

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

**SnO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GÜL DESTE TOPCU

TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. MİRAC ALAF

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI  
DR. ÖĞR. ÜYESİ UBEYD TOÇOĞLU

BİLECİK, 2025  
10590827

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

**SnO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GÜL DESTE TOPCU

TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. MİRAC ALAF

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI  
DR. ÖĞR. ÜYESİ UBEYD TOÇOĞLU

BİLECİK, 2025  
10590827

## BEYAN

SnO<sub>2</sub> Nanopartikülleri ile Dekore Edilmiş Grafit Esaslı Kompozitler ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

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

Gül Deste TOPCU

Tarih

İmza

## ÖN SÖZ

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

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

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

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

**Gül Deste TOPCU**

**2025**

## ÖZET

### **SnO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜLLERİ İLE DEKORE EDİLMİŞ GRAFİT ESASLI KOMPOZİTLER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bu tez çalışmasında, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere genişletilmiş grafit (GG) ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Çalışmanın temel amacı, yüksek kapasite sunan SnO<sub>2</sub>'nin lityum-iyonlarla tepkime sırasında yaşadığı hacim genişlemesini kontrol altına almak ve çevrim kararlılığını artırmaktır. Bu bağlamda, SnO<sub>2</sub>'nin genişletilmiş grafit ile birleştirilerek homojen bir kompozit yapısı oluşturulması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren üç farklı GG/SnO<sub>2</sub> kompoziti üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve Raman spektroskopisi ile detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. XRD ve SEM analizleri, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin grafit tabakaları arasında homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Raman spektroskopisi sonuçları, genişletilmiş grafitin yapısal düzeninin bozulduğunu ve tabaka arası mesafenin arttığını doğrulamıştır. TG/DTG analizleri, kompozitlerdeki SnO<sub>2</sub> oranını ve termal kararlılığı ortaya koymuştur.

Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında yapılan şarj-deşarj testleri ve dönüşümlü voltametri analizleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin saf SnO<sub>2</sub>'ye kıyasla daha iyi çevrim kararlılığı sunduğunu göstermiştir. GG/SnO<sub>2</sub>-60 kompozit elektrotu, dengeli bir SnO<sub>2</sub> oranı sayesinde uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite değerleri sunarak en iyi performansı sergilemiştir. Bu tez çalışması, lityum-iyon pillerde kullanılacak yüksek performanslı ve uzun ömürlü anot malzemelerinin geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sağlamaktadır.

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

## ABSTRACT

### GRAPHITE BASED COMPOSITES DECORATED WITH SnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

In this thesis, expanded graphite (EG) and EG/SnO<sub>2</sub> composites were successfully synthesized and comprehensively characterized for potential use in lithium-ion batteries. The primary objective of this study is to address the significant volume expansion problem of SnO<sub>2</sub> during lithium-ion intercalation, which negatively affects cycle stability. To mitigate this issue, SnO<sub>2</sub> was combined with expanded graphite to create a homogeneous composite structure.

In the experimental work, three different EG/SnO<sub>2</sub> composites with varying SnO<sub>2</sub> content were produced. The structural properties of the composites were analyzed in detail using XRD, SEM, and Raman spectroscopy. XRD and SEM analyses demonstrated that SnO<sub>2</sub> nanoparticles were homogeneously distributed between graphite layers. Raman spectroscopy results confirmed that the structural order of expanded graphite was disrupted, and the interlayer spacing increased. TG/DTG analyses provided insights into the SnO<sub>2</sub> content and thermal stability of the composites.

Electrochemical characterization, including charge-discharge tests and cyclic voltammetry analyses, revealed that EG/SnO<sub>2</sub> composites exhibited superior cycling stability compared to pure SnO<sub>2</sub> electrodes. Among the composites, EG/SnO<sub>2</sub>-60 demonstrated the best performance by offering a balanced SnO<sub>2</sub> ratio, long cycle life, and high capacity. This thesis contributes significantly to the development of high-performance and long-lasting anode materials for lithium-ion batteries. The findings suggest that EG/SnO<sub>2</sub> composites can be considered promising candidates for next-generation energy storage systems.

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

# İÇİNDEKİLER

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

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

## TABLÖLAR LİSTESİ

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

## ŞEKİLLER LİSTESİ

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

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<b>Li</b>	: Lityum
<b>LiPF<sub>6</sub></b>	: Lityum hekzaflorofosfat
<b>Li-po</b>	: Lityum polimer
<b>Li-ion</b>	: Lityum iyon
<b>Sn</b>	: Kalay
<b>Al</b>	: Alüminyum
<b>Sb</b>	: Antimon
<b>Ge</b>	: Germanyum
<b>Mg</b>	: Magnezyum
<b>Si</b>	: Silisyum
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>AlLi</b>	: Alüminyum Lityum
<b>SnO</b>	: Kalay oksit
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	: Lityum dioksit
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>LiCoO<sub>2</sub></b>	: Lityum kobalt dioksit
<b>LiNiO<sub>2</sub></b>	: Lityum nikel dioksit
<b>PC</b>	: Propilen karbonat
<b>EC</b>	: Etilen karbonat
<b>DEC</b>	: Dietil karbonat
<b>DMC</b>	: Dimetil karbonat
<b>Li-oksit</b>	: Lityum oksit

<b>GG</b>	: Genişletilmiş Grafit
<b>Li-sulfür</b>	: Lityum sulfür
<b>Si-sulfür</b>	: Silisyum sulfür
<b>Li- polimer</b>	: Lityum polimer
<b>SSB</b>	: Katı hal pil
<b>CAM</b>	: Katot aktif malzemeler
<b>CM</b>	: Nikel magnezyum kobalt oksit
<b>NCA</b>	: Lityum nikel kobalt alüminyum oksitler
<b>LCO</b>	: Lityum kobalt oksit
<b>LFP</b>	: Lityum demir fosfat
<b>Li(Mn, Ni)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMNO)</b>	: Yüksek voltajlı malzemeler

## 1. GİRİŞ

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

Lityum-iyon pillerde enerji depolama kapasitesini belirleyen temel bileşenlerden biri, anot malzemesidir. Ticari lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan grafit, yüksek çevrim kararlılığı ve iyi iletkenlik özellikleri sunmasına rağmen, teorik kapasitesinin sınırlı olması nedeniyle yeni anot malzemelerine duyulan ihtiyacı artırmıştır. Bu bağlamda, daha yüksek teorik kapasite sunan malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. SnO<sub>2</sub> (kalay dioksit) bu malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır. Yaklaşık 1494 mAh/g gibi yüksek bir teorik kapasiteye sahip olan SnO<sub>2</sub>, grafitte kıyasla oldukça avantajlıdır. Ancak, lityum-iyonlarla tepkimeye girdiğinde ciddi hacim genişmesi (~%300) yaşaması ve bu durumun çevrim kararlılığını olumsuz etkilemesi, SnO<sub>2</sub>'nin tek başına kullanılmasını kısıtlamaktadır.

Bu sorunların üstesinden gelmek için SnO<sub>2</sub>'nin grafit gibi esnek bir matrisle birleştirilerek kompozit yapılar oluşturulması yaygın bir yaklaşım haline gelmiştir. Genişletilmiş grafit (GG), tabaka arası mesafenin artırılması ve yüksek yüzey alanı sunması nedeniyle SnO<sub>2</sub> ile kompozit oluşturmak için uygun bir altlık olarak kullanılabilir. Genişletilmiş grafit, lityum-iyonların difüzyonunu kolaylaştırarak pil performansını artırabilirken, aynı zamanda SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesini sınırlandırarak çevrim kararlılığını iyileştirebilir. Bu özellikleri sayesinde GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri, yüksek kapasite ve iyi çevrim kararlılığı sunan potansiyel anot malzemeleri olarak dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri sentezlenmiş ve bu kompozitlerin lityum-iyon pillerde kullanılabilirliği kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında genişletilmiş grafit sentezlenmiş ve ardından SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile kompozitler oluşturulmuştur. Üretilen kompozitlerin yapısal, termal ve elektrokimyasal özellikleri detaylı

olarak karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin yapısal bütünlüğünü ve homojenliğini ortaya koymuştur.

Bu tezin amacı, enerji depolama teknolojilerinde kullanılacak yeni nesil yüksek performanslı anot malzemeleri geliştirmek ve SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesi sorununu genişletilmiş grafit ile çözmektir. Elde edilen sonuçlar, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin yalnızca lityum-iyon pillerde değil, aynı zamanda farklı enerji depolama sistemlerinde de kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan yöntemler, maliyet etkin ve ölçeklenebilir bir üretim süreci sunarak endüstriyel uygulamalara yönelik önemli bir katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere umut vadeden alternatif anot malzemeleri sunmakta ve enerji depolama teknolojilerinin gelişimine yönelik önemli bir adım teşkil etmektedir. Gelecekte bu tür kompozit malzemeler üzerinde yapılacak kapsamlı çalışmalar, daha yüksek performanslı ve kararlı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

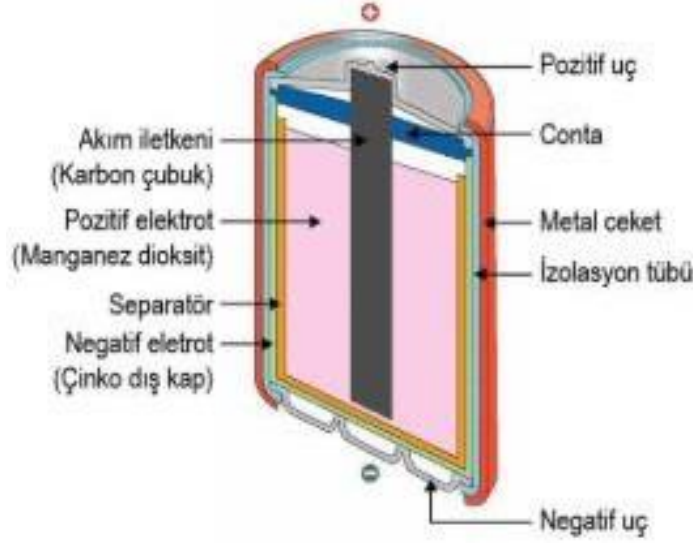
## 2. LİTYUM İYON PİLLER

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

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

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

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

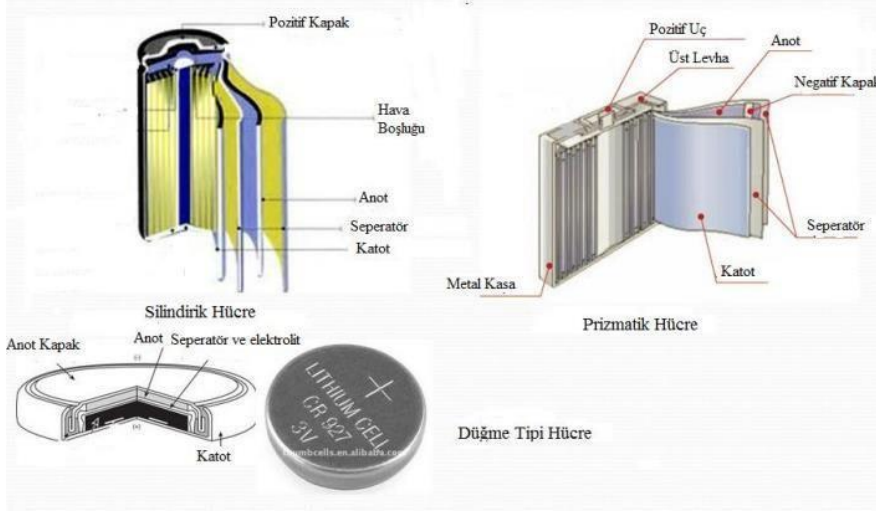


Şekil 2. 1. Çinko- Karbon pil içyapısı (Derneği, 2021)

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

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

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

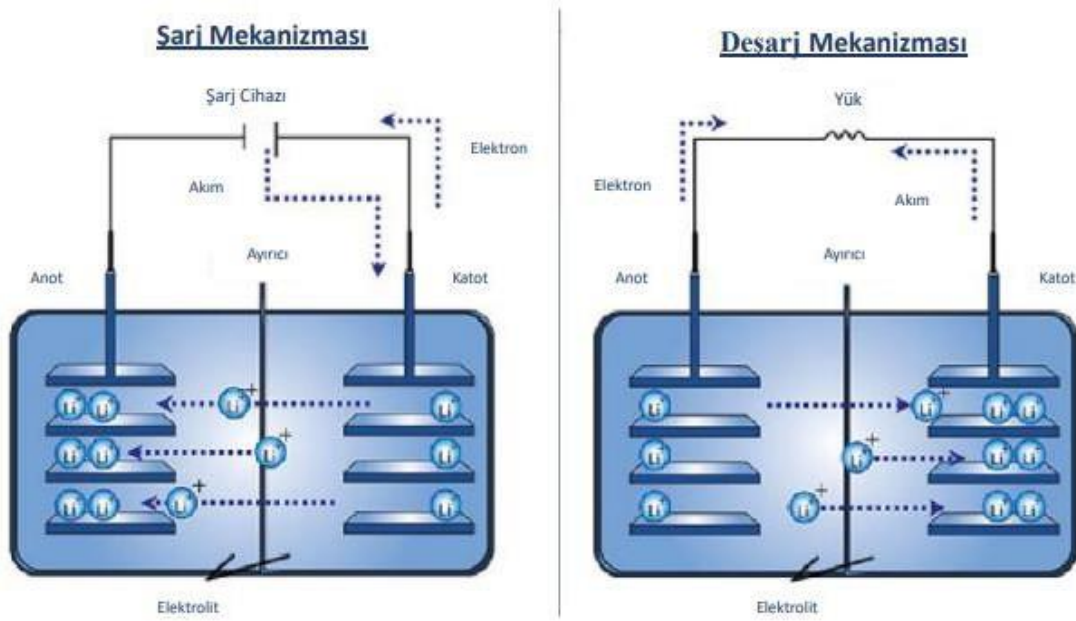


**Şekil 2. 2.** Lityum İyon pil çeşitleri

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

Anot bölümü içinse keşiflerin başında karbon gelmektedir. Yeni araştırmalarda ve çalışmalarda silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum gibi lityum elementi ile dönüşümlü olarak reaksiyona girebilen konak elementler bulunmaktadır. Elektrolitte ise etilen karbonat ve dietil karbonat içerisinde çözünen  $\text{LiPF}_6$  benzeri tuzlardır.

