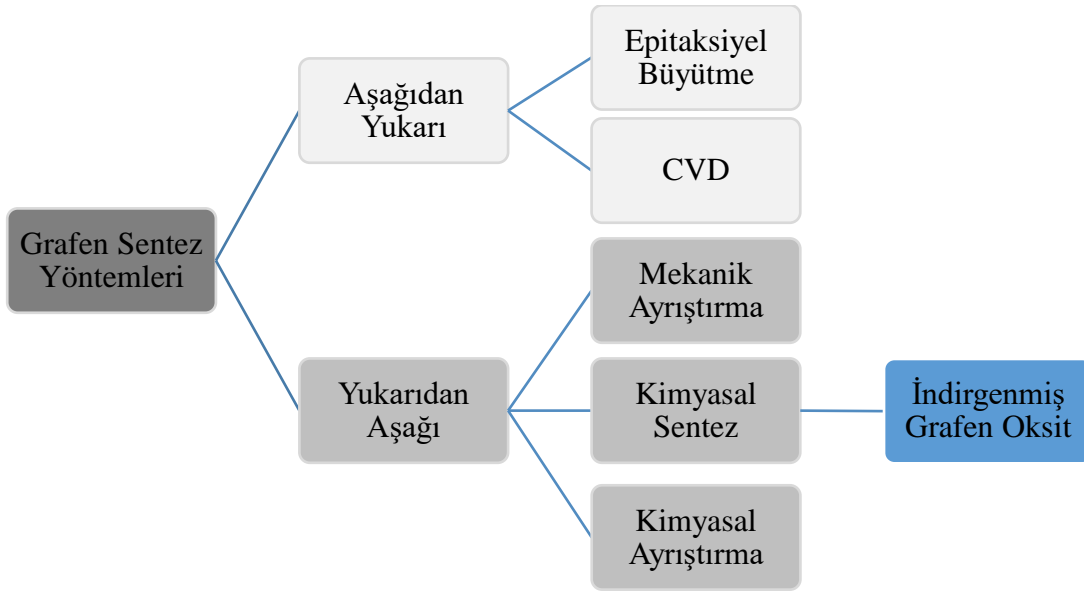
Enerji dispersiyonu K ve K' köşelerinin bulunduğu alanda iletim ve değerlik bantlarının kesişimini sağlayarak sıfır bant değerine sahip bant yapısı oluşturur ve K noktaları bu nedenle önemlidir (Pletikosić vd., 2009). Düzlem yapısına dik olan p orbitalinin hibritleşmesi, grafenin sıfır bant aralığında yarı iletken olmasını sağlar ve sıfır enerji civarında enerji bandında π elektronları Dirac fermiyonları gibi davranır (Neto vd., 2009). Grafen, sıradan bir yarı iletkenin sahip olmadığı Klein tünellemesi, kuantum hall etkisi gibi özelliklere sahiptir (Myoung ve Ihm, 2009). Çok katmanlı grafenin mobilitesi 300 katmanda yaklaşık $15000 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ ve 4 katmanda yaklaşık $60000 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ olabilmektedir (Novoselov vd., 2004). Deneysel olarak tek katmanlı grafenin mobilitesinin en yüksek değeri ise $230000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Düzlemsel bir yapıda π elektronlarının serbestçe hareket edebildiği konjuge elektron bulutları oluşmaktadır ve grafene çok iyi bir elektronik iletkenlik özelliği katmaktadır (Bolotin vd., 2008).

Grafen malzemesinin tek tabakası, yalnızca bir atom kalınlığına rağmen, ışığın % 2,3' lük bir kısmını absorbe eder (Bae vd., 2010; Nair vd., 2008). Grafenin opaklığı sadece ince yapı sabitleri olarak tanımlanabilir ve ışığın soğurulmasının tabaka sayısına bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttığı bildirilmiştir (Nair vd., 2008). Ayrıca mekanik, elektriksel ve optik özelliklerin yanı sıra, termal iletken olarak da üstün bir başarı gösterir. Tek katmanlı

bir grafen için oda sıcaklığında termal iletkenlik değerleri $4.84 \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$ ila $5.30 \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$ aralığında olduğunu ortaya konmuştur (Balandin vd., 2008).

3.2. Grafen Sentez Yöntemleri

Günümüze kadar grafen ve türevlerinin sentezine yönelik çok sayıda yaklaşım olmuştur. Mekanik ayrıştırma (pul pul dökülme), kimyasal sentez, kimyasal ayrıştırma, epitaksiyel büyüme ve termal kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Adetayo ve Runsewe, 2019). Genel olarak tek katmanlı, iki katmanlı ve daha fazla katmana sahip grafen sentezi için kullanılan yöntemler, geniş bir yelpazede yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı işlem olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu tekniklerin sınıflandırılması Şekil 3.7’deki akış şemasında gösterilmektedir.

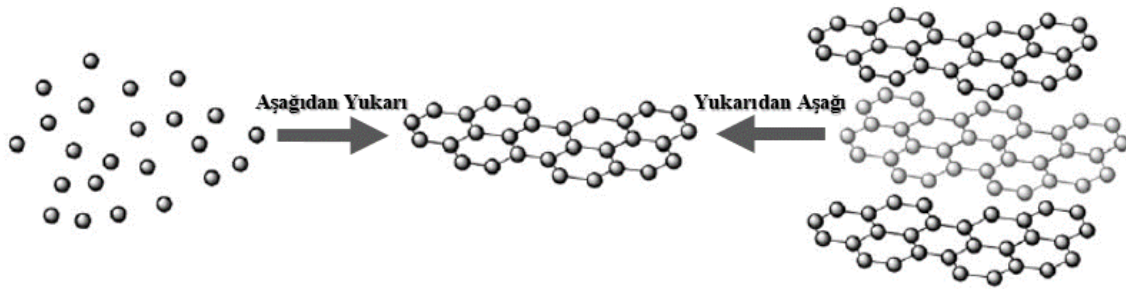


Şekil 3.7. Grafen sentez yöntemleri akış şeması.

Aşağıdan yukarı doğru sentez sürecinde grafen tabakaları, karbonun atomik veya moleküler düzenlemesi yoluyla nano ölçekli malzemenin oluşturulmasına dayanır ve Şekil 3.7’de temel olarak grafen sentezi prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Bu doğrultuda tek kristalli silisyum karbürün (SiC) yüzeyi üzerinde grafenin epitaksiyel termal sentezi, iyi bilinen sentez tekniklerinden biridir. Epitaksi, tek kristalli bir filmin (epitaksiyel film) tek kristalli bir altlık üzerinde birikmesine izin veren bir yöntemdir (Berger vd., 2004; Juang vd., 2009). SiC üzerindeki epitaksiyel büyüme, tek katmanlı grafit veya grafenden oluşan heteroepitaksiyel (epitaksiyel film ve altlık farklı bir malzemeye sahip) bir tabaka oluşturur.

Bu kapsamda ilk önce 1000°C ile 1500°C arasında ultra yüksek basınç altında ısıl işlem rapor edilerek grafit üretilmiştir (Bommel vd., 1975). Daha sonraları, ultra ince grafitik katmanlar üretilmiştir (Berger vd., 2004). Devam eden süreçte nikel katalizör ince filmi ile kaplanmış SiC altlığı üzerinde epitaksiyel grafen büyümesi ile bir atılım bildirmiştir. Bu çalışma ile çok yönlü uygulamalar için diğer altlıklara kolayca aktarılabilen grafen üretilmiştir (Juang vd., 2009).

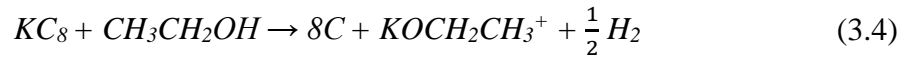
Bir diğer aşağıdan yukarı yöntem olan termal kimyasal buhar biriktirme işlemi (CVD), bir altlığın gaz halinde termal olarak ayrılmış öncüllere maruz bırakılmasını ve bunun sonucunda ürünün yüksek bir sıcaklıkta altlık yüzeyi üzerine birikmesi prensibine dayanır (Bae vd., 2010; Kim vd., 2009). Bu yöntemi kullanarak elde edilmiş raporlar arasında Ni ve Cu yüzeylerinde kalan grafen özellikleri bakımından iyi sonuçlar vermiştir. Ek olarak nispeten düşük maliyetli ve kaliteli grafen üretimi için önemli bir alternatiftir (Kim vd., 2009; Bae vd., 2010).



Şekil 3.8. Temel olarak grafen sentez yönteminin şematik gösterimi.

Yukarıdan aşağı sentez yönteminde ise grafen tabakaları, grafitin veya bunun türeviden olan grafen oksidin pul pul dökülmesi veya ayrılması yoluyla üretilir. Mekanik ayrıştırma yöntemi, bir altlık üzerine grafen tabakalarının ekstraksiyonu için kullanılan ilk yöntemdir (Novoselov vd., 2004). Grafit yapısı, zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir araya getirilen ve bir arada tutulan birkaç tek atomlu grafen katmanından oluşur. Her katman arasında katmanlar arası mesafe 0.33 nm ve katmanlar arası enerji 2 eV nm⁻² dir (Adetayo ve Runsewe, 2019). Mekanik ayrıştırma işlemindeki sorun ölçeklenebilirlik ve tekrar üretilebilirliktir. Bu yöntemle yüksek kaliteli grafen katmanları üretilmesine rağmen, nanoteknolojide kullanım için büyük ölçekli, yüksek kaliteli ve hatasız üretim için daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç vardır.

Bir diğ er yukarıdan aşağı yöntem olan kimyasal ayrıştırma tekniği, grafit tabakalarının arasına giren bileşiklerin oluşturulmasına dayanır (Adetayo ve Runsewe, 2019). Bu yöntemde temel olarak katmanlar arası boşluğu arttırmak için alkali metallerin bir grafit çözeltisine sokulması, böylece katmanlar arasındaki van der Waals kuvvetlerinin azalması ve daha sonra sonikasyon yoluyla tek katmanlı grafen oluşturulabilmesi amaç edinilmiştir. Alkali metallerin kullanımında, grafit ile arasındaki iyonlaşma potansiyeli farkından dolayı kolayca reaksiyona girebilmesi etkindir (Chen vd., 2019). Kimyasal ayrıştırma yöntemi ile potasyum alkali metal kullanılarak grafen nanotabakalar elde edilmiştir (Viculis vd., 2005).



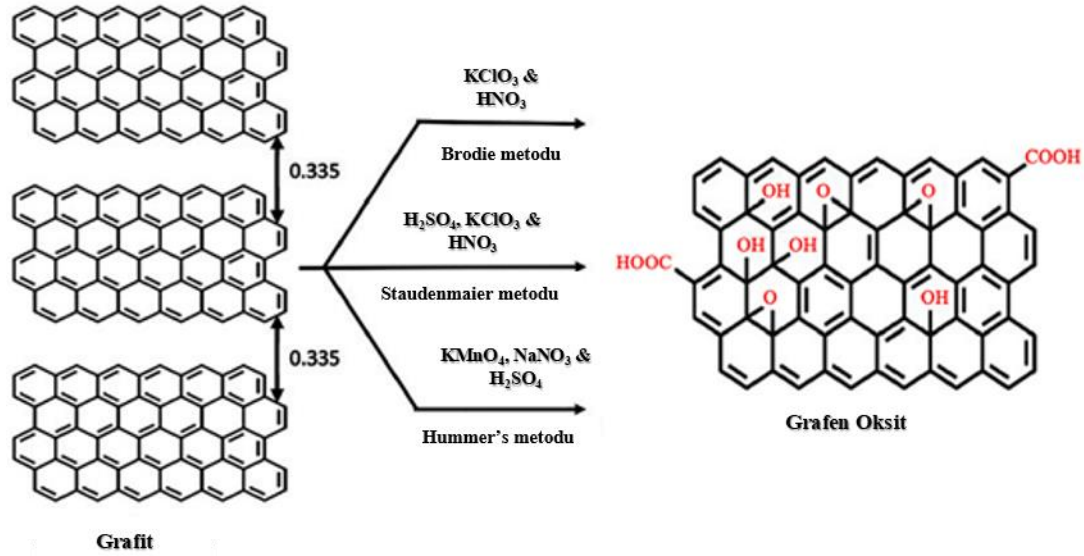
Bu amaçla potasyum grafit (KC₈) bileşiminin sulu etanol (CH₃CH₂OH) içerisinde dağılması, Denklem 3.4' de verilen ekzotermik bir reaksiyon ile sonuçlanarak grafen üretimi gerçekleştirilmiştir (Viculis vd., 2005). Kimyasal ayrıştırma yoluyla grafen sentezi, düşük sıcaklıkta ve diğ er yöntemlere göre büyük miktarda grafen üretebileceğ inden önemli bir yöntemdir.

3.2.1. Kimyasal sentez yöntemi ve termal indirgeme

Grafen oksidin (GO) kimyasal olarak indirgenmesi, grafeni büyük miktarda hazırlanmanın geleneksel ve yoğun olarak kullanılan yollarından biridir. Bu yöntem, GO sentezi için mevcut üç yol olan Brodie metodu, Staudenmaier metodu ve Hummers metodu kullanılarak konsantre sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃) ve potasyum permanganat (KMnO₄) gibi oksidanlar vasıtasıyla grafitin oksitlenmesinden oluşur (Adetayo ve Runsewe, 2019). Karboksil, hidroksil, epoksi ve karbonil gibi gruplar ile katmanlar arası bağlar zayıflatıp birbirinden ayrılması sonucunda tek katmanlı grafit elde edilebilir (Zhang ve Choi, 2012).

Oksitlenme derecesi stokiyometri, reaksiyon koşulları ve grafit tipi ile değ iştirilebilir. GO, ilk olarak 1859' da dumanlı nitrik asit varlığ ında bir grafit içerisine potasyum klorat (KClO₃) ilave edilerek çalışılmış tır (Feicht vd., 2019). Ancak süreç oldukça tehlikeli ve zaman alıcıdır. Daha sonra 1898' de konsantre H₂SO₄' ün işleme dahil edilmesi ve tek

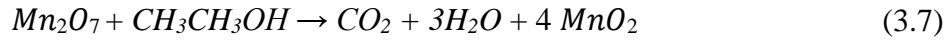
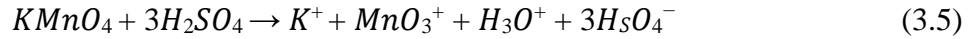
aşamalı bir işlemde yüksek oranda oksitlenmiş GO' nun üretilmesi ile sonuçlanmıştır (Adetayo ve Runsewe, 2019). Günümüzde kullanılan en yaygın yöntem ise Hummers vd., (1958) tarafından grafit içerisine sodyum nitrat (NaNO_3), konsantre H_2SO_4 ve KMnO_4 ' ın HNO_3 kullanılmadan karıştırılmasıyla grafitin oksitlenmesini içerir. Şekil 3.9 ise açıklanan üç yöntemi kullanarak grafit yönteminden GO sentezinin şematik gösterimidir.



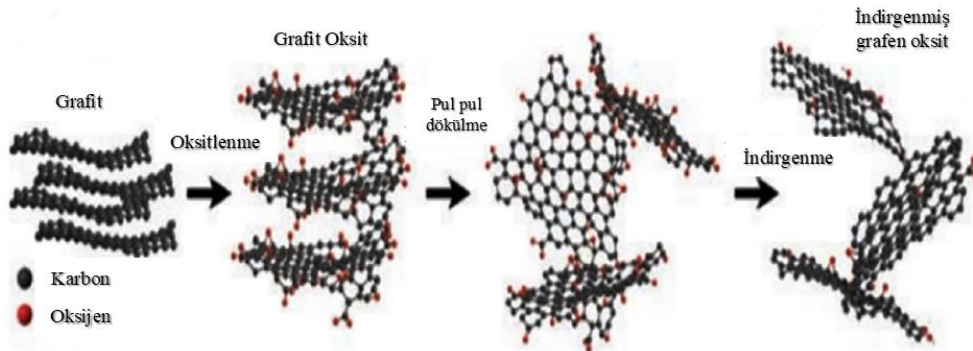
Şekil 3.9. Brodie, Staudenmaier ve Hummers yöntemleri kullanılarak kimyasal olarak oksitlenme ile grafen oksit sentezinin şematik gösterimi (Adetayo ve Runsewe, 2019).

Son yıllarda yayınlanan NaNO_3 yerine H_3PO_4 ' in kullanıldığı bir çalışmada ise GO üretimi için geliştirilmiş yöntemin Hummers metoduna göre toksik gaz üretme gibi önemli avantajları olduğu bildirilmiştir (Tour vd., 2010). Dahası Tour' s metodu olarak anılan bu geliştirilmiş yöntemin, Hummers metodu ile karşılaştırıldığında daha yüksek oksitlenme ve daha iyi hidrofilik karbon malzeme ortaya çıkardığı bildirilmiştir (Tour vd., 2010). Hummers metodunun günümüzde bazı değişikliklerle yaygın olarak kullanılan grafen oksit sentezi için daha hızlı, daha güvenli ve daha verimli bir yöntem olduğu bilinmektedir ve bazı değişim önerileri olsa da ana strateji değişmemiştir. Bundan dolayı, çalışılan bu metotlar genel olarak Hummers metotları olarak isimlendirilmiştir.

