

**SnO₂ Esaslı Li-iyon Pil Elektrotların Hacim Genleşmesi
Problemini Aşmaya Yönelik Yeni Bir Yaklaşım**

Program Kodu: 3001

Proje No: 116M997

Proje Yürütücüsü:
Dr. Öğrt. Üyesi Miraç ALAF

Danışman:

Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Bursiyerler:

Ubeyd TOÇOĞLU

Vildan ÖNCEL

EKİM 2018
BİLECİK

ÖNSÖZ

Dünyada mevcut ve/veya gelişmekte olan elektrik enerjisi depolama sistemleri arasında özgül enerjisi yüksek Li-iyon piller ve bu piller için yeni ve yüksek performanslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ülkemizin de yetkinlik kazanması gereken teknoloji alanlarından. Li-iyon piller için elektrot malzemelerinden kalay oksit (SnO_2), düşük maliyeti, çevreye duyarlılığı, yüksek teorik spesifik kapasitesi, yüksek kolombik verimliliği, iyi çevrim yeteneği ve düşük çalışma voltajına sahip olduğundan dolayı en çok gelecek vaat edendir. Ancak SnO_2 esaslı elektrot malzemelerinin ticari olarak kullanılmasının önünde olan en büyük engel şarj/deşarj sürecinde meydana gelen hacim değişimlerinin pulverizasyona sebep olmasıdır. Bu proje kapsamında SnO_2 elektrot malzemesinin bu probleminin aşılmasına yönelik yeni bir yaklaşım geliştirilmiş ve performansı artırılmıştır.

116M997 nolu " SnO_2 Esaslı Li-iyon Pili Elektrotların Hacim Genleşmesi Problemini Aşmaya Yönelik Yeni Bir Yaklaşım" isimli bu projemizi destekleyen TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) şükranlarımızı sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgi ve alakalarını eksik etmeyen TÜBİTAK yönetici ve çalışanlarına özverili desteklerinden dolayı da teşekkür ederiz.

Proje çalışması için imkanlarını kullandığımız ve destek aldığımız Sakarya Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürlüğü (SARGEM)'e şükranlarımızı iletiriz. Proje çalışmalarının yürütüldüğü laboratuvar imkanlarını sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Rektörlüğü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı ve Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne de teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iv
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Li-iyon Piller.....	4
2.1.1. Anot Malzemeleri	5
2.1.2. Katot Malzemeleri	9
2.1.3. Elektrolitler	10
2.2. Kalay Esaslı Elektrotlar	11
2.3. Grafen	12
BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM	15
3.1 Grafen Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu	15
3.2 Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi	16
3.3 KNT@SnO ₂ ve KNT@SnO ₂ /Grafen Kompozitleri	17
3.4 KNT@boşluk@SnO ₂ ve KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen Kompozitleri	18
3.5. Elektrokimyasal Testler	21
BÖLÜM 4. BULGULAR	23
4.1. Grafen Oksitin Karakterizasyonu.....	23
4.2 Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi	25

4.3 KNT@SnO ₂ ve KNT@SnO ₂ /Grafen Kompozitleri	28
4.4 KNT@boşluk@SnO ₂ ve KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen Kompozitleri	34
4.5. Elektrokimyasal Sonuçlar.....	39
BÖLÜM 5. SONUÇ/TARTIŞMA	47
5.1.Genel Sonuçlar.....	47
5.2. Öneriler.....	48
KAYNAKLAR	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi	5
Şekil 2.2. Karbon tabakalarının farklı istiflenmesini gösteren karbon tipleri	6
Şekil 2.3. Lityumun LiC_6 içindeki interkalasyonunun tabakalar arası düzeni (a) ve LiC_6 'nın düzlem içi yapısı	7
Şekil 2.4. Spinelin $MgAl_2O_4$ kristal yapısının şematik gösterimi	9
Şekil 2.5. (a) α - $NaFeO_2$ tipi tabakalı, (b) spinel ve (c) olivinin kristal yapıları	10
Şekil 2.6. Grafen ve metal oksit arasındaki sinerjik etki ile grafen/metaloksit kompozitinin hazırlanmasının şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. Grafen/metal oksit kompozit yapıları oluşturmada ki modeller	14
Şekil 3.1. Grafen oksit üretimi	15
Şekil 3.2. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi şematik gösterimi	17
Şekil 3.3. (a) Vakum Filtrasyon (b) Ultrasonikatör Probe	17
Şekil 3.4. Vakum filtasyon tekniği ile free-standing kağıt üretimi aşamaları (a) Süzülen çözelti (b) Membranın üzerine konmuş çelik kalıp (c) Üretilen elektrotların membran üzerindeki hali	18
Şekil 3.5. $KNT@boşluk@SnO_2$ /Grafen Kompozitleri'nin üretim aşamaları	19
Şekil 3.6. KNT yüzeyinin SiO_2 ile kaplanmasının şematik gösterimi	20
Şekil 3.7. (a) $KNT@boşluk@SnO_2$ yapısının üretim aşamaları (b) $KNT@boşluk@SnO_2$ /grafen kompozit yapısının şematik gösterimi	21
Şekil 3.8. CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri ve pili kapatmak zımbası	22
Şekil 3.9. Pillerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar (a) Şarj-deşarj test cihazı (b) CV ve İmpedans test cihazı	22
Şekil 4.1. Grafit ve Grafen oksite ait XRD paternleri	23
Şekil 4.2. Grafen oksitin SEM fotoğrafları	24
Şekil 4.3. Üretilen grafen okside ait Raman Spektrumu	25
Şekil 4.4. KNT'lere ait SEM fotoğrafı	26
Şekil 4.5. Asidik işlem yapılmış KNT'lerin FTIR spektrumları	26

Şekil 4.6. Asidik işlem yapılmış ve işlem görmemiş KNT'lere ait (a) TG ve (b) DTA eğrileri	27
Şekil 4.7. Saf SnO ₂ tozlarına ait (a) XRD paterni ve (b) SEM fotoğrafı	29
Şekil 4.8. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin XRD paterni	29
Şekil 4.9. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin düşük ve yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları	30
Şekil 4.10. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin EDX analizleri	31
Şekil 4.11. KNT@SnO ₂ kompozitlerinin (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafları	31
Şekil 4.12. KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotunun XRD analizi	32
Şekil 4.13. KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarının kesitten (a) düşük, (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ve (c) makro fotoğrafları.	33
Şekil 4.14. KNT@SiO ₂ yapısının XRD paterni	34
Şekil 4.15. KNT@SiO ₂ yapısının (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri	35
Şekil 4.16. KNT@SiO ₂ @SnO ₂ yapısına ait SEM fotoğrafları	36
Şekil 4.17. KNT@boşluk@SnO ₂ yapısına ait TEM görüntüleri	37
Şekil 4.18 KNT@boşluk@SnO ₂ /grafen elektrotunun (a) kesit görüntüsünü (b) kesitten alınmış EDS analiz sonucunu	38
Şekil 4.19 KNT@boşluk@SnO ₂ /grafen elektrotunun XRD paterni	38
Şekil 4.20. Saf SnO ₂ elektrota ait CV eğrisi	39
Şekil 4.21. KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi	40
Şekil 4.22. KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi	41
Şekil 4.23. KNT@SnO ₂ /Grafen ve KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarına ait TG eğrileri	42
Şekil 4.24. Saf SnO ₂ , KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafiği	43
Şekil 4.25. (a) Saf SnO ₂ , (b) KNT@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrot ve (c) KNT@boşluk@SnO ₂ /Grafen kompozit elektrotlarına ait kapasite-voltaj grafikleri	44

Şekil 4.26. Saf SnO₂ , KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve 45
KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait impedans eğrileri

Şekil 4.27. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve 46c
KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının hız performansları

ÖZET

Enerji depolama sistemlerinden yüksek özgül enerjiye sahip Li-iyon piller ve bu piller için yüksek performanslı elektrot malzemelerinin üretimi son yıllarda enerji alanına ilginin artması ile önem kazanmıştır. Bu elektrot malzemelerinden SnO₂ yüksek teorik kapasitesi (1491 mAhg⁻¹), iyi çevrim yeteneği ve yüksek kolombik verimliliği ile ilgi çekicidir. Ancak üstün özelliklerinin yanı sıra SnO₂ elektrot malzemesinde şarj/deşarj sırasında hacim genleşmesi ve buna bağlı olarak pulverizasyon görülmektedir. Bu probleme aşmak için karbon esaslı malzemeler ile kompozit yapı oluşturmak iyi bir yoldur. Farklı formlardaki karbon (grafen, karbon nano tüp, karbon fiber v.b.) hem mekanik özellikleri hem de geniş bir sıcaklık aralığında asidik ya da bazik çözeltiler içerisinde yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı elektrokimyasal uygulamalar için uygun bir malzemedir.

Bu proje kapsamında öncelikle karbon nano tüplerin etrafı ara yüzeyde bir boşluk bırakılarak SnO₂ ile kaplanmış ve KNT çekirdekli SnO₂ nanotüp (KNT@boşluk@SnO₂) yapısı elde edilmiştir. Ardından bu yapı proje kapsamında kimyasal yöntemlerle pulcuk grafitten üretilen grafen tabakaları arasına yerleştirilmiş KNT/SnO₂ nanotüp/grafen üç bileşenli kompozit elektrotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürde yer almayan tek boyutlu boşluk içeren ve grafen tabakaları arasına dekore edilmiş bu yapı ile SnO₂'nin elektrokimyasal çevrimdeki agregasyon ve pulverizasyondan korunmasının sağlanması, çevrim esnasında oluşacak hacimsel genleşmenin karşılanması ve dolayısıyla, oluşacak stresin elimine edilmesi ve lityum iyonlarının difüzyon mesafesinin kısaltılması sorunlarının üstesinden gelinmiştir. Böylelikle, SnO₂ nin yüksek teorik elektrokimyasal potansiyelinden faydalanılmış ve ticari Li iyon pillerde uygulamaya aktarılması önündeki engellerden en önemli olan engelin kalkması sağlanmıştır.

ABSTRACT

Li-ion batteries have high specific energy in the energy storage technologies. Production of Li-ion batteries and electrodes with high performance has gained importance in recent years with the increased interest to the energy field. SnO₂ is very attractive electrode material because of its high theoretical capacity (1491 mAhg⁻¹), good cyclability and high columbic efficiency. During charge/discharge process, volume expansion and pulverization have occurred in the SnO₂ electrodes materials in addition to their superior properties. To overcome this problem, forming composite structure with carbon based materials is a efficiency way. Carbon with different forms (graphene, carbon nano tube, carbon fiber etc.) is suitable materials in electrochemistry applications because of its mechanical properties and its high chemical stability in acidic or basic solutions at a wide temperature range.

In this project, SnO₂ have been coated onto CNT surfaces with a void space between CNT surface and then SnO₂ nanotube with CNT core (SnO₂@void@CNT) structure was obtained. Subsequently, this structure was decorated between graphene layers which was produced under the project with Hummer method using flake graphite and hereby CNT/SnO₂ nanotube/graphene three component composite will be obtained. The unique architecture with one dimensional void and decorated structure between graphene layers can prevent the SnO₂ from aggregation and pulverization, alleviate the huge volume variation of SnO₂ during cycling, accommodate the stress formed during lithiation and delithiation process, shorten the diffusion distance of lithium ion during cycling. Consequently, the SnO₂ was benefit from high theoretical electrochemical potential and the most important barrier were provided in the removal of the barriers to temptation of commercial Li-ion battery applications.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Modern dünyanın büyüyen küresel enerji ihtiyacı; petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aksine daha çevreyle dost ve daha yenilenebilir büyük ölçekli enerji kaynaklarına yönelmeyi sevk etmektedir. CO₂ emisyonundaki artış ve petrolün sınırlı olması da temiz enerji kaynakları bulmayı gerektirmektedir. Bu kapsamda piller, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri dahil enerji üretimi, dönüşümü ve depolanması için kullanılan elektrokimyasal sistemler önemli bir rol oynamaktadır. Taşınabilir elektronik devreler (bilgisayar, akıllı telefon vb.) ve otomotiv (elektrikli veya hibrit araçlar) uygulamaları dahil geleceğin enerji depolama sistemlerinde özellikle şarj olabilen lityum pillerin kilit bir rol üstleneceği bilinmektedir [1].

Li-iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğunun eşsiz kombinasyonuna sahiptir. Bu özellik Li-iyon pilleri taşınabilir elektronik devreler, elektrikli aletler ve elektrikli veya hibrit araçlar için tercih edilen bir teknoloji yapar. Elektrikli araçlar petrolle çalışan araçların yerini aldığı anda Li-iyon piller CO₂ emisyonunu önemli derecede azaltacaktır. Li-iyon pillerin yüksek enerji verimliliği bu pillerin rüzgar, güneş, jeotermal ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin kalitesini artırmada kullanılan elektrik nakil uygulamalarında da kullanılmasını sağlamaktadır. Bu yüzden Li-iyon piller hem endüstri hem de akademik çalışmalar için ilgi çekicidir [2].

Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip metalik lityumun (3860 mAhg⁻¹) Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı mümkün değildir. Çalışma esnasında hücrenin sıcaklığının artabilecek olması düşük ergime sıcaklığına sahip (~180°C) lityum metalinin kullanılmasına engel bir durumdur. Ayrıca elektrolitlere karşı çok aktif bir metal olması da metalik lityumun elektrot olarak kullanılmasını kısıtlar. Şarj ve deşarj esnasında lityum elektrotun yüzeyinde dendritik büyümeler meydana gelir. Bu büyüyen dendritler seperatörü aşarak karşı elektrotla temas etmesi durumunda kısa devre mümkündür. Bu kısa devrelerden dolayı hücrede patlamalar veya yanmalar da meydana gelebilir. Bu sebeplerden dolayıdır ki metalik lityum elektrot malzemesi olarak kullanılamaz [3].

Günümüzdeki ticari Li-iyon pillerin çoğunda negatif elektrot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit şarj ve deşarj esnasında lityum ile interkalasyona izin veren bir malzemedir. Şarj esnasında katottan gelen bir Li iyonu altı tane karbon atomunun arasına yerleşir. Bu tabakalar arası mesafeyi 0,335 nm'den 0,372 nm'ye çıkartır. Ancak deşarj esnasında lityum iyonunun de-interkalasyonu esnasında bu genişleme tamamen geri döner. Elektrotta şarj/deşarj esnasında yapısal bir değişiklik olmadığından grafit uzun çevrim ömrü sergiler ve bu yüzden tercih edilmiştir [4].

Ancak grafitin düşük depolama kapasitesi (LiC_6 , 372 mAhg^{-1}) ve sınırlı hız performanslarından dolayı günümüz uygulamaları için gerekli enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayamamaktadır. Al, Sn, Sb ve Si gibi malzemelerin kapasiteleri grafitte göre kat kat daha fazladır ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilme yeteneğine sahiptirler. Bu malzemeler lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile değil alaşım oluşturma mekanizması ile depolarlar. Grafitte altı karbon atomu bir lityum atomunu içine alırken bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturur. Bu durum da, daha yüksek depolama kapasitesi sağlar. Ancak şarj esnasında anotta Li ile meydana gelen alaşımlama hadisesi, elektrotta hacim genişlemesine ve deşarj esnasında vuku bulan de-alaşımlama ise elektrotta hacim büzülmesine sebep olur. Bu da elektrotun pulverizasyonu veya parçalanması ile sonuçlanır. Bundan dolayı alaşımlar ve metaller saf halleri yerine çoğunlukla bir karbon esaslı malzeme ile hibrit malzeme yapısı oluşturularak kullanılır ve çalışmalar bu yöndedir [5].