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



**Şekil 2. 3.** Lityum İyon pil şarj deşarj mekanizması

### 2.1. Anotlar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

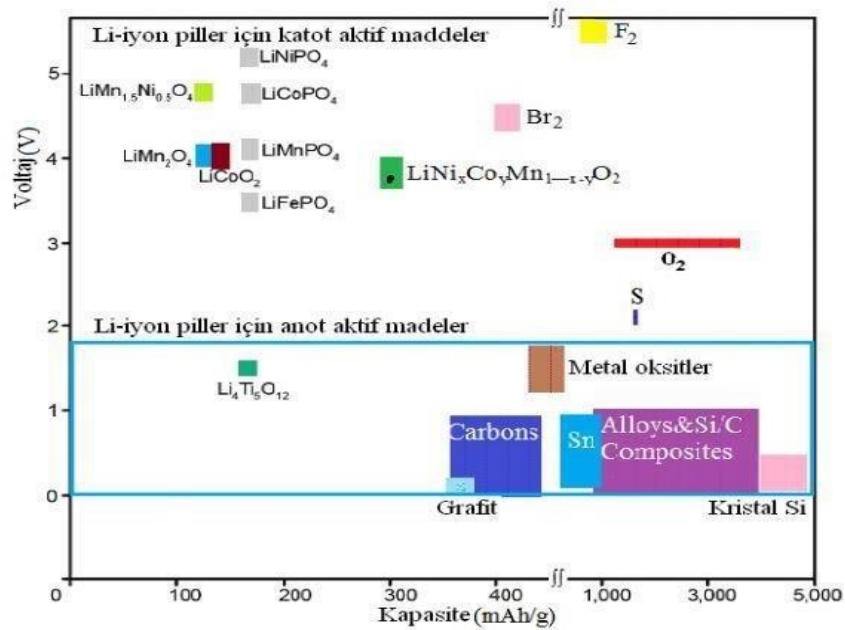
ANOT TİPİ	Anot Malzemeleri	Avantajlar	Yaygın Sorunlar
ENTERKALASYON (İKİ MOLEKÜL ARASINA GİRME)	Karbon, Grafit	Çalışma potansiyeli iyi, güvenilirlikleri iyi, düşük maliyet	Geri dönüşümsüz kapasite
	Titanyum Oksit	Yüksek güvenlik, düşük maliyet, uzun çevrim ömrü	Çok düşük kapasite, düşük enerji yoğunluğu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

## 2.2. Katotlar

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

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

Katot malzemeleri üç başlık olarak ayrılmaktadır. Bunlar olivin ( $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$ )), katmanlı ( $\text{LiCoO}_2$ ) ve spinel ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) tip elektrotlardır. Spinel ve olivin tipi elektrotlar genellikle sahip oldukları yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle tercih edilir, katmanlı tip elektrotlar ise yüksek kapasite ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle tercih edilir (Bilici, 2017).



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

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

Kobaltın sınırlı kaynağa sahip olması sebebi ile maliyeti yüksek bulunmaktadır. Kobalta alternatif olarak  $\text{LiNiO}_2$  bileşiği kullanılmaktadır. Çünkü kobalt bileşiğine nazaran daha yüksek kapasite verimine sahiptir. Fakat ucuz değildir ve elektrolitin bozulmasına neden olmaktadır.

Deşarj, şarj döngüsü sırasında kristal yapıda kırılmalar oluşur ve LiNiO<sub>2</sub> sentez işlemi oldukça zordur. Mn 'lı bileşiklerin ise birçok avantajına rağmen çevrim ömrü kısa olması olumsuz bir durum ortaya koyar. Araştırmaların devamlılığında katı çözeltiler geliştirilmiştir. En çok kullanılan katı çözeltiler LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ve Li<sub>1.2</sub>Cr<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>'dir. Bu metal oksitler şarj, deşarj işlemine uygundur. Yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında da kapasitelerinde gerileme meydana gelmez. Üst başlıklarda bahsi geçen kapasite ve voltaj aralıklarına göre lityum iyon pillerde kullanılan Katot ve Anot aktif maddeler Şekil 2.4'de görülmektedir.

### 2.3. Elektrolit

Elektrolitin yapısı genellikle su ve diğer çözücüler içerisinde çözülmüş lityum tuzlarından meydana gelen sıvılar şeklinde olur. İletken bir malzeme olan elektrolitin Lityum pil hücreesindeki amacı lityum iyonunun anot ve katot arasındaki geçişini sağlamaktır. Elektrolit seçimi anot ve katodun malzemesine bağlıdır. Elektrolitler de aranan özellikler şöyle sıralanabilir; kimyasal kararlılık, yanıcı olmama, elektrokimyasal stabilite, toksik olmama, bol miktarda bulunabilirlik ve pil bileşenlerini aşındırmama. Elektrolitler her zaman sıvı olmayabilir, hücrenin çalışma sıcaklığına uygun iletken katı elektrolitler de mevcuttur. Yani polimer bazlı ve sıvı olmak üzere 2 tipte üretimleri mevcuttur. Bunlara birkaç örnek de şu şekilde; Propilen karbonat(PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) karışımında çözülmüş LiPF<sub>6</sub> ve LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> tuz çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır.(Köse 2014). İki tip elektrolitte de bazı zorluklar mevcuttur. Polimer elektrolitlerde lityum bazlı polimerler de yüksek iyonik iletimin sağlanması gerekmektedir.. Sıvı elektrolitlerde ise elektron iyon iletimi, çözücünün dielektrik ve viskozite sabiti üzerinden belirlenmektedir.

Elektrolit yapımında kullanılan çözücülerin ve tuzların da bazı özelliklere sahip olması gerekir. Tuzlar için; termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik, lityum iyonları için yüksek iyonik mobilite, çevreye uyumluluk ve maliyet açısından uygunluğu aranan özellikler arasındadır. Çözücüler için ise; negatif ve pozitif elektrota karşı kararlı olması, lityum tuzları için yüksek çözücü özellikte olması ve güvenli ve zehirsiz olması aranan özelliklerdir. Lityum pillerde en çok kullanılan tuz LiPF<sub>6</sub> dir.

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

**Tablo 2. 2.** Pil bileşenlerinde olması gereken özellikler

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

#### **2.4. Lityum İyon pillerde son gelişmeler**

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

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

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

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

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

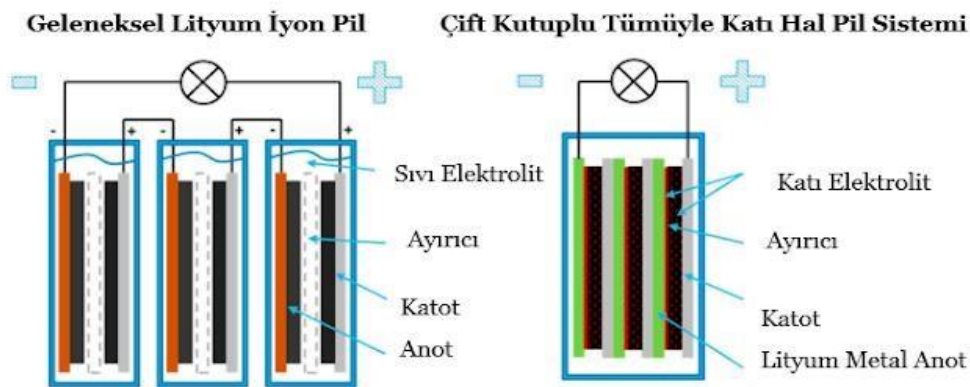
Son araştırmalarda Mayıs 2022 de Fraunhofer ISI, Katı Hal Pil Yol Haritası 2035+'yı geliştirmiştir. Bu yol haritasına Avrupa'dan ve Almanya' dan oldukça çok uzman katkıda bulunmuştur. Yol haritasında li-iyon pillerin yerini alacak katı hal pillerin önümüzdeki 10 yıl içerisindeki gelişimine göre incelemede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

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

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

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

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



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

### 3. BATARYA UYGULAMALARI İÇİN GENİŞLETİLMİŞ GRAFİT ESASLI MALZEMELER

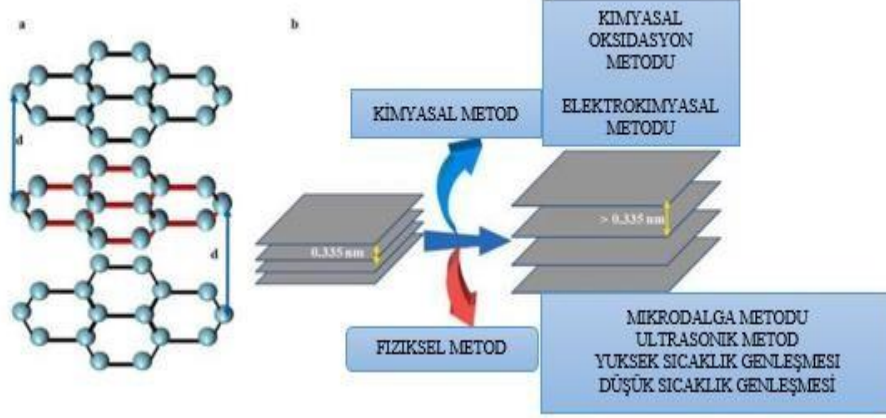
#### 3.1. Genişletilmiş Grafit ve Üretim Yöntemleri

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

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

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

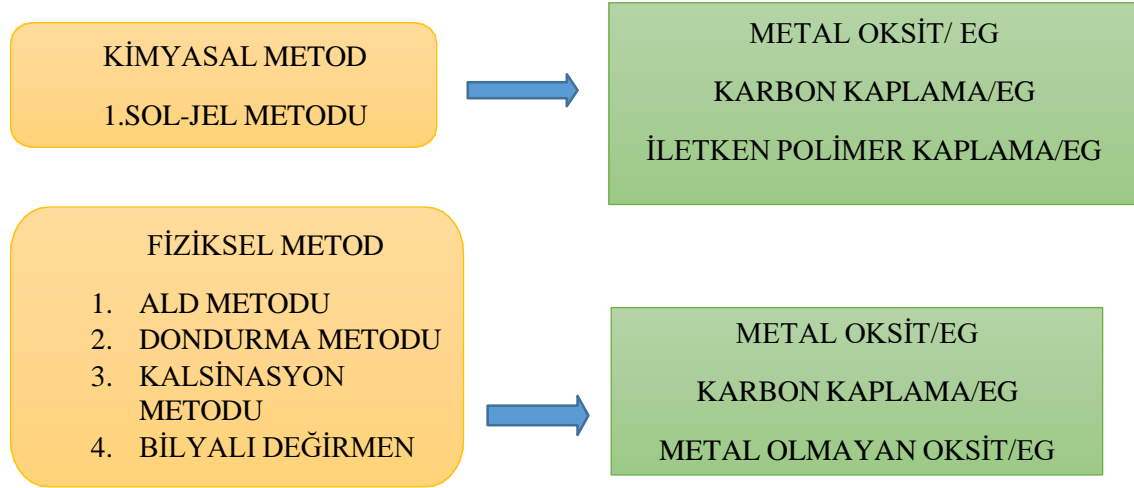
1841'de EG ilk olarak Schafhautl'un bir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde grafit gofretleri çıkarmasıyla keşfedildi. O zamandan beri, müfettişler EG'nin hazırlanmasını ve uygulanmasını araştırmaya başladılar. Şu anda, EG sentezleme yaklaşımı yaklaşık olarak iki türe ayrılabilir: fiziksel ve kimyasal yöntemler (Şekil 3.1.b). (Peng, Liu, Gao, Luo, & Sun, 2018) (Lin, Dong, Zhang, & Lu, 2016) (Li, Yu, Liu, Liu, & Wu, 2017)



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

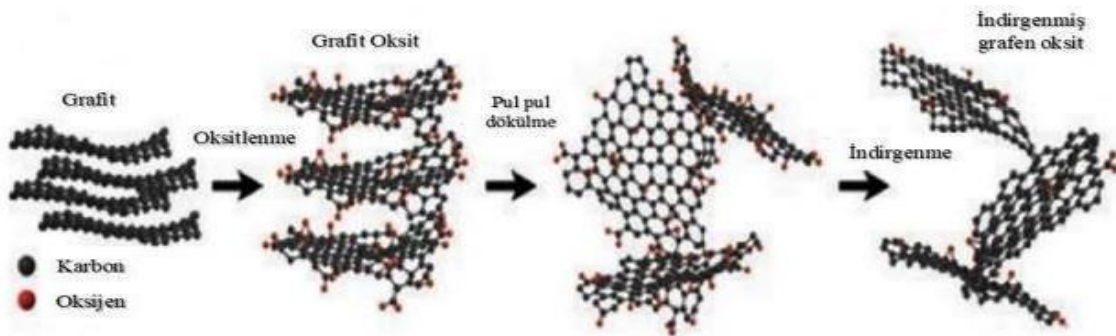
Kimyasal yöntemler temel olarak elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon yöntemlerini içerir. Bunlar arasında kimyasal oksidasyon yaklaşımı daha yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bununla birlikte, bu yöntem, sentez işlemi sırasında güçlü oksidanlar kullanır ve daha fazla uygulamasını sınırlayan çevresel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

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



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

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



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

### 3.2. Genişletilmiş Grafitin Kompozit Uygulamaları

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

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

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

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

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

### **3.3. Genişletilmiş Grafitin Batarya Uygulamaları**

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

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

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

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

(Xiao, Zai, Tian, & Qian, 2017) Araştırmacıların alışmalarında (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/EG) nanokompoziti basit bir sentez yöntemi ile oluşturulmuştur. EG ‘lerin yüzeyine gtlmş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> karışımını homojen olarak dağıtımış sonrasında kalsinasyon işlemi ile termal EG nano levhaları ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> karışımı elde edilmiştir. Son aşamada ise NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gtme işlemi sonrası EG nano levhalar yüzeyine homojen olarak dağılmış olarak NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/EG nano kompozitleri üretilmiştir. Elde edilen nanokompozit yapı 800 çevrimden sonra 1Ag-1 akımından 601mA g-1 ile iyi bir çevrim performansı sergilemiştir. Elde edilen iyi performans EG yapısının gelişmiş elektriksel iletkenliğine ve katmanlı yapısından dolayı olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca EG yapısının yüksek mekanik mukavemeti, nanokompozit yapının parçalanmasını erteleyebileceğinden, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tabanlı anotlardaki hacim değişikliklerini etkili bir şekilde karşılayabileceğinden ve NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin kümelenmesini hafifletebileceğinden bahsedilmiştir. Meydana getirilen hibrit nanoyapı, gelişmiş elektriksel iletkenlik, korunan yapı kararlılığı ve deşarj-şarj süreçleri sırasında gecikmiş parçalanma göstermiş ve bu da iyi bir çevrim performansına yol açmıştır. Çalışma sonucu olarak yüksek bir geri dönüşüm kapasitesi sergileyen kompozit yapı başarılı olmuş, ayrıca kullanılan sentez yaklaşımı ile EG ile farklı l bileşikler de kullanılarak (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vb.) bir sonraki nesil Lityum İyon piller için gelişmiş elektrot malzemelerinin düşük maliyetli seri üretiminin umut verici olabileceğine yorumda bulunulmuştur.

#### 4. KALAY ESASLI ANOT MALZEMELERİ

Kalay dioksit ( $\text{SnO}_2$ ) en etkili anot malzemelerinden biridir. Lityum-iyon pillerin elde edilmesi kolay ve zararsız olması, maliyetinin düşük olması ve teorik kapasitesinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kullanımında oluşabilen sorunlara çözüm bulmak amacıyla, şarj/deşarj sırasında hacim genişmesini azaltmak ve hacim genişlemesinden kaynaklanan geri dönüşü olmayan kayıpları azaltmak için nanoyapılardan faydalanılabilir; iletkenlik, grafit, grafen oksit (GO) ve karbon nanotüpleri (CNT'ler) dahil edilerek artırılabilir. Böylece  $\text{SnO}_2$  bazlı anot malzemeleri hacim genişmesi probleminin üstesinden gelebilir ve elektronik iletkenliği geliştirebilir. Ancak döngüsel istikrarsızlık, düşük başlangıç kapasite kaybı, hızlı kapasite azalması (birkaç döngüden sonra  $<500 \text{ mAhg-1}$ ) ve  $\text{SnO}_2$  bazlı anot malzemelerinde gözlemlenen diğer sorunlar endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır.