Aşağıda bu yöntemlerin uygulanması sırasında gerçekleşen reaksiyonların gelişim mekanizması yazılmıştır ve KMnO_4 oksitleyicisinde ikincil oksitlenme ürünü olan diamanganez heptoksit (Mn_2O_7) etkisi de göz ardı edilemeyecek düzeydedir (Koch, 1982).



Yukarıdaki oksitlenme reaksiyon mekanizmasından anlaşılacağı üzere etanolün karbondioksit ve suya dönüşümü muhtemel iken kahverengi manganez dioksit, asit/alkol ara yüzeyinde birikmektedir (Koch, 1982). Grafit oksitlendiğinde, katmanlar arası mesafe oksitleme süresine bağlı olarak iki ila üç katına çıkmaktadır. Bozulmamış grafit durumunda, katmanlar arası aralık bir saatlik oksitlenmeden sonra yaklaşık 3.34 Å' dan 5.62 Å' a çıkarılır ve daha sonra 24 saatlik uzun süreli oksitlenme üzerine 7.35 Å' a kadar genişletilir (Adetayo ve Runsewe, 2019). Bir DMF (dimetil formamid)/su içinde ultrasonikasyon üzerine, GO ara katman mesafesi daha da genişleyerek ayrı katman süspansiyonları oluşturur. Hidrazin hidrat işlemi ile GO, grafene veya indirgenmiş grafen okside (rGO) dönüşmektedir. Kimyasal indirgeme işlemi, dimetil hidrazin veya hidrazin kullanılarak yapılmaktadır (Eda vd., 2008).



Şekil 3.10. Grafitten grafenin kimyasal sentezi işlemini göstermektedir (Amieva vd., 2016).

Grafit oksidin indirgemesi ile grafen üretimi hakkında çeşitli raporlar mevcuttur. Bunlardan bazıları kimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme, hidrotermal indirgeme ve bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sırasında kullanılan yöntem olan termal indirgemedir (Chen vd., 2010; Gao vd., 2010; Pei ve Cheng, 2012). Termal indirgemenin mekanizması, temel olarak grafit oksidin hızlı ısıtılması sırasında grafen tabakaları arasındaki boşluklarda bulunan CO veya CO₂ gazlarının aniden genişlemesine bağlıdır. Hızlı sıcaklık artışı, karbon düzlemine bağlı oksijen içeren fonksiyonel grupların yığılı katmanlar

arasında büyük basınç oluşturan gazlara dönüşmesini ve yapıda bozunmayı sağlamaktadır (Pei ve Cheng, 2012). Bu sırada 300°C' de 40 MPa' lık bir basınç üretilirken, 1000°C' de 130 MPa' lık bir basınç üretilir. Ek olarak, istiflenmiş iki GO tabakasını ayırmak için 2,5 MPa' lık bir basıncın yeterli bildirilmektedir (McAllister vd., 2007).

Bu işlem sadece grafit oksidi ayrıştırmakla kalmayıp aynı zamanda oksijen içeren grupları yüksek sıcaklıkta parçalayarak fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakalarını da azaltmaktadır (Pei ve Cheng, 2012). Ancak termal indirgeme yöntemi ile küçük boyutlu ve buruşmuş grafen tabakalarının üretildiği bulunsa da, yukarıda bahsedilen çifte etki, grafit oksidin termal indirgenmesi yöntemini büyük miktarlarda grafen üretmek için üstün kılmaktadır (Schniepp vd., 2006).

3.3. Grafenin Kullanım Alanları

2004 yılında, tek tabakalı grafenin Scotch tape yöntemi olarak da adlandırılan mekanik ayrıştırma yöntemi ile sentezinin açıklanması, büyük bir şaşkınlık yaratarak birçok bilim insanını bu malzemenin yapısını ve özelliklerini araştırmaya teşvik etmiştir. Grafen malzemesinin tek tabakalı grafen kuantum Hall etkisi, dikkate değer optik özellikleri, ultra yüksek mukavemet, üstün termal iletkenlik ve yüksek elektron hareketliliği gibi olağandışı özellikler sergilemesi, birçok uygulamada kullanılabilme potansiyelini ortaya çıkarmıştır (Zhang vd., 2005; Kim vd., 2009; Lee vd., 2008; Balandin vd., 2008).

Grafen bazlı malzemelerin, uygulama çeşitliliği nedeniyle nanoteknolojide ümit verici yapı taşları olması beklenmektedir. Tek atomlu katman yapısı ile gösterdiği üstün özellikler sayesinde lityum iyon piller, güneş pilleri, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri gibi cihazlarda enerji depolama uygulamaları için kullanılmak üzere çalışılmaktadır (Yoo vd., 2008). Li-iyon piller için anot malzeme olarak kullanıldığı çalışmalarda, geri dönüşümlü kapasitenin tatmin edici bir değerde olduğu bildirilmiştir. Bu sebeple yüksek miktarda lityum iyonu depolama kapasiteli grafen esaslı anot malzemelerin çalışıldığı bir dizi rapor yayınlanmıştır (Sun ve Wang, 2014). Çizelge 3.1' de verildiği gibi geniş yüzey alanı ve yüksek elektrik iletkenliği sayesinde, çift katmanlı kapasitörlerde grafen yapısı iyi bir performans sergilemiştir (Stoller vd., 2008).

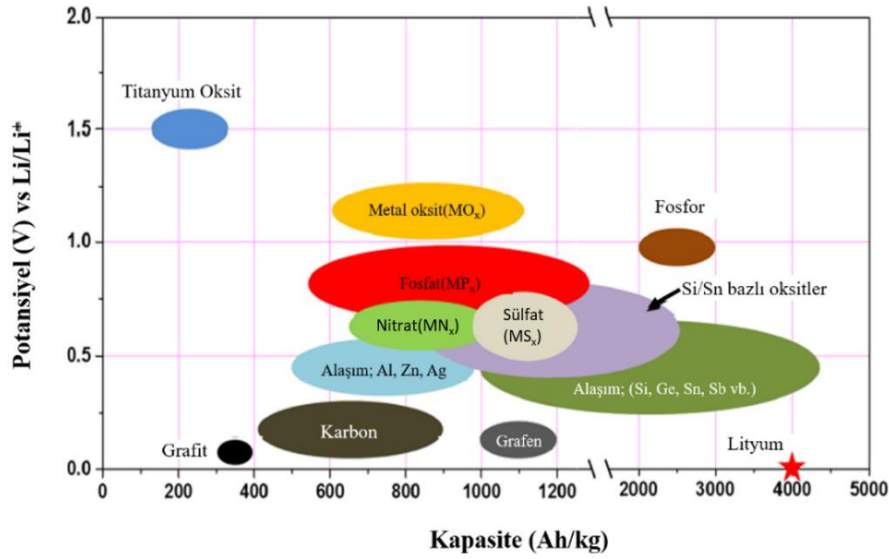
Bir başka çalışmada ise yüksek elektrik iletkenliğine sahip geniş yüzey alanlı bir grafen film, bakır altlık üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile elde edilmiş, transistör üretimi için başarıyla kullanılmıştır (Xuesong vd., 2009). Ayrıca bükülebilirlik ve yüksek elektriksel iletkenlik özellikleri nedeniyle, uygun bir şeffaf elektrot malzemesi olarak da çalışılabileceği bilinmektedir (Wang vd., 2008). Dahası grafen bazlı malzemeler, çeşitli gaz moleküllerine karşı duyarlılığı ve seçiciliği nedeniyle gaz sensörlerinde, yüksek mukavemet ve korozyon önleme özelliği sayesinde koruyucu kaplamalarda kullanılabilme özelliğine sahiptir (Varghese vd. 2015; Prasai vd., 2012).

4. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER

4.1. Giriş

Günümüzde elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri gibi uygulamalar için yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve uzun ömürlü alternatif anot malzemeleri yoğun olarak incelenmektedir. Temel olarak Li-iyon pil için ideal bir anot malzeme, yüksek tersinir kapasite, katot malzemelerine karşı nispeten düşük bir potansiyel, uzun çevrim ömrü, düşük maliyet ve çevresel uyumluluk gibi ihtiyaçları karşılamalıdır (Liu vd., 2014; Wei vd., 2018).

Li-iyon pillerde anot malzemeler, basit bir çerçevede kendi arasında üç sınıfa ayrılabilir. Bu kapsamda; birleşme malzemeleri, dönüşüm malzemeleri ve alaşım anot malzemeleri olarak sınıflandırılabilir. Birleşme tipi malzemelerde (grafit gibi) bir lityum iyonunun elektrot içine dahil edilmesi (lityumlanma), iyonların anot malzemesinin kristal kafesinin gözeleri arasına girmesi ile gerçekleşir ve bu tip malzemeler aynı zamanda enterkalasyon tipi anot malzemeler olarak adlandırılır. Diğer yandan dönüşüm tipi anot malzemelerde ise (geçiş metali bileşikleri gibi) dönüşüm tepkimesi, bir yer değiştirmeye dayanmaktadır. Son olarak üçüncü tip anot malzemesinde, lityum ve elektrot malzemesi arasında elektrokimyasal olarak lityumlanma yoluyla alaşım oluşur ve tersi durumunda delityumlama olarak adlandırılan alaşımın bozulması olayı mevcuttur (Wei vd., 2018). Aşağıda yeni nesil lityum piller için aktif anot malzemelerinin potansiyel ve buna karşılık gelen kapasiteleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Günümüzde üzerinde çalışılan çeşitli anot malzemelerinin potansiyel ve kapasite değerlerinin şematik olarak gösterimi (Wei vd., 2018).

Elektrokimyasal lityumlama ve delityumlama mekanizmalarına dayanarak günümüzde üzerinde çalışılan yenilikçi anot malzemeleri, Şekil 4.1’ de de gösterildiği üzere grafit ve titanyum oksit gibi interkalasyon anotları, metal sülfürleri ile fosfatları içeren dönüşüm anotları ve alaşım anotları olarak üç ana grupta sınıflandırılabilir. Geleneksel grafit anot ile karşılaştırıldığında, insanlığın yakın gelecekte enerji ihtiyacını karşılayabilmek için yukarıda belirtilen yeni tip malzemelerin daha iyi sonuçlar verebileceği bilinmektedir (Wei vd., 2018).

Çizelge 4.1. Lityum depolama mekanizmasına dayalı üç farklı anot tipinin avantaj ve bilinen yaygın sorunları (Wei vd., 2018).

Anot Tipi	Anot Malzemeleri	Avantajlar	Yaygın Sorunlar
Enterkalasyon (İki molekül arasında girme)	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
Alaşım	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

Burada bahsi geçen üç sınıf anot malzemeleri göz önüne alındığında alayım reaksiyonu; interkalasyon veya dönüşüm reaksiyonlarına kıyasla daha yüksek lityum depolama kapasitesine sahip olabilmesi ve güvenliklerinin nispeten daha iyi olması sebebiyle alayım esaslı anot malzemelerini daha avantajlı hale getirmektedir (Ozanam ve Rosso, 2016; Wei vd., 2018). Bu kapsamda teorik spesifik kapasitesi diğer malzemelere göre en yüksek değerde olan silisyum(Si), Li-iyon pil çalışmaları için en çok dikkat çeken anot malzemelerinden biri haline gelmiştir (Ozanam ve Rosso, 2016).

5.1. Silisyum Esaslı Anot Malzemeler

Silisyum elementinin Li-iyon piller için anot malzemesi olarak kullanımı 1970' li yıllarda yapılan çalışmalarla başlamıştır (Esmanski vd., 2008). Silisyum bazlı anotlar, ticari olarak kullanılan grafit anotlardan çok daha yüksek teorik kapasiteye sahip olması ve aynı zamanda dünyada en çok bulunan elementlerden biri olması sebebiyle Li-iyon piller için anot malzeme olarak çok önemli bir aday malzemedir. Aşağıdaki çizelgede çeşitli anot malzemelerin teorik kapasite, hacim değişikliği ve potansiyelinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çeşitli anot malzemelerinin bazı özellikleri (Liu vd., 2014).

Malzeme	Li	C	Si	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Ge	Sn
Yoğunluk (g cm ⁻³)	0.53	2.25	2.3	3.5	5.3	7.3
Oluşan Faz	Li	LiC ₆	Li _{4,4} Si	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Ge	Li _{4,4} Sn
Teorik Spesifik Kapasite (mA sa. g ⁻¹)	3860	372	4200	175	1620	993
Teorik Hacimsel Kapasite (mA sa. cm ⁻³)	2050	737	2370	614	2330	2020
Hacimsel değişim (%)	300	12	410	1	370	260
Potansiyel (V)	0	0.05	0.4	1.6	0.5	0.6

Bununla birlikte silisyumun, diğer malzemelere göre oldukça yüksek kapasitesine rağmen anot olarak kullanımı şu anda üç ana problem nedeniyle sınırlandırılmıştır. Bu sorunlar; malzemenin elektriksel iletkenliğinin düşük olması, şarj-deşarj esnasında meydana gelen hacimsel değişiklikler (%300 den daha fazla) ve oluşan katı fazdan (SEI) dolayı elektrodun hızlı bozunması ile çevrim performansının düşük olmasıdır (Kim vd., 2011).

Anot malzemede görülen yüksek miktarda hacimsel değişimden kaynaklanan gerilim, malzemede çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, elektriksel temasın kaybindan kaynaklanan kapasitede düşüşe neden olmaktadır (Ozanam ve Rosso, 2016). Bu sorunların üstesinden gelinebilmesi için bilim insanları ince silisyum film, nano boyutta silisyum kullanımı veya silisyum nanoteller gibi çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

Bilindiği üzere silisyum anot yapısında lityumlanma ve delityumlanma sırasında meydana gelecek olan hacim değişiklikleri ve gerilmeler, anodun çatlamasına ve toz hale gelmesine neden olarak elektriksel temas kaybı ve sonunda kapasite kaybına neden olur (Abu-Lebdeh ve Davidson, 2013; Park vd., 2014). Bu sorunu çözmek için Ohara vd. (2003) bazı girişimlerde bulunmuştur ve bu çalışmada bir nikel altlık üzerine biriktirilmiş bir Si filmi test edilmiştir. Nikel, temel olarak Si' nin oksijene olan güçlü bağlılığından dolayı, altlık ve Si filmi arasında iyi bir bağlayıcı madde olarak işlev gören pasifleştirici bir tabaka geliştirdiğinden çevrim ömrünü daha iyi hale getirmiştir. Bu hücreler 750 döngü için yaklaşık 1.700 mA sa. g⁻¹ kadar yüksek kapasite göstermiştir (Abu-Lebdeh ve Davidson, 2013).

Bu kapsamda çeşitli Si ince film çalışmaları gerçekleştirilmiştir ancak Si ince filmler üzerindeki farklı çalışmalar arasında nicel bir karşılaştırma yapmanın zor olduğu unutulmamalıdır. Bunun nedeni pil performansının, kaplama hızı, kaplama sıcaklığı ve film kalınlığı gibi çeşitli etkenlere önemli ölçüde bağlı olmasıdır (Mauger vd., 2016). Li-iyon pillerde kararlı bir SEI oluşumu, silisyum anotların kullanım ömrünü artırmak için kritiktir; bu aynı zamanda, büyük hacimli değişimlere maruz kalan diğer elektrot malzemeleri için de geçerlidir. Silisyum gibi malzemeler şarj esnasında lityum ile alaşımlama yaptığında hacimsel olarak genişler ve SEI tabakası oluşur. Deşarj sırasında ise lityum ile dealaşımlama yaparak hacimsel olarak büzülür ve oluşan SEI tabakası parçalanır. Buna bağlı olarak altta kalan silisyum yüzeyi elektrolite tekrar maruz kalır ve yeniden SEI yapısı oluşarak SEI' nin her şarj-deşarj döngüsünde daha kalın olmasına neden olur. Bu etkenler doğrultusunda; sürekli SEI oluşumu sırasında elektrolit ve lityum iyonlarının tüketilmesi, SEI tabakasının elektriksel olarak yalıtkan doğası gereği elektriksel kontakta düşüş ve kalın SEI boyunca uzun lityum difüzyon mesafesi sebebiyle pil performansında yetersizlikler meydana gelir (Mauger vd., 2016; Wu vd., 2012).

Diğer yandan nano yapılı silisyum, daha iyi gerilme toleransı ve daha uzun çevrim ömrü ile sonuçlanan Li-Si alaşımının oluşmasına daha iyi uyum sağlayabilmektedir (Graetz vd., 2003). Bunun nedeni, genel olarak deformasyon sırasında küçük bir nano yapı içinde depolanan toplam elastik enerjinin, çatlak başlangıcını ve ilerlemesini sağlamak için yeterli olmaması olabilir (Park vd., 2014). Ayrıca elektrot yüzey alanı ve daha hızlı şarj/deşarj sağlayan daha kısa Li difüzyon mesafelerinde daha iyi özellik elde edilebilir (Braga ve Malheiros, 1995; Graetz vd., 2003). Böylece nanoyapılı silisyum, mikro boyutlu silisyum ile karşılaştırıldığında oda sıcaklığında lityum ile daha kolay bir şekilde alaşım yapabilir. Öte yandan, artan elektrot yüzey alanı aynı zamanda daha büyük geri dönüşümsüz kapasite kayıpları ile sonuçlanan SEI miktarını arttırmaktadır (Abu-Lebdeh ve Davidson, 2013; (Doh vd., 2013; Iwamura vd., 2015). Dolayısıyla geçtiğimiz yirmi yıl boyunca, nanoyapılı malzemeler, kütle ve yüzey özelliklerinin katkısıyla sağladıkları sıra dışı kimyasal, mekanik ve elektriksel özellikleri sayesinde, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında kendine uygulama alanları edinmiştir.