Lityum iyonları ile interkalasyon yeteneği olan alaşım ve metaller ile hibrit yapı oluşturmak için grafitte alternatif olarak karbonun bir allotropu olan karbon nano tüpler (KNT) ve grafen son yılların ilgi çeken malzemesidir. Karbon nano tüplerin, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapısından dolayı çok geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı takviye malzemesi olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [5]. Grafen ile desteklenmiş yapılarda hacim genişlemesini engellemenin yanında kompozit boyunca hızlı elektron transferine izin de verilir [6].

Li-iyon piller için elektrot malzemelerinden kalay oksit (SnO_2), düşük maliyeti, çevreye duyarlılığı, yüksek toerik spesifik kapasitesi (1491 mAhg^{-1}), yüksek kolombik verimliliği, iyi çevrim yeteneği ve düşük çalışma voltajına sahip olduğundan dolayı en çok gelecek vaat edendir. Ancak SnO_2 esaslı elektrot malzemelerinin ticari olarak kullanılmasının önünde bazı engeller vardır:

- i) çevrim esnasında kalın bir katı elektrolit ara fazının (SEI) oluşmasından dolayı büyük başlangıç geri dönüşümsüz kapasite kaybı olması
- ii) şarj/deşarj sürecinde meydana gelen hacim değişimlerinin pulverizasyona sebep olması
- iii) çevrim esnasında küçük aktif Sn partiküllerinin daha büyük ve inaktif Sn kümelerinin içinde agrege olması.

Bu varolan problemleri çözmek için gerekli stratejileri üç ana başlıkta toplayabiliriz. İlk çözüm önerisi olarak SnO_2 nanopartikül, nanotel, nanoküre gibi çeşitli nanoyapılı kalay oksit malzemeleri sentezlemek sayılabilir. Nano-ölçekli malzemeler elektron ve iyonlar için sadece

daha kısa difüzyon mesafesi değil aynı zamanda hacim genişmesine tamponlayıcı (buffer effect) etki sağlar. İkinci olarak poroz veya içi boş (hollow) yapıları SnO₂ üretilebilir. Bu yapı pulverizasyon problemini engellemek için yeterli boş alan sağlar ve büyük hacim değişimlerini destekleyebilir. Ancak nanoyapılı veya poroz yapıları malzemeler çevrim esnasında agrege olma eğiliminde olduklarında özellikle uzun çevrimler ve yüksek hızlar için tek başına mükemmel bir çözüm sayılamayabilir. SnO₂'nin kapasite ve çevrim kararlılığını arttırmak için üçüncü etkili yol SnO₂'nin kompozit oluşturmak için karbon esaslı malzemeler içine yerleştirilmesidir. Bir yandan karbon esaslı malzemeler (karbon nano tüpler, grafen ve amorf karbon vb.) elektrotun iletkenliğini de önemli derecede artırır. Diğer yandan da büyük hacim genişmelerini engelleyici bir tampon görevi de görürler.

Literatürde önerilen bu üç ana başlıkta toplanan çözüm önerileri mevcut proje kapsamında ki elektrotların üretiminde aynı anda uygulanmıştır. Nano boyutta sentezlenen olan SnO₂ yapısı ara boşluklu (hollow) yapıya sahip olacak şekilde karbon nano tüplerin etrafına kaplanmış ve Hummer metodu ile sentezlenen olan grafen tabaları arasında dekore edilmiştir. Ayrıca üretilen elektrotlar herhangi bir bağlayıcı içermeden ve herhangi bir metal akım toplayıcıya gereksinim duymadan serbest halde (free-standing) ve esnek (flexible) olarak üretilmiştir. Böylelikle esnek piller ve bunların da esnek ve bükülebilen cihazlarda kullanımının yolu açılmıştır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Li-İyon Piller

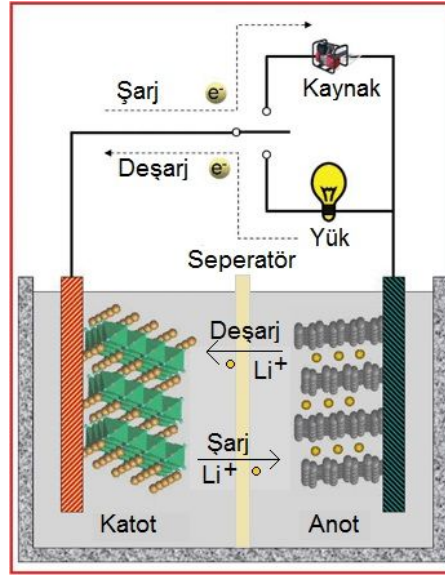
Pioneer firması G. N. Lewis'in çalışmaları ile ilk olarak 1912 yılında lityum piller ile ilgili çalışmaya başlamıştır. Ancak 1970'li yılların başına kadar ilk birincil (şarj olamayan) lityum piller ticari olarak üretilenmemiştir. 1980'lerde ikincil (şarj olabilen) lityum pillerin geliştirilmesi için girişimler de güvenlik problemleri nedeniyle başarısız olmuştur [7].

Tüm metallerin içinde en hafif olan lityum metali çok iyi elektrokimyasal potansiyel gösterir ve ağırlık başına en büyük enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum metal anot (negatif elektrot) içeren şarj olabilen piller, yüksek voltaj, çok iyi kapasite ve yüksek enerji yoğunluğu özelliklerini sunarlar. 1980'lerde şarj olabilen lityum piller ile ilgili yapılan çalışmalar şarj-deşarj çevrimlerinin lityum elektrot üzerinde değişikliklerin meydana gelmesine yol açtıklarını göstermiştir. Normal aşınma ve parçalanmaların bir kısmı olan bu değişiklikler termal kararlılığı azaltmakta ve bu da potansiyel termal kaçaklara sebep olmaktadır. Bu durum söz konusu olduğunda hücre lityumun ergime sıcaklığına hızlı bir şekilde yaklaşmakta ve şiddetli bir şekilde patlama meydana gelmektedir. Lityum metalinin özellikle de şarj esansındaki kararsızlığı nedeniyle çalışmalar lityum iyonlarının kullanıldığı metalik olmayan lityum pillere doğru kaymıştır. 1991 yılında ilk ticari Li-iyon piller piyasaya sürülmüştür [8]. Bundan sonra Li-iyon piller alanında dünya çapında ilerlemeler olmaya başlamıştır. Birçok araştırmacı katot ve anot malzemesinin geliştirilmesi ve kararlı elektrolitlerin üretimi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmıştır.

Bir Li-iyon pili esasen katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden meydana gelmektedir. Katotlar genellikle lityum esaslı metal oksitler (LiCoO_2 gibi), geçiş metal fosfatları ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ gibi) ve spineller (LiMn_2O_4 gibi) olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Anotlar arasında karbon ise lityum pillerde kullanılan tipik bir malzemedir. Ancak son yıllarda ilgi silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum gibi lityum ile dönüşümlü reaksiyona girebilen konak malzemelerine kaymıştır. Elektrolit ise elektrotları içinde bulunduran ve yüksek iyonik iletkenlik sağlayan lityum iyon pillerin diğer bileşenidir. En yaygın olarak kullanılan elektrolit etilen karbonat ve dietil karbonat (EC:DEC) içinde çözünmüş LiPF_6 gibi aprotik çözelti içindeki lityum tuzlarıdır. Literatürde sulu elektrolitler ve katı veya jel şeklindeki polimer elektrolitlerin kullanımı yer almaktadır. Bunlara ilaveten lityum iyon piller anot ve katodu fiziksel olarak izole etmek için birbirinden ayıran bir separatör içerir. Bu separatör iyonik taşınımına izin verir ve elektronik akış sağlar [9].

Bir lityum iyon pilde, lityum iyonları şarj esnasında katottan ayrılarak elektrolit yoluyla anoda geçer. Deşarj esnasında ise lityum iyonları anottan ayrılarak elektrolitten geçerek katota geri

dönerler. Yani şarj olabilen lityum-iyon piller Li^+ iyonlarının anot ve katot arasında taşınımı ile şarj ve deşarj olurlar ve bu da içeri girme ve çıkmanın bir sonucu olarak elektronların değişimi ile olur. Şarj/deşarj reaksiyonlarına sadece Li^+ iyonları katıldığı için pil reaksiyonları basit reaksiyonlardır. Şekil 2.1'de bir Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Diğer şarj olabilen piller ile karşılaştırıldığında Li-iyon pillerin özellikleri şu şekilde özetlenebilir; (i) şarj ve deşarj reaksiyonları Li^+ iyonlarını anot ve katot arasında minimal yan reaksiyonlar ile taşır, (ii) elektrolit sadece Li^+ iyonları için bir yol olarak çalışır ve (iii) anot ve katot arasındaki elektrolitin hacmi önemsizdir [10].



Şekil 2. 1. Li-iyon pilinin şarj ve deşarj prosesi

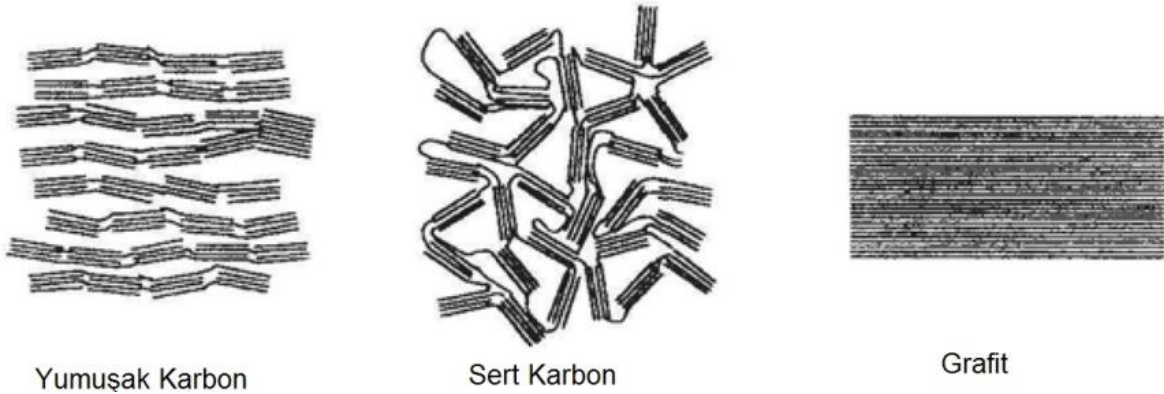
2.1.1. Anot Malzemeleri

İkincil bir pilin negatif elektrotunda ki yeniden şarj reaksiyonları metalik bir tuzun serbest metale redüklenmesi olayıdır. Tuz esas olarak çözünebilir değilse o zaman problemler ortaya çıkar. Eğer tuz çözünebilir ise redüksiyon prosesi negatif elektrot üzerinde çözünen bir metalin elektrolitik olarak kaplanması sorunu haline gelir ve zorluklar ortaya çıkar. Kaplanmış metal kendini elektrot boyunca üniform olmayan bir şekilde yeniden dağıtır ve aynı zamanda kısa devreye yol açan dendritler büyür. Lityum hücrelerde ki diğer bir komplikasyon ise metalin termodinamik olarak kararsız olması ve elektrolit ile reaksiyona girmesidir. Birincil lityum pillerin uzun raf ömürleri lityum folyonun yüzeyinde oluşan ince bir hidroksit nitrür pasivasyon tabakasına dayandırılabilir. Bu film ikincil bir katı elektrolit olarak etki eder ve metalin organik elektrolitlerden etkilenmesini engeller. İkincil pillerde bu durum ilk deşarj sırasında geçerlidir fakat hemen yeniden şarj başlar ve çok ince parçacıklı lityum negatif elektrot üzerinde birikir. Bu durum en iyi bir sonraki şarj için hiç lityum iyonunun kalmaması

sebebiyle kapasite kaybı ile sonuçlanır. En kötüsü ise elektrolit ile reaksiyon ısı açığa çıkmasına ve düşük ergime sıcaklığına sahip olan lityumun ergimesi (180 °C) ve hücrenin yanması ile sonuçlanır. Çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen (3860 mAhg¹) dendiritik büyümesi ve elektrolite karşı aktivitesinden dolayı lityum metali anot malzemesi olarak kullanılmamaktadır [11].

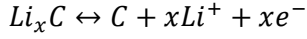
Karbon

Lityum iyonu interkalasyonu yapabilme yeteneğine sahip karbonlar kabaca grafitik ve grafitik olmayan şeklinde sınıflandırılabilir. Saf grafit, grafen tabakalarının mükemmel istiflenmesinden oluşmuş tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu düzlemler karbon atomlarının hegzagonal bağlanması ile oluşmuş bazal düzlemlerdir ve yüksek kristalin yapıdadır. Grafitik karbonlar bazı yapısal kusurlar ile karakterize edilen tabakalı bir yapıya sahiptir. Bazı karbonlar ise nispeten daha yüksek kusur içerirler veya turbo statik düzensizliktedirler. Grafitik olmayan karbonlar daha kristalin (grafitik) olanlar ile birlikteki amorf alanlar ile karakterize edilirler. Bu karbonlar yumuşak karbon ve sert karbon olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Şekil 2.2'de yumuşak ve sert karbon ve grafitteki C tabakalarının şematik görünümü verilmektedir. Bu karbonların hepsi Li-iyon piller için dikkatleri üzerlerine çekerler. Sony ilk jenerasyon piller için önce yumuşak karbonu seçmiş ancak daha sonra grafit ile çalışmıştır.



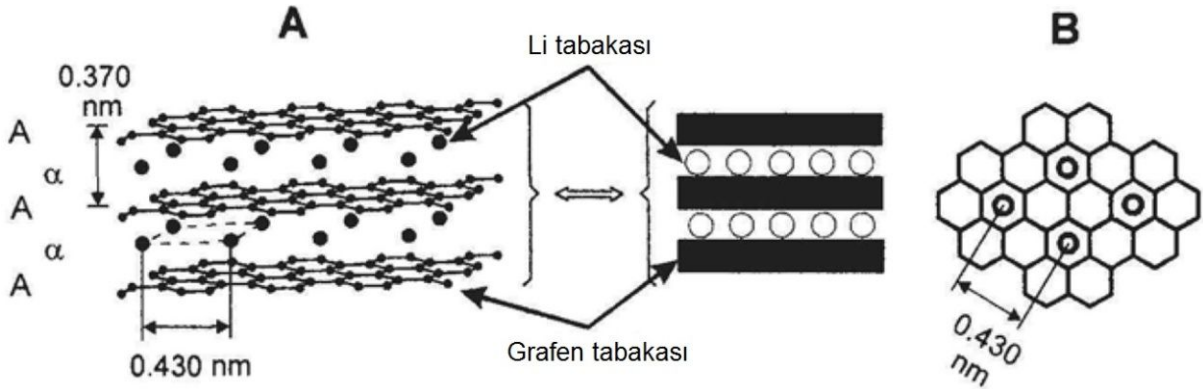
Şekil 2.2. Karbon tabakalarının farklı istiflenmesini gösteren karbon tipleri

Saf grafitte tabakalar istiflenmiştir ve kristalin yapıdaki grafit hegzagonal grafit şeklinde isimlendirilir. Bir lityum iyonu altı karbon atomunun arasına girer yani sınırlandırılmış bileşim LiC₆'dır. Lityum iyonları tabakalar arasına girdiğinde düzlemlerin yeniden düzenlenmesi durumu ortaya çıkar. İki komşu düzlem direkt olarak birbirleri ile yüz yüze gelir (Şekil 2.3). Lityum iyonları yapı içine dağıldığında orijinal tabakalar arası mesafe artar (LiC₆ için yaklaşık %10). Negatif elektrotta Li iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



(2.1)

Li iyonlarının grafitik tabakalar arasında tamamen interkale olması (şarj) tabakalar arası mesafeyi 0,335 nm'den 0,372 nm'ye çıkartır ve bu genişleme deinterkalasyon ile (deşarj) tamamen geri döner. Uzun dönemde genişleme/daralma çevrimleri pilin çevrim yeteneği için zararlı olabilir. Fakat hücre yapısının optimizasyonu elektrot deformasyonunu dengelemeye izin verir ve grafit Li-iyon piller için geniş olarak kullanılan negatif elektrottur [4].