Tüm alternatif anot malzemeleri arasında, kalay oksit bazlı anot malzemeleri özellikle yüksek kapasitede öne çıkıyor ve lityum depolama sırasında  $731 \text{ mAhg-1}$  ve  $764 \text{ mAhg-1}$  gibi yüksek kapasiteler gösteriyor. Bununla birlikte, çevrim sürecinde, hızlı kapasite zayıflaması, düşük oranlı kapasite ve zayıf çevrim performansı gibi bariz dezavantajlar vardır; bunlar,  $\text{SnO}_2$  bazlı anodun hala araştırma aşamasında olmasına ve ticari endüstride yaygın olarak kullanılmamasına neden olur. Yukarıdaki sorunları çözmek amacıyla  $\text{SnO}_2$  bazlı malzemenin ihtiyacı karşılayabilmesi için birçok etkili yöntem uygulanmıştır. Örneğin nanoyapılar, lityum depolamayı arttırmak için aktif bölgeleri genişletebilir, aynı zamanda nanoyapıların difüzyon yolu hız kapasitesini arttırmak için azaltılabilir ve yapısının stabilitesini garanti edebilir.

Elbette  $\text{SnO}_2$  ve karbon bazlı malzemelerin etkili bir şekilde birleştirilmesi de performansı artırmanın bir yoludur. Karbon bazlı malzemeler,  $\text{SnO}_2$ 'nin neden olduğu eksikliği etkili bir şekilde hafifletebilir, bu da kapasiteyi artırarak hacim genişlemesinin neden olduğu kaybı azaltabilir ve döngü performansını mükemmelleştirerek yapısal stabiliteyi koruyabilir. (Öztürk, 2021)

( Wei , ve diğerleri, 2022) Bu çalışmalarında, yüksek kapasiteli  $\text{SnO}_2$ , potansiyeli en iyi anot malzemelerinden görülmektedir. Ancak düşük coulomb verimliliği, düşük iletkenliği ve büyük hacim gelişmesinden dolayı dezavantaj oluşturmaktadır. Çözüm olarak bu çalışmada amorf karbonla kaplanmış bir  $\text{SnO}_2$  ve MEG ( orta derecede soyulmuş grafit) hibriti oluşturmak üzere nano-  $\text{SnO}_2$  ve orta derecede soyulmuş grafit (MEG) düzeneği tasarlanmıştır. Laboratuvar çalışmalarında oda sıcaklığındaki sıvı faz sistemde, grafitin orta derecede soyulması ve MEG ara katmanlarına  $\text{SnO}_2$  yerleştirme işlemi aynı anda gerçekleştirilmiştir.

Grafitin genişlemesi sonucu SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri oluşan birden çok lamel arasında kümelenme oluşturmamıştır. Esnek ve iletken malzeme olarak MEG, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerini sağlam bir şekilde bağlamıştır bu durumda elektron transferini artıran bir durum olarak izlenmiştir ve SnO<sub>2</sub> kümelenmesini de engelleyebilmesi gözlemlenmiştir. SnO<sub>2</sub> dezavantajlarından olan hacim değişimine karbon kaplama uyum sağlayabilmiştir. Dahası, MEG ve karbon kaplama arasındaki etkileşim, nano Sn/Li<sub>2</sub>O arayüzleri arasındaki hızlı karşılıklı difüzyon kinetiğini koruyan ve kompozitte SnO<sub>2</sub>'nin yüksek verimli dönüşüm reaksiyonuna ve mükemmel geri dönüşümlülüğe ve döngüsellığe yol açan Sn kabalaşmasını etkili bir şekilde engelleyen fiziksel bir bariyer oluşturabileceği izlenmiştir. SnO<sub>2</sub> elektrodu, 1,0 A g<sup>-1</sup>'de 900 döngüden sonra 691,4 mAh g<sup>-1</sup>'lik yüksek bir kapasite sergiler. Bu çalışmadaki yöntem, yüksek kapasiteli ve uyarlanabilir hacim genişlemesine sahip malzemelerin tasarımına ve sentezine rehberlik edebilir.

(Alaf, Li-ion piller için CNT çekirdek yapısına sahip SnO<sub>2</sub> nanotüp (SnO<sub>2</sub>@void@CNT) ve grafen kompozit elektrot, 2023) Bu çalışmada, SnO<sub>2</sub> esaslı elektrot malzemelerinin hacim genişlemesi ve aglomerasyon problemi özgün ve çok yönlü bir yaklaşımla çözülmüştür. Nanoboyuttaki SnO<sub>2</sub>, CNT etrafına boşluklu bir şekilde kaplanmış. Elde edilen yapı ise grafen tabakaları arasına yerleştirilmiştir. Problem olan agregasyon ve hacim genişlemesi oluşturulan nanoyapı ve boşluklu yapı ile çözüme ulaşmıştır. Ayrıca, grafen ve CNT ile üretilen kompozit ile iletkenlik ve tamponlama katkıları sağlanmıştır. Burada grafen tabakaları, CNT çekirdek yapısı (SnO<sub>2</sub> @void@CNT) ile dekore edilmiş SnO<sub>2</sub> nanotüpü ve Li-ion pil için anot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar, herhangi bir bağlayıcı olmadan esnek ve serbest duran olarak vakum filtrasyon tekniği ile üretilmiştir. Karşılaştırmak için, saf SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> ile dekore edilmiş grafen/CNT iskelet anotları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. SnO<sub>2</sub> @void@CNT/grafen anot, mükemmel çevrim performansı ve hız yeteneği özellikleri göstermiştir. Özetle, grafen katmanları CNT çekirdek yapısına sahip SnO<sub>2</sub> nanotüp (SnO<sub>2</sub>@void@CNT) ile dekore edilmiş ve Li-ion piller için serbest bulunan, esnek anotlar hazırlanmıştır. Yapısal ve morfolojik test sonuçlarına göre, kurban SnO<sub>2</sub> tabakası kullanılarak CNT ve SnO<sub>2</sub> arasında boşluk oluşturulması, yüzeyin homojen olarak SnO<sub>2</sub> ile kaplanması ve grafen katmanları arasında dekorasyon başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu elektroda ek olarak, saf SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>/CNT/grafen olmak üzere iki elektrot daha üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. SnO<sub>2</sub>'nin dezavantajlı elektrokimyasal performansını iyileştirmek için uygulanan çözüm önerileri pil test sonuçlarında kendini göstermektedir.

SnO<sub>2</sub>@void@CNT/grafen elektrodu, kapasite ve hız kabiliyeti açısından önemli bir performans iyileştirmesi göstermiştir.

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

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

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Genişletilmiş grafit (GG) ve SnO<sub>2</sub> kompozitleri, lityum-iyon pillerde anot malzemesi olarak yüksek performans vaat eden yenilikçi bir yaklaşımı temsil etmektedir. Bu çalışmada, üretim sürecinin ilk adımı olarak termal olarak genişletilmiş grafit hazırlanmıştır. Bu süreç, grafitin tabaka yapısını açarak SnO<sub>2</sub> parçacıklarının yerleştirilmesi için gerekli olan hacim ve alanı sağlamıştır. Ardından, SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının grafit tabakaları arasına gömülmesi, oda sıcaklığında çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, geleneksel yüksek sıcaklık veya karmaşık kimyasal işlemlere duyulan ihtiyacı ortadan kaldırarak daha enerji verimli bir üretim süreci sunmaktadır. Ayrıca, bu yaklaşım SnO<sub>2</sub> parçacıklarının grafit tabakaları içinde homojen dağılımını sağlayarak hacim değişimlerinden kaynaklanan mekanik gerilmeleri azaltmakta ve malzemenin uzun çevrim ömrü ve yüksek enerji yoğunluğu gibi üstün elektrokimyasal özellikler sergilemesine olanak tanımaktadır. Bu kompozitlerin, enerji depolama teknolojilerinde yeni nesil yüksek performanslı malzemeler geliştirilmesi için önemli bir temel oluşturduğu düşünülmektedir.

### 5.1. Genişletilmiş Grafit (GG) üretimi

Genişletilmiş grafit (GG) üretimi için Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş +100 mesh ( $\geq 75\%$  min) boyutlarında grafit pulcukları kullanılmıştır. Pulcuk grafit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> çözeltisinde (3:1) 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. 3 gr grafit için 150 ml'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra asidik işlem görmüş 1 g grafitte 800 °C'de grafit potada 120 sn ısıtım uygulanmıştır. Isıtım için fırına konulan grafitin tamamen kuru olması ısıtım verimi için önemlidir. 120 sn sonunda hacmindeki artış belirgin bir şekilde görülmüştür.

### 5.2. Genişletilmiş Grafit/SnO<sub>2</sub> (GG/SnO<sub>2</sub>) kompozitlerinin üretimi

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

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

### **5.3. Saf SnO<sub>2</sub> üretimi**

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

### **5.4. Karakterizasyon**

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

#### **5.4.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Analizleri**

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

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

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

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

Burada:

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

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

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

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

$\theta$ : Kırınım açısı (Bragg kırınım açısının yarısı).

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

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

GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> malzemelerinde Scherrer Denklemi kullanılarak, kristal boyutlarının belirlenmesi yapılabilir. Bu bilgi, SnO<sub>2</sub> partiküllerinin genişletilmiş grafit ile nasıl bir etkileşim içinde olduğunu, kompozitlerin homojenliğini ve malzemelerin yapısal özelliklerini anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Örneğin, küçük kristal boyutları, daha geniş yüzey alanı ve dolayısıyla daha iyi performans anlamına gelebilir. Bu analizler, malzemenin uygulama performansını optimize etmek için önemli veriler sunar.

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

#### **5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

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

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

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

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

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

Tez çalışmasında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> numunelerine SEM analizi uygulanmıştır. Bu numunelerde SEM, malzemelerin yüzey morfolojisini, partikül boyutlarını ve dağılımlarını incelemek için kullanılmıştır. Özellikle kompozit malzemelerde SnO<sub>2</sub> partiküllerinin genişletilmiş grafit yüzeyine homojen olarak dağılmış olup olmadığını belirlemek, malzemenin performansını anlamak için oldukça önemlidir.

GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde, SnO<sub>2</sub>'nin genişletilmiş grafit ile nasıl bir arayüz oluşturduğu, yüzeydeki yapısal bütünlüğü ve homojenliği SEM ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu analiz, SnO<sub>2</sub>'nin grafit yüzeyine düzgün bir şekilde bağlandığını ve arayüzde boşluklar veya çatlaklar oluşup oluşmadığını anlamak için yapılmıştır. Aynı zamanda SnO<sub>2</sub> partiküllerinin boyutlarının ve şekillerinin kompozitlerin performansına olan etkisini değerlendirmek amacıyla da SEM analizine başvurulmuştur.

Saf SnO<sub>2</sub> numunelerinde SEM, bu malzemenin kristal yapısı ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlamıştır. SnO<sub>2</sub>'nin sentez yöntemi ile elde edilen partikül boyutlarının ve morfolojilerinin kontrol edilebilirliği bu analizler sayesinde değerlendirilmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri, malzemenin uygulama alanlarına uygunluğunu test etmek için gerekli yapısal özellikleri ortaya koymuştur.

Bu çalışmada, SEM analizi malzemelerin morfolojisini ve kompozisyonunu detaylı bir şekilde anlamak için kritik bir rol oynamıştır. GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde SnO<sub>2</sub>'nin yüzeydeki dağılımını incelemek, homojenlik ve arayüz özelliklerini doğrulamak için gereklidir. Ayrıca, bu analiz, sentez sürecinin optimizasyonu ve malzeme performansını etkileyen parametrelerin değerlendirilmesi açısından da önemli bilgiler sunar. SEM, görsel bir analiz aracı olarak, malzemelerin mikroyapılarını doğrudan gözlemlemeyi mümkün kılarak diğer tekniklerle birlikte tamamlayıcı bir rol üstlenmiştir. Bu sayede, tezdeki kompozit malzemelerin yapısal özellikleri ile performans ilişkisi arasında güçlü bağlantılar kurulabilmiştir. Numunelerin incelenmesinde FEI marka Quanta FEG 450 model cihaz kullanılmıştır.

#### **5.4.3. Raman Spektroskopisi**

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

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

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

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

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

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

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

Raman spektroskopisi temassız bir yöntem olduğu için numune hazırlığı genellikle oldukça basittir. Numunelerin temiz ve kuru olması yeterlidir. Genişletilmiş grafit ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri Raman spektrometresine yerleştirilmeden önce düz bir yüzeye serilir veya bir taşıyıcı yüzeye yerleştirilir. Numunenin homojen bir yüzeye sahip olması, doğru sonuçlar elde etmek için önemlidir.

Raman spektroskopisi, tezde kullanılan malzemelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak açısından kritik bir rol oynamıştır. Genişletilmiş grafit ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde

Raman analizi, grafit ve SnO<sub>2</sub> arasındaki bağlanma ve etkileşimleri detaylı bir şekilde incelemek için kullanılmıştır. Bu analiz, malzemenin homojenliğini, faz uyumunu ve sentez süreçlerindeki başarısını değerlendirmek açısından önemli bilgiler sağlamıştır. GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde SnO<sub>2</sub>'nin Raman spektrumu, faz doğruluğu ve kristalin stabilitesini anlamak için değerlendirilmiş ve bu bilgi, malzemenin uygulama performansını artırmak için gerekli yapısal optimizasyonların yapılmasına yardımcı olmuştur. Aynı şekilde, genişletilmiş grafitteki D ve G bantlarının analizi, grafitin kusur seviyesini ve grafitik düzenini anlamak için kritik veriler sunmuştur.

Sonuç olarak, Raman spektroskopisi, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin yapısal özellikleri ile performansı arasında bir köprü oluşturarak, sentez ve karakterizasyon sürecinin optimize edilmesine olanak tanımıştır. Bu yöntem, tez çalışmasında kullanılan diğer karakterizasyon yöntemleriyle birleştirilerek daha kapsamlı bir malzeme analizi yapılmasına katkıda bulunmuştur. Numuneler Kaiser Raman Rxn system marka Raman spektroskopisiyle analiz edilmiştir.

#### **5.4.4. TG/DTG Analizleri**

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

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

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

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

Tez çalışmasında, TG/DTG analizleri genişletilmiş grafit (GG), genişletilmiş grafit/SnO<sub>2</sub> (GG/SnO<sub>2</sub>) kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> numunelerine uygulanmıştır. Bu analizlerin temel amacı, malzemelerin termal stabilitesini, bozunma davranışını ve özellikle kompozit numunelerdeki SnO<sub>2</sub> miktarını belirlemektir. Genişletilmiş grafit numunelerinde TG/DTG analizi, malzemenin ısıl dayanımını ve grafitik yapıdaki herhangi bir termal değişimi incelemek için yapılmıştır. GG'nin bozunma sıcaklıkları ve karbon içeriklerine dair bilgiler, malzemenin termal özelliklerini anlamada kritik rol oynamıştır.

GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde TG/DTG analizi, kompozit yapısındaki SnO<sub>2</sub> miktarını tespit etmek için özellikle önemlidir. Bu analiz, kompozit içinde grafit ve SnO<sub>2</sub>'nin bozunma sıcaklıklarının birbirinden ayrılabilir olması sayesinde, SnO<sub>2</sub> oranının hassas bir şekilde hesaplanmasına olanak tanımıştır. DTG eğrileri, bozunma süreçlerinin hızlarını ve hangi sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini net bir şekilde göstermiştir. Örneğin, SnO<sub>2</sub>'nin ayrışma sıcaklık aralığı ile genişletilmiş grafitin karbon yapısının oksidasyonu karşılaştırılarak, bu bileşenlerin oranları değerlendirilmiştir. Saf SnO<sub>2</sub> numunelerinde ise TG/DTG analizi, bu malzemenin termal kararlılığını ve sentez sırasında oluşmuş olabilecek safsızlıkların varlığını incelemek için gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, SnO<sub>2</sub>'nin termal davranışını anlamak ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitindeki davranışı ile karşılaştırmak açısından önemli bilgiler sunmuştur.