Ayrıca gerçekleştirilen farklı çalışmalarda da Si nanotelleri kullanan bir anot tasarımı ele alınmıştır. Bu elektrotlar, kalın filmlere ve daha büyük partiküllere kıyasla önemli ölçüde daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir (Kasavajjula vd., 2007). Burada Si nanoteller ile çalışılan elektrotlar, lityumun alaşımlanması ve alaşımdan ayrılması sırasında hacim değişimini barındırmak için bitişik nanoteller arasında yeterli boş alan sağlamaktadır. Bir diğer özelliği de silisyum nanoteller metalik akım toplayıcıya elektriksel olarak bağlanır ve böylece elektriksel temasın korunmasında pozitif yönde etkiye sahiptir (Park vd., 2014).

Burada anlatılan Si anotların kullanımını sınırlandıran sorunlar için boyutun nano mertebesine indirgenmesi veya nano teller gibi çözüm yöntemleri her ne kadar pozitif yönde bir etki gösterse de tekrarlanan çevrim sırasında hacim genişlemesi ve daralması nedeniyle elektrolit ile ara yüzleri statik değildir. Bu nedenle çevrimsel performansı artırmak için yeni teknolojiler gereklidir (Liu vd., 2017). Son yıllarda nano malzemelerin tasarımı, yukarıda belirtilen sorunların üstesinden gelmek için yeni ve güçlü bir yol sunmaktadır. Bu duruma en önemli ve başarılı örnek ise Si' nin alaşımlanması olacaktır (Wei vd., 2018). Bu kapsamda Li-iyon pillerinin enerji yoğunluğunun artması ve çok daha yüksek kapasite elde edilebilmesi amacıyla son zamanlarda yapılan önemli çalışmalardan en dikkat çekenlerinden biri Lityum-Silisyum alaşımı anot malzemeleridir (Iwamura vd., 2015).

4.2.1. Li-Si alaşımlı anot malzemeler

Günümüzde yaygın olarak kullanılan Li-iyon piller, lityum metal oksit veya fosfat katotlarından ve grafit anotlardan oluşmaktadır. Birçok cihazda kullanılan grafit anot, bilindiği üzere pratik uygulamalarda teorik kapasite sınırına ulaşmıştır. Ancak Si, Ge ve Sn gibi alaşım anotları, geleneksel grafit anotlardan çok daha yüksek kapasite sunmaktadır. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1' den anlaşılacağı üzere Li-iyon piller için en yüksek kapasite, mevcut grafitin yaklaşık on katı kadar teorik kapasiteye sahip olan silisyum ile elde edilir (Kim vd., 2011). Denge faz diyagramlarına göre (Bkz. Şekil 4.4) bir silisyum atomu, yapısında 4.4 tane lityum atomu barındırabilmektedir (Doh vd., 2013). Dolayısıyla her bir silisyum atomunun 4.4 tane lityum iyonuna kadar barındırabildiği alaşım mekanizmasından kaynaklanan en yüksek kapasiteye sahip $Li_{4.4}Si$ fazı, yaklaşık olarak $4200 \text{ mA sa. g}^{-1}$ teorik kapasiteye sahiptir (Ozanam ve Rosso, 2016; Liu vd., 2017).

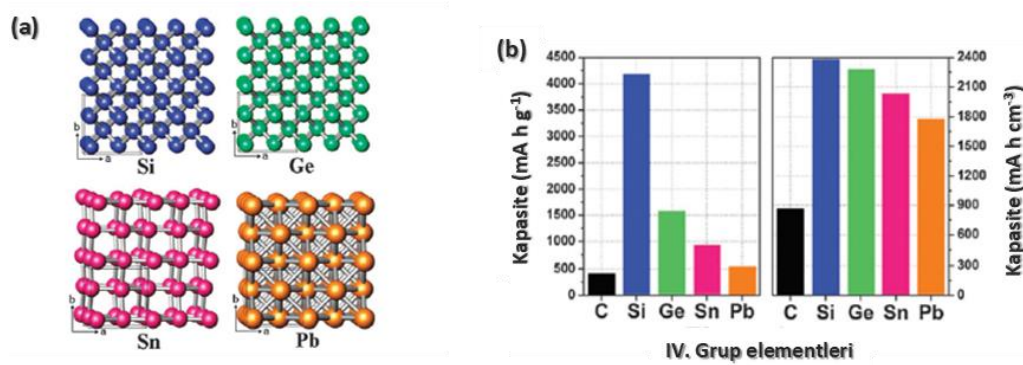
Bir pil yapısında grafitin silisyum ile değiştirilmesi, gravimetrik enerji yoğunluğunun %40 oranında artmasına neden olabilir. Gravimetrik kapasitenin yanında hacimsel kapasite, taşınabilir ve elektrikli araç uygulamaları için önemli bir husustur. Bu kapsamda lityumlanmaya maruz kalmış silisyumun hacimsel kapasitesi, $2370 \text{ mA sa. cm}^{-3}$ 'e kadar ulaşır ve bu değer Çizelge 4.1' den görüleceği üzere grafitten üç kat daha yüksektir (Liu vd., 2014; Wei vd., 2018; Tang vd., 2013).

Birçok metal (örneğin; Si, Sn, Sb) lityum ile reaktiftir ve alaşımlar oluşturmaktadır. Alaşım tipi anot malzemelerinde lityum ve elektrot arasındaki alaşım mekanizması elektrokimyasal lityumlanma yoluyla gerçekleşmektedir (Ozanam ve Rosso, 2016). Grafit anotların interkalasyon mekanizmasının aksine lityum alaşımlı anotlar, alaşımı oluşturma ve alaşımdan çıkarmayı içeren bir şarj-deşarj mekanizmasına sahiptir (Park vd., 2014). Alaşım mekanizması ($M=Si, Ge, Sn$ gibi); $xLi + + xe^{-} + M \rightarrow Li_xM$ genel reaksiyonunu içerir. Çizelge 4.3' de bazı anot malzemelerinin oluşturduğu bileşikler ve teorik şarj kapasiteleri verilmiştir. Bu çizelge göz önüne alındığında negatif elektrot malzeme olarak, karbon yerine silisyumun en uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Bilinen anot malzemelerinin oluşturduğu bileşikler ve teorik şarj kapasiteleri (Park vd., 2010).

Malzeme	Oluşturduğu Bileşik	Teorik Şarj Kapasitesi (m Asa. g ⁻¹)
C	LiC ₆	373.8
Si	Li ₂₂ Si ₅	4198.8
Sn	Li ₂₂ Sn ₅	993.4
Pb	Li ₃ Pb	661.2

Çeşitli lityum alaşım elementleri arasında Si ve Sn gibi Grup IV elementleri, güvenlikleri ve yüksek kapasiteleri nedeniyle lityum alaşım elementleri olarak bilinmektedir (Park vd., 2010). Aşağıda bazı Grup IV elementlerinin kristal yapıları ile gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri Şekil 4.2' de gösterilmiştir

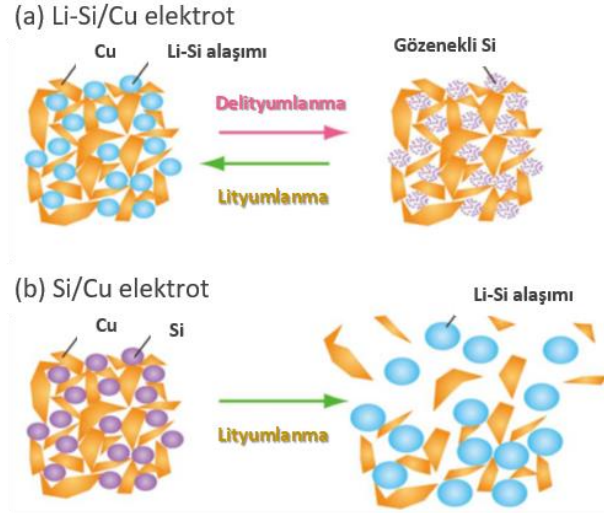


Şekil 4.2. Grup IV elementlerinin kristal yapıları ve kapasiteleri (a) Kübik Si, kübik Ge, tetragonal Sn ve kübik Pb' nin kristal yapıları ve (b) C (LiC₆), Si (Li_{4.4}Si), Ge (Li_{4.25}Ge), Sn (Li_{4.25}Sn) ve Pb (Li_{4.25}Pb) gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri (Park vd., 2010).

Buradan da görüldüğü üzere Li-Si alaşımının teorik kapasitesi diğer alaşım elementlerine göre oldukça yüksektir. Yüksek kapasiteye ek olarak alaşım anotların çalışma potansiyeli grafitten daha yüksektir ve bu da hızlı çevrimler esnasında güvenilirlik kazandırmaktadır. Bu nedenle alaşım esaslı anotlar ve özellikle Li-Si alaşımli anot malzemeler, gelecek nesil Li-iyon ve Li-hava pilleri için çok büyük umut vaat etmektedir (Liu vd., 2014; Xuemin vd., 2017).

Daha önceden Li-Si alaşımları için yapılan çalışmaların sayısı kısıtlı olsa da bazı çalışmalarda Li-iyon pillerinin enerji depolama kapasitesinin nihai bir Li-Si alaşımı ile çok daha fazla elde edilebileceği görülmüştür. (Iwamura vd., 2015). Bu doğrultuda yapılan önemli çalışmaların birinde, önceden sentezlenmiş Li-Si alaşımı ve kapasitesini

değerlendirmek amaçlanmıştır. Bu çalışmada Li-Si/Cu peleti ve Si/Cu şeklinde hazırlanan elektrot malzemeler üzerindeki delityumlanma ve lityumlanma mekanizması Şekil 4.3’ de şematik olarak gösterilmiştir (Iwamura vd., 2015).



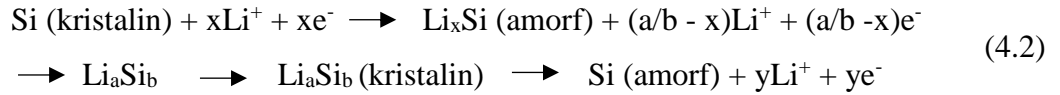
Şekil 4.3. (a) Li-Si/Cu (b) Si/Cu elektrotlarının lityumlanma/delityumlanma mekanizmalarının şematik gösterimi (Iwamura vd., 2015).

Buradan anlaşılacağı üzere ilk ayrılma (delityumlanma) aşamasında, Li-Si parçacıkları gözenekli Si haline gelir. Takip eden lityumlanma adımında da gözenekli Si partikülleri, yoğun Li-Si alaşımına dönüşür ancak parçacık boyutları orijinal Li-Si alaşımı boyutlarını geçmemektedir. Dolayısıyla Li-Si alaşımının süngerimsi gözenekli silisyuma dönüşümü, daha iyi bir çevrilebilirliğin temel nedenlerinden biri olacaktır. Çünkü silisyumun yapısındaki gözenekler, doğrudan anot malzemesi olarak kullanımını sınırlayan ve belki de en olumsuz davranışı olan hacimsel genişmesi üzerine ortaya çıkan gerilmeyi tamponlayabilmektedir (Iwamura vd., 2015).

Öte yandan Şekil 4.3’ de alaşım yapılmadan doğrudan silisyum olarak kullanılan anot malzemede ise silisyum partikülleri, özellikle ilk lityumlanma sırasında başlangıç boyutlarından yaklaşık 3-4 kat daha genişler ve elektrot bu nedenle büyük miktarda tahribata maruz kalmaktadır (Kim vd., 2011; Iwamura vd., 2015). Dolayısıyla bu ve bunun gibi çalışmalar neticesinde Li-Si alaşımlı anot malzemelerinin kullanılması ile hacim genişmesi sorununun ortadan kaldırılabilmesi ve uygulanabilirliğinin artırılması hususunda mesafeler katedilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmaların yanı sıra silisyum elektrotlarının elektrokimyasal lityumlanması kapsayan farklı birkaç grup tarafından yapılan çalışmalar da mevcuttur (Park vd., 2010; Graetz vd., 2003). Bazı yazarlar, kristalin silisyumun lityum ile elektrokimyasal olarak reaksiyona girdiğinde şekilsiz Li-Si alaşımı haline geldiğini bildirmiştir (Park vd., 2010). Bu doğrultuda elektrokimyasal olarak tarif edilen bir delityumalanma-lityumlanma mekanizması önerilmiştir (Braga ve Malheiros, 1995). Ayrıca oda sıcaklığında elektrokimyasal lityumlanma mekanizması da rapor edilmiştir (Obrovac ve Christensen, 2004). Bu raporda, X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçları ışığında lityumlanma ve delityumalanma sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki şekilde açıklanmıştır (Park vd., 2010). Burada açıklanan mekanizmalar sırasıyla deşarj ve şarj süresince gerçekleşen mekanizmalardır.

$$E_d = E_{oc} - (\eta^{(c)}_{act} + \eta^{(c)}_{conc}) - (\eta^{(a)}_{act} + \eta^{(a)}_{conc}) - iR_i \quad (4.1)$$



Bu reaksiyonlara göre bahsi geçen kristalin Si, amorf bir Li-Si alaşımı haline gelir ve amorf fazı bir Li_aSi_b fazı olarak kristalleşir. Delityumlanma işlemi sonucunda nihai ürün amorf Si' dir (Park vd., 2010). Nihayetinde alaşımlama reaksiyonu en temelde;

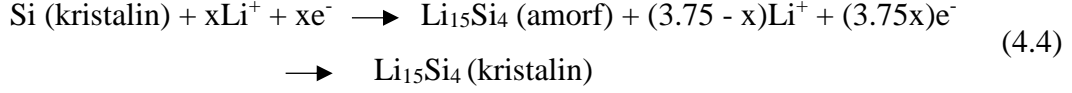


şeklinde gerçekleşmektedir ve sıradaki bölümde Li-Si alaşım sistemi daha detaylı açıklanmaktadır.

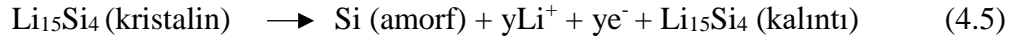
4.2.1.1. Li - Si alaşım sistemi

Son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde bazı yazarlar silisyumun elektrokimyasal olarak lityum ile reaksiyona girmesi durumunda kristalin silisyumun amorf bir Li-Si alaşımı haline geldiğini bildirmiştir. Bu bağlamda 2004 yılında rapor edilen oda sıcaklığında elektrokimyasal lityumlanma mekanizmasında kristalin Si, amorf bir Li-Si fazı

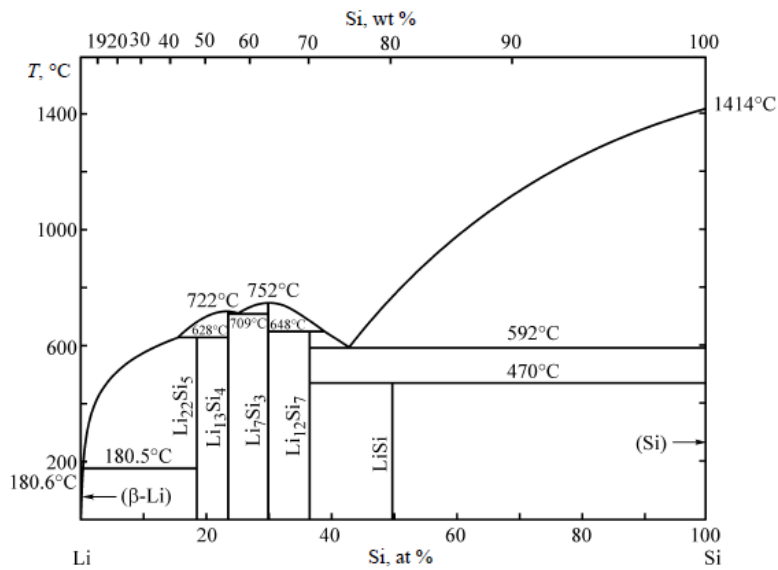
haline gelir ve amorf faz aniden $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ fazı olarak kristalleşir. Aşağıdaki reaksiyonda $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşım reaksiyonu verilmiştir (Park vd., 2010).



Delityumlanma işlemi sırasında nihai ürün amorf silisyumdur. İlk delityumlanmadan sonra ciddi bir hacim değişiminin neden olduğu kalıntı $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ fazı bulunmaktadır ve bu da aktif malzemenin elektriksel iletkenliğine olan olumsuz etkisi sebebiyle geri dönüşümsüz kapasiteye yol açmaktadır.



Devam eden süreçte Li iyonları amorf Si içerisine sokulduğunda, diğer bir deyişle ikinci döngü sırasında, yukarıdaki reaksiyonlar tekrarlanır ve geri dönüşümlü kapasite neredeyse kaybedilmektedir (Park vd., 2010). Aynı zamanda Li-Si alaşımları olarak $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gibi çeşitli Li-Si kristal fazlarının oluştuğu bildirilmektedir. Aşağıda verilen Li-Si faz diyagramından anlaşılacağı gibi lityumun elektrokimyasal reaksiyonlarında $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımlarının dengeyi takip ettiği görülmüştür (Braga vd., 2014).