Şekil 2.3. Lityumun LiC_6 içindeki interkalasyonunun tabakalar arası düzeni (a) ve LiC_6 'nın düzlem içi yapısı

Alaşım ve intermetalik anotlar

Karbonun geleneksel anot malzemesi olarak kullanılmasına rağmen yüksek enerji yoğunluklu yeni elektrot malzemelerine de ihtiyaç duyulmuştur. 1970'lerden beri lityum ile alaşım yapabilen elementlerden alternatif anot malzemeleri geliştirilmiştir. 4. grup elementleri ve bu gruba komşu olan 3. ve 5. grup elementleri lityum ile alaşım yapabilen elementlerdir. Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb ve Bi lityum ile $LiAl$, $Li_{4,4}Si$, $Li_{4,4}Ge$, $Li_{4,4}Sn$ ve Li_3Sb gibi alaşımlar oluşturarak çok miktarda lityum iyonunu depolayabilen elementlerdendir. Lityum alaşımlarındaki en büyük problem şarj vedeşarj süreci sırasında meydana gelen hacimsel genişleme ve büzülme olmasıdır. Bu durumda elektrot malzemesinin pulverizasyonuna ve kötü çevrim özelliklerine sebep olmaktadır [12]. Bu probleminden üstesinden gelmek için bir strateji nano teller, nano tüpler, ve 3D poroz partiküller gibi nano yapıları malzemelerin kullanılmasıdır. Bu şarj/deşarj sırasında pulverizasyon olmaksızın iyi elektriksel iletkenlik ile yüksek gerilmeleri karşılayabilir.

Lityum ile intermetalik malzemelerin yer değişimi reaksiyonları diğer bir yaklaşımdır. Saf metalin şarj/deşarj sırasında fazla hacim genişlemesini karşılamak için elektrokimyasal olarak aktif bir metalin (Sn veya Sb gibi) inaktif bir matris içine sokulması ile üretilen intermetalik malzemeler geliştirilmiştir. Üçlü sistemlerin intermetalik elektrotları iyi çevrim özellikleri ve

ana ikili intermetalik elektrot AB ile lityum ile alaşım oluşturduktan sonraki Li_xAB ürünü arasında var olan güçlü bir yapısal ilişki gösterir. Örneğin Cu_6Sn_5 , $InSb$ ve Cu_2Sb elektrot malzemeleri potansiyel elektrot malzemesi olarak rapor edilmiştir. Bu malzemeler yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olsalar da gravimetrik enerji yoğunlukları nispeten düşüktür[13].

Silisyum yüksek teorik kapasiteye sahip olduğundan grafitte alternatif olarak geniş olarak araştırılmaktadır. Cho ve çalışma arkadaşları [14], 3D poroz Si partikülleri termal tavlama ve yaş dağlama prosesi ile sentezlemiştir. Onlar ~40 nm boşluk duvarı kalınlığındaki poroz silisyum partiküllerinin pulverizasyon olmadan yüksek gerilmeleri karşıladığını bulmuşlar ve çok iyi elektrokimyasal performans (100 çevrimden sonra 0,2 C ve 1 C hızında sırasıyla % 99 ve % 90 kapasite korunumu) sergilediğini rapor etmiştir. Si partikülleri içindeki boşluklar lityumun içeri girme ve çıkması sırasında oluşan hacim genleşmesini engellemek için 'tampon tabakası' olarak etki etmiştir.

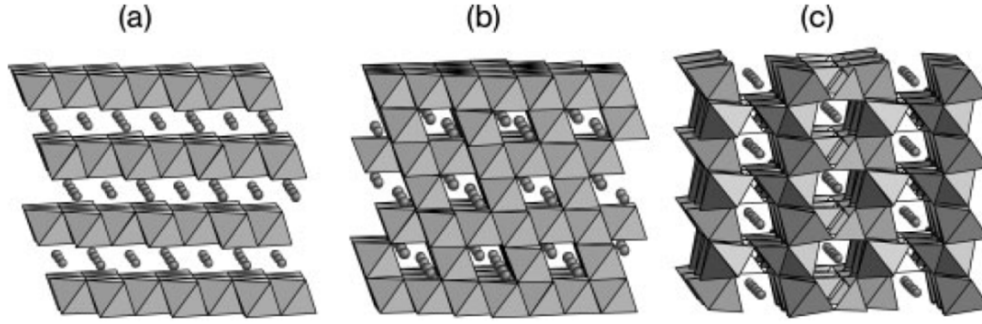
Cui ve grubu altın katalizeli buhar-sıvı-katı (VLS) prosesi ile paslanmaz elik bir akım toplayıcı üzerinde büyütölmüş silisyum nano tellerin gelişmiş performanslarını rapor etmiştir. Bu konsept bir çok avantaja sahiptir. İlk olarak küçük nano teller hacim genleşmesini en iyi şekilde karşılamaya izin verir. İkincisi her Si nano tel direkt olarak akım toplayıcı üzerinde biriktirilir ve bu Si nano teller kapasiteye katkıda bulunur ve bağlayıcı ve iletken bir ilaveye ihtiyaç duyulmaz. Üçüncü olarak tek boyutlu Si nano teller verimli yük geçişi sağlar. Bu eşsiz özelliklerden dolayı akım toplayıcı üzerine biriktirilen Si nano teller üstün elektrokimyasal özellikler sergiler [15].

Lityum alaşımlarına ek olarak dönüşüm reaksiyonları lityum depolama yeteneği olan nanokompozit elektrot üretimi için kullanılır. Bu proste bir MX (M: 3d geçiş metali ve X: O, F, N veya S) bileşiği Li tarafından M metaline indirgenir ve bileşik aşağıdaki gibidir.



Bu dönüşüm reaksiyonu her bir molekülün iki lityum iyonundan daha fazlasını depolamasına izin verebilir bu da yüksek kapasite ve iyi tersinirlik sağlar [13]. Örneğin Poizot ve çalışma arkadaşları nano boyutlu ikili geçiş metal oksitlerinin (CoO , NiO , CuO ve FeO gibi) 700 mAhg^{-1} elektrokimyasal kapasite değer ve 100 çevrimde %100 kapasite korunumu sergilediklerini rapor etmiştir. LiO_2 'nin artmış elektrokimyasal reaktivitesi üniform olarak dağılmış nano boyutlu (~5 nm) geçiş metal fazı ve lityum oksitlerine atfedilebilir. Üstün geri dönüşümlü elektrokimyasal özellikler çok kısa difüzyon mesafesi ve büyük temas alanları ile

Şekil 2.5 tabakalı (a), spinel (b) ve olivin (c) yapılarının polihedral gösterimini vermektedir. Geçiş metal iyonları hareketsiz veya oktahedral boşluklara sabitlenmiş iken lityum iyonları hareketli olarak kabul edilir ve bu yüzden lityum iyonları oktahedral bağlantıların iskeletinde küreler olarak gösterilmiştir. FeO_6 -oktahedra ve PO_4 -tetrahedra bağlantıları olivin yapısının (LiFePO_4) çiziminde kullanılır. α - NaFeO_2 tip tabakalı ve spinel yapılar sıkı paket kübik oksijen yapısına sahip iken olivin yapısı hegzagonal sıkı paket oksijen yapısındadır [17].



Şekil 2.5. (a) α - NaFeO_2 tipi tabakalı, (b) spinel ve (c) olivinin kristal yapıları

2.1.3. Elektrolitler

Şarj olabilen lityum piller için kullanılan veya geliştirilmekte olan iki grup elektrolit vardır. İlk grup aprotik organik çözeltiler (genellikle solvent karışımlar) içinde çözülmüş lityum tuzlarının sıvı çözeltileridir. İkinci grup ise polimer elektrolit olarak bilinen yüksek molekül ağırlığındaki makro moleküllerde (polietilenoksit-PEO gibi) lityum tuzlarının çözünmesi ile veya jel bir sistemde birleşmesi ile oluşan elektrolitlerdir.

Lityum pillerde kullanılan en yaygın elektrolitler aprotik organik çözeltilerdeki lityum tuzlarıdır ve elektrolit seçiminde ki ana parametreler şu şekildedir;

- Çözücüler:
 - Negatif ve pozitif elektrota karşı kararlılık
 - Lityum tuzları için yüksek çözünürlük
 - Güvenli ve zehirsiz olması
- Lityum tuz:
 - Lityum iyonları için yüksek iyonik mobilitesi
 - Termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık
 - Çevreye uyumluluk

Çözücülere klasik bir örnek propilen karbonattır (PC) ve esas olarak kendi tuz çözeltisinin iletkenliğine göre seçilmiştir. Ancak PC esaslı çözeltiler lityum elektrotunun kötü çevrim

özellikleri sergilemesine ve kontrol edilemeyen bir pasivasyon olayına neden olmuştur. Bundan dolayı çözücü karışımları geliştirilmiştir. Yüksek dielektrik özellikteki çözücüler (etilen karbonat–EC gibi) lityum elektrot üzerindeki pasivasyon tabakasının korumak için alkali karbonat (dimetil karbonat–DMC gibi) ve/veya yeterli iletkenlik sağlamak için düşük viskoziteli çözücüler ile (1,2-dimetoksi etan–DME veya metil format–MF gibi) kombin edilmiştir. Lityum iyon pillerde kullanım için en popüler elektrolitler EC-PC veya EC-DMC çözücü karışımları içindeki LiPF_6 ve $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 'dır. Tuzların da termal ve elektrokimyasal kararlılık, zehirlilik ve maliyet açısından seçimi önemlidir [18].

2.2. Kalay Esaslı Elektrotlar

Kalay ($994 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_{22}\text{Sn}_5$), alüminyum ($993 \text{ mAhg}^{-1} \text{ LiAl}$ ve $2234 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Al}_4\text{Li}_9$), antimon ($536 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_3\text{Sb}$) ve silisyum ($4200 \text{ mAhg}^{-1} \text{ Li}_{4.4}\text{Si}$) metalleri kapasiteleri grafitte göre kat kat daha fazla ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilen alternatif elektrot malzemeleridir. Bu malzemeler lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile depolamazlar. Bunun yerine, lityum ile alaşım oluşturabilme yeteneğine sahip oldukları için bu metaller lityum iyonu depolama malzemeleridir. Bu malzemeler alaşım oluşturarak grafitin yapabildiğinden daha fazla lityum depolama kabiliyetine sahiptirler. Grafitteki altı karbon atomu bir lityum iyonunu içine alabilirken, bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturabilir. Bu da daha yüksek depolama kapasitesine fakat aynı zamanda da anotta hacim genleşmesine sebep olur. Pil deşarj olduğunda ve lityum katoda geri döndüğünde metal alaşımı orijinal metal haline geri döner ve bu süreçte malzeme orijinal boyutuna döner. Hacimdeki bu değişimler, şarj/deşarj sırasında olan genişleme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna neden olmaktadır. Bundan dolayıdır ki alaşımlar ve metaller sıklıkla bir karbon esaslı matris içine disperse edilerek kullanılırlar [13].

Kalay oksit (SnO_2) 1491 mAhg^{-1} teorik kapasitesi, iyi çevrim yeteneği ve yüksek kulombik verimliliği ile anot malzemesi olarak ilgi çekicidir. SnO_2 nin lityum ile reaksiyon mekanizması iki adımda gerçekleşir (Sivashanmugam vd. 2005);



İlk çevrimde, SnO_2 geri dönüşümsüz olarak Sn metal formuna ve lityum okside (Li_2O) indirgenir. Yeni oluşmuş metalik Sn ile lityum iyonunun daha sonraki reaksiyonu $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ bileşimindeki Li–Sn alaşımının oluşumuna yol açar. Lityumun depolanması alaşımlama ile olan malzemelerde şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler Sn ve SnO_2

elektrotlarında da meydana gelir. Bu hacimsel genişleme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna sebep olarak pilin çevrim özelliklerini etkiler. Bu hacimsel değişikliği engellemek için Sn esaslı alaşımlar ve Sn esaslı kompozitler üretmek çözüm sağlamaktadır [19].

Kalay esaslı alaşımların kullanımı saf kalayda meydana gelen hacimsel değişimi azaltmak için önerilen çözümlerden biridir. Aktif veya inaktif metallerin nispeten yumuşak bir tampon aracı (buffer agent) olarak kullanılması kalaydaki hacim değişimini rahatlatır. Birçok inaktif metal kalay esaslı malzemelerin çevrim özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Literatürde Sn–Fe, Sn–Ni, Sn–Co ve Sn–Cu alaşımlarının pilin elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiğine dair çalışmalar çokça yer almaktadır[20]–[24].

Kalay esaslı elektrot malzemelerdeki hacim genişmesi problemine yönelik diğer bir çözüm ise karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir. Burada da karbon sadece elektronik olarak iletken değildir aynı zamanda da kapasiteye de katkıda bulunur. Nano yapıları ve karbon içeren kompozitler saf haldeki anotlara veya sadece karbon içeren anotlara göre daha iyi elektrokimyasal özellikler gösterir. Karbon takviyeli kalay esaslı anotların üretiminde karbonun farklı formları kullanılmaktadır. Grafit, karbon mikro tüp, karbon nano fiber, karbon nano partikül, karbon nano tüp ve grafen kalay esaslı anotların hacimsel genişmesini önlemek için kullanılan karbon malzemeleridir [25]–[27].

2.3. Grafen

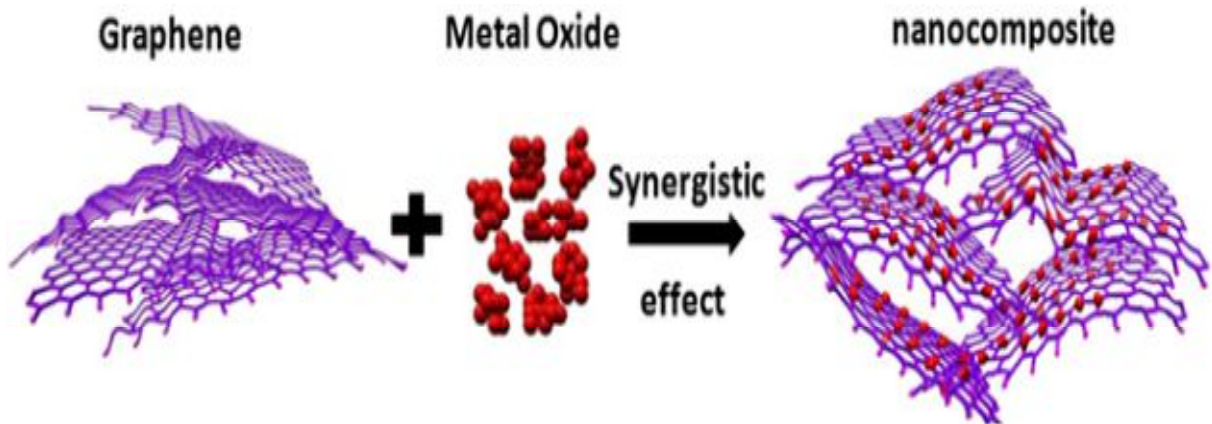
Bir hekzagonal latiste sp^2 bağları ile bağlanmış karbon atomlarının tek bir tabakası olan grafen yüksek elektronik iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mükemmel yapısal esneklik ve yüksek yüzey/hacim oranından dolayı enerji depolama alanında kullanım için harika bir potansiyele sahiptir [15], [28], [29]. Grafenin yüzeyi kimyasal reaksiyonlar için aktif bölge olarak görev yapabilen çok sayıda hatalı bölge ve kenar içerir. Bu karakteristik özellikler grafeni enerji depolama sistemleri için çok uygun bir malzeme yapar [30].