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

GG ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri gibi malzemeler, homojen bir karışıma sahip olduklarından emin olmak için önceden karıştırılabilir. Bu hazırlık, TG/DTG analizinin farklı bileşenlerin termal davranışlarını doğru bir şekilde ayrıştırabilmesi için gereklidir. Numuneler, cihazın atmosfer koşullarına uygun olacak şekilde hazırlanmalıdır; örneğin, oksijenli ortamda oksidasyon süreçleri, argon gibi inert gaz ortamında ise saf termal bozunma incelenebilir.

Bu çalışmada, TG/DTG analizleri, genişletilmiş grafit, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> numunelerinin termal ve kimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde anlamak için kritik bir araç olarak kullanılmıştır. Özellikle GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde, SnO<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi bu analizlerin temel hedeflerinden biri olmuştur. SnO<sub>2</sub>'nin ayrışma sıcaklığı ve TG eğrisinde bıraktığı kütle kaybı bilgisi, bu malzemenin kompozitteki yüzdesini doğru bir şekilde hesaplamak için kullanılmıştır. Ayrıca, TG/DTG analizleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin sentez süreçlerinin optimizasyonu ve termal stabilitenin artırılmasına yönelik veriler sağlamıştır. Bu analizler, farklı bileşenlerin ısıl dayanıklılıklarını ve bozunma sıcaklıklarını inceleyerek, kompozitlerin uygulama alanlarına uygunluğunu değerlendirmede önemli bilgiler sunmuştur. GG ve saf SnO<sub>2</sub>'de yapılan analizler de, malzemelerin bireysel termal davranışlarının kompozit yapı içindeki etkilerini anlamak için karşılaştırmalı bir temel oluşturmuştur. Bu sayede, malzemelerin yapısal ve termal özellikleri arasındaki ilişki daha iyi anlaşılmış ve malzemenin performansını artırmaya yönelik çıkarımlar yapılmıştır. Testler TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı kullanılarak 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır.

### 5.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Bu çalışmada, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> numuneleri kullanılarak, slurry hazırlama tekniği ile bakır folyo üzerine elektrotlar hazırlanmıştır. Bu işlem, aktif malzemenin bağlayıcılar ve iletken katkı maddeleri ile karıştırılarak homojen bir çamur oluşturulması ve bu çamurun bakır folyo üzerine kaplanmasını içermektedir.

Elektrot üretiminde aktif malzeme olarak GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> tozları kullanılmıştır. Çamur hazırlamak için:

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

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

Hazırlanan GG/SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> elektrotları, CR2016 düğme tipi hücrelerin anot malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Katot olarak lityum (Li) metali kullanılmıştır. Anot ve katot arasına, mikro gözenekli polipropilen bir separatör (Celgard 2300) yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak, 1M LiPF<sub>6</sub> içeren %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) karışımı tercih edilmiştir. Hücre montajı MBraun MB10 Compact model argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiş, montaj sonrası hücreler zımba yardımıyla kapatılarak testlere hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan GG/SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> elektrotlarının elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla çeşitli testler gerçekleştirilmiştir. Bu testler, pil hücrelerinin enerji depolama kapasitesi, çevrim kararlılığı, redoks davranışları ve iç direnç özelliklerini analiz etmek için uygulanmıştır.

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

**Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi:** Elektrotların redoks davranışlarını ve reaksiyon mekanizmalarını anlamak amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) analizi yapılmıştır. Bu testler Gamry Instrument Version 5.67 cihazı kullanılarak 0.01–3 V aralığında, 0.2 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. CV eğrileri, GG/SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> elektrotlarındaki redoks reaksiyonlarının karakteristik potansiyellerini ve bu reaksiyonların geri dönüşüm oranlarını incelemek için kullanılmıştır.

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

Bu bölümde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin ve saf SnO<sub>2</sub>'nin enerji depolama özelliklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Şarj-deşarj testleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin çevrim kararlılığı açısından saf SnO<sub>2</sub>'ye kıyasla üstün performans sergilediğini göstermiştir. CV ve EIS analizleri, GG/SnO<sub>2</sub> elektrotlarının iyon transfer kinetiği ve iç direnç açısından daha iyi sonuçlar sunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin enerji depolama uygulamalarında potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir.

## 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. X-ışınları Kırınım Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

Tez kapsamında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve karşılaştırma yapmak için SnO<sub>2</sub> tozları üretilmiştir. XRD analizleri kristal yapılarını ve faz durumlarını kontrol etmek için yapılmıştır. Pulcuk yapılı olan grafitin yapılan kimyasal ve termal işleme genişletilmiş grafitte dönüştürülmesini öncelikli olarak analiz etmek ve göstermek için Şekil

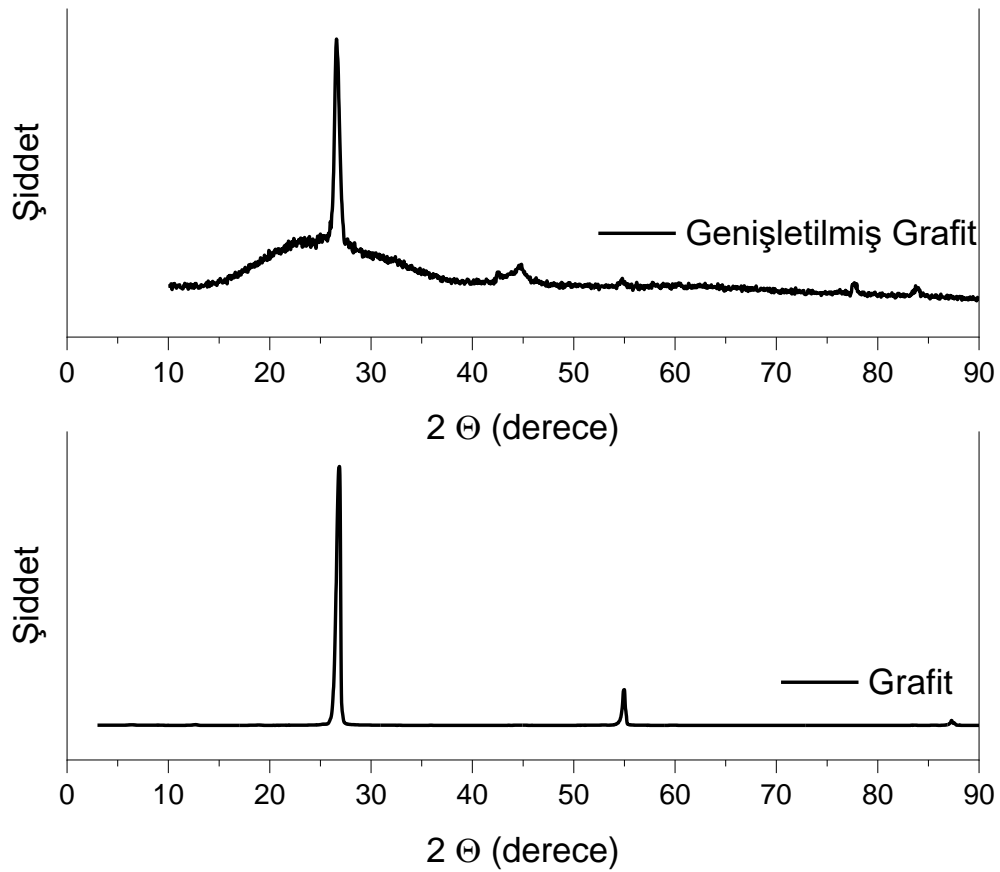
6.1'de grafit ve genişletilmiş grafitin XRD sonuçları verilmiştir. Grafit numunesinde keskin ve yoğun pikler gözlemlenirken, genişletilmiş grafitte piklerin daha geniş ve düşük yoğunlukta olduğu görülmektedir. Bu durum, genişletilmiş grafitte interkalasyon ve termal işlemler sonucu tabakalar arası mesafenin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

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

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

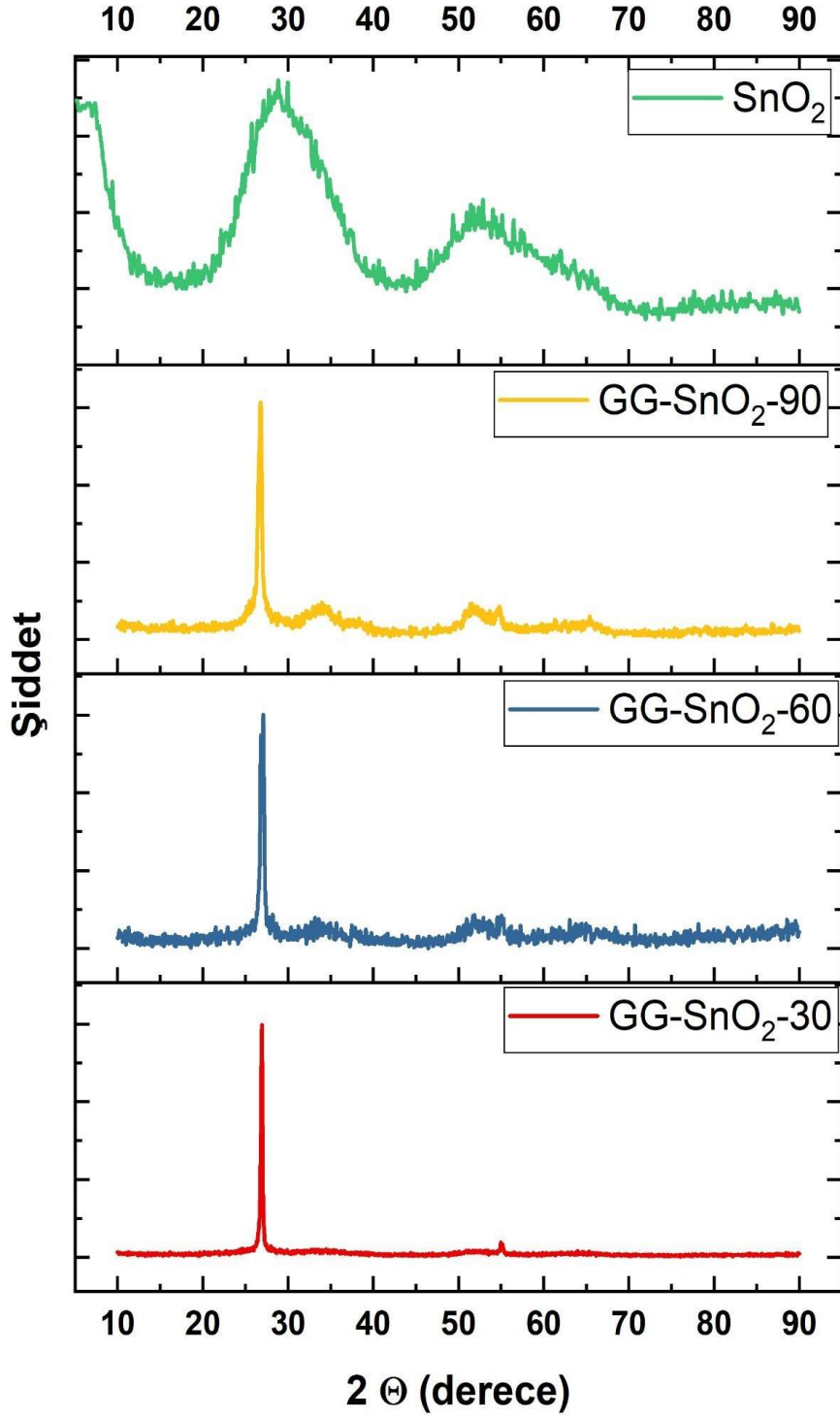
Grafit ile genişletilmiş grafitin XRD desenleri arasındaki bu farklar, genişletilmiş grafitin enerji depolama uygulamalarında daha etkili bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Özellikle, lityum iyon pillerin anot malzemesi olarak genişletilmiş grafit kullanımı üzerine yapılan araştırmalarda,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

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



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

GG'lere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi yapmak için SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ilavesi 30 mM, 60mM ve 90 mM olacak şekilde 3 farklı molarite oranında yapılmıştır. Numuneler isimlendirilmesi kullanılan molar oranlarına göre GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 şeklinde kodlanmıştır.(Şekil 6.2)



Şekil 6. 2. GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozit numunelerine ait XRD desenleri

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

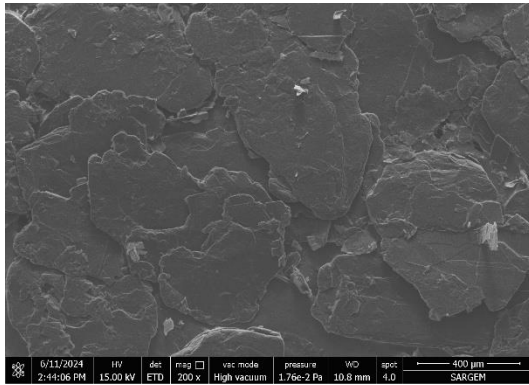
Bu sonuçlar, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin enerji depolama uygulamaları gibi alanlarda kullanılabilirliğini artıran önemli bir yapısal değişimi temsil etmektedir. Bu kompozit yapının amacı, SnO<sub>2</sub>'nin yüksek kapasite avantajını kullanırken hacim genişmesi ve agregasyon sorunlarını grafit tabakaları aracılığıyla kontrol altına almaktır. Bu tür kompozit yapılar, lityum iyon pillerde çevrim kararlılığı ve kapasite korunumu açısından büyük potansiyele sahiptir.

## **6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

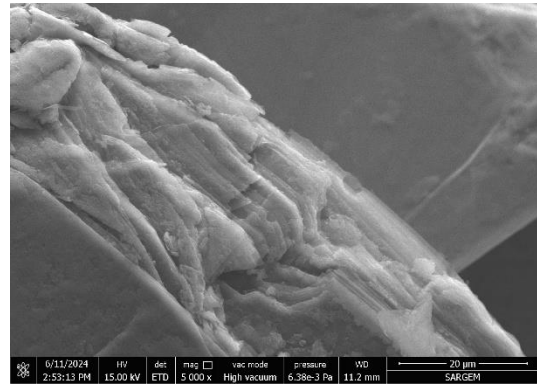
Tez çalışmasında genişletilmiş grafit (GG), GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri ve saf SnO<sub>2</sub> numunelerine SEM analizi uygulanmıştır. Şekil 6.3'te grafit ve genişletilmiş grafitte (GG) ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 6.3 a ve b'de grafitin karakteristik olarak tabaka yapısına sahip olduğu görülmektedir. Düzgün tabakalar halinde düzenli bir yapı sergileyen grafit, yüksek büyütmede Şekil 6.3 b' de daha ayrıntılı olarak incelendiğinde birbirine sıkı bir şekilde yığılmış grafit tabakaları şeklinde gözlemlenmektedir. Bu düzenli tabaka yapısı, grafitin yüksek kristallik derecesine işaret etmektedir. Literatürde grafit yapılarının bu şekilde yığılmış tabaka düzeni sergilediği ve bu düzenin grafitin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir(Xu et al., 2012).