Şekil 4.4. Li-Si faz diyagramı (Braga vd., 2014).

Li_xSi kristallerinin üretilmesi için birkaç yöntem vardır. Bunlardan biri Li metalinin yüksek sıcaklıklarda Si tozu ile reaksiyona sokulmasına dayanmaktadır (Iwamura vd., 2015). Diğer bir yöntem ise Li metal ve Si tozunun bir bilyeli karıştırma aparatında öğütülmesiyle gerçekleştirilen mekanik alaşımlamadır (Tang vd., 2013). Ancak bu konu üzerinde sistematik bir çalışmanın olmaması, farklı Li_xSi fazlarının ortaya çıkabilmesi ve bu fazların yüzey koruması gibi konularda yeterli çalışmanın bulunmaması, kristalin Li_xSi ' de şu ana kadar elde edilen performansın zayıf olmasındaki önemli etkenlerdendir (Xuemin vd., 2017). Bu sebepler bilim insanlarının dikkatini Li-Si alaşımları üzerine çekmektedir. Daha önce yapılan bazı çalışmalar sonucunda elde edilen Li_xSi fazlarının bazı özellikleri ve hesaplanan bazı değerler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çeşitli Li-Si alaşımlarının bazı özellikleri.

Faz	#Li/Si	Spesifik Kapasite (mA sa. g ⁻¹)	Kristalografik Parametre	Uzay Grubu
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	96/56	1632.8	a = 8.5545Å b = 19.6573Å c = 14.3104Å Ortorombik	Pnma #62
Li_7Si_3	40/16	2223.3	a = 7.6292Å c = 18.0093Å Ortorombik	R3 m #166
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	26/8	3101.3	a = 7.9723Å b = 15.1426 Å c = 4.4495Å Kübik	Pbam #55
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	60/16	3587.1	a=10.654 Å Kübik	I43 d #220
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	88/20	4198.8	a = 18.6476 Å Kübik	F23 #196

Daha önceki kısımlarda bir Si atomunun yapısında en fazla 4.4 tane lityum atomu barındırabildiğine değinilmektedir. Dolayısıyla $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ alaşımının ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) teorik kapasitesi Si anodunun teorik kapasitesiyle eşdeğer olmalıdır. Çizelge 3.1' de bu alaşımın ve diğer Li-Si alaşımlarının teorik spesifik kapasite değerleri Denklem 4.6' ya göre hesaplanmıştır. Bu kapsamda elde edilen değerler incelenirse; yapısında her bir Si atomuna karşılık 4.4 tane Li atomu barındırabilen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı en fazla kapasiteye sahip Li-Si alaşımıdır. Diğer alaşımların teorik kapasite ve hacimsel değişimleri, Li/Si oranına bağlı olarak değişmektedir ve Li/Si oranı azaldıkça hesap edilen teorik kapasite ve hacimsel genişleme miktarları da azalmaktadır.

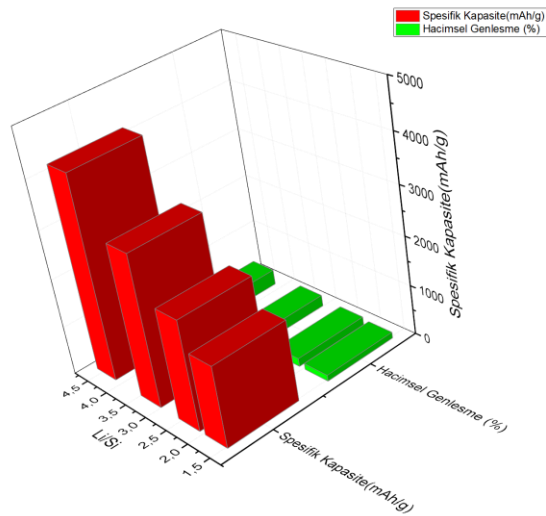
Yük kapasitesi teorik olarak, tam alaşımlı fazdaki lityum atom sayısından yola çıkılarak hesaplanabilir. Lityumun aktif madde ile intermetalik bir Li_xM bileşiği oluşturduğu varsayılırsa, kapasite eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilmektedir (Yılmazdağ, 2016).

$$\text{Şarj kapasitesi} = \frac{1}{3.6} \times \frac{x \times q_0}{\frac{W_M}{N_A}} \quad (\text{mA sa. g}^{-1}) \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte A, h, g, C, q_0 , W_M , N_A ve x sırasıyla; Amper, saat, gram, Coulomb, temel yük, M metalinin atom ağırlığı, Avogadro sayısı ve alaşım içerisinde bulunan lityum atomu oranıdır. Örnek olarak $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ için spesifik teorik kapasite değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir (Yılmazdağ, 2016).

$$\text{Şarj kapasitesi} = \frac{1}{3.6} \times \frac{1,714 \times 1,6 \times 10^{-19}}{\frac{28,09}{6,02 \times 10^{23}}} = 1632,8 \quad (\text{mA sa. g}^{-1})$$

Lityum iyon pillerde metallerin negatif elektrot olarak kullanılmamasının sebebi, negatif elektrot malzemelerinin hem kimyasal hem de mekanik dengesizliğidir (Kim vd., 2011). Bir lityum iyon pilin şarj sırasında, negatif elektrot malzemesinin hacmindeki değişiklik nedeniyle mekanik bütünlük zarar görür. Ancak Li-C sisteminde, konak yapısı değişmemekte ve hacimsel değişim miktarı minimum olmaktadır. Hacimsel değişim miktarının artmasına bağlı olarak elektrotun yapısında meydana gelen bozulmalar olarak adlandırılan pulverizasyon nedeniyle, alternatif negatif elektrot malzemesi seçimi sırasında hacim değişimleri de teorik şarj kapasitesi kadar dikkate alınması gereken bir parametredir.



Şekil 4.5. Yapılan hesaplamalar sonucu Li-Si alaşımları için kapasite ve hacimsel genleşme miktarlarını gösteren grafik.

4.2.2. Grafen/Si yapılı anot malzemeler

Karbonun ortaya çıkışı ile pil elektrotu olarak karbon fiber, karbon nanotüp ve grafen gibi temel nano malzemeler bu araştırma alanını genişletmiştir. Bunlar arasında grafen, enerji depolama sektörünün zorluklarının üstesinden gelebilme konusunda şaşırtıcı üstün özellikleri nedeniyle, şarj edilebilir lityum-iyon piller için anot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Atabaki ve Kovacevic, 2013).

Lityum iyon piller için grafen bazlı anot malzemeler üzerine yapılan araştırmalar ile şarj edilebilir pillerde kullanılabilirliğinin artırılması amaçlanmaktadır. Daha önceki bölümlerde bahsi geçtiği üzere, bu tür bir potansiyele sahip olmasına rağmen grafenin ticari ölçekte sentezinin gerçekleştirilmesi halen zorlu bir aşamadır. Bu malzemenin büyük miktarda ve yüksek kalitede üretiminin gelecek için bir umut olması nedeniyle, ticarileştirilmesine yardımcı olmak ve enerji depolama malzemelerinde kullanımının daha yaygın hale getirilebilmesi için dünya çapında kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Sun ve Wang, 2014).

Grafen malzemesinin kimyasal olarak kararlılığının yanında yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, pil uygulamaları için uygun bir anot alternatifi olarak kabul edilebilirliğine olan inancı arttırmaktadır. Ayrıca grafen ile geliştirilmiş anot malzemelerinin pilin kapasitesinin artırılması konusundaki etkisinin yanında dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, elektrikli taşıtlar ve yenilenebilir enerji kaynaklarında daha uzun pil ömrüne neden olabilecek pozitif yönde bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir (Atabaki ve Kovacevic, 2013).

Whang vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada Grafen-Si elektrot malzemesinin lityum iyon pildeki performansı incelenmiştir. Bu çalışmada grafenin lityum depolama kapasitesinin nispeten düşük olması sebebiyle ikinci bir aktif faz olan silisyum nanoparçacıkları ekleyerek, kompozit malzemenin kapasitesi önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Diğer taraftan, silisyumun grafen kompozit içindeki çevrim performansı, saf silisyum elektrotunun performansından çok daha iyidir.

Silisyumun anot olarak kullanıldığı daha önceki çalışmalarda silisyum elektrotu başlangıçta 3026 mA sa. g^{-1} deşarj kapasitesi olmasına rağmen kapasite değerinin 30 döngüden sonra hızlı bir şekilde 346 mA sa. g^{-1} a düştüğü görülmüştür (Chou vd., 2010). Bunun sebebi silisyum bazlı elektrotlardaki lityumlanma ve delityumlanma sırasındaki hacimsel değişimlere bağlı olan pulverizasyondur. Ancak Grafen-Si kompozit elektrot durumunda nano boyutlu Si partiküllerinin grafen levhalar arasında homojen bir şekilde dağıtıldığı bir diğer çalışmada grafen-Si elektrotu, 100 çevrim sonrasında bile bariz bir kapasite kaybı olmadan 708 mA sa. g^{-1} geri dönüşümlü bir kapasite sergilemiştir (Wang vd., 2010).

Grafen malzemesi, yalnızca Si partiküllerinin aglomerasyonunu önlemek için değil, aynı zamanda Si fazının maruz kaldığı mekanik gerilmeleri barındıran etkin bir elastik matris olarak kompozit elektrotun yapısal bütünlüğünü koruyucu bir görev üstlenmektedir. Hacim genişlemesi hala meydana gelse bile elektrot toz haline gelmemiştir, çünkü grafen-Si hacim değişimi sırasında bir tampon görevi için yeterli boşluklara sahiptir. Dahası grafenin çok iyi elektron ve iyon transfer kinetiği, grafen-Si kompozitinin üstün elektrokimyasal performansına da katkıda bulunur (Wang vd., 2010). Tao vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada ise Si-rGO filmindeki üstün elektrokimyasal performans, RGO' nun mekanik gerilmeleri barındıracak verimli bir elastik matris sağlayabilmesine bağlanabilir ve elektrik iletkenliğine de katkıda bulunabildiği ortaya konmuştur. Ek olarak geleneksel elektrotlarda meydana gelen aktif malzemeler ile yüzeyler arasındaki elektriksel temas kaybını önleyebileceği bildirilmiştir.

Wei vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Si nanoyapıları, grafit yapısı içerisinde iki komşu grafen tabakası arasında kompakt bir şekilde sıkıştırılmıştır. Bu yapının gelişmiş elektron iletkenliği sağladığı ve Si nanoparçacıkların heterojen bir şekilde birikmesini önlediği görülmüştür. Bu sırada komşu Si nanoparçacıklar arasındaki boşluklar, döngü sırasında Si' nin hacim değişimini karşılamaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada ortaya çıkarılan poroz yapılı grafen-Si nanokompozitler, Si anotlara kıyasla daha uzun ömürlü ve yüksek şarj kapasitesi (200 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 1464 mA sa. g^{-1}) gösteren lityum iyon piller için yüksek performanslı anot malzemelerdir.

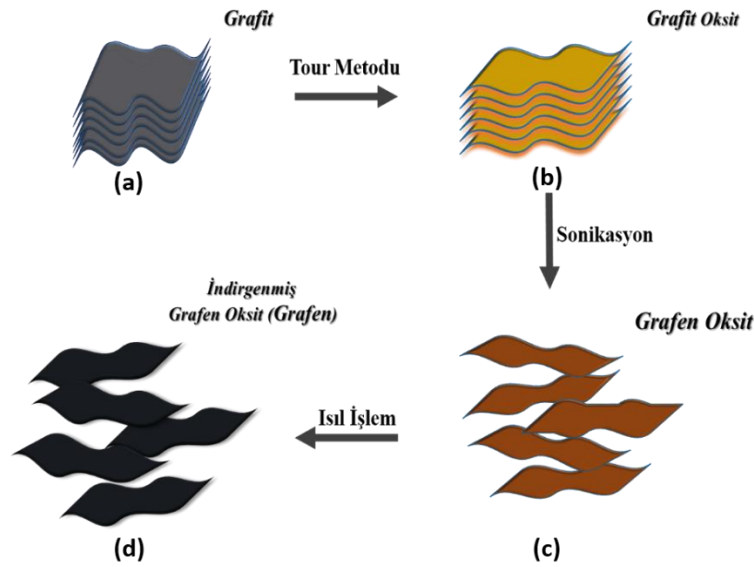
4.3. Grafen-Li_xSi Kompozit Anot

Son zamanlarda bahsedildiği üzere grafen, yüksek elektriksel iletkenliği ve mekanik esnekliği nedeniyle silisyum anot malzemelerinin elektrokimyasal performansını arttırmak için çalışılmaya başlanmıştır. Bu kapsamda Grafen-Li_xSi kompozit anot malzemesi, lityum-silisyum alaşımının grafen ile birleştirilmesiyle elde edilebilir. Grafenin hidrofobik ve gaz geçirgen olmayan özelliklerinden yararlanılarak bir bariyer tabakası olarak kullanılması, lityum-silisyum alaşımının nem veya hava ile reaksiyona girmesini etkili bir şekilde önleyebilir ve hava stabilitesini geliştirebilir. Ayrıca grafen, aktif parçacıklarda hacim büzülmesinin azaltılmasında da önemli bir etkiye sahiptir. Grafen-Li_xSi kompozitinin çevrim stabilitesinde, grafenin iki boyutlu bağlanabilirliği ve Li-Si alaşımının zengin ara yüzü etkindir. Grafen ilavesi sadece alaşımın döngüsel kararlılığını önemli ölçüde arttırmakla kalmaz, aynı zamanda alaşımın hız performansını da geliştirir (Yang vd., 2018; Zhao vd., 2017).

Özet olarak grafenin Li-Si alaşımı üzerindeki elektrokimyasal etkisini en üst düzeye çıkarmak için, homojen dağılımlı bir nano kompozitin hazırlanması gerekmektedir. Bu çalışmada homojen bir Grafen-Li_xSi nano kompozitinin elde edilmesi ve bu nanokompozitin lityum iyon pilde anot malzeme olarak kullanılmasıyla pil performansına olan etkisine odaklanılmaktadır.

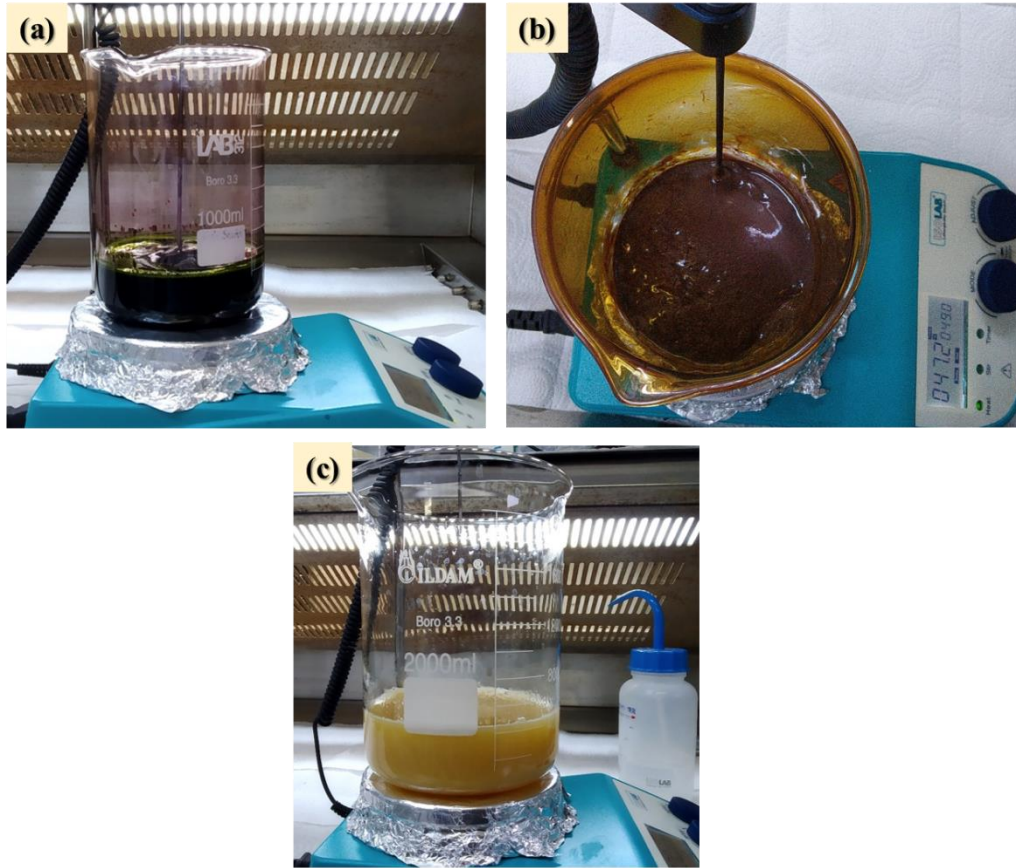
5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi



Şekil 5.1. Grafen Oksit ve Grafen sentezinde izlenen yolun şematik gösterimi.