Bu avantajlarının yanında grafen tabakaları indirgendikleri esnada güçlü van der Waals etkileşimi ve artan hidrofobiklikten dolayı geri dönüşümsüz olarak agregre olma eğilimi gösterirler. Bu yüzden grafenin elde edilebilen yüzey alanı, iletkenlik ve spesifik kapasite değerleri beklenenin çok altında kalır. Grafen tabakalarının kimyasal redüksiyonu esnasında aglomerasyonunu minimize etmek için kullanılan stratejilerden biri tabakaların arasına bir boşluk yapıcı malzeme (karbon nano tüp, fulleren, karbon karası vb.) ilave etmektir. Bu sadece tabakalar arası mesafeyi arttırmaya değil, aktif malzemenin iletkenliğini ve yüzey

alanını arttırmaya da katkı sağlar [31]. Tabakalar arası aglomerasyonu engellemek için diğer bir strateji ise grafen oksitin üretilmesinde ve grafene indirgenmesi esnasında uygun anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin ilavesidir.

Grafen ve grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş aktif maddeler ile ilgili çalışmalar grafenin üstün özelliklerinden ötürü son yıllarda artmaya başlamıştır [32]–[35]. Grafen ile desteklenmiş yapılarda hacim genişmesini engellemenin yanında kompozit boyunca hızlı elektron transferine izin de verilir [6]. Karbon esaslı malzemelerle desteklenmiş SnO₂ elektrot malzemesine örnek olarak Tian ve çalışma arkadaşları tüp içinde tüp yapısına sahip merkezinde karbon nano tüp dışında SnO₂ kaplama ve en dışında da karbon kaplama olan elektrot malzemeleri üretmiş ve 350 çevrimde dahi 200 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir. Hem karbon desteği hem de içi boş ya da kovuklu (hollow) yapıya sahip olduğu için üretilen elektrot hacim genişmelerini karşılayabilmiştir [36]. Son yıllarda içi boş (hollow) yapılara sahip elektrotlar gerek kalay esaslı elektrot malzemelerin gerekse diğer elektrot malzemelerinin hacim genişmesi problemini aşmaya yönelik olarak üretilmeye başlanmıştır [37]. Kim ve çalışma arkadaşları SnO₂ içi boş küreler (hollow spheres) yapısında elektrot malzemesi üretmiş ve kararlı çevrim performansı elde etmişlerdir [38]. İçi boş (hollow) yapıya sahip malzemelerin Li-iyon pil elektrotları için alternatif olan malzemelerin hacim genişmesi problemini aşmak için sunulan öneriler olduğu son yıllarda literatürde yer almaktadır [39]–[41].

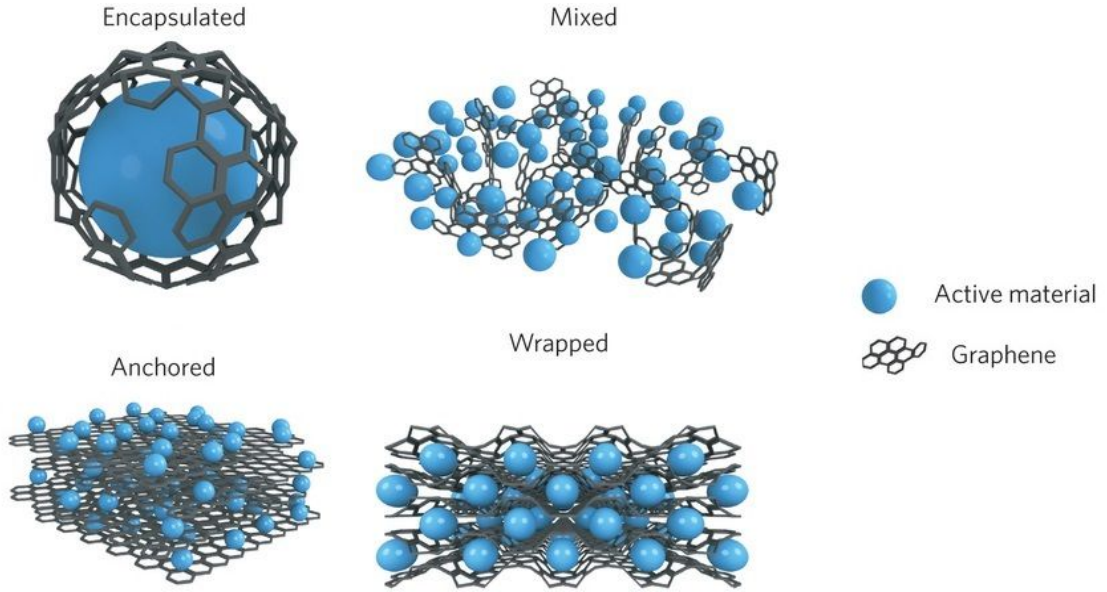
Metal oksitlerin ve grafenin avantajlarını bir araya getirmek ve dezavantajlarını yok etmek için metal oksit/grafen kompozitlerinin üretilmesi pratik ve efektif bir metottur. Böylelikle elektrokimyasal enerji depolama performansı gelişirken hacim genişmesi veya aglomerasyon problemleri aşılmış olur. Şekil 2.6. grafen ve metal oksitin bir araya gelmesiyle oluşan sinerjik etkiyi göstermektedir.



Şekil 2.6. Grafen ve metal oksit arasındaki sinerjik etki ile grafen/metaloksit kompozitinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Grafen/metaloksit kompozitinde ki grafen ve metal oksitin fonksiyonları ve sinerik etkisi şu şekilde özetlenebilir: i) iyi tanımlanmış boyutta, şekilde ve kristalinite de ki metal oksitlerin üniform şekilde dispersiyonunda grafen 2D bir destek olur. ii) metal oksitler grafenin tabakalarının yeniden yapışmasını engeller. iii) grafen metal oksitlerin aglomerasyonunu ve hacim genişmesini engeller. iv) grafenin yüzeyindeki oksijen içeren gruplar metal oksit ve grafen arasında iyi bağlanmayı ve ara yüzey etkileşimlerini sağlar [42].

Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan grafen/metal oksit kompozit yapıları oluşturmada ki en yaygın modeller Şekil 2.7'de sunulmuştur. Bu modeller tek bir aktif partikülün grafen ile sarılması (encapsulated), ayrı ayrı sentezlenen grafen ve partikülün karıştırılması (mixed), partiküllerin çok tabakalı grafenler tarafından sarılması (wrapped) ve partikülün grafen yüzeyine gömülmesi veya bağlanması (anchored) şeklindedir (Raccichini vd. 2014). Metal oksitler ile grafen oksit arasında ki ara yüzey etkileşimleri i) fonksiyonel gruplardaki reaktif kemisorpsiyon (oksijen hatalı bölgelerde hidroksil veya karboksil ile metal arasında köprü olarak) ve ii) van der Waals bağları ile sağlanır. [42].



Şekil 2.7. Grafen/metal oksit kompozit yapıları oluşturmada ki modeller

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Enerji depolama sistemlerinden yüksek özgül enerjiye sahip Li-iyon piller ve bu piller için yüksek performanslı elektrot malzemelerinin üretimi son yıllarda enerji alanına ilginin artması ile önem kazanmıştır. Bu elektrot malzemelerinden SnO₂ yüksek teorik kapasitesi (1491 mAhg⁻¹), iyi çevrim yeteneği ve yüksek kolombik verimliliği ile ilgi çekicidir. Ancak üstün özelliklerinin yanı sıra SnO₂ elektrot malzemesinde şarj/deşarj sırasında hacim genişmesi ve buna bağlı olarak pulverizasyon görülmektedir. Bu probleme aşmak için karbon esaslı malzemeler ile kompozit yapı oluşturmak iyi bir yoldur. Farklı formlardaki karbon (grafen, karbon nano tüp, karbon fiber v.b.) hem mekanik özellikleri hem de geniş bir sıcaklık aralığında asidik ya da bazik çözeltiler içerisinde yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı elektrokimyasal uygulamalar için uygun bir malzemedir.

Mevcut proje kapsamında SnO₂'nin elektrokimyasal çevrimdeki agregasyon ve pulverizasyondan korunması, çevrim esnasında oluşacak hacimsel genişlemenin karşılanması ve dolayısıyla oluşacak stresin elimine edilmesi ve lityum iyonlarının difüzyon mesafesinin kısaltılması sorunlarının üstesinden gelmek hedeflenmiştir.

Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar;

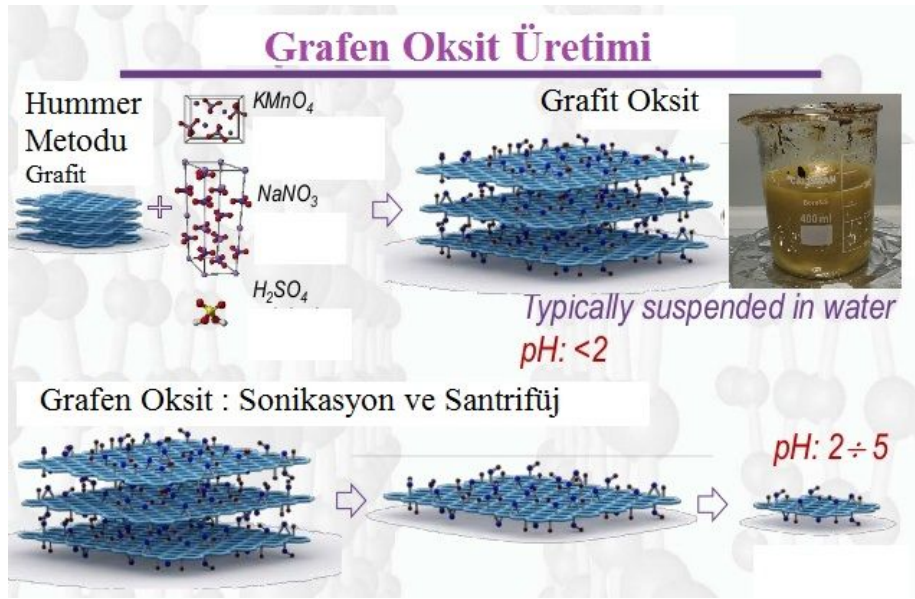
- i) Grafen Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu,
- ii) Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi,
- iii) KNT@SnO₂ ve KNT@SnO₂/Grafen Kompozitleri,
- iv) KNT@boşluk@SnO₂ ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen Kompozitleri
- v) Elektrokimyasal Testler ve Sonuçları

şeklinde başlıklar halinde toplanmıştır.

3.1. Grafen Oksit Üretimi

Grafen üretimi için yüksek miktarlarda üretime imkan sağladığı için grafen oksidin kimyasal indirgenmesi yöntemi seçilmiştir [43]. Grafen oksidin sentezlenmesi için Hummer metodu kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuk grafit H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltilerinde 2 saat karıştırıldıktan sonra saf su yıkanıp kurutulmuştur. Daha sonra 1 g asidik işlem yapılmış grafit 800°C de 120 saniye ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıl işlem için fırına konulan grafitin tamamen kuru olması ısıtılmanın verimi için önemlidir. Fırından çıkarılan grafit NaNO₃ ile birlikte H₂SO₄ içinde 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Ardından bir buz banyosuna alınan karışım sıcaklığı -20°C'ye düşene kadar bekletilir. Daha sonra da kuvvetli bir yükseltgeyici olan KMnO₄ ilave edilir. KMnO₄ ilavesi ile ani sıcaklık artışı olacağından karışımın soğutulması önemlidir. Sülfürik asitle reaksiyona giren KMnO₄ ürün olarak Mn₂O₇ oluşturarak oksitlenmeyi sağlar [44]. Bu şekilde 30 dk karıştırılmaya devam edildikten sonra

46 ml saf su eklenerek karışımın sıcaklığı 98°C ye çıkarılır ve 15 dk bekletilir. Ardından oda sıcaklığına inilerek karışıma %3'lük H₂O₂ çözeltisi ilave edilir. Burada H₂O₂'nin ilave edilmesinin nedeni çözeltilde çözünmemiş olarak bulunan kalıntı permanganat yapısını mangan iyonlarına indirgemektir [45]. Elde edilen çözelti süzöldükten sonra % 30'luk HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 6-6,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüjle süzölmüştür. Elde edilen ürün Grafit Oksit olarak adlandırılmaktadır [46]. Hazırlanan grafit oksit saf su içinde 2 saat ultrasonikasyon ile dağıtılip düzlemler arası mesafe açılarak Grafen Oksit (GO) elde edilmiştir. Şekil 3.1 GO üretimi için yapılan işlemlerin özeti şeklinde şematik bir gösterim sunmaktadır.

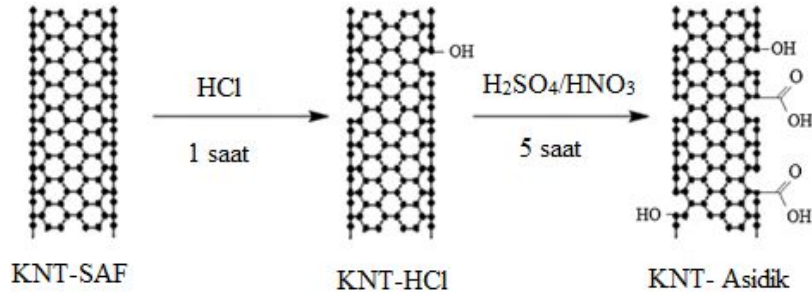


Şekil 3.1. Grafen oksit üretimi

3.2. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi

Proje kapsamında Arry Nano Materials and Nanotechnology firmasından temin edilmiş boyu 10 µm'den büyük, çapı 50 nm, % 95 saflıkta ve amorf karbon oranı % 3'den az olan çok duvarlı karbon nano tüpler (ÇDKNT) kullanılmıştır. KNT'ler, üretim yönteminden kaynaklı empürite, amorf karbon, grafit partikülleri ve katalist metaller (Fe, Co, Ni) içerebilir [47]. Bunu gidermek için saflaştırma işlemi iki adımlı olarak yapılmıştır. İlk adım olarak KNT'ler 350°C'de 1 saat bekletilmiştir. Ardından oda sıcaklığına soğutulan KNT'ler 1 saat süre ile HCl asit içinde ve magnetik karıştırıcıda tutulmuştur. Daha sonra çift destile edilmiş su ile yıkanmış ve 80 °C'de kurutulmuştur. Saflaştırma işlemi tamamlanan KNT'lerin yüzeylerini modifiye etmek için H₂SO₄/HNO₃ (3:1) karışımında 5 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal oksidasyona maruz bırakılmıştır. Ardından çift destile su ile pH değeri 7 olana kadar defalarca yıkanmış ve ardından 80°C'de kurutulmuştur. Şekil 3.2.'de KNT'lerin

fonksiyonelleştirilmesinin şematik gösterimi verilmiştir. Fonksiyonel gruplar KNT'lerin uçlarına ve yüzeylerinde ki hatalı bölgelere tutunmaktadır.