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

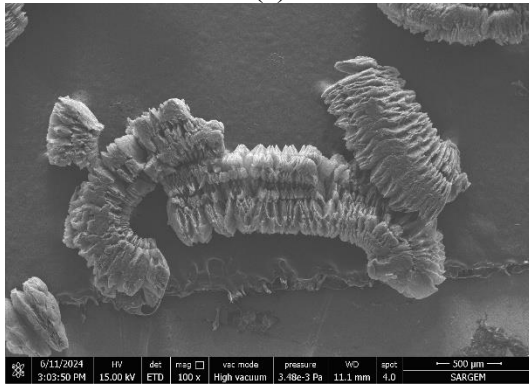
Genişletilmiş grafit (GG), kimyasal interkalasyon ve termal işlemler sonucunda elde edilen, tabakalar arası mesafesi artırılmış ve daha yüksek yüzey alanına sahip bir malzemedir. SEM görüntülerinde de bu yapısal değişiklikler açıkça görülmektedir. Grafit tabakaları düzenli bir yığılma gösterirken, genişletilmiş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



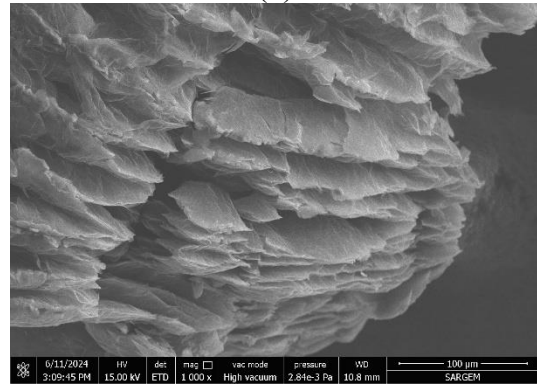
(a)



(b)



(c)



(d)

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

Şekil 6.4'te sunulan SEM görüntüleri, farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerine aittir. Farklı büyütme oranlarında alınan bu görüntüler, SnO<sub>2</sub>'nin grafit yüzeyine ve tabakaların arasına nasıl yerleştiğini ve artan SnO<sub>2</sub> içeriğinin yapıya etkisini değerlendirmek açısından önemlidir.

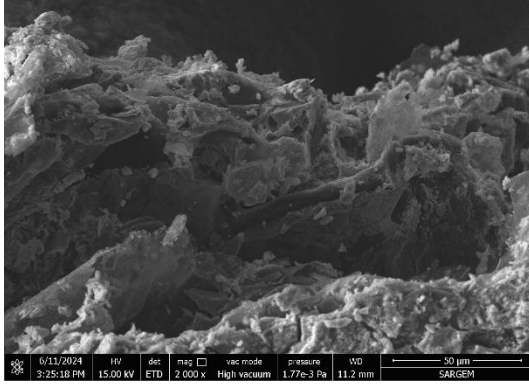
Şekil 6.4 a ve b'de sunulan GG/SnO<sub>2</sub>-30 kompozitinde, SnO<sub>2</sub> partikülleri genişletilmiş grafit (GG) tabakalarının yüzeyine düzensiz şekilde dağılmıştır. SEM görüntülerinde, SnO<sub>2</sub> partiküllerinin nispeten küçük boyutlu olduğu ve tabakalar arasında homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Tabakalar arası boşlukların korunmuş olması, genişletilmiş grafitin gözenekli yapısını sürdürdüğünü ve SnO<sub>2</sub>'nin bu tabakalara entegre edildiğini göstermektedir. Bu tür homojen dağılım, grafit tabakalarının SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişlemesini sınırlayıp stabil bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır (Wei et al., 2023). Düşük SnO<sub>2</sub> içeriği nedeniyle grafit yapısının hâkim olduğu söylenebilir.

Şekil 6.4 c ve d'e sunulan GG/SnO<sub>2</sub>-60 kompozitinde SnO<sub>2</sub> içeriğinin artışıyla birlikte, SnO<sub>2</sub> partiküllerinin yoğunluğunun belirgin şekilde arttığı görülmektedir. (c) görüntüsünde, SnO<sub>2</sub>'nin grafit tabakalarının yüzeyine kümeler halinde yerleştiği gözlemlenmektedir. Artan SnO<sub>2</sub> miktarı nedeniyle, bazı bölgelerde SnO<sub>2</sub>'nin aglomerasyon eğiliminde olduğu ve büyük partikül kümeleri oluşturduğu dikkat çekmektedir. Buna rağmen, grafit tabakaları arasında boşlukların tamamen kaybolmadığı ve genişletilmiş grafitin gözenekli yapısını kısmen koruduğu söylenebilir. Bu yapı, artan SnO<sub>2</sub> içeriğiyle birlikte iyon transferinin devam edebilmesini sağlar, ancak yüksek SnO<sub>2</sub> miktarı, çevrim stabilitesini olumsuz etkileyebilecek agregasyon riskini artırabilir (Wang et al., 2014).

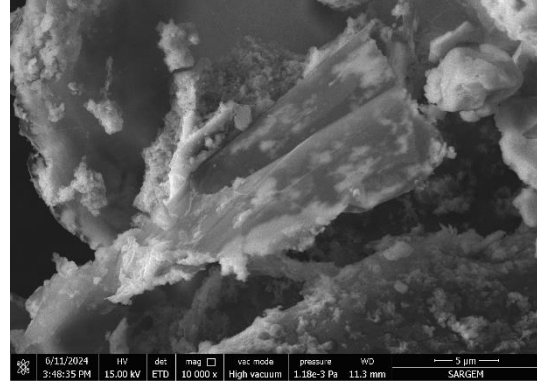
Şekil 6.4 e ve f'de sunulan GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozitinde SnO<sub>2</sub> partiküllerinin yoğunluğu oldukça artmış ve neredeyse tüm yüzeyin SnO<sub>2</sub> partikülleriyle kaplandığı görülmektedir. Görsellerde, SnO<sub>2</sub>'nin büyük kümeler halinde birikerek yoğun aglomerasyon oluşturduğu dikkat çekmektedir. Grafit tabakalarının büyük ölçüde kaplandığı ve gözenekli yapının kaybolmaya başladığı söylenebilir. Bu durum, SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişlemesi sırasında oluşabilecek yapısal bozulma riskini artırabilir. Ayrıca, SnO<sub>2</sub>'nin yoğun olarak birikmesi, iyon transfer yollarını kısmen engelleyebilir ve elektrotun uzun vadeli performansını sınırlayabilir. Ancak, yüksek SnO<sub>2</sub> içeriği teorik kapasiteyi artıracığı için kısa vadede yüksek kapasite sağlama potansiyeli taşır (Li et al., 2021)

SEM görüntüleri, artan SnO<sub>2</sub> içeriğinin GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin yapısal özelliklerini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Düşük SnO<sub>2</sub> içeriğinde (GG/SnO<sub>2</sub>-30), grafit tabakaları arasında homojen bir dağılım sağlanırken, SnO<sub>2</sub> içeriği arttıkça (GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90) partiküllerin yoğunlaştığı ve agregasyon eğiliminin arttığı gözlemlenmiştir.

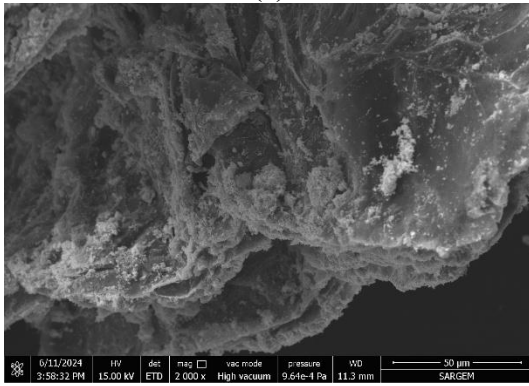
Bu durum, artan SnO<sub>2</sub> içeriğinin kompozit yapının gözenekliliğini ve homojenliğini etkilediğini ve elektrokimyasal performans açısından dengeli bir SnO<sub>2</sub> oranının tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, bu kompozitlerin yapısal analizi, SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesini kontrol etmek için grafit tabakaları arasına yerleştirildiğini ve homojen dağılımın sağlandığı düşük ve orta oranlı SnO<sub>2</sub> içeriklerinde daha stabil bir yapı elde edildiğini göstermektedir.



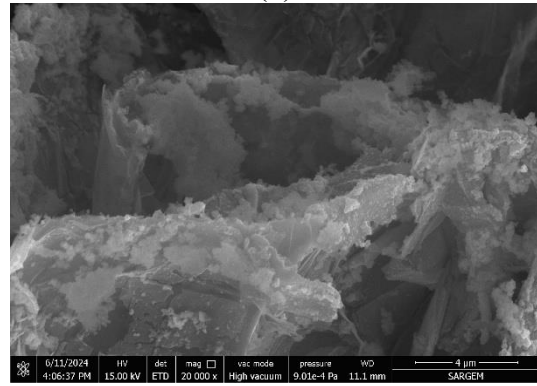
(a)



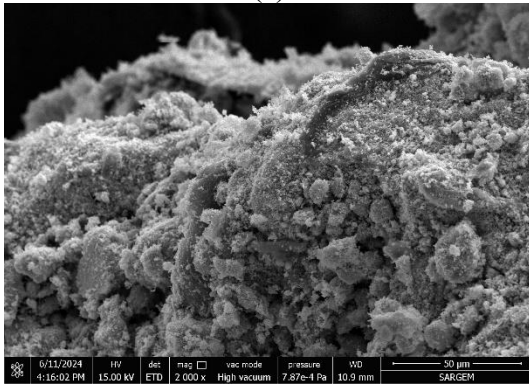
(b)



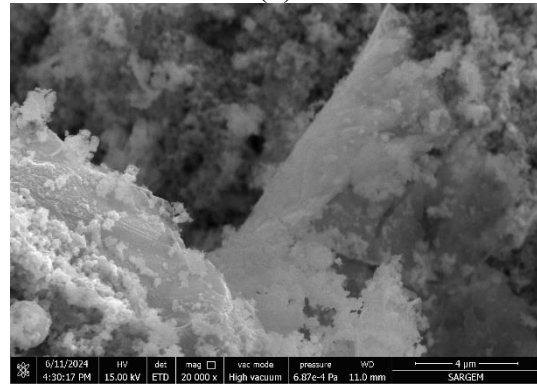
(c)



(d)



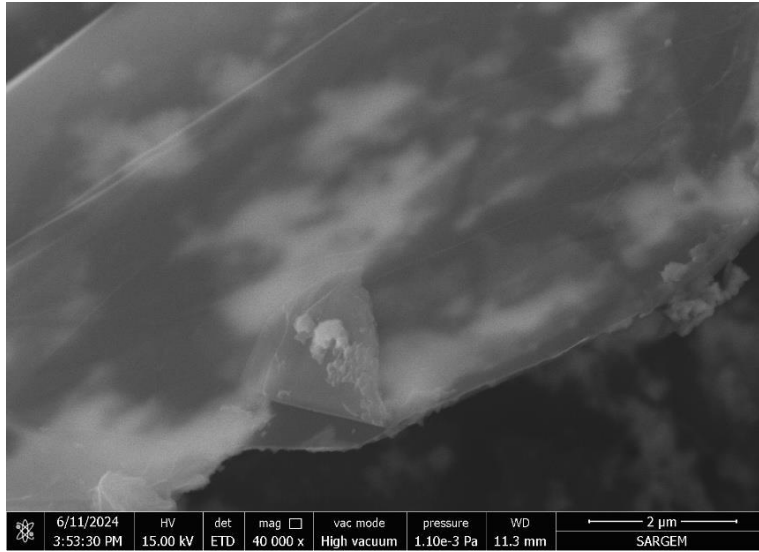
(e)



(f)

**Şekil 6. 4.** (a ve b) GG/SnO<sub>2</sub>-30, (c ve d) GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve (e ve f) GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozit numunelerine SEM fotoğrafları

Şekil 6.5 GG/SnO<sub>2</sub>-30 numunesine ait olup, yaklaşık 40.000 kat büyütmede alınmıştır. Görüntüde genişletilmiş grafit (GG) tabakalarının düzgün yüzeyleri ve bu yüzeylere yerleşmiş SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri dikkat çekmektedir. Yüksek büyütme oranıyla alınmış bu görüntü, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitinin mikro yapısını daha detaylı inceleme imkânı sunmaktadır. Görüntüde genişletilmiş grafit tabakalarının düzgün yüzeyleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu tabakalar arasında yerleşmiş olan SnO<sub>2</sub> partikülleri, tabaka yüzeyine tutunmuş ve homojen bir şekilde dağılmış durumdadır. SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin boyutlarının oldukça küçük olduğu ve grafit tabakalarına sıkıca bağlandığı gözlemlenmektedir. Grafit tabakalarının düzgün ve geniş yüzey alanı, SnO<sub>2</sub>'nin bu yüzeylere homojen olarak tutunmasını sağlamıştır. SnO<sub>2</sub>'nin bu şekilde ince bir tabaka halinde dağılması, kompozitin homojenliğini artırarak elektrokimyasal performansı iyileştiren önemli bir faktördür. Ayrıca, bu yapı SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesi sırasında grafit tabakalarının destekleyici bir çerçeve görevi görerek yapısal stabiliteyi artıracakını göstermektedir.



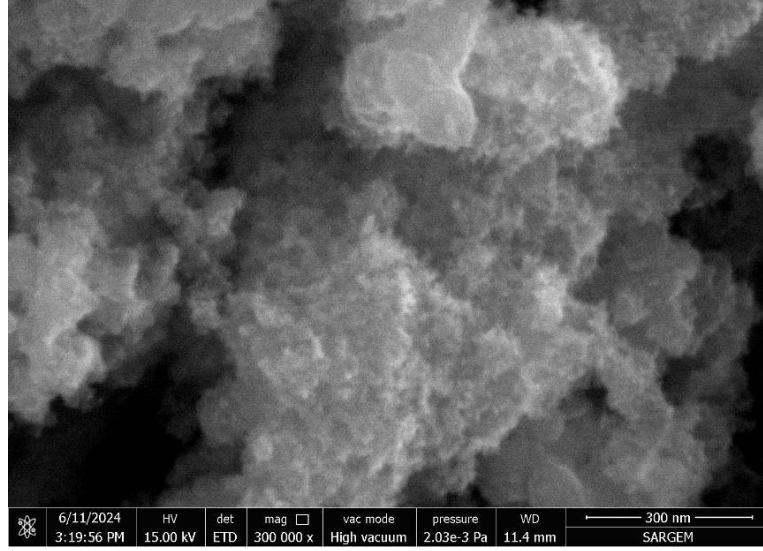
**Şekil 6. 5.** GG/SnO<sub>2</sub>-30 numunesine ait SEM fotoğrafı

Şekil 6.6 saf SnO<sub>2</sub> numunesine ait SEM fotoğrafı olup olup yaklaşık 300.000x büyütme oranında alınmıştır. Bu büyütme oranı, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin morfolojisini, boyutunu ve aglomerasyon eğilimini çok detaylı bir şekilde inceleme imkânı sağlamaktadır. Şekil 6.6'da SnO<sub>2</sub> partiküllerinin nanometre boyutunda olduğu ve bir araya gelerek yoğun aglomeralar oluşturduğu net bir şekilde gözlemlenmektedir. Partiküllerin bireysel boyutu yaklaşık tam net olarak belirgin olmamakla birlikte 30-50 nm arasında değişmektedir.