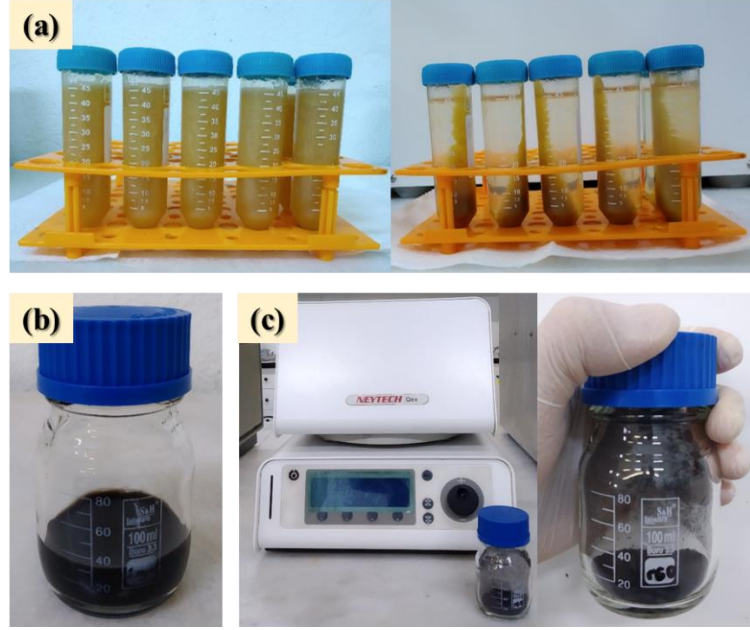
Günümüzde grafen oksidin kimyasal yöntemlerle sentezlenmesi, grafeni büyük miktarlarda hazırlamanın geleneksel ve yoğun olarak kullanılan yollarından biridir. Bu çalışmada, grafen sentezinde öncül malzeme olarak kullanılan grafen oksit, Tour vd. (2010) tarafından geliştirilen metoda göre sentezlenmiştir. Bu metoda göre, 9:1 oranında konsantre H_2SO_4 ve H_3PO_4 karışımı (180:20 mL), grafit (1,5 g, flake $\sim 150 \mu m$) ve oksitleyici ajan görevindeki potasyum permanganat ($KMnO_4$, 9,0 g) karışımına yavaşça ilave edilmiştir. Bu sırada sıcaklığı $35-40^\circ C$ ' ye ulaşan ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir. Devam eden süreçte karışımın sıcaklığı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı vasıtasıyla $50^\circ C$ ' ye ayarlanarak 18 saat boyunca (300 rpm) karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından elde edilen pasta kıvamındaki karışım oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra karışım, içerisinde 300 ml buz bulunan behere dökülmüştür ve üzerine 3,0 ml hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) ilave edilerek oksitlenme reaksiyonu sonlandırılmıştır. Bu işlemlerin ardından Şekil 5.2. görülen sarı renkteki karışım elde edilinceye kadar belirli bir süre karıştırılmıştır.



Şekil 5.2. Grafit oksit üretimi (a) Asitlerin ilavesi sonrası karışım, (b) 18 saatlik karıştırma işleminden sonra karışım ve (c) H_2O_2 ilavesi sonrası karışım.

Elde edilen karışım 4000 rpm' de 90 dakika süreyle santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra alınan katı içerik, 500 ml saf su ile birlikte $300 \mu m$ ' lik elekten geçirilmiştir. Ardından bu karışım santrifüj tüplerine alınarak (6×50 ml) 4000 rpm' de 15 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur (Bkz. Şekil 5.3). Santrifüjleme işlemi sonunda üstte kalan sıvı çekilerek 30 ml su ilave edildikten sonra santrifüj işlemi aynı parametreler ile tekrarlanmıştır. Daha sonra yine üstteki sıvı çekilerek istenmeyen iyonların yapıdan giderilmesi için 30 ml, 5 M HCl çözeltisi eklenmiş ve santrifüjde yıkama işlemi katı - sıvı ayrışımı gerçekleşene kadar devam etmiştir. Ardından karışımın pH değeri nötr oluncaya kadar saf su ile benzer şekilde yıkanmıştır. Son aşama olarak etanol ile santrifüjde yıkama işlemine tabi tutulan karışımın nihai katı içeriği, vakum kontrollü atmosferde $50^\circ C$ ' de kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından elde edilen katıya yaklaşık 500 ml saf su ilave edilerek 6 saat karıştırıldıktan sonra 2 saat boyunca sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada Şekil 5.1' den anlaşılacağı üzere grafit oksit yapısının grafen oksit yapısına dönüşmesi amaçlanmaktadır. Sonikasyon işleminin ardından grafen oksit

dispersiyonu, ayrılmayan grafit oksit tabakalarının ayrışması ve karışımın nihai içeriği olan grafen oksit katısının elde edilmesi amacıyla, 6000 rpm' de 20 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur.

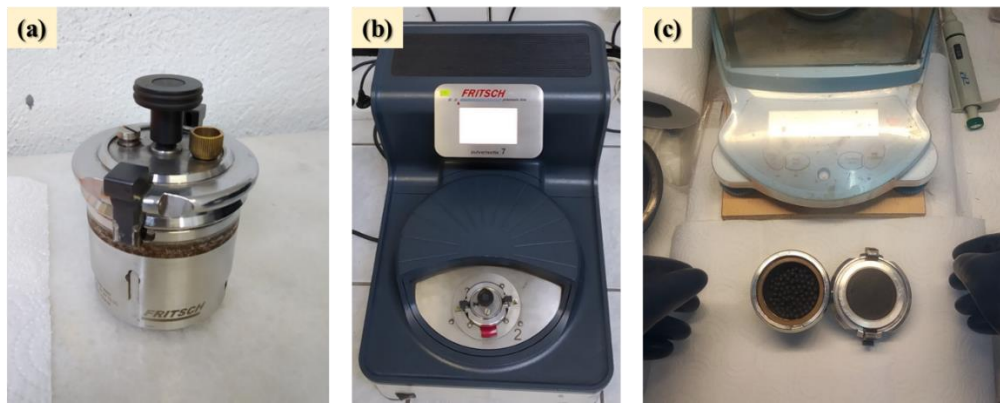


Şekil 5.3. (a) Santrifüjleme işlemlerine tabi tutulmak suretiyle yıkama ve saflaştırma basamaklarındaki karışım, (b) sonikasyon işleminin ardından elde edilen grafen oksit dispersiyonu ve (c) termal indirgenme işleminin yapıldığı atmosfer kontrollü fırın ile muhafaza edilen indirgenmiş grafen oksit nanoyapılar.

Bu aşamalar sonunda elde edilen grafen oksit yapılar, argon atmosferi altında 900°C' de 2 saat boyunca (Neytech Qex, atmosfer kontrollü fırın) ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sonuçta elde edilmesi beklenen indirgenmiş grafen oksit nanoyapılar muhafaza edilerek anot üretimi için kullanılması planlanmıştır.

5.2. Li₂₂Si₅ Alaşımı Üretimi

Bu tez kapsamındaki çalışmalarda kullanılan Li₂₂Si₅ alaşımı, mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi, bilyeli değirmen (Fritsch Pulverisette 7 premium line) ile Ar gazı atmosferi altında, her iki yöne de dönme sağlanarak 500 rpm dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Alaşım hesaplamaları yapılırken kullanılan Li miktarı alaşımın stokiometrik oranından %10 fazla tutulmuştur ve ağırlıkça bilye top:toz oranı oranı 110:1 olarak ayarlanmıştır.



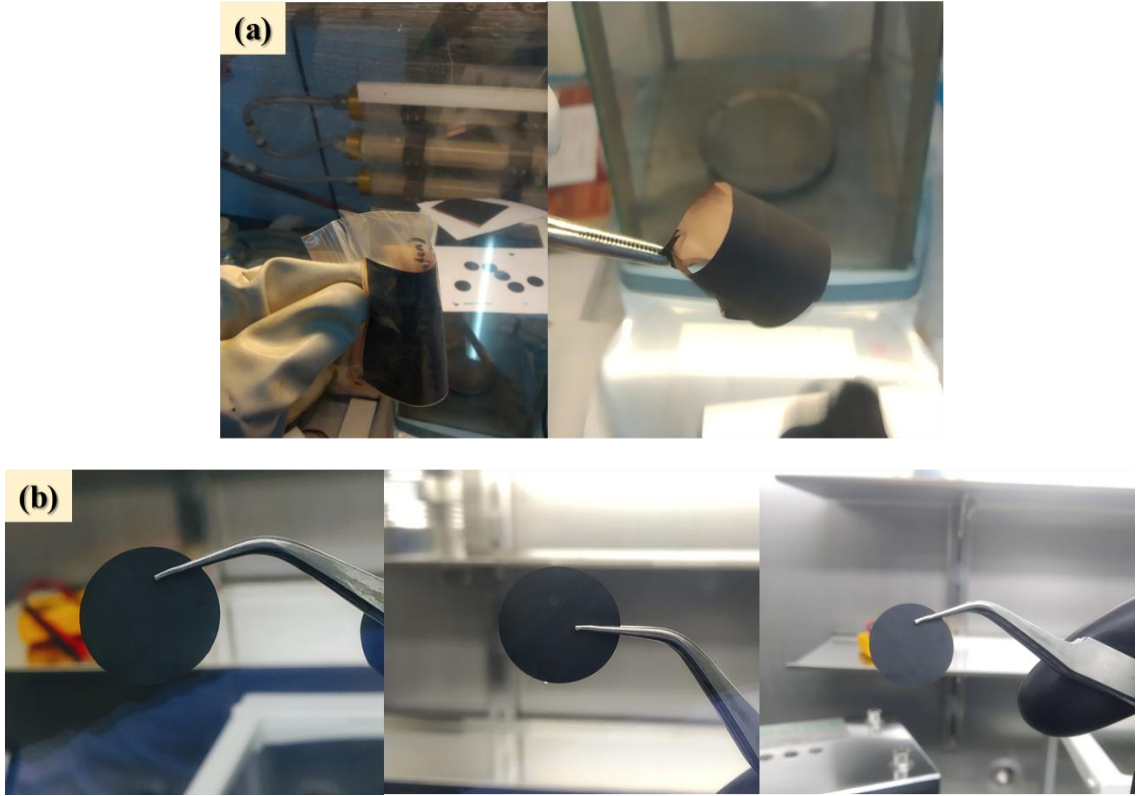
Şekil 5.4. Mekanik alaşımlandırma işlemi öncesi (a) kullanılan vial (b) yüksek enerjili bilyalı değirmen (c) mekanik alaşımlandırma sonrası.

5.3. Li₂₂Si₅ – Grafen Nanokompozit Anotların Üretimi

Grafen-Li₂₂Si₅ kompozit elektrotlar, bilyalı değirmende farklı ağırlık oranlarında alaşım tozu, RGO ve PVDF karıştırılarak hazırlanmıştır. Elektrot gösterimleri ve karşılık gelen bileşen oranları Çizelge 5.1’ de verilmektedir. Karışımlar NMP içinde çözülerek 3 saat boyunca 600 rpm’ de öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen anot çamuru, bir bakır folyo üzerine kaplanarak 24 saat boyunca 60°C’ de vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Kaplanan bakır folyo, 16 mm çapında disk elektrotlar halinde kesilmiştir.

Çizelge 5.1. Kompozit elektrotların isimlendirmeleri ve bileşimleri.

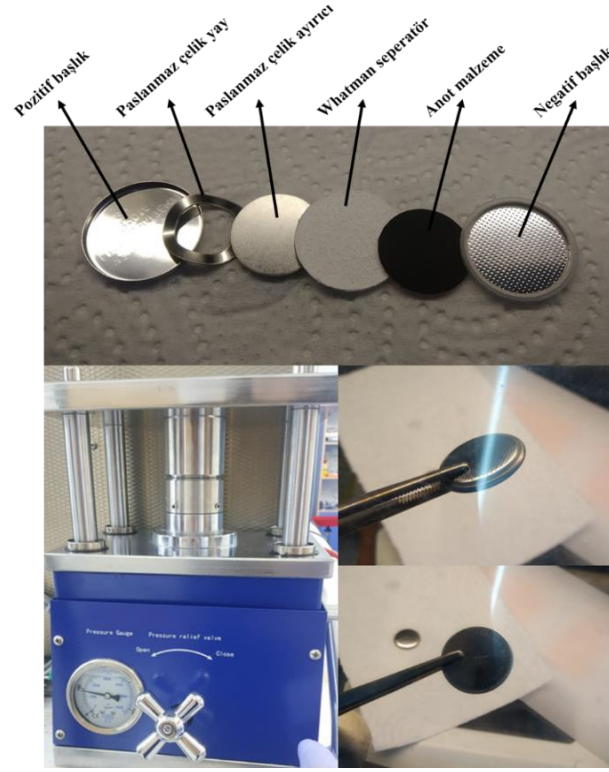
Elektrot	Bileşim
LiSiRGO10	Li ₂₂ Si ₅ alaşımı (80 %ağ.)/RGO (10 %ağ.)/PVDF (10 %ağ.)
LiSiRGO15	Li ₂₂ Si ₅ alaşımı (70 %ağ.)/RGO (15 %ağ.)/PVDF (15 %ağ.)
LiSiRGO20	Li ₂₂ Si ₅ alaşımı (60 %ağ.)/RGO (20 %ağ.)/PVDF (20 %ağ.)



Şekil 5.5. (a) Bakır folyo üzerine kaplanmış anot malzeme ve (b) düğme pilde kullanılmak üzere kesilmiş anotlar, sırasıyla LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20.

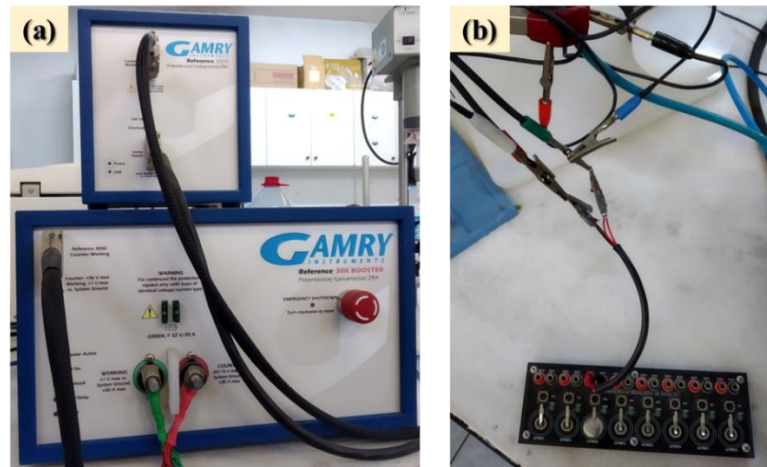
5.4. Düğme Pil Hücresinin Montajı

Elektrokimyasal performansları incelenecek anot malzemelerin testleri, CR2016 düğme pil tipi hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Li-iyon pil hücresin montajı, eldivenli kutu içerisinde atmosfer kontrollü ortam (argon , $\text{O}_2 < 1$ ppm ve $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) sağlanarak yapılmıştır. Bu aşamada Şekil 5.6' dan anlaşılacağı üzere pozitif ve negatif başlıklar arasına sırasıyla katot olarak kullanılan lityum metali ve üretilen anot malzeme yerleştirilmiştir. Anot ile katot temasını önleyerek kısa devreyi engelleyen ve iyon akışının gerçekleşmesini sağlayan iyon geçirgen cam mikro fiber separatör (Whatman, GF/A) kullanılmıştır.



Şekil 5.6. CR2016 düğme pil hücresinde kullanılan pil bileşenleri ve montajı.

Anot ve katot malzemesi arasındaki iletkenliğin sağlanması için 1 M LiPF_6 :EC:DMC çözeltisi (EC:DMC, hacimce 1:1), seperatör üzerine damlatılmak suretiyle elektrolit olarak kullanılmıştır. Pil hücresi yine argon ortamında hidrolik pres yardımıyla kapatılmıştır ve 24 saatlik bir yaşlandırma işleminin ardından elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. (a) Elektrokimyasal testlerde kullanılan Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve (b) Li-iyon pil hücresi ve deney düzeneği.

5.5. Karakterizasyon Çalışmaları

5.5.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Bir katı kristal içerisindeki katıyı meydana getiren atom, molekül veya iyonlar belirli bir düzen halindedir. Katı Kristal atomlarının aralarındaki mesafe, geometrik düzeni, latis parametresi, kusurların varlığı, yönelme gibi bilgilerin birçoğunu XRD yöntemi ile sağlamak mümkündür. Bunlardan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında uygun bir yöntemdir. Bu analiz sonuçları ışın ve numune etkileşimi sırasında, aşağıda verilen Bragg Yasası yerine getirildiğinde ortaya çıkar.

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5.1)$$

Burada sırasıyla λ , d ve θ ; X-ışını dalga boyu, iki bitişik (hkl) düzlem arasındaki boşluk ve kırınım açısı olarak adlandırılır. Tez çalışması kapsamında gerek sentezlenen grafen bazlı yapılar, gerekse Li_xSi alaşımlarına XRD analizi uygulanarak kristal ve faz yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Numunelere uygulanan XRD analizlerinde Panalytical EMPYREAN marka X-ışınları difraktometre cihazı kullanılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanılarak $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Bragg Yasasında λ ile temsil edilen Cu $K\alpha$ X-ışınının dalga boyu $1,542\text{\AA}$ ' dur.