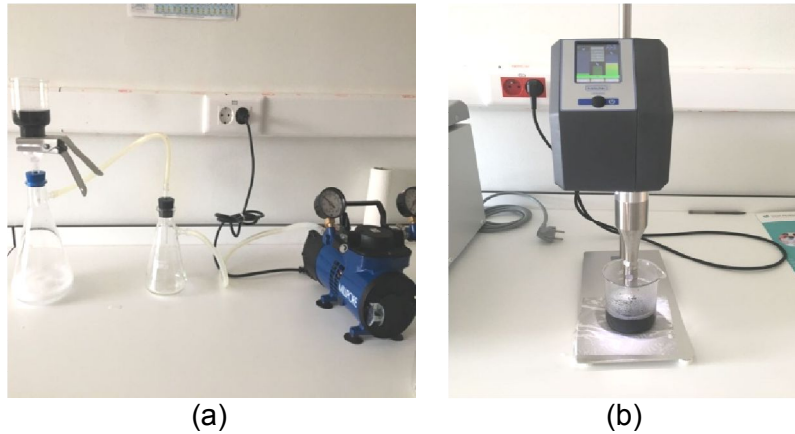


Şekil 3.2. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi şematik gösterimi

3.3 KNT@SnO₂ ve KNT@SnO₂/Grafen Kompozitleri

Asidik işlem görmüş KNT'ler (1mg/ml) saf su içinde 1 saat süre ile ultrasonikatör probe kullanılarak disperse edilmiştir. Aglomere olmaya eğilimli KNT'lerin moleküler formülü CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na olan sodyum dodesil sülfat (NaDDS veya SDS) yüzey aktif maddesi ile çözeltide askıda durması sağlanmıştır. Ardından suda iyice disperse edilmiş KNT'lere manyetik karıştırıcıya alınarak derişim 2mM olacak şekilde SnCl₂.2H₂O ilave edilmiştir. 2 saat süreyle karışan çözeltiye HCl de ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonra çözelti süzülerek KNT@SnO₂ tozları süzölmüş ve pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile defalarca yıkanmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda SnO₂ tozları da üretilmiştir.

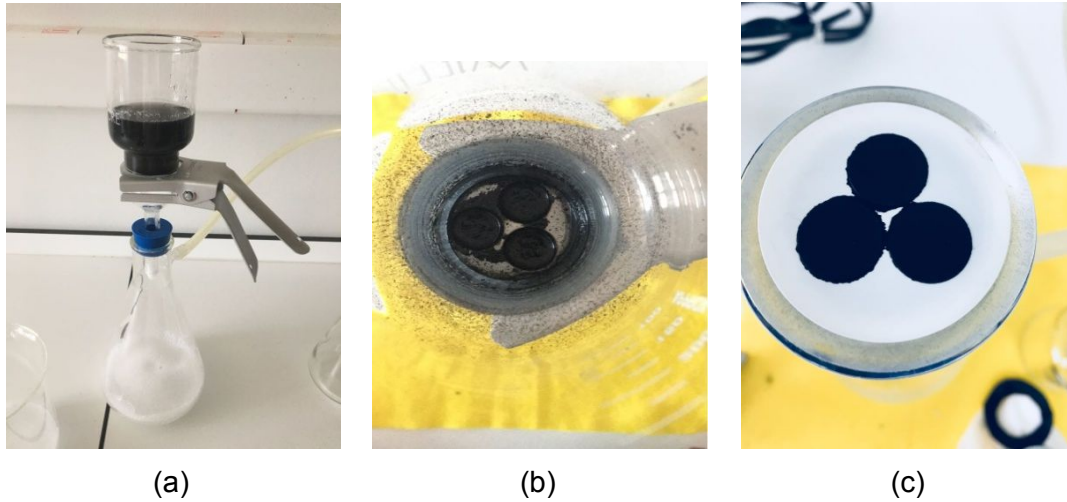
Yapılan çalışmada vakum filtrasyon olarak Merck Millipore marka cihaz kullanılmıştır. Ultrasonikatör probe için ise Hielscher marka UP400st model cihaz kullanılmıştır. Şekil 3.3.'te vakum filtrasyon ve ultrasonikatör probe cihazları verilmiştir.



Şekil 3.3. (a) Vakum Filtrasyon (b) Ultrasonikatör Probe

Hazırlanan KNT@SnO₂ tozlarından ağırlıkça 2:1 (KNT@SnO₂:Grafen) olacak şekilde serbest (free standing) ve esnek elektrotlar üretilmiştir. Bu serbest ve esnek kağıt şeklindeki elektrotlar karbon nano tüplerin ve grafen tabakalarının uçlarında ve kenarlarındaki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen karbon ağlarıdır.

KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının üretimi için saf su içerisinde 2:1 oranında KNT@SnO₂:Grafen oksit konularak derişimi 2mM olacak şekilde içerisinde aktif madde olarak Sodyum Dodecil Sülfat (SDS) konulmuştur. Karşım 30 dakika boyunca ultrasonik probe kullanarak disperse edilmiştir. Ardından grafenin kimyasal indirgenmesi için hidrazin hidrat (3-5mL) eklenmiş ve 30 dakika daha ultrasonik probede tutulmuştur. Hidrazin hidrat, su ile tepkimeye girmeyerek çok ince grafen tabakaları üretebildiğinden ve oksijen gruplarının tamamen temizlediğinden dolayı tercih edilmiştir. Suyun içerisindeki dağılımı sağlanan çözelti vakum filtrasyonda membran üzerine konulan özel üretilmiş kalıplar sayesinde süzölmüştür. Grafen tabakaları arasına yerleşmiş KNT@SnO₂ tozları ile KNT@SnO₂/grafen kompozitleri elde edilmiştir. Şekil 3.4.'te vakum filtrasyonla free standing kağıt elektrotların üretim aşamaları verilmiştir.

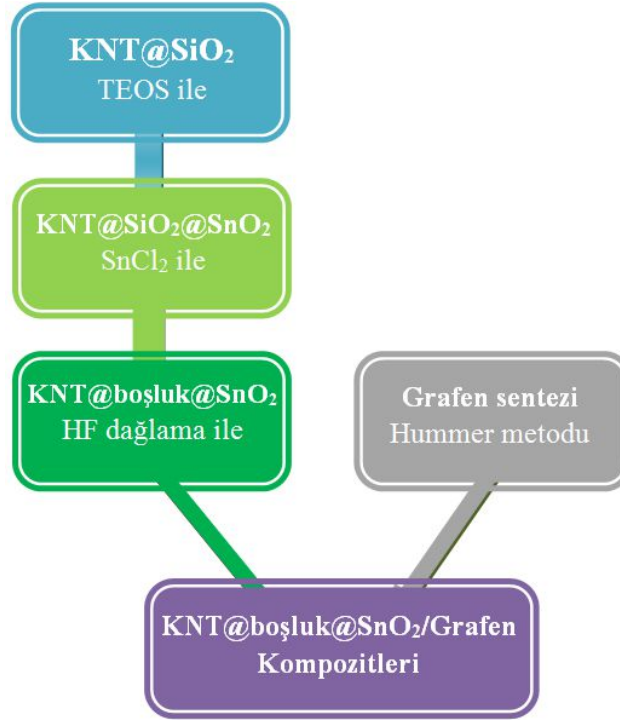


Şekil 3.4. Vakum filtrasyon tekniği ile free-standing kağıt üretimi aşamaları (a) Süzölen çözelti (b) Membranın üzerine konmuş çelik kalıp (c) Üretilen elektrotların membran üzerindeki hali

3.4 KNT@boşluk@SnO₂ ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen Kompozitleri

KNT@boşluk@SnO₂ yapısını elde etmek için öncelikle çok duvarlı karbon nano tüplerin etrafı tetraetilortosilikat (TEOS) ile SiO₂ kaplanmıştır. Ardından SiO₂ kaplanmış karbon nano tüplerin (KNT@SiO₂) etrafı Bölüm 5.3'teki şartlarda SnO₂ ile kaplanmıştır. Üzeri önce SiO₂ ardından SnO₂ kaplanmış karbon nano tüpler (KNT@SiO₂@SnO₂) hidroklorik asit (HF)

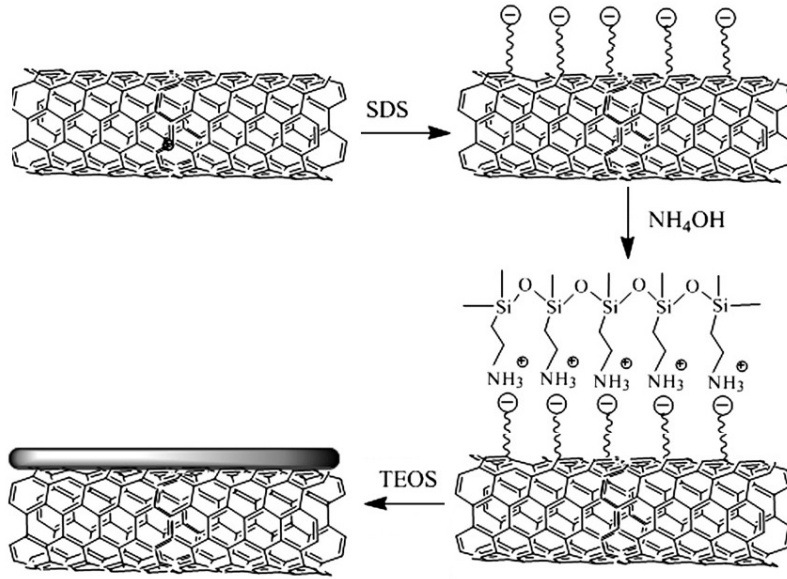
çözeltisi ile dağlanarak SiO_2 katmanı uzaklaştırılmıştır. Böylelikle KNT'ler ile SnO_2 arasında bir boşluk kalmıştır. Elde edilen KNT ekirdekli SnO_2 nanotüpler (KNT@boşluk@SnO_2) yine Hummer metodu ile üretilmiş grafen tabakaları arasına yerleştirilmesi suretiyle elektrot haline getirilmiştir. Üretim aşamaları Şekil 3.5.'te akış Şeklinde sunulmuştur.



Şekil 3.5. $\text{KNT@boşluk@SnO}_2/\text{Grafen}$ Kompozitleri'nin üretim aşamaları

KNT yüzeyinin SiO_2 ile kaplanması (KNT@SiO_2 yapısı): Saf su ve etanol karışımında 1 saat süre ile ultrasonik probe ile işlem yapılan KNT'lere yüzey aktif madde olarak yine SDS eklenmiştir. Daha sonra %2,5 seyreltik Şeklinde hazırlanan TEOS özeltisi magnetik karıştırıcıda hızla dönen KNT'lere damla damla ilave edilmiştir. pH ayarlayıcı olarak ise amonyak çözeltisi kullanılmıştır. 6 saat boyunca karıştırma devam etmiştir ve sonunda pH değeri 7 olana kadar yıkama işlemi yapılmış ve KNT@SiO_2 tozları etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kaplama prosesinin Şematik gösterimi Şekil 3.6'da sunulmuştur.

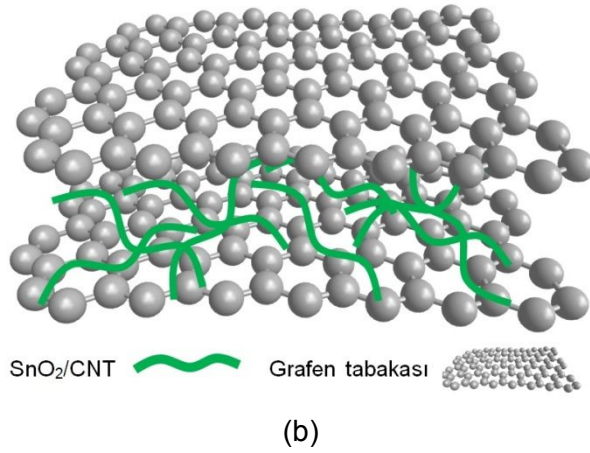
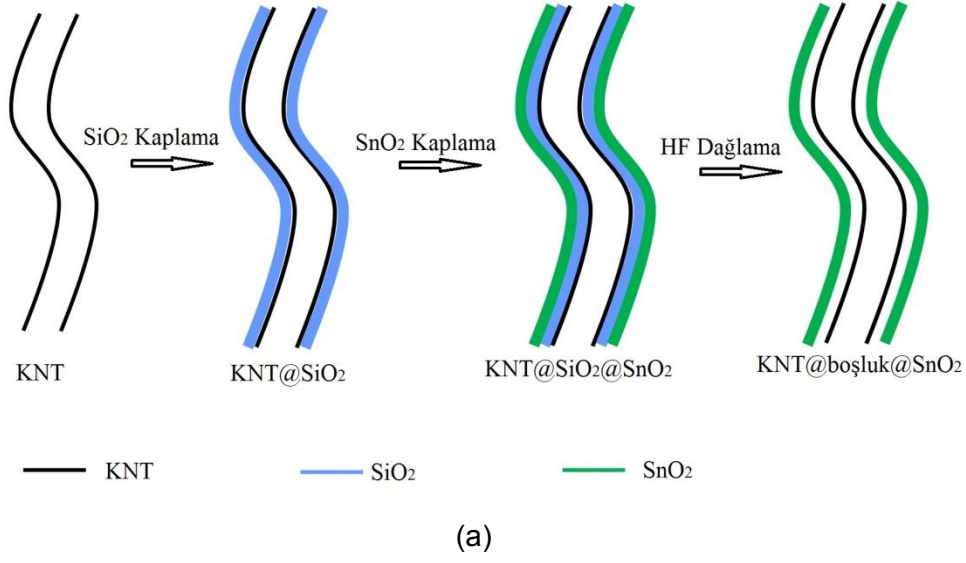
KNT@SiO₂ yapısının üzerinin SnO_2 ile kaplanması ($\text{KNT@SiO}_2@\text{SnO}_2$ yapısı): Yüzeyi SiO_2 ile kaplanmış KNT'lerin SnO_2 ile kaplanması işlemi Kısım 5.3'te anlatılan KNT@SnO_2 eldesinde yapıldığı gibi yapılmıştır. SnCl_2 kullanılarak çözelti esaslı çöktürme yöntemi kullanılarak yapılan işlemde KNT@SiO_2 'nin suda dağılabilmesi için yüzey aktif madde olarak katyonik olan CTAB (Hexadecyltrimethylammonium bromide) kullanılmıştır. Ayrıca KNT@SiO_2 'nin yüzeyini aktifleştirmek için de çözeltiye üre ilave edilmiştir [48].



Şekil 3.6. KNT yüzeyinin SiO₂ ile kaplanmasının şematik gösterimi

SiO₂'nin uzaklaştırılması (KNT@boşluk@SnO₂ yapısı): TEOS çözeltisi ile yapılan SiO₂ tabakasının uzaklaştırma işlemi hidroflorik asit (HF) ile yapılmıştır. Plastik bir behere alınan tozlar %2,5 lik HF çözeltisinin ilavesinde sonra yarım saat süre ile karıştırılmıştır. Çok seyreltik bir HF çözeltisi ile yapılan dağlama şartlarının optimizasyonunda sürenin uzun ve çözeltinin de seyreltik olmasına dikkat edilmiştir. Sonrasında ise tozlar saf su ile yıkanmış ve etüvde kurumaya bırakılmıştır.

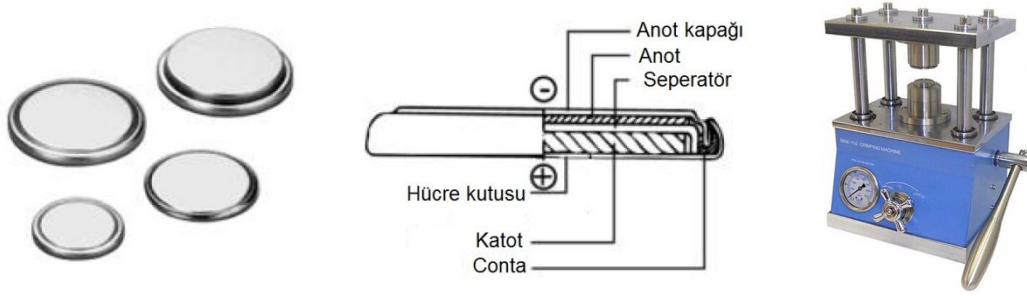
KNT@boşluk@SnO₂/Grafen Kompozitleri: Üretilen bu KNT@boşluk@SnO₂ yapısından ağırlıkça 2:1 (KNT@boşluk@SnO₂ : Grafen oksit) oranında olacak şekilde free-standing elektrotlar üretilmiştir. Grafen oksit ve KNT@boşluk@SnO₂ kompozitleri saf su içine konulmuş ve derişimi 2mM olacak şekilde içerisine aktif madde olarak Sodyum Dodecil Sülfat (SDS) eklenmiştir Karışım 30 dakika boyunca ultrasonik probe kullanarak disperse edilmiştir. Ardından grafenin kimyasal indirgenmesi için hidrazin hidrat (3-5mL) eklenmiş ve 30 dakika daha ultrasonik probede tutulmuştur. Hidrazin hidrat, su ile tepkimeye girmeyerek çok ince grafen tabakaları üretebildiğinden ve oksijen gruplarının tamamen temizlediğinden dolayı tercih edilmiştir. Suyun içerisindeki dağılımı sağlanan çözelti vakum filtrasyonda membran üzerine konulan özel üretilmiş kalıplar sayesinde süzölmüştür. Grafen tabakaları arasına yerleşmiş KNT@boşluk@SnO₂ ile KNT@boşluk@SnO₂/grafen kompozitleri yaklaşık 40µm kalınlığında esnek ve free-standing şekilde elektrotlar halinde hazırlanmıştır. Üretilen yapının şematik gösterimi Şekil 3.7'de sunulmuştur.