Ancak, bu küçük partiküller yüksek yüzey enerjileri nedeniyle birbirlerine yapışarak daha büyük kümeler hâlinde bulunmakta ve yaklaşık 300-500 nm boyutunda aglomeralar oluşturmaktadır. Saf SnO<sub>2</sub>'nin bu tür aglomerasyon davranışı, nanopartiküllerin doğası gereği beklenir. Yüksek yüzey enerjisi, partiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerini artırarak partiküllerin birbirine yapışmasına yol açar. Bu durum, malzemenin homojenliğini ve elektrot olarak kullanım sırasında iyon difüzyon yolunu olumsuz etkileyebilir. Elektrokimyasal uygulamalarda bu tür aglomerasyonların, SnO<sub>2</sub>'nin reaksiyon sırasında genişlemesiyle birlikte elektrotun çatlamasına ve parçalanmasına neden olabileceği literatürde sıklıkla belirtilmiştir (Alaf & Akbulut, 2014).

300.000x büyütme oranı sayesinde, SnO<sub>2</sub> partiküllerinin birbirine sıkıca tutunarak aglomeralar oluşturduğu açıkça görülmektedir. Bu aglomerasyon, elektrokimyasal reaksiyon sırasında Li<sup>+</sup> iyonlarının partikül içlerine difüzyonunu sınırlayabilir ve reaksiyon kinetiğini yavaşlatabilir. Ayrıca, SnO<sub>2</sub>'nin lityum iyonlarıyla reaksiyonu sırasında meydana gelen hacim genişmesi (~%300), bu tür yoğun aglomerasyonlarda daha belirgin yapısal bozulmalara yol açabilir. Bu nedenle, SnO<sub>2</sub>'nin grafit gibi esnek bir matrisle kompozit hâle getirilmesi, hem hacim genişmesinin kontrol edilmesi hem de iyon difüzyon yolunun iyileştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir (Alaf et al., 2014).

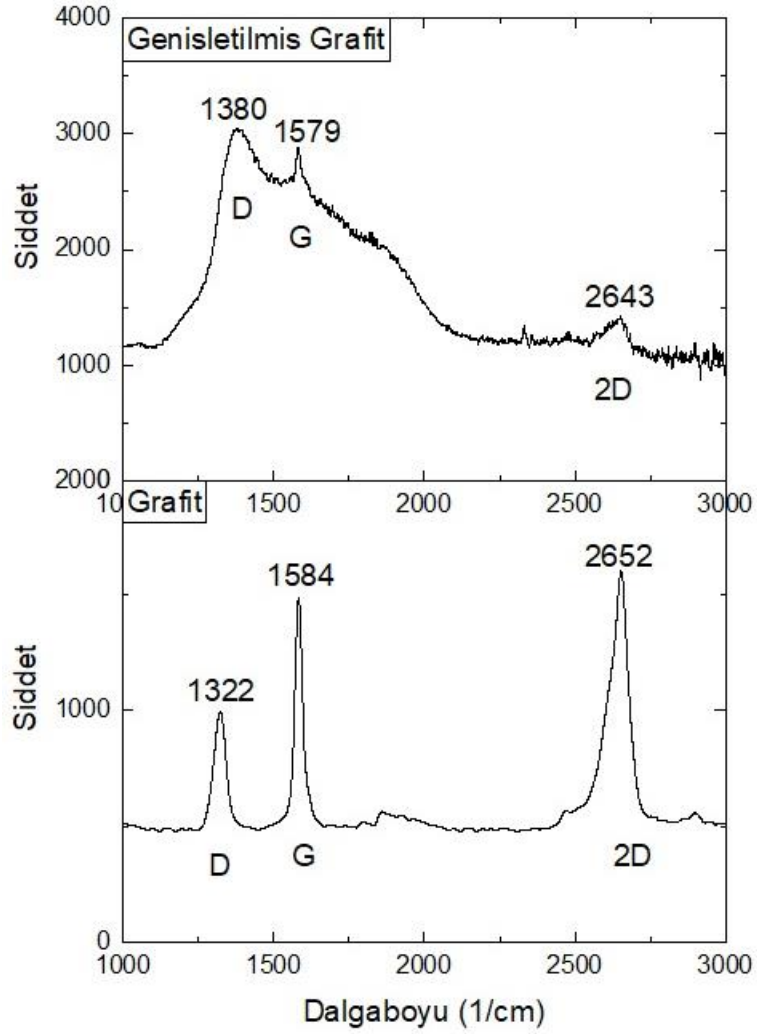
Sonuç olarak bu SEM görüntüsü, saf SnO<sub>2</sub>'nin karakteristik aglomerasyon eğilimini ve nanometre ölçeğindeki partikül yapısını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Küçük partikül boyutları sayesinde yüksek teorik kapasiteye sahip olan SnO<sub>2</sub>, aynı zamanda hacim genişmesi ve aglomerasyon sorunları nedeniyle çevrim kararlılığı açısından zayıflık göstermektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek için SnO<sub>2</sub>'nin genişletilmiş grafit (GG) gibi bir malzeme ile kompozit yapıda kullanılması, hem yapısal stabiliteyi hem de elektrokimyasal performansı artırabilir.



Şekil 6. 6. Saf SnO<sub>2</sub> numunesine ait SEM fotoğrafı

### 6.3. Raman Analiz Sonuçları

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



**Şekil 6.7.** Grafit ve genişletilmiş grafitin Raman spektrumları

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

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

**D Bandı (Grafitte: 1322 cm<sup>-1</sup>, Genişletilmiş Grafitte: 1380 cm<sup>-1</sup>):** D bandı, sp<sup>2</sup> karbon tabaka yapısındaki kusurların bir göstergesidir. Grafitte D bandı çok düşük yoğunlukta gözlemlenirken, genişletilmiş grafitte D bandı belirgin şekilde yoğunlaşmıştır. Bu, genişletilmiş grafitte yapısal kusurların arttığını ve tabakalar arası düzenin bozulduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Genişletilmiş grafitte D bandının kayması ve yoğunluğunun artması, grafit tabakalarına giren kimyasal interkalantların ve termal işlem sonrası meydana gelen düzensizliklerin doğrudan bir sonucudur.

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

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

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

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

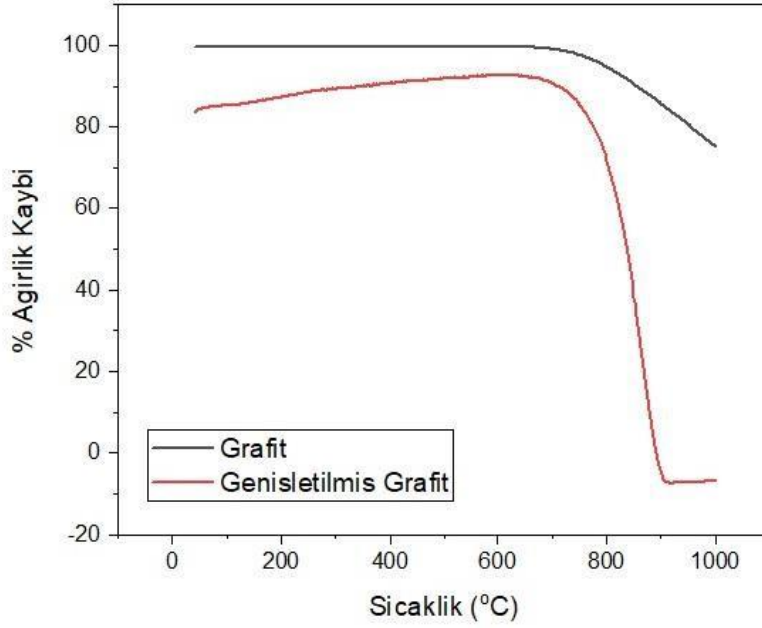
depolama cihazlarında (örneğin, lityum iyon pillerde) daha yüksek kapasite ve reaktivite sunmasını sağlarken, çevrim kararlılığı açısından dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Bu sonuçlar, literatürde genişletilmiş grafitlerin yapısal özellikleri üzerine yapılan çalışmalarla uyumlu olup, tez kapsamında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

#### **6.4. Termal Analiz Sonuçları**

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

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

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

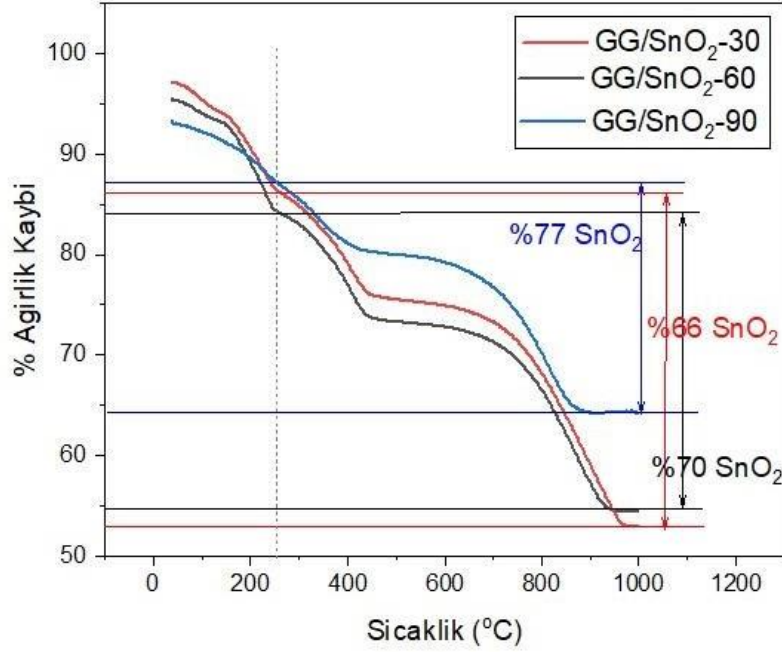


**Şekil 6. 8.** Saf grafit ve genişletilmiş grafit (GG) numunelerinin TG eğrisi

Şekil 6.9'da verilen TG eğrileri, farklı molaritelerle üretilmiş GG/SnO<sub>2</sub>-30 GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozit numunelerinin termal davranışlarını göstermektedir. Ağırlık kayıpları büyük ölçüde genişletilmiş grafitin oksidasyonu sonucu gerçekleşmiştir ve kalan ağırlık SnO<sub>2</sub> miktarını doğrudan temsil etmektedir. GG/SnO<sub>2</sub>-30 (%66 SnO<sub>2</sub>, kırmızı eğri): Yaklaşık %66 SnO<sub>2</sub> içeren bu numunede ağırlık kaybı, 600-900 °C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Ağırlık kaybı, genişletilmiş grafitin oksidasyonu ile ilişkilidir. Kalan %66'lık sabit ağırlık, kompozitteki SnO<sub>2</sub> miktarını göstermektedir. Grafit tabakalarının oksidasyonu tamamlandıktan sonra SnO<sub>2</sub>'nin yapısal olarak bozulmadan kaldığı görülmüştür. GG/SnO<sub>2</sub>-60 (%70 SnO<sub>2</sub>, siyah eğri): Bu numunede yaklaşık %70 SnO<sub>2</sub> içeriği tespit edilmiştir.

Ağırlık kaybı yine 600-900 °C sıcaklık aralığında başlamış ve genişletilmiş grafitin oksidasyonu sonucu tamamlanmıştır. Kalan sabit ağırlık miktarı, SnO<sub>2</sub>'nin kompozit yapıda büyük oranda korunduğunu göstermektedir. SnO<sub>2</sub>'nin yüksek termal kararlılığı, bu numunede de belirleyici olmuştur. GG/SnO<sub>2</sub>-90 (%77 SnO<sub>2</sub>, mavi eğri):Yaklaşık %77 SnO<sub>2</sub> içeren bu numunede, diğer numunelere kıyasla daha az ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybı tamamlandıktan sonra kalan sabit ağırlık oranı, SnO<sub>2</sub>'nin yüksek miktarda korunduğunu ve genişletilmiş grafitin oksidasyonu sırasında sadece karbon yapının kaybedildiğini göstermektedir. Yüksek SnO<sub>2</sub> içeriği sayesinde bu numune, en yüksek termal kararlılığı sergilemiştir.

Bu TG analizleri, farklı SnO<sub>2</sub> oranlarına sahip kompozitlerin termal kararlılıklarını ve SnO<sub>2</sub> miktarlarını hassas bir şekilde belirlemiştir. SnO<sub>2</sub>'nin yüksek termal kararlılığı sayesinde, kompozit numunelerde ağırlık kaybı yalnızca genişletilmiş grafitin oksidasyonu sırasında meydana gelmiş ve kalan sabit ağırlık miktarı doğrudan SnO<sub>2</sub> oranını yansıtmıştır (Nguyen et al., 2023). Sonuç olarak, SnO<sub>2</sub> oranının artması ile kompozitlerin termal kararlılığının arttığı ve kalan sabit ağırlığın daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 9. GG/SnO<sub>2</sub>-30 GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozit numunelerinin TG eğrileri

### 6.5. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Bu bölümde GG/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotları ile saf SnO<sub>2</sub> elektrotlarının lityum-iyon pillerdeki enerji depolama performansını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin sonuçları sunulmaktadır. Hazırlanan düğme tipi hücreler üzerinde yapılan şarj-deşarj testleri, dönüşümlü voltametri (CV) analizi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, elektrotların kapasite, çevrim kararlılığı, redoks davranışları ve iç direnç özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için kullanılmıştır. Bu testlerin temel amacı, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin saf SnO<sub>2</sub>'ye kıyasla enerji depolama özellikleri açısından sunduğu potansiyeli değerlendirmek ve kompozit yapıdaki SnO<sub>2</sub>'nin grafit ile bir araya gelmesinin elektrokimyasal performansa olan etkilerini analiz etmektir.

Elde edilen veriler, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin iyon transfer kinetiği, yük transfer direnci ve çevrim kararlılığı gibi önemli elektrokimyasal parametrelerde iyileşme sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, GG/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlarının lityum-iyon pil teknolojisinde umut vadeden bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 6.10, saf SnO<sub>2</sub>, GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarına ait çevrimsel voltametri (CV) eğrilerini göstermektedir. Testler, her bir elektrotun redoks davranışlarını, reaksiyon mekanizmalarını ve lityum iyonları ile etkileşim sırasında sergiledikleri elektrokimyasal performansı incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. İlk beş çevrime ait eğriler, elektrotların kararlılığı ve lityum iyonlarıyla girişim çıkışım (interkalasyon/deinterkalasyon) davranışlarını değerlendirmek için sunulmuştur.