5.5.2. Faurier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Faurier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi, malzeme analizi için tahrip edici olmayan bir tekniktir. Bu yöntemde IR radyasyonu bir numuneden geçirilir ve kızılötesi radyasyonun bazıları numune tarafından emilirken, bir kısmı doğrudan geçer. Sonuç olarak elde edilen spektrum, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil etmektedir. Dolayısıyla FTIR analizinde malzemelerin kimyasal bağları ve moleküler yapıları hakkında, bilgiler elde edilmektedir.

Tez çalışmasında FTIR yöntemi, sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapılarında bulunan farklı fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılmıştır. Analizler

PerkinElmer Spectrum Two FTIR cihazı ile absorpsiyon frekansı 400-4000 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir.

5.5.3. Raman spektroskopisi

Kimyasal bağ titreşimlerini inceleyerek ayrıntılı bir numune karakterizasyonu sunan ve analiz edilen malzemenin kimyasal yapısı ile ilgili verileri içeren Raman Spektroskopisi, bir malzemenin kompozisyonunu karakterize etmek için kullanılabilir ve Raman spektral veri tabanlarının kullanılmasıyla bilinmeyen bir malzemelerin tanımlanması mümkün olabilmektedir. Bu yöntem, genellikle bir lazerden yayılan monokromatik ışının elastik olmayan saçılmasına dayanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen Raman ölçümleri, uyarılma enerjisi 532 nm dalga boyunda lazer kullanılarak RENISHAW RAMAN inVia Microscope marka Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapılar analiz edilerek G bandı ve D bandı incelenmiştir.

5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu, bir görüntü oluşturmak için numuneye odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarar ve bu sayede elektronlar yüzey morfoloji ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için kullanılacak çeşitli sinyaller üretir. Bu yöntemle sentezlenen malzemenin yüzey morfolojisinin incelenmesi, mikro yapısal oluşumlarının üç boyutlu görüntülenmesi ve söz konusu malzemenin bir kesitinde bulunan atom sayısı hakkında da bilgi sahibi olunarak atom kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilmesini mümkündür. Bu sistemin temel bileşenleri vakum sistemi, elektron tabancası, elektromanyetik mercekler ve numune haznesidir. Elektron tabancası vasıtasıyla elektron ışını, 1 keV ile 40 keV arasındaki değerlerde olabilir ve istenilen yüzey alanında tarama yapılmasına olanak vermektedir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen deneysel sonuçların incelenmesinde ZEISS Ultraplus SEM cihazı kullanılmıştır. Bu doğrultuda grafen oksit, alaşım ve elektrot

yapılarının morfolojileri ve elementel dağılım analizleri, taramalı elektron mikroskopu yardımı ile incelenmiştir.

5.5.5. Elektrokimyasal analizler

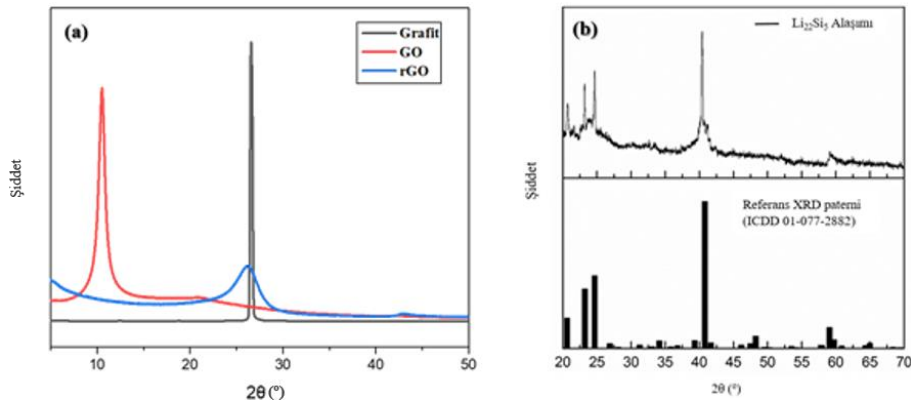
Elektrokimyasal şarj ve deşarj deneyleri, 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda sırasıyla 0,01 V ve 2,00 V potansiyellerde (Li^+/Li) galvanostatik olarak gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri (CV) eğrileri, $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında (Li^+/Li) 0,01 ila 2,0 V potansiyel aralığında elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 1' den 100000 Hz' ye değişen frekans aralığında 5 mV genlikle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7' de elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve deney düzeneği gösterilmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)

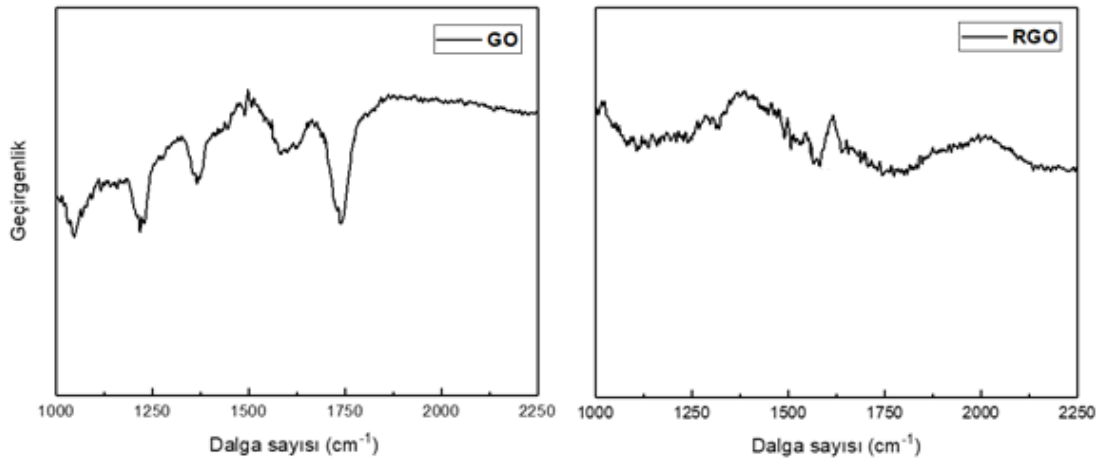
Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit yapılarının XRD deseni Şekil 6.1' de gösterilmiştir. Grafit, (002) keskin bir tepe noktası ($2\theta \sim 26^\circ$) ile tipik kristal yapısını göstermektedir. Oksidasyon sonrasında grafen oksit için (002) düzlem piki ($2\theta \sim 10^\circ$), geniş bir kırınım tepe noktası gösterir. Grafen oksitteki alanlar arasındaki mesafenin artması, karbon tabakası yapısındaki oksijen fonksiyonlu grupların ve su moleküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır.

İndirgenmiş grafen oksidin XRD desenine odaklanıldığında, uygulanan ısı işlem sonrasında grafen okside ait karakteristik pikin kaybolduğu ve indirgenmiş grafen oksit yapısına dönüşümün başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 6.1' den görüldüğü üzere GO numunesine ait $2\theta \sim 10^\circ$ civarında görülen pik, indirgeme sonrası kaybolurken karbon esaslı malzemelere ait karakteristik pik olan $2\theta \sim 26^\circ$ civarında gözlemlenen geniş bir pik gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak yaklaşık $2\theta \sim 43^\circ$ de görülen (001) düzlemine ait pik ise grafit yapısına benzer şekilde bir miktar karbon tabakalarının istiflenerek düzenli yapı sergilediğini göstermektedir. Sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım tozunun XRD modeli de yine Şekil 6.1' de verilmiştir. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının tüm kırınım zirveleri, referans XRD modeli (ICDD, 01-077-2882) ile uyumludur.



Şekil 6.1. (a) Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit ve (b) sentezlenen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım tozunun XRD desenleri.

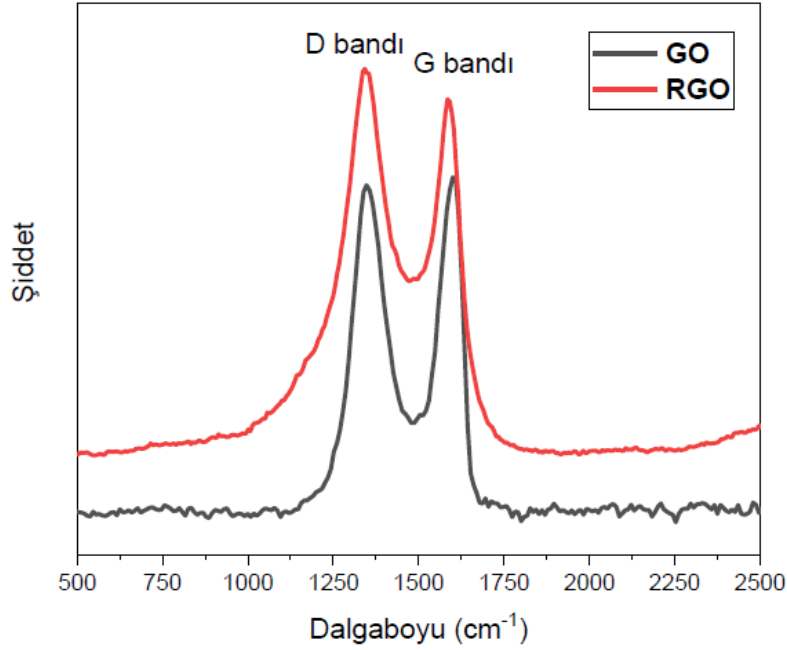
6.2. Faurier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizleri



Şekil 6.2. GO ve RGO numunelerine ait FTIR spektrumları.

FTIR analizi gerçekleştirilen GO ve RGO numunelerinin spektrumları Şekil 6.4' de verilmiştir. Bu kapsamda GO numunesinin spektrum çizgileri üzerinde görülen sırasıyla $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ ' deki zirveler, epoksi ve alkoksi C-O bağlarına atfedilir. Diğer yandan $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ' deki tepe C-OH gruplarının OH deformasyonlarını gösterirken $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ zirvesi, keton ve karboksil gruplarındaki C-O gerilme titreşimlerini belirtmektedir (Jiang vd., 2013). Bunlara ek olarak, GO yapısındaki C=C gruplarına atfedilen $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ zirvesi de mevcuttur (Wu vd., 2012). Benzer şekilde RGO numunesinin spektrumlarına bakılırsa $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ' de görülen tepe, yine C=C gruplarını temsil etmektedir. Şekil 6.4' de görüldüğü gibi, RGO' nun oksijen içeren işlevselliklerine karşılık gelen tepe noktalarının tüm yoğunlukları, GO tepe noktalarının yoğunluklarına kıyasla oldukça azalmış ve hatta bazıları ortadan kalkmıştır. Bu sonuçlar, GO' nun termal indirgenme işlemi sonucunda indirgenmiş ve bu aşamada nihai ürün olan RGO' nun başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermiştir.

6.3. Raman Analizleri

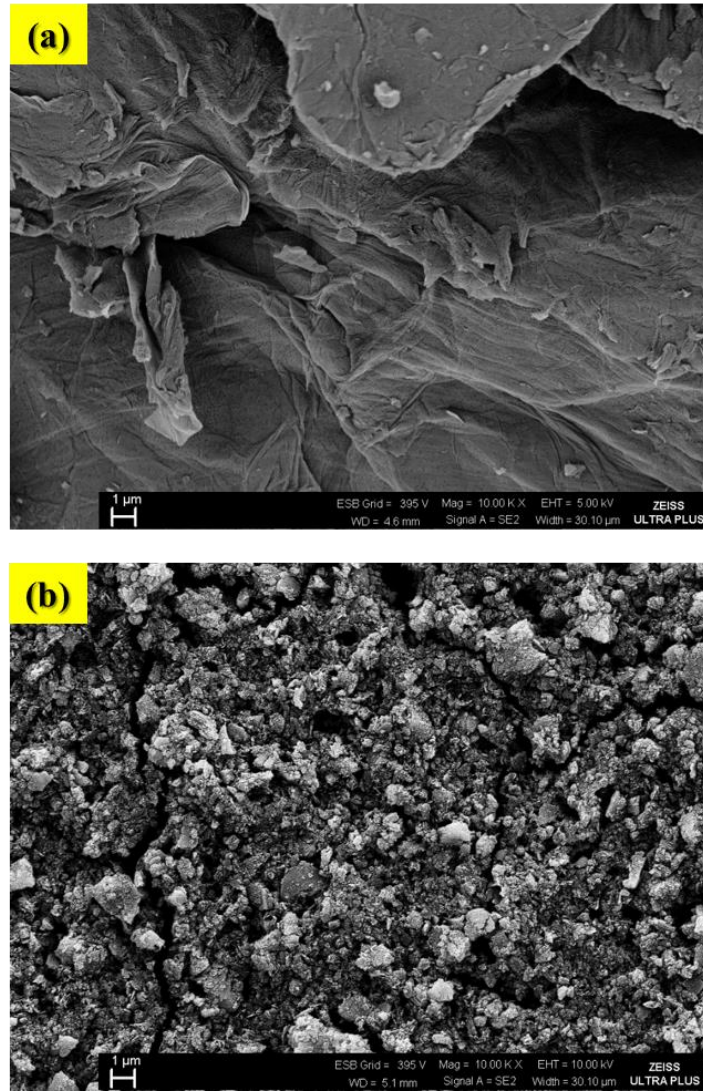


Şekil 6.3. GO ve RGO numunelerine ait Raman spektroskopisi sonuçları.

Raman spektroskopisi, moleküldeki bağlara düşen ışığın elastik olmayan yansımaya göre çalışır ve özellikle karbon-karbon bağlarının yüksek Raman yoğunluklarına yol açtığı düşünüldüğünde, karbon esaslı malzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 6.5’ de GO ve RGO nano yapıların Raman analizleri verilmiştir. Bilindiği üzere kristalin grafitin Raman spektrumu, E_{2g} saçılmasına karşılık gelen yaklaşık 1581 cm⁻¹’ de G tepesi göstermektedir (Tuinstra ve Koenig, 1970). Grafitin yapısal bir kusuru olduğunda, D bandı belirir. Raman spektroskopisinde D bandı yapıdaki düzensiz karbon atomlarını belirtirken G bandı ise karbon atomlarının tabakalar arasındaki titreşimini ifade etmektedir. Grafitin oksidasyonundan sonra, G bandı genişleyerek 1594 cm⁻¹’ e kaymaktadır. Ayrıca yapının derecesi değişmekte ve D bandının yoğunluğu grafitte göre artmaktadır ve 1342 cm⁻¹ ile 1356 cm⁻¹ arasındadır. Bu veriler, GO örneklerinin sp² kristal yapısının bozuk bir biçimde olduğunu ve kusurlar içerdiğini göstermektedir (Aliyev vd., 2019). İndirgenme işlemi sonucunda D ve G bandı şiddetindeki artış ise yapıdaki karbonun tekrar daha düzenli bir hale geldiğini göstermektedir.

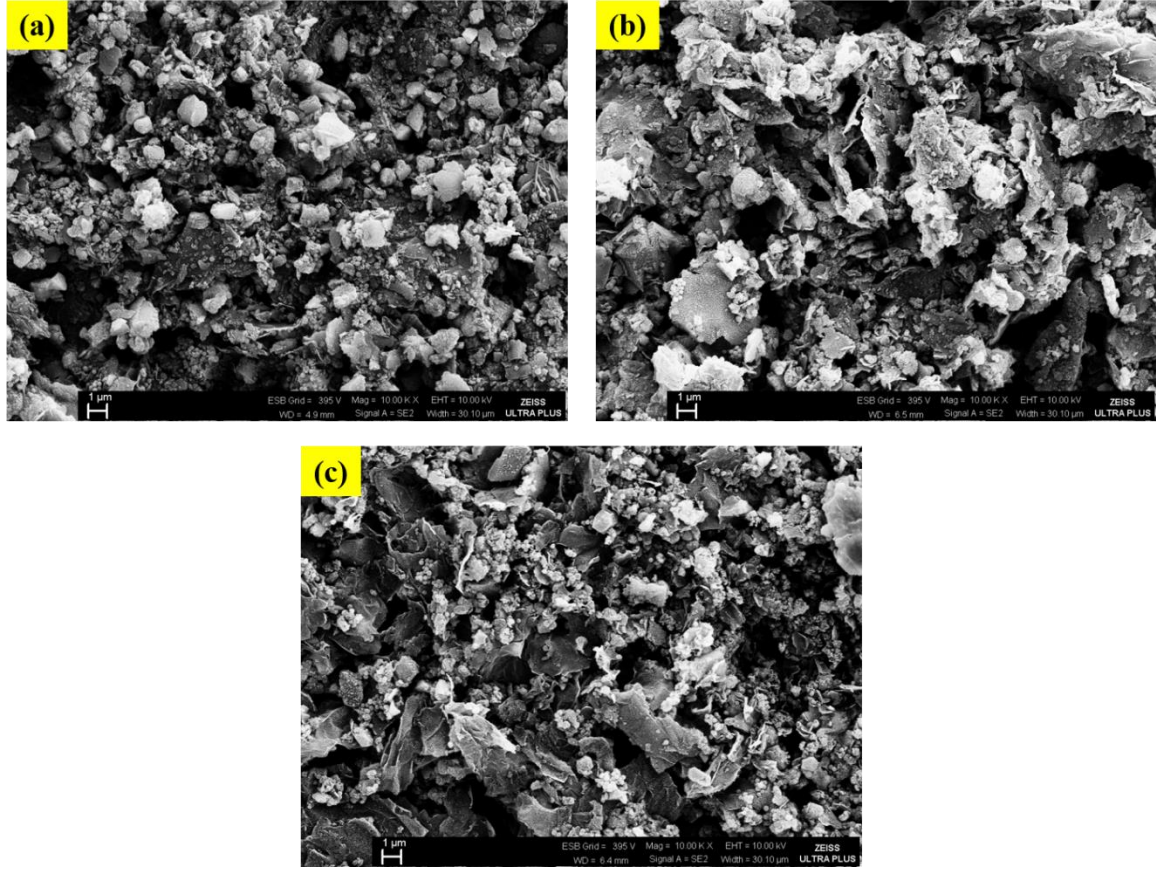
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Şekil 6.2’ de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve RGO için öncül malzeme olarak sentezlenen GO numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen grafen oksit numunelerinin SEM görüntüleri, mevcut literatürdeki grafen oksit SEM görüntüleri ile benzerlik ortaya koymaktadır. Bu çalışmada SEM tekniği, numunelerin morfolojik değişimleri ve yapıda görülebilecek bazı safsızlıkların takibi adına kullanılmıştır. Diğer yandan $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşım numunesi, inert atmosfere sahip bir transfer kabı ile havaya maruz kalmadan SEM ile gözlemlenmiştir. Bu numunede alaşım parçacıklarının boyutu yaklaşık olarak 0.5-2 μm arasında değişmektedir.