Şekil 3.7. (a) KNT@boşluk@SnO₂ yapısının üretim aşamaları (b) KNT@boşluk@SnO₂/grafen kompozit yapısının şematik gösterimi

3.5. Elektrokimyasal Testler

Üretilen elektrot malzemelerinin test edilebilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler Sakarya Üniversitesi Laboratuvarında bulunan MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen malzemeler ve katot olarak da lityum (Li) metali pozitif ve negatif başlıklar arasında yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temasını önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separatör olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit ise 1M'lık LiPF₆ tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat çözeltisidir. Şekil 3.8 CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenlerini göstermektedir. Hücre oluşturulduktan sonra bir zımba yardımıyla kapatılmıştır.



Şekil 3.8. CR2016 düğme tipi hücrenin bileşenleri ve pili kapatmak zımbası

Elektrokimyasal performansı test etmek için şarj-deşarj işlemi $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı (Şekil 3.9a) ile Sakarya Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı (Şekil 3.9b) ile yapılmıştır. Çevrimsel voltametri eğrileri $0,01-3 \text{ V}$ aralığında $0,2 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir.

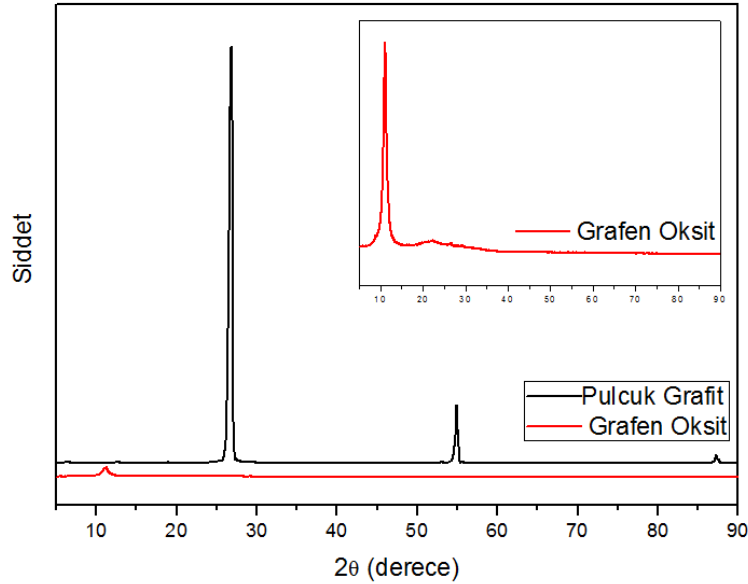


Şekil 3.9. Pillerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar (a) Şarj-deşarj test cihazı (b) CV ve İmpedans test cihazı

BÖLÜM 4. BULGULAR

4.1. Grafen Oksitin Karakterizasyonu

Hummer metodu ile pulcuk grafitlerden grafen oksit üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuk grafit ve üretilen grafen okside ait XRD paternleri verilmiştir. Pulcuk grafitte ait XRD paterni JPCDS kart numarası 00-026-1080 ile uyusmaktadır ve $2\theta=26,8$, $2\theta=54,9$ ve $2\theta=87,2$ derece değerlerinde pikler vermektedir. XRD paterni grafen oksitte ise $2\theta=11,18$ derecede ana pik vermiştir ve bu sonuçlar literatür ile uyumludur [49]. XRD değerlerine göre düzlemler arası mesafe grafit için 0,3311 nm ve grafen oksit için ise 0,7908 nm olarak görülmüştür.

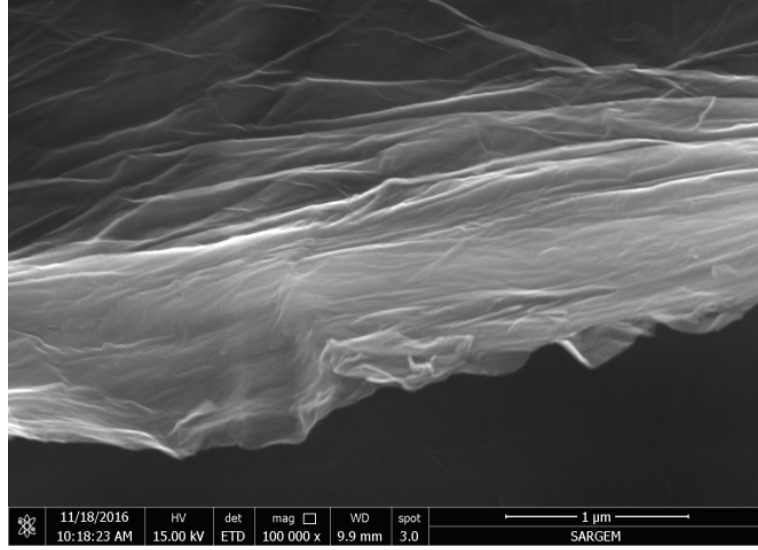


Şekil 4.1. Grafit ve Grafen oksite ait XRD paternleri

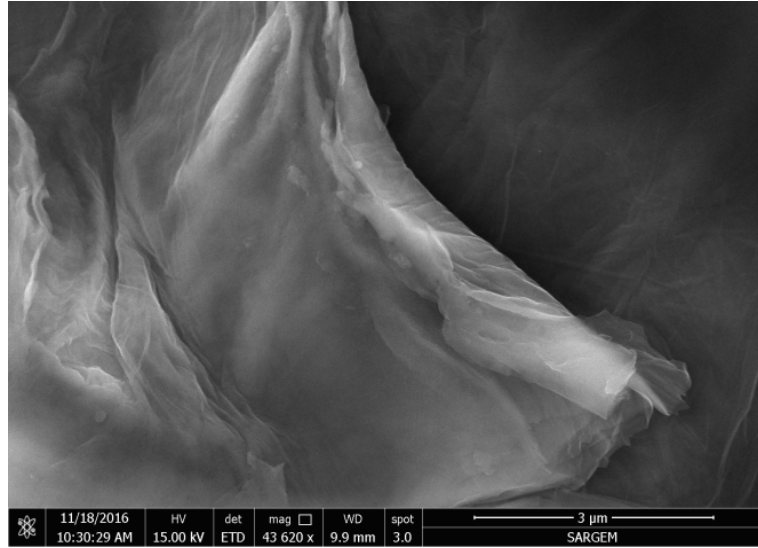
Şekil 4.2 üretilen grafen oksitlere ait FESEM görüntülerini sunmaktadır. Hummer metodu ile elde edilen grafen oksit yapısının tabakalı halde, transparan ve dalgalı bir yapıda olduğu görüntülerden net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Hummer metodu ile üretilen karbon esaslı malzemeleri en iyi karakterize etme yöntemlerinden biri Raman Spektroskopisidir. Raman spektroskopisinin temeli, güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla, saçılan ışının belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçümüne dayanır. Raman Spektroskopisi maddenin her türlü halinin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumlarının çalışıldığı spektroskopik bir tekniktir. Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı değil, bu frekansla Raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar her madde için karakteristiktir veya parmak izi

gibidir. Bu özellikten yararlanarak yapılan spektroskopiye Raman spektroskopisi denir. Raman spektroskopisi, kalitatif veya kantitatif analizden çok yapı aydınlatmasında kullanılır.



(a)

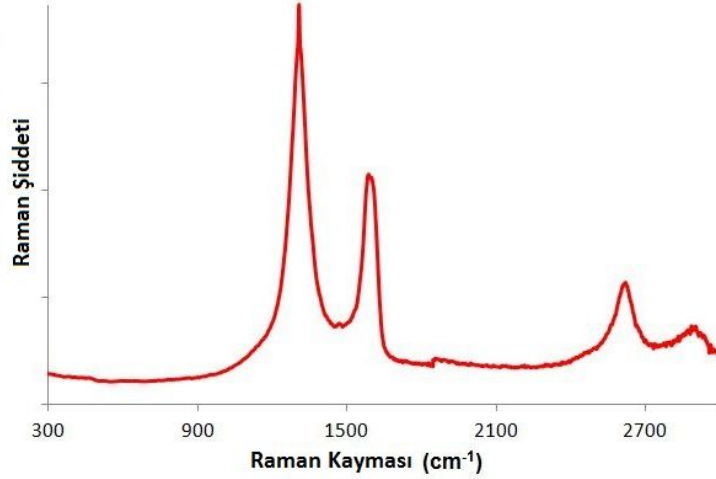


(b)

Şekil 4.2. Grafen oksitin SEM fotoğrafları

Şekil 4.3 üretilen grafen oksite ait Raman Spektroskopisi sonuçlarını göstermektedir. Grafitik karbon esaslı malzemelerin Raman spektrumundaki temel özelliği G ve D pikleridir. sp^2 karbon titreşimleri ile elde edilen birinci derece G ve D pikleri 1580 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} de elde edilir. G piki sp^2 karbon çiftinin bağ esnemeleri sonucu Brillouin bölgesinde oluşan E_{2g} optik fononlarını işaret eder. D piki numunedeki kusur nedeniyle ortaya çıkan aromatik halkalarını temsil eder. D pikinin şiddeti sıklıkla düzensizliğin derecesini hesaplamak için kullanılır. 2680 cm^{-1} deki 2D (veya G') piki olarak gösterilen D pikinin kayması ve şekli grafen tabakalarının sayısını da doğrulayabilir. Ayrıca sadece hata varlığında Raman aktif olan D pikinin aksine, 2D piki herhangi bir kusur yokluğunda bile aktif olabilir. Üretilen grafen okside ait Raman

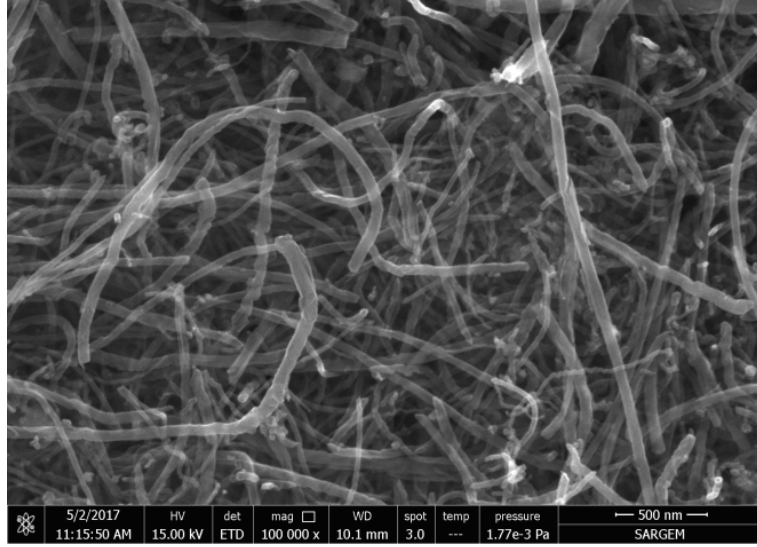
spektrumu Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Ön plandaki 1348 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen D piki ile 1592 cm^{-1} dalga boyundaki G piklerinin şiddetlerinin karşılaştırılabilmesi ve geniş bant aralıkları grafen oksidin düzensiz yapıda olduğunu gösterir. 2D pikinin de zayıf ve geniş olması düzensizliği gösteren diğer bir işarettir. D+G piki olarak isimlendirilen hata-aktif piki de 2950 cm^{-1} dalga boyunda vardır [50].



Şekil 4.3. Üretilen grafen okside ait Raman Spektrumu

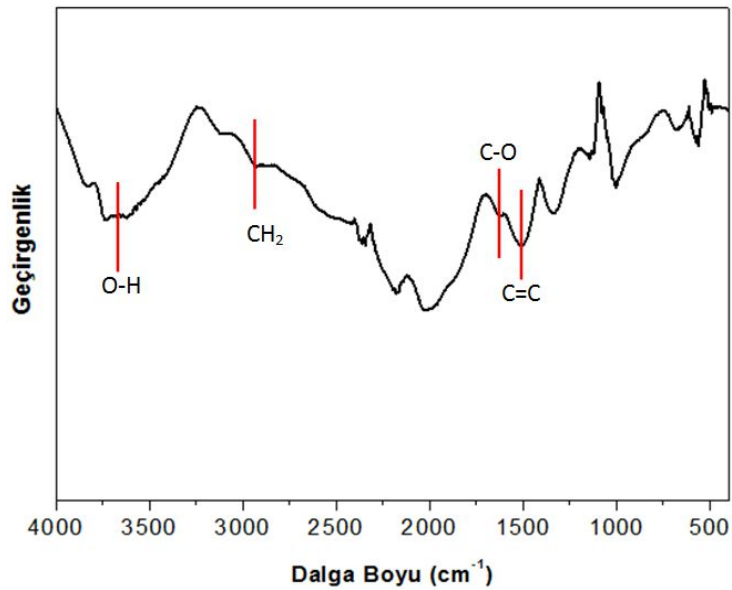
4.2. Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi

Karbon nano tüplerin (KNT) fonksiyonelleştirilmesi demetlerinin ayrışabilmesi ve sulu çözeltilerde dağılımını sağlamak için yaygın olarak kullanılır. Yüzey modifikasyonu ara yüzey bağ mukavemeti sağladığı için KNT'lerin kompozitlerde kullanımında önemli rol oynar [51]. KNT'lerin yüzeyine çeşitli grupların bağlanması kovalent bağ oluşumu veya kovalent olmayan etkileşim şeklinde basit adsorpsiyon ile sağlanabilir. KNT'lerin oksidasyonu en yaygın kullanılan fonksiyonelleştirme yöntemlerindedir. HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 ve KMnO_4 oksidik grupların eklenmesi için en çok kullanılan kimyasallardır. Karbon nano tüplerde hatalı yan duvarlar ve açık uçlar elde etmek için uygulanan kimyasal yöntemler ile oksidasyon sağlanır. Karbon nano tüplerin oksidasyonu ile $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ gibi fonksiyonel grupların tüplerin uçlarına ve hatalı yan duvarlarına tutunur [52]. Asidik işlem yapılmış KNT'lere ait 100.000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı Şekil 4.4'te verilmiştir.