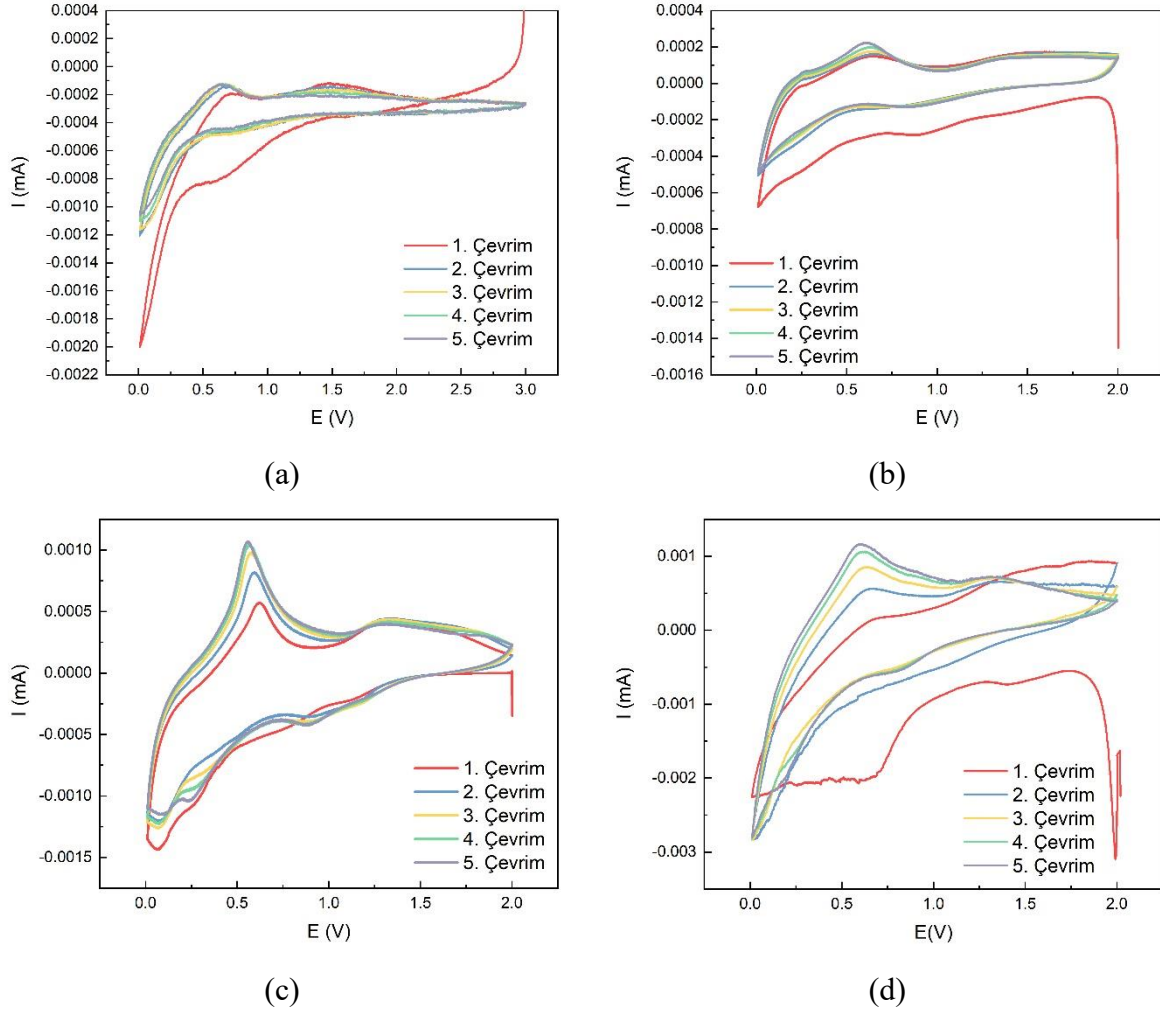
Şekil 6.10a'da sunulan Saf SnO<sub>2</sub> elektrotunun ilk çevriminde, yaklaşık 0.8 V civarında belirgin bir redüksiyon piki gözlenmektedir. Bu pik, SnO<sub>2</sub>'nin lityum iyonları ile tepkimeye girerek Li<sub>2</sub>O ve elemental kalay (Sn) oluşumunu temsil etmektedir. İlk çevrimdeki bu pik, genellikle geri dönüşümsüz bir reaksiyona işaret eder. Daha sonraki çevrimlerde bu pik kaybolurken, lityum iyonlarının Sn ile interkalasyonu ve deinterkalasyonu sırasında yaklaşık 0.5-1.0 V arasında daha zayıf ve geniş bir redoks çifti gözlemlenmektedir. Bu durum, saf SnO<sub>2</sub>'nin çevrim kararlılığının düşük olduğunu ve ilk çevrimdeki geri dönüşümsüz reaksiyonlar nedeniyle kapasite kaybının yaşandığını göstermektedir.

GG/SnO<sub>2</sub>-30 kompozit elektrotunun Şekil 6.10b'de verilmiş CV eğrisinde, ilk çevrimde yaklaşık 0.7-0.8 V civarında bir redüksiyon piki gözlemlenmiştir. Bu pik, SnO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi ile ilişkilidir. İlk çevrimden sonra, redoks pikleri daha belirgin hale gelmiş ve tüm çevrimler boyunca benzer kalmıştır.

Bu durum, GG/SnO<sub>2</sub>-30 kompozit elektrotunun lityum iyonlarının girişim-çıkışım süreçleri sırasında daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Grafit tabakalarının SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesini kısmen kontrol altında tutarak yapısal bütünlüğü koruduğu ve çevrim kararlılığını artırdığı anlaşılmaktadır.

GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunda (Şekil 6.10c), ilk çevrimde geniş bir redüksiyon piki gözlemlenmiştir ve bu pik, SnO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi ile ilgilidir. Sonraki çevrimlerde bu pikler daha belirgin ve tekrarlanabilir hale gelmiştir. Redoks piklerinin ilk çevrimden itibaren sabit bir şekilde gözlemlenmesi, GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunun iyon transfer kinetiğinin iyi olduğunu ve çevrimler boyunca yapısal stabilitesini koruduğunu göstermektedir.

GG/SnO<sub>2</sub>-60 numunesinde SnO<sub>2</sub> oranının artması, kapasiteyi artırırken grafit tabakalarının genişlemiş yapısı sayesinde lityum iyonlarının hareketine uygun bir yol sağlamıştır.



**Şekil 6. 10.** (a) Saf SnO<sub>2</sub>, (b) GG/SnO<sub>2</sub>-30, (c) GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve (d) GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarına ait çevrimsel voltametri (CV) eğrileri

GG/SnO<sub>2</sub>-90 kompozit elektrotunda (Şekil 6.10d), ilk çevrimde diğer numunelere benzer şekilde yaklaşık 0.8 V civarında belirgin bir redüksiyon piki gözlenmiştir. Ancak, SnO<sub>2</sub> oranının yüksek olması nedeniyle pik yoğunluğu daha fazladır. Sonraki çevrimlerde redoks pikleri belirginliğini korumuş ve benzer potansiyelerde tekrarlanmıştır. Bu durum, GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotunun lityum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerinde iyi bir geri dönüşüm performansı sunduğunu göstermektedir. Ancak SnO<sub>2</sub> oranının yüksek olması, kapasiteyi artırsa da çevrim stabilitesinde GG/SnO<sub>2</sub>-30 ve GG/SnO<sub>2</sub>-60 numunelerine kıyasla bir miktar azalmaya neden olabilir.

Sonuç olarak; saf SnO<sub>2</sub> elektrotu, ilk çevrimde geri dönüşümsüz reaksiyonlar nedeniyle kapasite kaybı yaşamış ve sonraki çevrimlerde daha düşük kararlılık sergilemiştir. GG/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotları, çevrimler boyunca daha sabit redoks davranışı göstermiştir. Bu durum, grafit tabakalarının SnO<sub>2</sub>'nin yapısal stabilitesini korumadaki olumlu etkisini ortaya koymaktadır.

Şekil 6.11. Saf SnO<sub>2</sub>, GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 Elektrotlarına Ait Spesifik Kapasite-Çevrim Sayısı Grafiğini göstermektedir. Bu grafikte, saf SnO<sub>2</sub>, GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarının 500 çevrim boyunca spesifik deşarj kapasitelerinin değişimi gösterilmektedir. Grafik, elektrotların çevrim kararlılığı ve kapasite değerleri açısından birbirlerine kıyasla nasıl bir performans sergilediklerini ortaya koymaktadır. Elektrotların aktif madde miktarları hesaplanırken hem grafit hem de SnO<sub>2</sub> miktarları birlikte hesaplanmıştır.

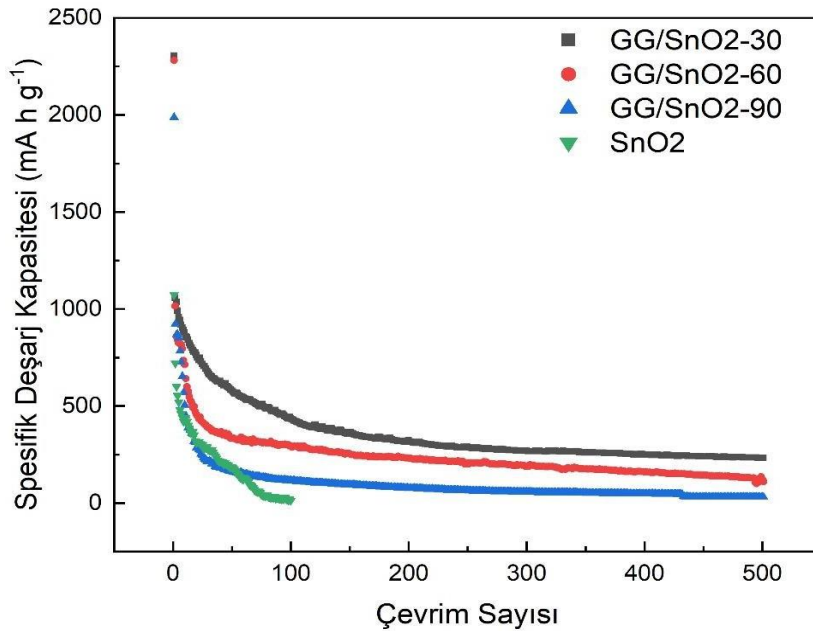
Saf SnO<sub>2</sub> elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 1500 mAh g<sup>-1</sup> gibi yüksek bir kapasite değeri göstermesine rağmen, sonraki çevrimlerde bu kapasite hızla düşerek 100. çevrimden sonra 100 mAh g<sup>-1</sup> seviyesine kadar gerilemiştir. Bu durum, saf SnO<sub>2</sub> elektrotunun çevrim kararlılığının zayıf olduğunu ve lityum iyonları ile tepkime sırasında meydana gelen ciddi hacim genişmesi ve parçalanma sorunları nedeniyle kapasite kaybının yaşandığını göstermektedir. Grafikteki eğim, kapasite kaybının sürekli olduğunu ve elektrotun uzun süreli kullanımda verimsiz hale geldiğini açıkça ortaya koymaktadır.

GG/SnO<sub>2</sub>-30 elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 2300 mAh g<sup>-1</sup> kapasite göstermiştir. İlk çevrimlerde hızlı bir kapasite kaybı gözlemlense de, yaklaşık 100. çevrimden sonra kapasite stabil hale gelmiş ve 350-400 mAh g<sup>-1</sup> civarında sabitlenmiştir. Grafit tabakalarının SnO<sub>2</sub>'yi desteklemesi ve hacim genişmesini sınırlaması sayesinde bu elektrot, saf SnO<sub>2</sub>'ye kıyasla çok daha iyi bir çevrim kararlılığı sergilemiştir. Ayrıca, kapasite değeri de oldukça yüksek kalmıştır.

GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotu, ilk çevrimde yaklaşık 2300 mAh g<sup>-1</sup> kapasite göstermiş ve ilk 50 çevrimde kapasite kaybı yaşasa da, daha sonra kapasite değerleri 400 mAh g<sup>-1</sup> civarında sabitlenmiştir. Bu eğri, GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunun çevrim kararlılığı açısından GG/SnO<sub>2</sub>-30'a benzer bir performans sergilediğini, ancak kapasitesinin bir miktar daha düşük olduğunu göstermektedir. SnO<sub>2</sub> oranının artması, kapasiteyi artırmış ancak çevrim stabilitesini kısmen azaltmıştır.

GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotu, başlangıç kapasitesi olarak yaklaşık 2000 mAh g<sup>-1</sup> göstermiştir. İlk 100 çevrimde kapasite kaybı yaşanmış ve kapasite 300 mAh g<sup>-1</sup> civarında sabitlenmiştir. SnO<sub>2</sub> oranının yüksek olması nedeniyle, bu elektrot başlangıçta yüksek kapasite göstermiş ancak çevrim stabilitesi diğer kompozit elektrotlara göre daha düşük kalmıştır. Yüksek SnO<sub>2</sub> içeriği, hacim genişemesinin daha belirgin olmasına ve kapasite kaybının hızlanmasına neden olmuş olabilir.

Saf SnO<sub>2</sub> elektrotu, başlangıçta yüksek kapasite göstermesine rağmen, çevrim kararlılığı açısından zayıf performans sergilemiştir. GG/SnO<sub>2</sub>-30 ve GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotları, çevrim kararlılığı açısından en iyi performansı sergilemiş ve uzun süreli kullanımda yüksek kapasite değerlerini korumuştur. GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotu, başlangıç kapasitesi yüksek olmasına rağmen çevrim stabilitesi açısından diğer kompozit elektrotlara kıyasla daha düşük performans göstermiştir. Bu sonuçlar, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinde grafit tabakalarının SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişemesini sınırlayarak yapısal bütünlüğü koruduğunu ve çevrim kararlılığını artırdığını göstermektedir. Ayrıca, SnO<sub>2</sub> oranının artması başlangıç kapasitesini artırırken, çevrim kararlılığını olumsuz etkileyebileceği de ortaya konmuştur. GG/SnO<sub>2</sub>-30 ve GG/SnO<sub>2</sub>-60 numuneleri, çevrim stabilitesi ve kapasite açısından en iyi performansı sunarak lityum-iyon pil uygulamaları için potansiyel adaylar olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 6. 11. Saf SnO<sub>2</sub>, GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarına ait spesifik kapasite çevrim sayısı grafiği

Farklı SnO<sub>2</sub> oranlarına sahip GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarını Şekil 6.12’de sunulan Nyquist diyagramı göstermektedir. Grafikte, yatay eksen gerçek direnç bileşeni (Z') ve dikey eksen ise hayali direnç bileşeni (-Z'') olarak verilmiştir. Nyquist eğrilerinin şekli, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen iyon transferi ve elektrotların iç dirençleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Nyquist eğrileri incelendiğinde, tüm elektrotlarda düşük frekans bölgesinde uzun bir eğim ve yüksek frekans bölgesinde yarım daire şeklinde bir eğri gözlemlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direncini (R<sub>ct</sub>) temsil ederken, düşük frekans bölgesindeki eğim, iyon difüzyonunu ve Warburg empedansını ifade etmektedir.

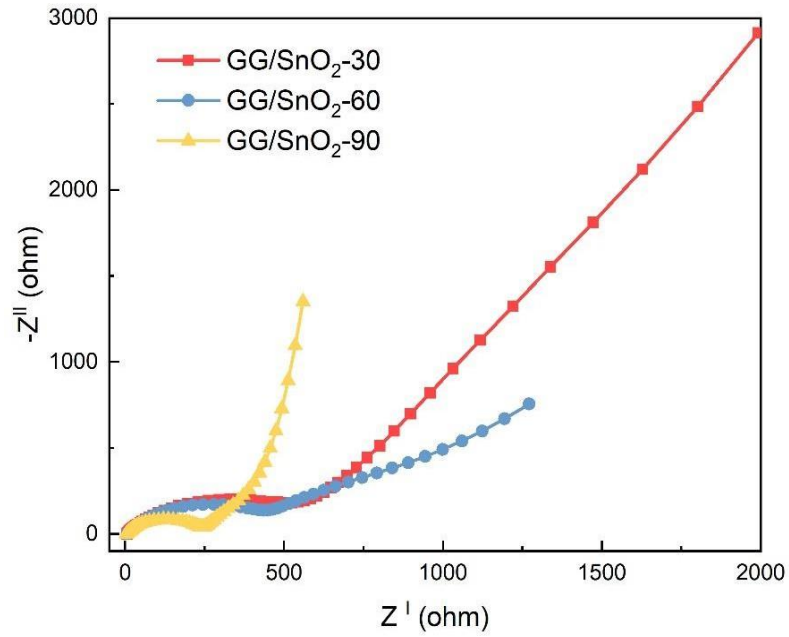
GG/SnO<sub>2</sub>-30 elektrotu, diğer numunelere kıyasla en büyük yarım daireye sahiptir. Bu durum, bu elektrotun en yüksek yük transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek SnO<sub>2</sub> içeriğine sahip olmasına rağmen, grafit tabakalarının yeterince homojen dağılması veya SnO<sub>2</sub>'nin aglomerasyon eğilimi nedeniyle ara yüzeydeki iyon transferi kısmen sınırlanmış olabilir.

GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotu, daha küçük bir yarım daire sergilemiştir ve bu durum, yük transfer direncinin GG/SnO<sub>2</sub>-30'a kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. SnO<sub>2</sub> ve grafit oranının daha dengeli olması, elektrotun ara yüzeyde daha iyi bir iyon transferi sağlamasına yol açmıştır. Bu durum, GG/SnO<sub>2</sub>-60 elektrotunun daha iyi bir elektrokimyasal performans sunduğunu göstermektedir.

GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotu, en küçük yarım daireye sahiptir ve bu da yük transfer direncinin en düşük olduğunu ve ara yüzeyde iyon transferinin en verimli şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek SnO<sub>2</sub> içeriği, başlangıç kapasitesinin yüksek olmasını sağlamış ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında daha düşük iç direnç sunmuştur. Ancak, SnO<sub>2</sub>'nin yüksek oranı nedeniyle çevrim stabilitesinde bazı sorunlar yaşanabilir.

Yük transfer direnci (R<sub>ct</sub>) açısından en düşük değer GG/SnO<sub>2</sub>-90 numunesinde gözlemlenirken, en yüksek değer GG/SnO<sub>2</sub>-30 numunesinde elde edilmiştir. İyon difüzyonu ve Warburg empedansı, tüm numunelerde benzer bir eğim göstermiştir. Ancak GG/SnO<sub>2</sub>-60 numunesi, dengeli bir yapı sergileyerek hem düşük direnç hem de iyi bir difüzyon performansı sunmuştur. SnO<sub>2</sub> içeriği arttıkça yük transfer direncinin azalması, SnO<sub>2</sub>'nin lityum iyonlarına karşı yüksek reaksiyon kabiliyeti ve ara yüzeyde daha düşük direnç sunmasıyla açıklanabilir.

Ancak GG/SnO<sub>2</sub>-30 numunesindeki yüksek direnç, bu numunede SnO<sub>2</sub>'nin homojen dağılmaması veya aglomerasyon oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Bu EIS sonuçları, GG/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlarının SnO<sub>2</sub> içeriğine bağlı olarak farklı elektrokimyasal davranışlar sergilediğini ve GG/SnO<sub>2</sub>-60 ile GG/SnO<sub>2</sub>-90 numunelerinin iyon transferi ve iç direnç açısından daha iyi performans sunduğunu göstermektedir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki düşük yük transfer direnci, bu numunelerin enerji depolama cihazlarında verimli bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.



**Şekil 6. 12.** GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90 elektrotlarına empedans spektroskopisi analiz sonuçları

## 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere genişletilmiş grafit (GG) ve GG/SnO<sub>2</sub> kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve bu kompozitlerin yapısal, termal ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmanın ana amacı, SnO<sub>2</sub>'nin yüksek kapasite potansiyelini kullanırken, grafit ile oluşturulan kompozit yapı sayesinde SnO<sub>2</sub>'nin hacim genişmesi sorununu kontrol altına almak ve çevrim kararlılığını artırmaktır.

DeneySEL çalışmalarda ilk olarak genişletilmiş grafit (GG) sentezlenmiş ve SnO<sub>2</sub> ile kompozitler oluşturulmuştur. Farklı SnO<sub>2</sub> oranlarına sahip üç farklı kompozit üretilmiştir: GG/SnO<sub>2</sub>-30, GG/SnO<sub>2</sub>-60 ve GG/SnO<sub>2</sub>-90. Karakterizasyon çalışmaları, bu kompozitlerin yapısal ve termal özelliklerini ortaya koymuştur. XRD analizleri, genişletilmiş grafit tabakaları arasında SnO<sub>2</sub>'nin homojen şekilde dağıldığını ve artan SnO<sub>2</sub> içeriğinin kompozitin kristal yapısını etkilediğini göstermiştir. Düşük SnO<sub>2</sub> oranlarında grafit yapısı daha baskınken, yüksek SnO<sub>2</sub> içeriklerinde SnO<sub>2</sub>'nin kristal fazının daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. SEM analizleri, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin grafit yüzeyi ve tabakaları arasında başarılı bir şekilde yerleştiğini, ancak yüksek SnO<sub>2</sub> içeriğinde partiküllerin aglomerasyon eğilimi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Raman spektroskopisi sonuçları, genişletilmiş grafitin yapısal düzeninin bozulduğunu ve tabaka arası mesafenin arttığını doğrulamış, bu durumun SnO<sub>2</sub> ile yapılan kompozitlerde elektrokimyasal performansı iyileştiren bir faktör olduğu belirtilmiştir. TG/DTG analizleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin termal dayanımını artıran SnO<sub>2</sub> içeriğinin önemini vurgulamış ve kalan ağırlık oranları ile kompozitlerdeki SnO<sub>2</sub> miktarını doğrulamıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında yapılan şarj-deşarj testleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlarının saf SnO<sub>2</sub>'ye kıyasla daha yüksek çevrim kararlılığı sergilediğini göstermiştir. Özellikle GG/SnO<sub>2</sub>-60 kompozit elektrotu, dengeli bir SnO<sub>2</sub> oranına sahip olduğu için uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite değerleri sunmuştur. Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri, GG/SnO<sub>2</sub> elektrotlarının redoks davranışlarını daha kararlı bir şekilde sergilediğini ve SnO<sub>2</sub>'nin grafit ile birlikte kullanımının çevrim içi kapasite kaybını önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, GG/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin yük transfer direncinin düşük olduğunu ve iyon transfer kinetiğinin iyileştirildiğini göstermiştir.

Sonuç olarak, genişletilmiş grafit ile SnO<sub>2</sub>'nin homojen olarak birleştirildiği kompozitler, lityum-iyon piller için yüksek performanslı ve çevrim kararlılığı yüksek anot malzemesi olarak umut vaat etmektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, genişletilmiş grafit/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin enerji depolama teknolojilerinde alternatif malzemeler olarak kullanılabileceğini ve endüstriyel ölçekli uygulamalara uygun şekilde geliştirilebileceğini göstermektedir.

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

- **Farklı metal oksit nanopartikülleri ile kompozitlerin geliştirilmesi:** SnO<sub>2</sub> yerine diğer metal oksitler (örneğin, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya ZnO) kullanılarak GG tabanlı kompozitlerin sentezi yapılabilir ve bu malzemelerin lityum-iyon pillerdeki performansları karşılaştırılabilir.
- **Çok katmanlı kompozit yapılar:** SnO<sub>2</sub>'nin yanı sıra başka aktif malzemeler eklenerek çok katmanlı kompozit anot malzemeleri tasarlanabilir. Böylece kapasite, çevrim kararlılığı ve enerji yoğunluğu daha da artırılabilir.
- **Yüzey modifikasyonları:** Genişletilmiş grafitin yüzeyi çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek SnO<sub>2</sub>'nin yüzeye daha iyi tutunması sağlanabilir. Bu yaklaşım, kompozitlerin yapısal bütünlüğünü ve elektrokimyasal performansını artırabilir.

Bu tür ileri çalışmalar, genişletilmiş grafit/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin sadece lityum-iyon pillerde değil, aynı zamanda sodyum-iyon piller ve süperkapasitörler gibi diğer enerji depolama cihazlarında da kullanılabilirliğini artırabilir.

## KAYNAKÇA

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

*Journal of Energy Chemistry*, 59, 292-298.

**Deng, X., Zhu, M., Ke, J., Li, W., Xiong, D., Feng, Z., & He, M.** (2021). SnO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles wrapped in graphite nanosheets as a large-capacity, high-rate and long-lifetime anode for lithium-ion batteries. *Chemical Physics Letters*.

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

**He, Z.-K., Sun, Q., Xie, K., Lu, P., Kamali, A., & Shi, Z.** (2019, Temmuz 5). Reactive molten salt synthesis of natural graphite flakes decorated with SnO<sub>2</sub> nanorods as high performance, low cost anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1213-1222.

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

**Wei, L., Yu, Q., Yang, X., Shen, W., Kang, F., Ma, L., & Huang, Z.-H.** (2022). A facile assembly of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and moderately exfoliated graphite for advanced lithium-ion battery anode. *Elektrochimica Acta*, 432.

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

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

**Alaf, M.** (2024, Mart). *Lityum İyon Piller için Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT Kompozit Anotlarının geliştirilmesi*. (Yayınlanmış Doktora tezi) Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

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

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

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

**Can, S.** (2021). *Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>-Grafen Kompozit Anotların Lityum-iyon pillerdeki performanslarının incelenmesi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,(Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi).

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

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

**en, X., Haiying , L., Lei, Y., Zhang, J., Xiao, F., Wang, R., . . . Xu, J.** (2022). [5] Expanded graphite confined SnO<sub>2</sub> as anode for lithium ion batteries with low average working potential and enhanced rate capability. *Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 165-171.

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

**Dokan, F. K.** (2016). *Lityum İyon Pillerde Anot Aktif Madde Olarak Kullanılan Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> bileşiminin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi*. Kayseri: (Yayınlanmış Doktora Tezi) Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

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

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

- Ernst, R.** (1986). Ernst Ruska Autobiography. *Vikipedi Özgür Ansiklopedi, Nobel Foundation*.
- Hou, B., Sun, H.-j., Peng, T.-j., & Zhang, X.-y.** (2020, mAYIS). Rapid preparation of expanded graphite at low temperature. *New Carbon Materials*, 35, 262-268.
- İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı.** (tarih yok). <https://merkeziarastirmalab.ikcu.edu.tr/> adresinden alındı
- Li, H.-Y., Yu, Y., Liu, L., Liu, L., & Wu, Y.** (2017, Şubat 20). One-step electrochemically expanded graphite foil for flexible all-solid supercapacitor with high rate performance. *Electrochimica Acta*, 228, 553-561.
- Li, J., Li, J., & Li, M.** (2008). Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite. *Materials Letters*, 2047-2049.
- Li, L., Zhang, W., Pan, W., Wang, M., Zhang, H., Zhang, D., & Zhang, D.** (2021). Application of expanded graphite-based materials for rechargeable batteries beyond lithium-ions. *Nanoscale*, 19291–19305.
- Li, X., Lei, Y., Qin, L., Han, D., Wang, H., Zhai, D., . . . Kang, F.** (2021, Şubat). Mildly-expanded graphite with adjustable interlayer distance as high-performance anode for potassium-ion batteries. *Carbon*, 172, 200-206.
- Li, Y., Zhao, Y., Huang, G., Xu, B., Wang, B., Pan, R., . . . Mei, Y.** (2017). ZnO Nanomembrane/Expanded Graphite Composite Synthesized by Atomic Layer Deposition as Binder-Free Anode for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 38522-38529.
- Lin, S., Dong, L., Zhang, J., & Lu, H.** (2016). Room-Temperature Intercalation and ~1000-Fold Chemical Expansion for Scalable Preparation of High-Quality Graphene. *Chemistry of Materials*, 28, 2138-2146.
- McMullan, D.** (1988). Von Ardenne and the scanning electron microscope. *Proc Roy Microsc Soc*, 283-288.
- McMullan, D.** (2006). *Vikipedi Özgür Ansiklopedi. Taramalı elektron mikroskobu*: [Erişim: 01.05.2025, [https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1\\_elektron\\_mikroskobu](https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu) ]
- On, P.** (tarih yok). *Lityum İyon pil teknolojisi, Lityum Pillerin Tarihçesi*. Power On, We Power The Future. [Erişim: 05.04.2024, <https://poweron.com.tr/uploads/dokumanlar/8912-lityum-ion-bataryalarin-tarihcesi-ve-operasyonlari.pdf> ]

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

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

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

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

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

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

**Xiao, Y., Zai, J., Tian, B., & Qian, X.** (2017). Formation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Expanded Graphite Nanocomposites with Superior Lithium Storage Properties. *Nano-Micro Letters*, 34-42.

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

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

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

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

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

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

**Alaf, M., & Akbulut, H.** (2014). Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO<sub>2</sub> double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 247, 692–702.

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

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

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

**Chen, X., Lu, H., Lei, Y., Zhang, J., Xiao, F., Wang, R., Xie, P., & Xu, J.** (2022). Expanded graphite confined SnO<sub>2</sub> as anode for lithium ion batteries with low average working potential and enhanced rate capability. *Journal of Materials Science and Technology*, 107, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.087>

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

**Li, Y., Lin, K., Qin, X., Zeng, K., Liu, Y., Xia, Y., Lv, F., Zhu, H., Kang, F., & Li, B.** (2021). A nanoscale interlayer void design enabling high-performance SnO<sub>2</sub>-carbon anodes. *Carbon*, 183, 486–494. [Erişim: 01.02.2025, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.089> ]

- Liu, Z., Li, G., Cui, T., Borodin, A., Kuhl, C., & Endres, F.** (2018). A battery-supercapacitor hybrid device composed of metallic zinc, a biodegradable ionic liquid electrolyte and graphite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *22*(1), 91–101.
- Murugan, P., Nagarajan, R. D., Shetty, B. H., Govindasamy, M., & Sundramoorthy, A. K.** (2021). Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review. *Nanoscale Advances*, *3*(22), 6294–6309.
- Nguyen, G. T., Ly, T. N., Tran, N. T., Tuan, H. N. A., Hieu, N. H., & Bui, T. H.** (2023). Glutaric acid/expanded graphite composites as highly efficient shape-stabilized phase change materials at medium-temperature. *Journal of Energy Storage*, *63*, 107038.
- Popova, A. N.** (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry*, *60*(9), 361–365.
- Wang, R., Xu, C., Sun, J., Gao, L., & Yao, H.** (2014). Solvothermal-induced 3D macroscopic SnO<sub>2</sub>/nitrogen-doped graphene aerogels for high capacity and long-life lithium storage. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *6*(5), 3427–3436.
- Wei, L., Ren, X., Hou, S., Li, J. H., Shen, W., Kang, F., Lv, R., Ma, L., & Huang, Z. H.** (2023). SnO<sub>2</sub>/Sn particles anchored in moderately exfoliated graphite as the anode of lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, *442*(December 2022), 141908.
- Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., & Wang, C.** (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications* *2014 5:1*, *5*(1), 1–10.
- Xu, B., Wu, M. S., Liu, G., & Ouyang, C. Y.** (2012). Understanding the effect of the layer-to-layer distance on Li-intercalated graphite. *Journal of Applied Physics*, *111*(12).
- Yan, Y., Ben, L., Zhan, Y., & Huang, X.** (2016). Nano-Sn embedded in expanded graphite as anode for lithium ion batteries with improved low temperature electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, *187*, 186–192.