Şekil 6.4. (a) RGO malzemesi için öncül olarak sentezlenen GO (b) $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı.

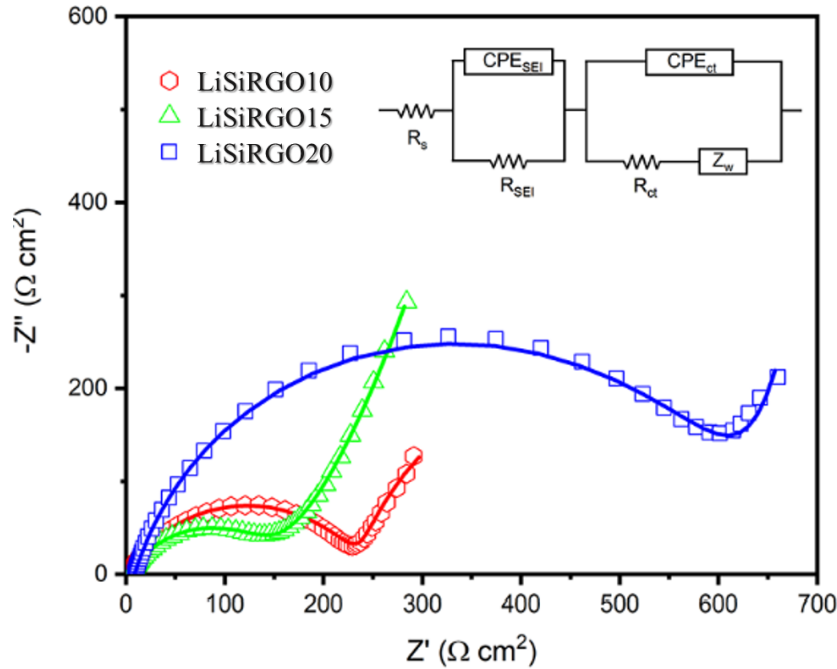
Şekil 6.3' de farklı $\text{Li}_{22}\text{Si}_5/\text{rGO}/\text{PVDF}$ içeriklerine sahip kompozit elektrotların SEM görüntülerini verilmiştir. SEM görüntülerinde $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının partikül boyutunun yine $0,5 \mu\text{m}$ ile $2 \mu\text{m}$ arasında değiştiği görülmektedir ve bu parçacıklar RGO üzerinde rastgele dağıtılmıştır. Bu özellikler, alaşım partiküllerinin ve RGO nano tabakalarının yüzeyini kaplayan PVDF' nin bol miktarda olması nedeniyle LiSiRGO20 numunesine ait SEM görüntüsünde daha zor gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5. (a) LiSiRGO10 (b) LiSiRGO15 (c) LiSiRGO20 elektrotlarına ait SEM görüntüleri.

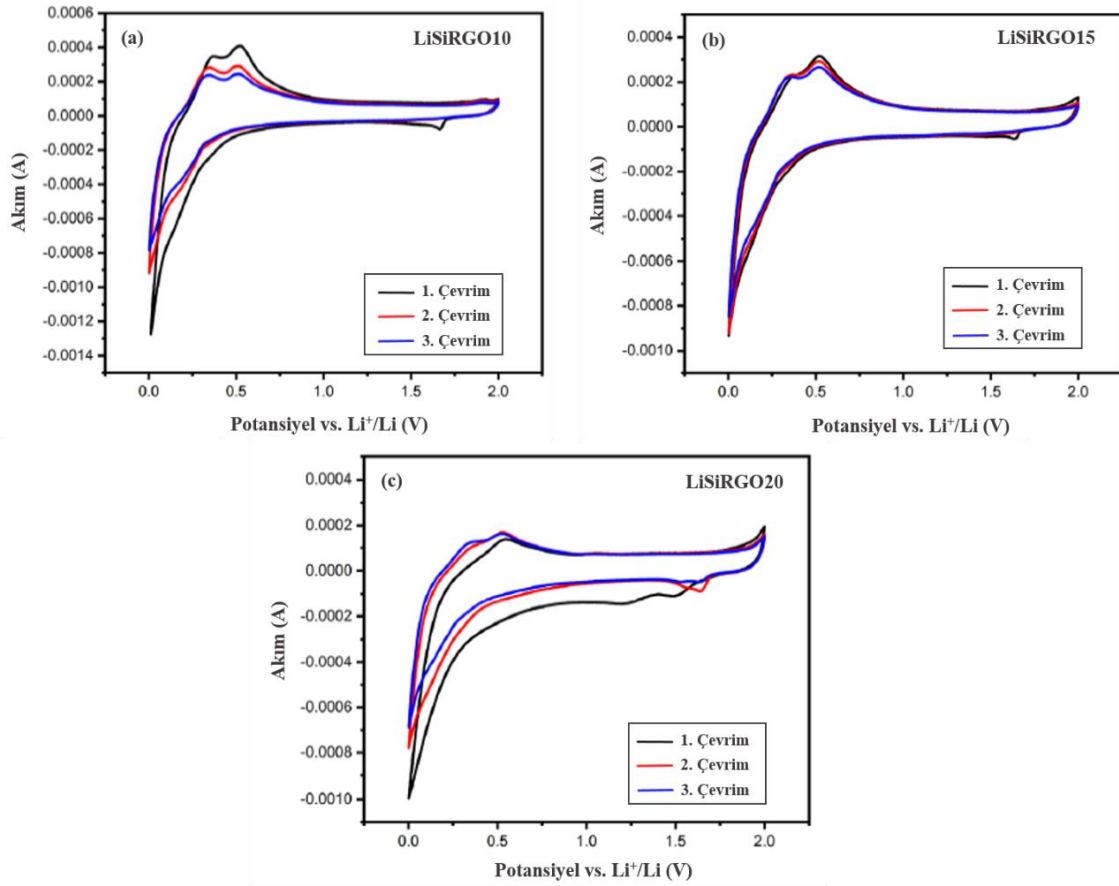
6.5. Elektrokimyasal Analizler

Kompozit elektrotların açık devre potansiyellerindeki elektrokimyasal empedans spektrumları Şekil 6.6' da verilmiştir.



Şekil 6.6. Elektrokimyasal testlerden önce kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları.

Elektrokimyasal empedans spektrumları, Şekil 6.6' da gösterilen eşdeğer devre modeline göre yerleştirilmiştir. Bu modelde R_s , R_{ct} , CPE ve Z_w sırasıyla çözelti direncini, SEI' deki yük aktarım direncini, SEI kapasitansı ile ilgili sabit faz elemanını ve lityum iyon difüzyonundan kaynaklanan Warburg empedansını temsil etmektedir. Yük aktarım direnci değerleri elektrot/elektrolit arabirimi; LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 elektrotları için sırasıyla 236 Ω , 133 Ω ve 638 Ω olarak hesaplanmıştır. RGO içeriği ağırlıkça %10' dan %15' e çıktığında, R_{ct} değeri azalır. Bununla birlikte, RGO içeriğindeki daha fazla artış, R_{ct} değerinde önemli bir artışa neden olur. Elektrot iletkenliği rGO içeriğindeki artışla artarken, PVDF etkin RGO yüzeyini kapladığından ve $Li_{22}Si_5$, RGO ile PVDF arasındaki arayüz de yüksek polarizasyona yol açtığı için PVDF içeriğindeki artışla azalır. Elde edilen bu değerler, RGO takviyesiyle şarj transfer direnci niteliklerinin önemli ölçüde değiştirildiğini göstermiştir. Dolayısıyla, RGO ve PVDF oranı arasındaki ilişki, R_{ct} ' nin değerini belirlemektedir.

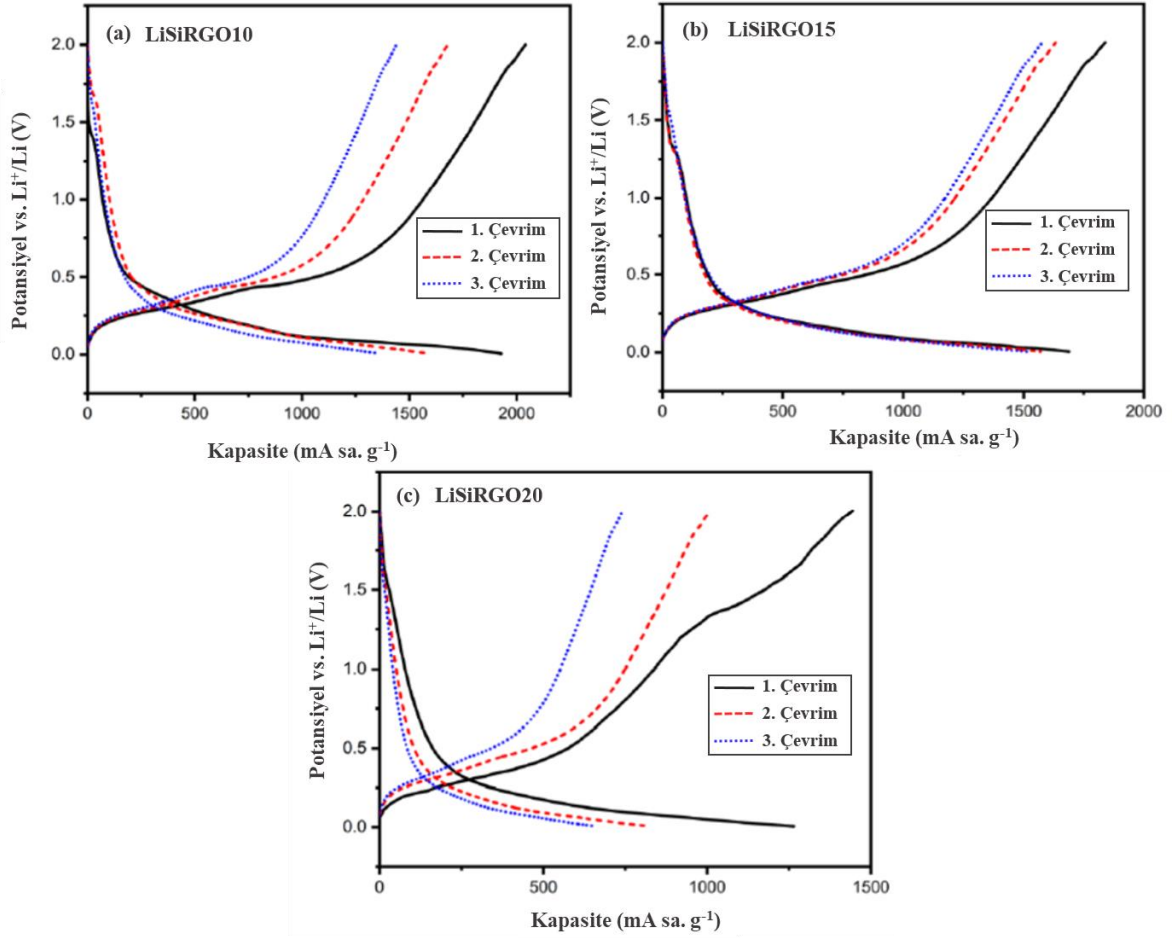


Şekil 6.7. (a) LiSiRGO10 (b) LiSiRGO15 (c) LiSiRGO20 elektrotlarının CV eğrileri.

Kompozit elektrotların çevrimsel voltametri (CV) performansları, Şekil 6.7’ de gösterildiği gibi ilk üç döngü için incelenmiştir. Tüm elektrotların ilk döngüsünde, katodik tepe yaklaşık 1,6 V’ da görünür ve GO’ nun indirgenmesi sırasında yapıda kalan oksijen içerikli grupların indirgeme reaksiyonuna atfedilmektedir. Daha sonraki döngülerde bu katodik tepe kaybolmaktadır (Park vd., 2013). Literatüre göre, 1,5 V (Li⁺/Li) ile 0,5 V (Li⁺/Li) arasında bulunan geniş indirgenme piki, elektrolitin ayrışmasını ve SEI tabakasının oluşumunu temsil etmektedir (Zhang vd., 2017). Bu geniş tepe noktası, LiSiRGO20 elektrodu için Şekil 6.7’ de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte SEI tabakası oluşumu, ilk döngüde büyük bir geri döndürülemez kapasiteye yol açar (Zhang vd., 2017; Hu vd., 2014). Devam eden süreçte 0,5 V (Li⁺/Li)’ nin altında bulunan büyük katodik zirveler, alaşıma lityum girişine ve RGO yapısına enterkalasyona karşılık gelir (Wen vd., 2013).

Bununla birlikte $\sim 0,36$ V (Li⁺/Li) ve $\sim 0,51$ V (Li⁺/Li)’ de görülen anodik zirveler, lityumun ekstraksiyonuna ve ardından farklı Li_xSi_y fazlarının oluşumunu belirtmektedir (Wen vd. 2013; Chang vd; 2014). LiSiRGO10 ve LiSiRGO15 numunelerine ait anodik akım

zirveleri oldukça yoğun iken, LiSiRGO20 numunesinin anodik zirveleri daha küçük ve daha geniş görünmektedir. Anodik akım eğrilerindeki bu değişiklik, LiSiRGO20 elektrodundaki reaksiyonların geri döndürülemez doğasını göstermektedir. Şekil 6.7’ deki LiSiRGO15 elektrodunun tüm indirgeme/oksitleme zirveleri, bu davranışın oldukça kararlı elektrot performansının göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır.



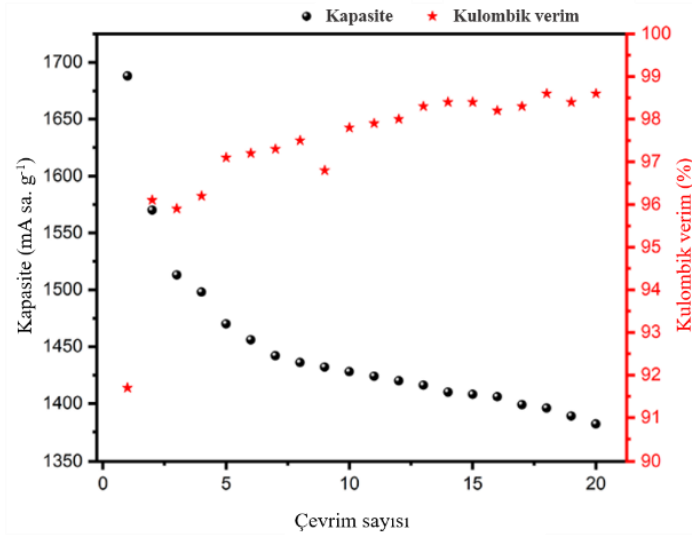
Şekil 6.8. LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 anot elektrotlarının elektrokimyasal şarj ve deşarj deneylerine ait sonuçlar.

LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 anot elektrotlarının elektrokimyasal şarj ve deşarj deneyleri, 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda sırasıyla $0,01 \text{ V}$ ve $2,00 \text{ V}$ potansiyellerde (Li^+/Li) galvanostatik olarak gerçekleştirilmiştir. Ön delityumlanma işleminden sonra, kompozit elektrotların ilk üç döngü için deşarj/şarj eğrileri Şekil 6.8’ de verilmiştir.

Kompozit elektrotların platoları, deşarj işlemi için 0,25 V (Li⁺/Li) ve 0,10 V (Li⁺/Li) arasındayken şarj işlemi için yaklaşık 0,4 V (Li⁺/Li) değerindedir. LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 elektrotlarının başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1928 mA sa. g⁻¹, 1688 mA sa. g⁻¹ ve 1265 mA sa. g⁻¹ dir. Alaşım içeriği azaldıkça, kompozit elektrotlarda başlangıç deşarj kapasiteleri de azalmıştır.