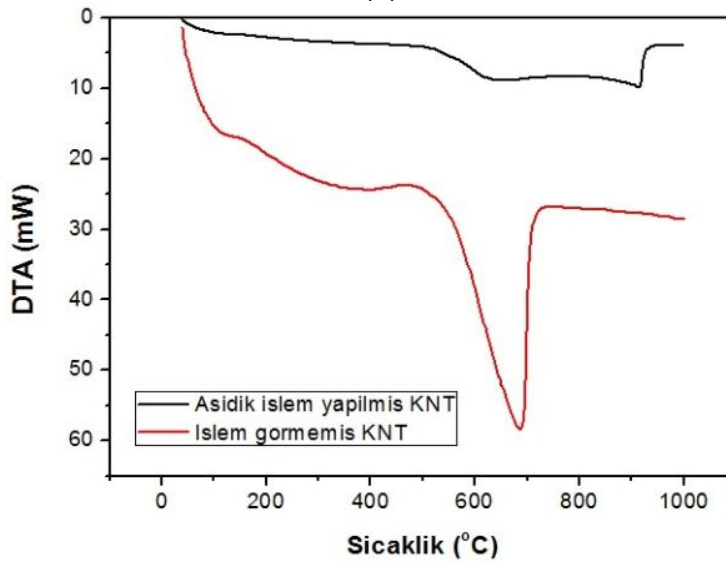
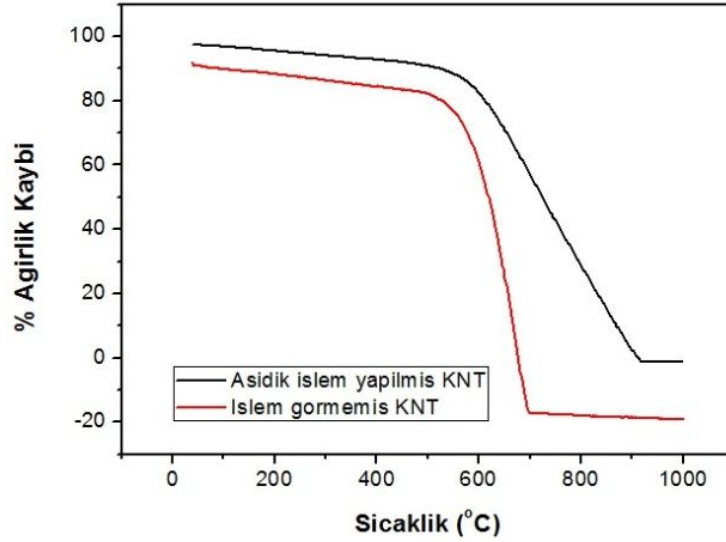
Şekil 4.4. KNT'lere ait SEM fotoğrafı

Fourier Dönüştürülmü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kimyasal oksidasyona maruz bırakılmış karbon nano tüpleri karakterize etmek için kullanılan tipik yöntemdir [53]. Karbon nano tüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlığını tespit etmek için, oksitlenen karbon nano tüpler FTIR yöntemi ile analiz edilmiştir ve sonucu Şekil 4.5'te sunulmuştur. 3600 cm^{-1} dalga boyundaki pik O-H gruplarından ve 1630 cm^{-1} dalga boyundaki pik de C=C esnemesinden kaynaklanmaktadır [54]. 2950 cm^{-1} dalga boyundaki pik de duvarlara tutunmuş oksijen fonksiyonel gruplarının aromatikliğini kaybetmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. 1735 cm^{-1} dalga boyundaki pik de C=O gruplarının varlığından ileri gelmektedir [55]. FTIR analizi sonuçları göstermiştir ki kimyasal oksidasyon işlemi sonrasında karbon nano tüp yüzeylerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana gelmiştir.



Şekil 4.5. Asidik işlem yapılmış KNT'lerin FTIR spektrumları

Karbonun farklı yapısal formları üzerindeki aktif bölgelere bağlı olarak farklı oksidasyon davranışı sergilerler. Örneğin düzensiz amorf karbon 500 °C civarında oksitlenme eğilimi gösterirken iyi grafitlenmiş yapılar 600 °C üzerinde oksitlenme eğilimi gösterirler [56]. Kimyasal oksidasyon yapılmış KNT'lere ve işlem yapılmamış KNT'lere termogravimetrik analiz yapılmıştır. KNT'lere ait TG ve DTA analizleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. Termal degregasyon beklendiği üzere çok adımlı gerçekleşmiştir. 150 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda yaklaşık % 1 lik ağırlık kaybı meydana gelmiş olup bunun sebebi karbon nano tüplerce absorbe edilen fiziksel suyun buharlaşmasıdır. Yaklaşık 150 – 400°C sıcaklıkları arasına denk gelen ikinci ağırlık kaybı basamağı, KNT'lerin hatalı bölgelerinde oksidasyon sonucu oluşan karboksil gruplarının dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır [52], [56]. Son ağırlık kaybı basamağı yaklaşık 500–650°C arasında meydana gelmiş olup, hidroksil gruplarının dehidroksilasyon sonucu yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. Asidik işlem yapılmış ve işlem görmemiş KNT'lere ait (a) TG ve (b) DTA eğrileri

4.3 KNT@SnO₂ ve KNT@SnO₂/Grafen Kompozitleri

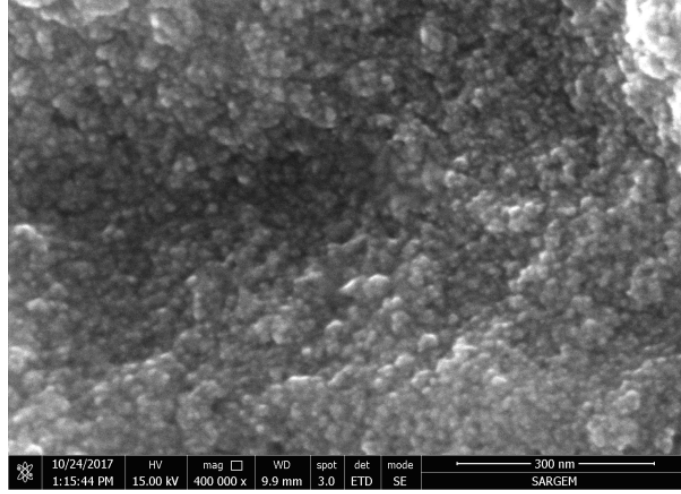
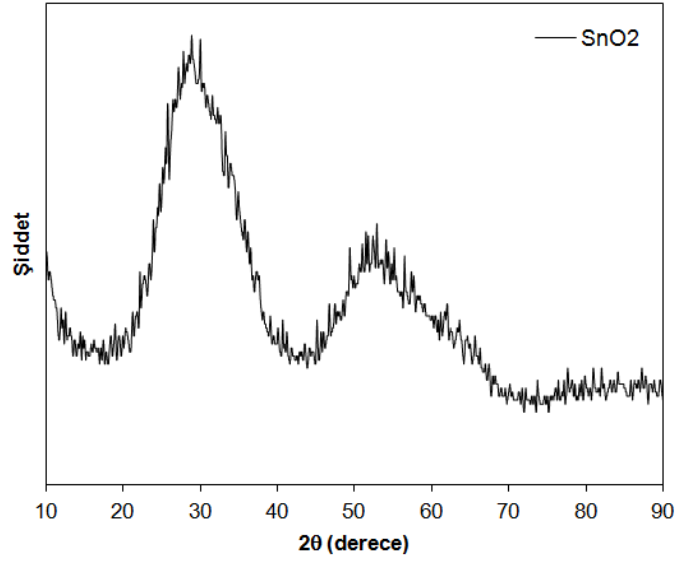
Yüksek teorik spesifik kapasitesine rağmen şarj/deşarj esnasındaki hacim genişmesi problemi SnO₂ esaslı elektrot malzemelerinin en büyük sınırlayıcı özelliğidir. Bu problemi aşmaya yönelik en etkili strateji karbon esaslı malzemelerle kompozit yapılar oluşturmaktır. SnO₂'nin hem nanoyapılı üretilmesi hem de esnek yapılı karbon ile kompozit yapılması sonucu geliştirilmiş çevrim performanslarını literatürde görmek mümkündür [57].

Proje kapsamında asidik işlem yapılmış karbon nano tüplerin yüzeyine SnO₂ yapısı biriktirilmiş (KNT@SnO₂) ve bu yapı da grafen tabakaları arasına dekore edilmiştir (KNT@SnO₂/Grafen). Elde edilen bu kompozit yapılar sayesinde SnO₂ nin çevrim esnasında alaşımlama/de-alaşımlama gerçekleşirken meydana gelen hacim genişmesi problemi aşılmasına çalışılmıştır. Hacimsel genişlemenin olduğu SnO₂, yüzeyine tutunduğu KNT yapısının esnekliği sayesinde mekanik olarak desteklenir. Ayrıca grafen tabakaları arasında da yerleşmiş olduğu için etrafını saran esnek ve yüksek mukavemetli grafen yapısı genişleme sonrasında pulverizasyona geçmeden yapının kararlılığını daha uzun süre korumasını sağlamasını yardımcı olur [58]–[60].

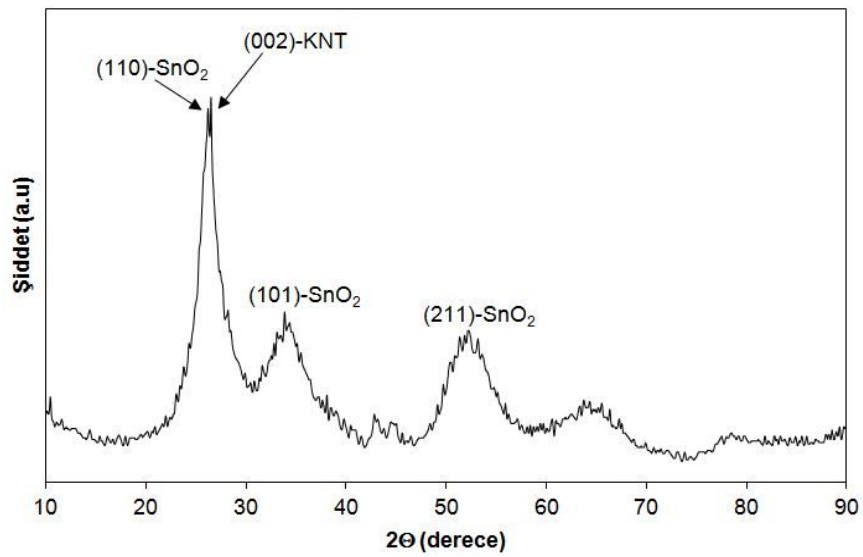
KNT@SnO₂ tozları asidik işlem görmüş KNT'lerin saf su içinde disperse edilerek çözeltiye SnCl₂.2H₂O ilave edilmesiyle üretilmiştir. Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda SnO₂ tozları da üretilmiştir.

Çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile üretilen SnO₂ nano tozlara ait XRD paterni ve SEM fotoğrafı Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. XRD paternindeki pikler kristalin rutil tetragonal yapıdaki SnO₂ (JCPDS No. 00-041-1445) fazına aittir. Piklerin şiddetleri nispeten düşük ve geniş olmalarının sebebi Kim ve çalışma arkadaşlarının da belirttiği üzere düşük kristalinite ve çok düşük tane boyutu ile ilişkilidir [61]. Üretilen SnO₂ tozlarının Scherer formülüne göre hesaplanmış tane boyutu 4,9 nm dir. Tane boyutu 2θ=26,7 derecedeki en şiddetli pik olan (110) yönündeki pikin değerlerine göre hesaplanmıştır. SnO₂ tozlarına ait SEM görüntüsünde de yapının homojen, küresel ve çok ince tanelerden oluştuğu görülmektedir.

Yüzeylerinde SnO₂ biriktirilmiş karbon nanotüplere (KNT@SnO₂) ait XRD paterni Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Pikler kalayoksit (SnO₂) ve karbon (C) fazlarına aittir ve standart kristalografik datalar ile uyumludur (SnO₂:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). (110) yönündeki SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde çakışma söz konusudur [62].

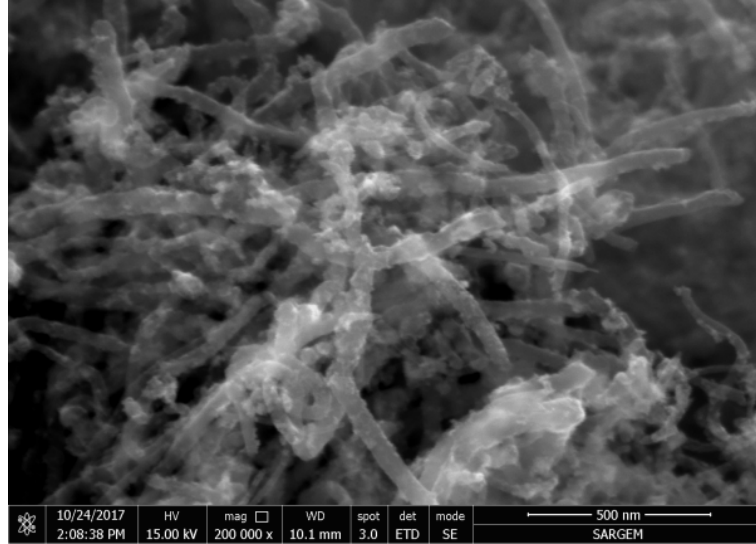


Şekil 4.7. Saf SnO₂ tozlarına ait (a) XRD paterni ve (b) SEM fotoğrafı

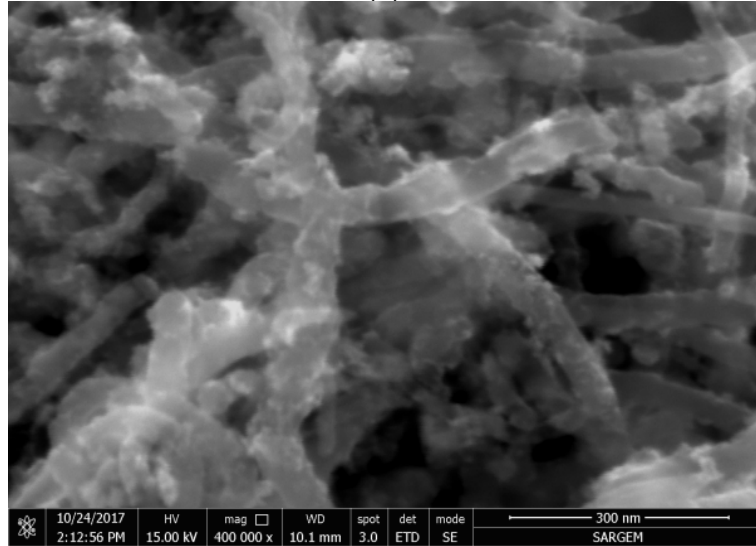


Şekil 4.8. KNT@SnO₂ kompozitlerinin XRD paterni

Üretilen KNT@SnO₂ kompozitlerinin morfolojileri SEM fotoğrafları ile Şekil 4.9'da sunulmuştur. Karbon nano tüplerin yüzeyi asidik işlem sonunda oksijen içeren fonksiyonel gruplar barındırdığı için bu bölgeler SnO₂'nin çekirdeklenmesi için alanlar olarak görev yapmıştır [63]. Bu KNT@SnO₂ kompozitlerinin Enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDX) analizleri de yapılmıştır. Yalnızca Sn, C ve O elementlerine ait piklerin görüldüğü EDX sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.