LiSiRGO10 elektrot bu çalışmada en yüksek başlangıç deşarj kapasitesini sunsa da, üçüncü çevrimin sonunda bu kapasite değerinin yaklaşık %70' ini muhafaza etmiştir. Şekil 6.8' de görülebileceği gibi, LiSiRGO20 elektrodu en zayıf deşarj kapasitesini ve dögüsel performansı sergilemiştir. Bu sonuç, PVDF' nin fazla miktarı ve bu kompozit elektrotta düşük miktarda aktif alaşım içeriği nedeniyle şaşırtıcı olmadığı gibi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve çevrimsel voltametri verilerinden de anlaşılabilir (Bkz. Şekil 6.7).

Bununla birlikte, LiSiRGO15 elektrodunun performansı, ilk üç dögü için LiSiRGO10 ve LiSiRGO20 elektrotlarına kıyasla oldukça tatmin edicidir. LiSiRGO15 elektrodu, üçüncü dögünün sonunda ilk deşarj kapasitesinin %90' ını korumuştur.



Şekil 6.9. LiSiRGO15 elektrodunun deşarj çevrim performansı.

Umut verici performansı nedeniyle, LiSiRGO15 elektrodunun döngüsel kararlılığı, Şekil 6.9' da görüldüğü gibi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 20. çevrimin sonunda %81 kapasite korumasına karşılık gelen 1382 mA sa. g⁻¹ deşarj kapasitesi sergilemiştir. Deşarj kapasiteleri çok kararlı olmasa da, tasarlanan kompozit elektrotun elektrokimyasal performansı, literatürde bildirilen birçok Si bazlı anotla karşılaştırıldığında hala olumludur (Feng vd., 2018). Ayrıca, başlangıçtaki kulombik verimlilik 20. döngünün sonunda %91,7' den %98,6' ya yükselmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, Li-iyon pil uygulamalarında kullanılmak üzere Si anot malzemesine alternatif olabilecek $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ve grafen esaslı kompozit anot malzemeleri sentezlenerek yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı ile grafen malzemesinin sentezi ve anot olarak kullanımı sırasında sergiledikleri elektrokimyasal performanslarına ait deneysel veriler aşağıda sunulmuştur.

Kompozit anot malzeme içeriğinde yer alan grafen nanoyapılı RGO ve öncül olarak sentezlenen GO malzemesi ile $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımının, yapısal karakterizasyonlar sonucunda başarıyla sentezlendiği görülmüştür. Temel malzemelerin ardından bileşimleri optimize edilen LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 olmak üzere üç farklı kompozit anot yapı başarıyla oluşturulmuştur.

Bu çalışmada gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda ise kompozit anot malzemeleri LiSiRGO10, LiSiRGO15 ve LiSiRGO20 elektrotlarının başlangıç deşarj kapasiteleri sırasıyla 1928 mA sa. g^{-1} , 1688 mA sa. g^{-1} ve 1265 mA sa. g^{-1} dir. Dahası LiSiRGO15 anodu 20. çevrimin sonunda %81 kapasite korumasına karşılık gelen 1382 mA sa. g^{-1} deşarj kapasitesi sergilemiştir. Alaşım içeriği azaldıkça, kompozit elektrotlarda başlangıç deşarj kapasiteleri de azalmıştır. Dolayısıyla, kompozit elektrottaki $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı, RGO ve PVDF' nin dağılımı ve optimum içeriklerinin, elektrot performansının iyileştirilmesinde çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. Deşarj kapasiteleri çok kararlı olmasa da, tasarlanan kompozit elektrodun elektrokimyasal performansı, literatürde bildirilen birçok Si bazlı anotla karşılaştırıldığında gelecek nesil anot malzemeleri için umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adetayo, A., Runsewe, D., 2019, Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review, *Open Journal of Composite Materials*, 9, 207–229.
- Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y., Abetz, C., vd., 2019, Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris, 9, 1180, 1-15.
- Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., 2010, Honeycomb carbon: A review of graphene, *Chemical Reviews*, 110, 132–145.
- Atabaki, M., Kovacevic, R., 2013, Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries, *Electronic Materials Letters*, 9, 2, 133-153.
- Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., vd., 2000, The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials (M = Ni, Mn), *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 1322.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., vd., 2010, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5, 574–578.
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., vd., 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, 8, 902–907.
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., vd., 2004, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19912–19916.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., vd., 2008, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146, 351–355.
- Bommel, V., Crombeen, J. E., Tooren, V., 1975, Leed and auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surface Science*, 48, 463–472.
- Braga, M. H., Debski, A., Gasior, W., 2014, Li-Si phase diagram: Enthalpy of mixing, thermodynamic stability, and coherent assessment. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 581-593.
- Braga, M. H., Malheiros, L. F., 1995, Thermodynamic assessment of the Li-Si system. *Journal of Phase Equilibria*, 16, 324-330.
- Brownson, D. A. C., Banks, C. E., 2010, Graphene electrochemistry: An overview of potential applications, *Analyst*, 135, 2768–2778.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chang, J., Huang, X., Zhou, G., Cui, S., Hallac, P. B., vd., 2014, Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode, *Advanced Materials*, 26, 758-764.
- Chen, W., Yan, L., Bangal, P. R., 2010, Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves, *Carbon*, 48, 1146–1152.
- Chen, Z., Jin, L., Hao, W., Ren, W., Cheng, H. M., 2019, Synthesis and applications of three-dimensional graphene network structures, *Materials Today Nano*, 5, 100027.
- Cheng, L. C., Jiang, X., Wang, J., Chen, C., Liu, R. S., 2013, Nano-bio effects: Interaction of nanomaterials with cells, *Nanoscale*, 1-53.
- Choi, H. J., Jung, S. M., Seo, J. M., Chang, D. W., Dai, L., vd., 2012, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy*, 1, 534–551.
- Deng, D., 2015, Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges, *Energy Science and Engineering*, 3, 385–418.
- Doh, C. H., Oh, M. W., Han, B. C., 2013, Lithium alloying potentials of silicon as anode of lithium secondary batteries, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 10, 5739–5743.
- Eda, G., Lin, Y. Y., Miller, S., Chen, C. W., Su, W. F., vd., 2008, Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide, *Applied Physics Letters*, 92, 1–4.
- Esmanski, A., 2008, By silicon inverse opal-based materials as electrodes for lithium-ion batteries: Synthesis, characterisation and Electrochemical performance, Ph.D. thesis, University of Toronto, p. 257.
- Feicht, P., Biskupek, J., Gorelik, T. E., Renner, J., Halbig, C. E., vd., 2019, Brodie's or hummers' method: Oxidation conditions determine the structure of graphene oxide, *Chemistry - A European Journal*, 25, 8955–8959.
- Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A. G., Xiao, X., vd., 2018 Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications, *Small*, 14, 1-33.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, X., Jang, J., Nagase, S., 2010, Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 832–842.
- Gomez-Navarro, C., Burghard, M., Kern, K., 2008, Elastic properties of chemically derived single graphene sheets, *Nano Letters*, 8, 2045–2049.
- Goodenough, J. B., Kim, Y., 2010, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of Materials*, 22, 587–603.
- Goodenough, J. B., Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., 1980, A new cathode materials for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, 15, 783-789.
- Graetz, J., Ahn, C. C., Yazami, R., Fultz, B., 2003, Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, 194-197.
- Hu, R., Sun, W., Chen, Y., Zeng, M., Zhu, M., 2014, Silicon/graphene based nanocomposite anode: large-scale production and stable high capacity for lithium ion batteries, 2, 9118-9125.
- Huang, P., Wang, Q., Li, K., Ping, P., Sun, J., 2015, The combustion behavior of large scale lithium titanate battery, *Scientific Reports*, 5, 1–12.
- Huang, Y., Liang, J., Chen, Y., 2012, An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors, *Small*, 8, 1805–1834.
- Hummel, R. E., 2011, *Electronic Properties of Materials*, Fourth Edition, Springer p.110-111.
- Amieva, E. J., López-Barroso, J., Martínez-Hernández, A. L., Velasco-Santos, C., 2016, Graphene-based materials functionalization with natural polymeric biomolecules, *Recent Advances in Graphene Research*, 12, 258-298.
- Jiang, T., Kuila, T., Kim, N. H., Ku, B., Lee, J. H., 2013, Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 79, 115-125.
- Juang, Z. Y., Wu, C. Y., Lo, C. W., Chen, W. Y., Huang, vd., 2009, Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature, *Carbon*, 47, 2026–2031.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghbi, K., 2015, Lithium Batteries: Science and Technology, Springer, p.49-54.
- Karthik, P. S., Himaja, A. L., Singh, S. P., 2014, Carbon-allotropes: Synthesis methods, applications and future perspectives, Carbon Letters, 15, 219–237.
- Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A. J., 2007, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, Journal of Power Sources, 163, 1003-1039.
- Kiehne, H., 2007, Battery Technology Handbook, Second Edition, e-kitap, 65-70, [http://read.pudn.com/downloads321/ebook/1416726/Battery%20Technology%20Handbook\(2nd\).pdf](http://read.pudn.com/downloads321/ebook/1416726/Battery%20Technology%20Handbook(2nd).pdf), erişim tarihi: 05.09.2020.
- Kim, H., Chou, C. Y., Ekerdt, J. G., Hwang, G. S., 2011, Structure and properties of Li-Si alloys: A first-principles study, Journal of Physical Chemistry C, 115, 5, 2514–2521.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., vd., 2009, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature, 457, 7230, 706–710.
- Kim, T., Song, W., Son, D. Y., Ono, L. K., Qi, Y., 2019, Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies, Journal of Materials Chemistry A, 7, 2942-2964.
- Koch, K. R., 1982, Oxidation by Mn_2O_7 : An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide, Journal of Chemical Education, 59, 11, 973-974.
- Abu-Lebdeh, Y., Davidson, I., 2013, Nanotechnology for lithium-ion batteries, Springer, p.44-46.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., 1985, C_{60} : Buckminsterfullerene, Letters to Nature, 318, 162-163.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., 2008, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, 321, 385–388.
- Lee, H., Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., Zhang, X., 2014, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, Energy and Environmental Science, 7, 3857–3886.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., vd., 2009, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312–1314.
- Lijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Letters to Nature*, 354, 56-58.
- Liu, Y., Zhou, G., Liu, K., Cui, Y., 2017, Design of complex nanomaterials for energy storage: Past success and future opportunity. *Accounts of Chemical Research*, 50, 2895-2905.
- Liu, N., Li, W., Pasta, M., Cui, Y., 2011, Nanomaterials for electrochemical energy storage, *Frontiers of Physics*, 9, 323–350.
- Mauger, A., Xie, H., Julien, C. M., 2016, Composite anodes for lithium-ion batteries: Status and trends, *AIMS Materials Science*, 3, 1054-1106.
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., vd., 2007, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Matter.*, 19, 18, 4396-4404.
- Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Malode, S. J., Shetti, S. J., vd., 2018, Electrode materials for lithium-ion batteries, *Materials Science for Energy Technologies*, 1, 182-187.
- Myoung, N., Ihm, G., 2009, Tunneling of dirac fermions through magnetic barriers in graphene, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42, 70–72.
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., vd., 2008, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320, 1308.
- Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81, 109–162.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., vd., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 5696, 666-669.
- Obrovac, M. N., Christensen, L., 2004, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, 93-96.
- Ohara, S., Suzuki, J., Sekine, K., Takamura, T., 2003, Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil, *Journal of Power Sources*, 119, 591-596.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ozanam, F., Rosso, M., 2016, Silicon as anode material for Li-ion batteries, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 213, 2–11.
- Palacín, M. R., 2009, Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective, *Chemical Society Reviews*, 38, 2565–2575.
- Park, S., Kim, H., Ahn, D., Lee, S., Roh, K. C., vd., 2013, Self-assembly of Si entrapped graphene architecture for high-performance Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 34, 117-120.
- Park, H. W., Song, J. H., Choi, H., Jin, J. S., Lim, H. T., 2014, Anode performance of lithium-silicon alloy prepared by mechanical alloying for use in all-solid-state lithium secondary batteries, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 1-7.
- Park, C. M., Kim, J. H., Kim, H., Sohn, H. J., 2010, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chemical Society Reviews*, 39, 3115-141.
- Pei, S., Cheng, H. M., 2012, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50, 3210–3228.
- Peled, E., 1979, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems the solid electrolyte interphase model, *Journal of The Electrochemical Society*, 126, 2047.
- Phiri, J., Gane, P., Maloney, T. C., 2017, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 215, 9–28.
- Pletikosić, I., Kralj, M., Pervan, P., Brako, R., Coraux, J., vd., 2009, Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111), *Physical Review Letters*, 102, 1–4.
- Prasai, D., Tuberquia, J. C., Harl, R. R., Jennings, G. K., Bolotin, K. I., 2012, Graphene: Corrosion-inhibiting coating, *ACS Nano*, 6, 1102–1108.
- Ren, S., Rong, P., Yu, Q., 2018, Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review, *Ceramics International*, 44, 11940–11955.
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonson, M., vd., 2006, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8535–8539.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Scrosati, B., 2011, History of lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1623–1630.
- Shekhawat, A., Ritchie, R. O., 2016, Toughness and strength of nanocrystalline graphene, *Nature Communications*, 7, 1–8.
- Shukla, A. K., Kumar, T. P., 2008, Materials for next-generation lithium batteries, *Current Science*, 94, 3, 314-331.
- Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., 2010, Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48, 8, 2127–2150.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., 2008, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Letters*, 8, 10, 3498-3505.
- Stroyuk, A. L., Andryushina, N. S., Shcherban', N. D., Efanov, V. S., Yanchuk, I. B., vd., 2012, Photochemical reduction of graphene oxide in colloidal solution, *Theoretical and experimental Chemistry*, 48, 2–13.
- Sun, W., Wang, Y., 2014, Graphene-based nanocomposite anodes for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 6, 11528–11552.
- Tang, W. S., Chotard, J.-N., Janot, R., 2013, Synthesis of single-phase LiSi by Ball-Milling: Electrochemical behavior and hydrogenation properties, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, 1232-1240.
- Tao, H. C., Fan, L. Z., Mei, Y., Qu, X., 2011, Self-supporting Si/reduced graphene oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 13, 1332-1335.
- Tour, J. M., Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., vd., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4, 4806–4814.
- Tuinstra, F., Koenig, J. L., 1970, Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics*, 53, 3, 1126-1130.
- Varghese, S. S., Lonkar, S., Singh, K. K., Swaminathan, S., Abdala, A., 2015, Recent advances in graphene based gas sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 218, 1-50.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., Kaner, R. B., 2005, Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 974–978.
- Viinikanoja, A., Wang, Z., Kauppila, J., Kvarnström, C., 2012, Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectroelectrochemical characterization, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 14003–14009.
- Wang, X., Zhi, L., Mu, K. 2008, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Letters*, 8, 1, 323–327.
- Wang, J. Z., Zhong, C., Chou, S. L., Liu, H. K., 2010, Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1467-1470.
- Wei, L., Hou, Z., Wei, H., 2017, Porous sandwiched graphene/silicon anodes for lithium storage, *Electrochimica Acta*, 229, 445–451.
- Wen, Y., Zhu, Y., Langrock, A., Minivannan, A., Erhman, S. H., vd., 2013, Graphene-bonded and-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes, 9, 16, 2810-2816.
- Whittingham, M. S., 1976, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 192, 1126-1127.
- Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, I., Yao, Y., vd., 2012, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology*, 7, 310-315.
- Wu, X., Zhou, J., Xing, W., Wang, G., Cui, H., vd., 2012, High-rate capacitive performance of graphene aerogel with a superhigh C/O molar ratio, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23186-23193.
- Xu, K., 2004, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, 104, 4303–4417.
- Xuemin, Li., Kersey-Bronec, F. E., Ke, J., Cloud, J. E., Wang, Y., vd., 2017, Study of lithium silicide nanoparticles as anode materials for advanced lithium ion batteries, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9, 19, 16071-16080.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, G., Li, L., Lee, W. B., Ng, M. C., 2018, Structure of graphene and its disorders: A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, 19, 613–648.
- Yang, K., Hou, C., Song, X. Y., 2018, Synthesis and property of novel $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ /graphene composites anode for high energy lithium-ion batteries, *Journal of Inorganic Materials*, 33, 1065-1069.
- Yazami, R., Touzain, P., 1983, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *Journal of Power Sources*, 9, 365–371.
- Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., 2008, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Letters*, 8, 8, 2277-2282.
- Yılmazdağ, E., 2016, Calculation theoretical charge capacities of anode materials for lithium ion batteries and volume changes during alloying-dealloying process, s.1-4.
- Yoshino, A., 2012, The birth of the lithium-ion battery, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 5798–5800.
- Zhang, S. S., 2007, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 351–364.
- Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., Kim, P., 2005, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438, 201–204.
- Zhang, K., Xia, Y., Yang, Z., Fu, R., Shenab, C., vd., 2017, Structure-preserved 3D porous silicon/reduced graphene oxide materials as anodes for Li-ion batteries, 7, 24305-24311
- Zhao, J., Zhou, G., Yan, K., Xie, J., Li, Y., vd., 2017, Air-stable and free-standing lithium alloys/graphene foils as alternatives to lithium metal anodes, *Nature Nanotechnology*, 12, 10, 1-8.