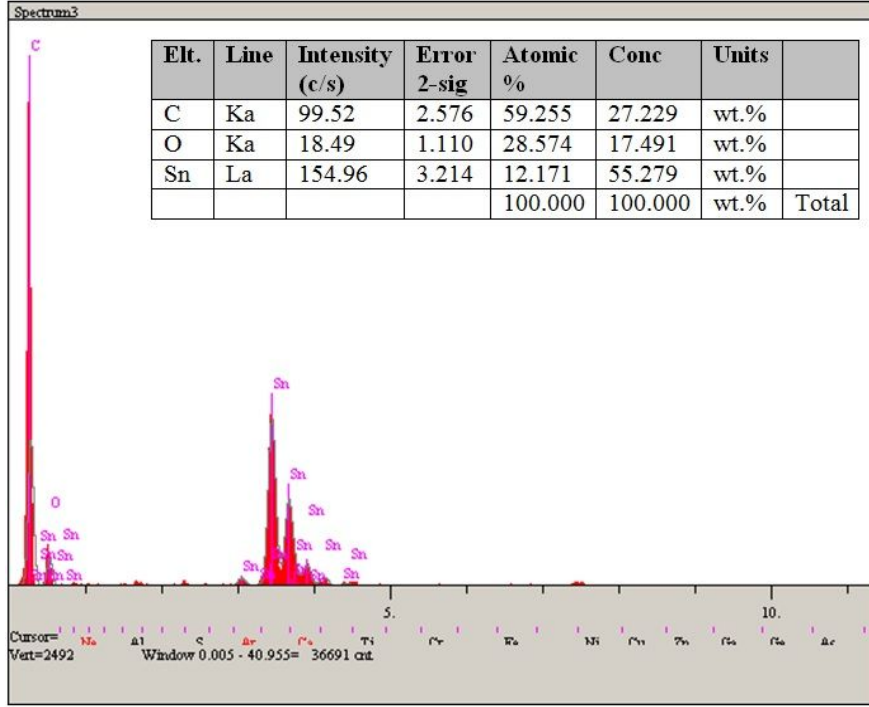


(a)



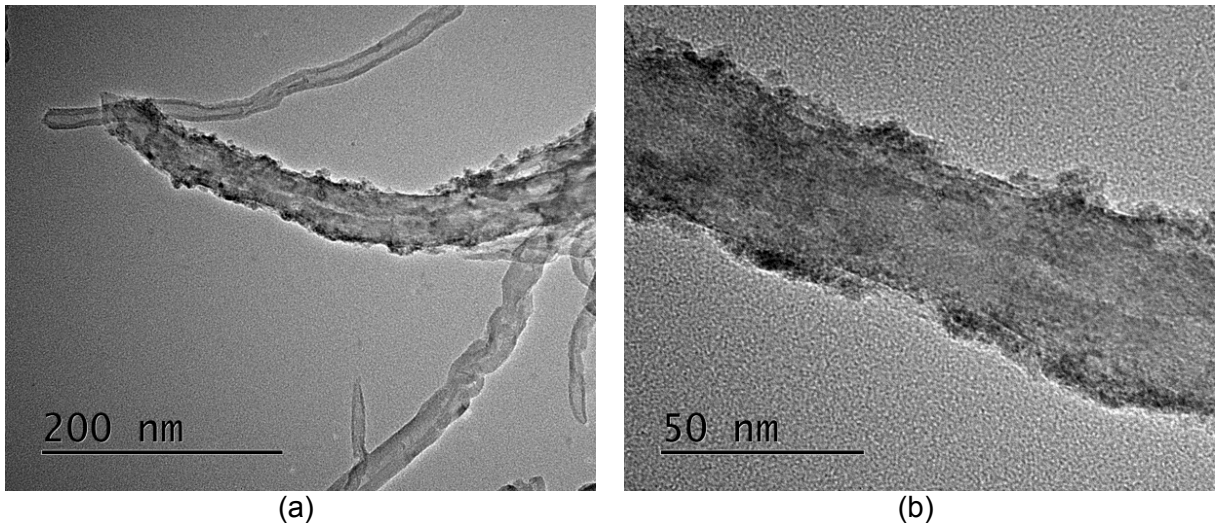
(b)

Şekil 4.9. KNT@SnO₂ kompozitlerinin düşük ve yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları



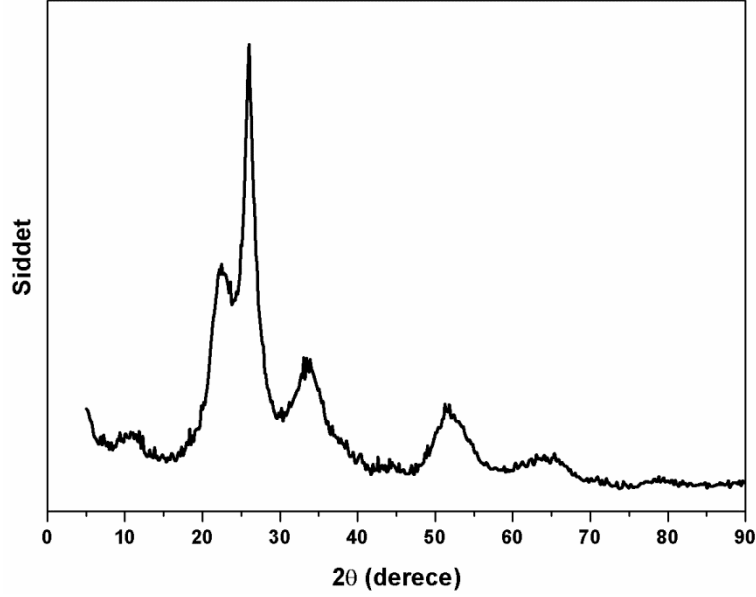
Şekil 4.10. KNT@SnO₂ kompozitlerinin EDX analizleri

Yüzeylerinde çözelti esaslı çöktürme yöntemi ile SnO₂ biriktirilmiş karbon nanotüplerin (KNT@SnO₂) geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yüzey morfolojileri daha ayrıntılı incelenmiştir. Şekil 4.11.a'da gösterilen TEM görüntüsünde yüzeyinde SnO₂ nanoparçacıkları birikmiş bir KNT ile yüzeyinde kaplama olmayan bir KNT görülmektedir. Aynı KNT'ye daha yüksek büyütmelerde bakıldığında (Şekil 4.11.b) yüzeye birikmiş SnO₂ nanoparçacıkları net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.11. KNT@SnO₂ kompozitlerinin (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki TEM fotoğrafları

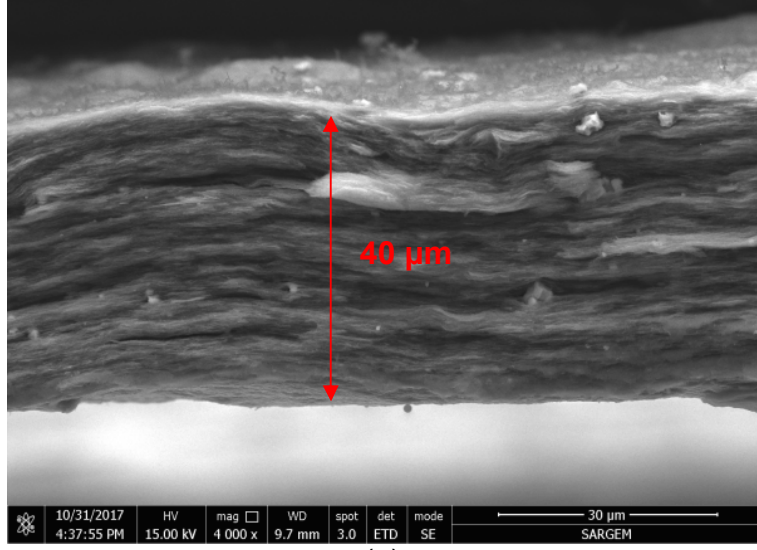
KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun XRD analizi de Şekil 4.12'de sunulmuştur. XRD paternine göre kalayoksit (SnO₂) ve karbon (C) fazlarına standart kristalografik datalar ile uyumludur (SnO₂:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). 2θ=26° için (110) yönündeki SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde yine çakışma söz konusudur [62]. 2θ=22°'de görünen 26°'deki SnO₂ ve C pikleri ile birleşene amorfaya yakın pik ise grafen oksitin hidrazin hidrat ile indirgenmesi ile grafen elde edildiğinin kanıtıdır.



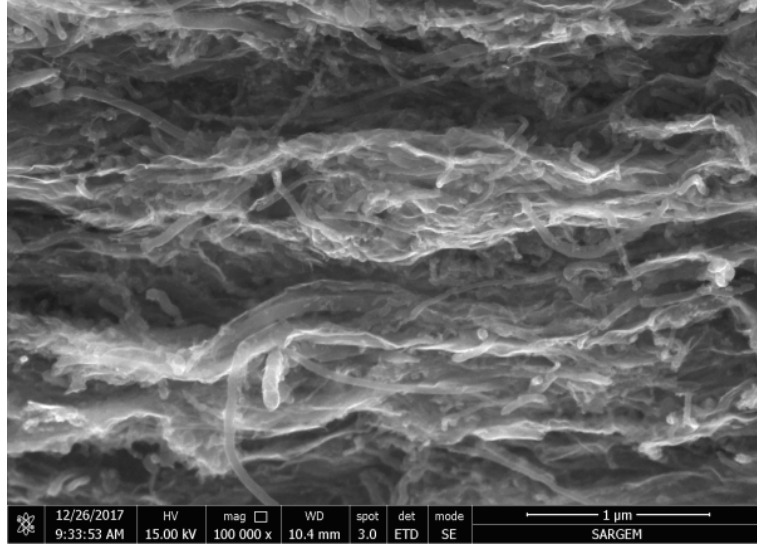
Şekil 4.12. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun XRD analizi

Üretilen bu KNT@SnO₂ kompozitlerden ağırlıkça 2:1 (KNT@SnO₂ : Grafen oksit) oranında olacak şekilde free-standing elektrotlar üretilmiştir. Serbest elektrotlar çözelti, bağlayıcı, elektriksel iletken, ve aktif malzemenin karışımı ile metal bir altlık üzerine kaplanarak üretilen klasik elektrotlara göre çok daha basitleştirilmiştir. Bu serbest ve esnek kağıt şeklindeki elektrotlar karbon nano tüplerin ve grafen tabakalarının uçlarında ve kenarlarındaki van der Waals bağları tarafından birbirine rastgele tutunmuş, kendi kendini destekleyen karbon ağlarıdır [64].

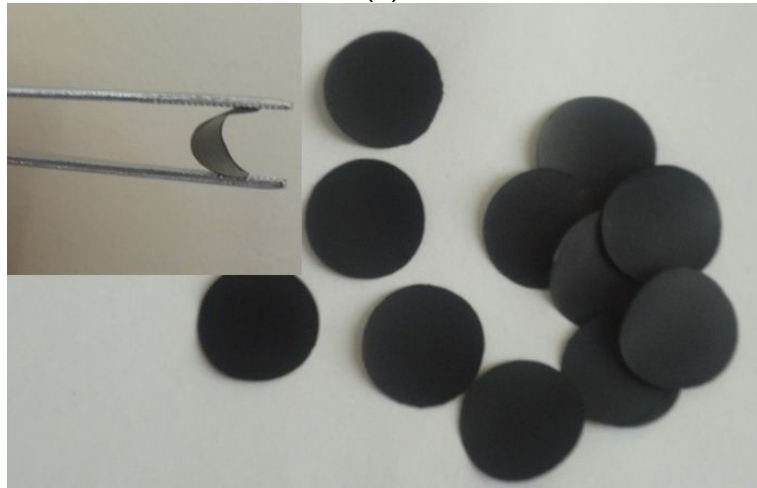
Free-standing ve esnek kağıtlar halinde üretilen KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.13'de ki gibidir. Yaklaşık 40 µm kalınlığında olan elektrotlarda düzgün bir şekilde dizilmiş grafen tabakaları Şekil 4.13a'da net bir şekilde görülmektedir. Daha yüksek büyütmeyle çıktığında ise grafen tabakaları arasına yerleşmiş KNT@SnO₂ yapısı görülmektedir. Ayrıca grafen tabakaları arasına yerleşen KNT yapısı ile grafenin güçlü van der Waals bağlarına sahip olmasından dolayı aglomere olma ve tabakaların yapışması problemini aşmak hedeflenmiştir [31].



(a)



(b)



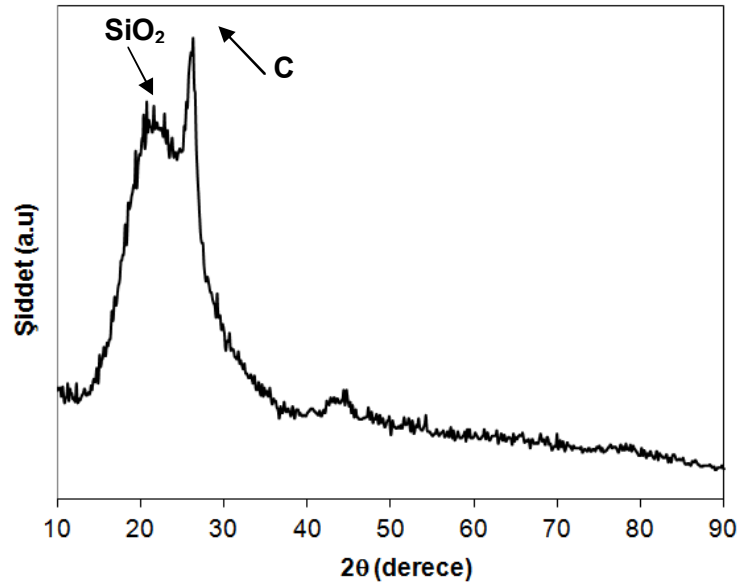
(c)

Şekil 4.13. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının kesitten (a) düşük, (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ve (c) makro fotoğrafları.

4.4 KNT@boşluk@SnO₂ ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen Kompozitleri

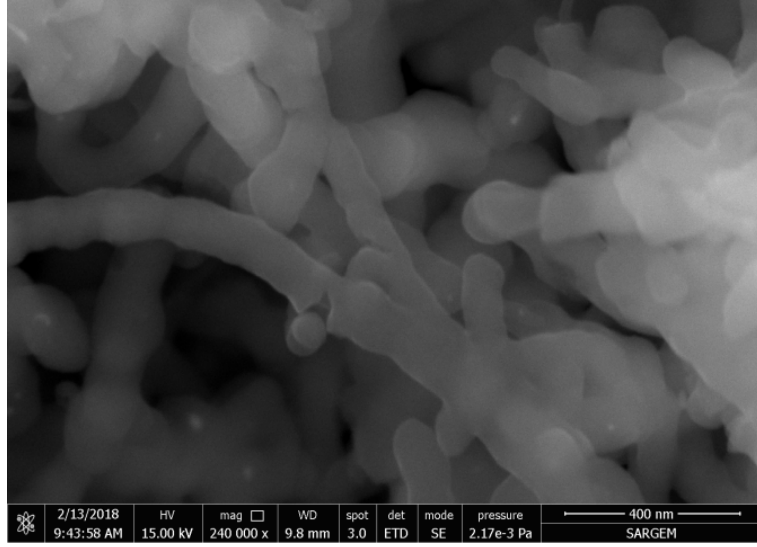
KNT@boşluk@SnO₂ yapısını elde etmek için öncelikle çok duvarlı karbon nano tüplerin etrafı tetraetilortosilikat (TEOS) ile SiO₂ kaplanmıştır. Ardından SiO₂ kaplanmış karbon nano tüplerin (KNT@SiO₂) etrafı SnO₂ ile kaplanmıştır. Üzeri önce SiO₂ ardından SnO₂ kaplanmış karbon nano tüpler (KNT@SiO₂@SnO₂) hidroflorik asit (HF) çözeltisi ile dağlanarak SiO₂ katmanı uzaklaştırılmıştır. Böylelikle KNT'ler ile SnO₂ arasında bir boşluk kalmıştır. Elde edilen KNT çekirdekli SnO₂ nanotüpler (KNT@boşluk@SnO₂) yine Hummer metodu ile üretilmiş grafen tabakaları arasına yerleştirilmesi suretiyle elektrot haline getirilmiştir.

Yüzeyi SiO₂ ile kaplanmış KNT'lerin XRD paterni de Şekil 4.14'de verilmiştir. 26 derecedeki karbon piki C:JCPDS No. 00-026-1080 kart numarası ile uyumludur. Bu yöntem ile üretilen SiO₂ yapısının amorfaya yakın bir yapı sergilediği 22 derecedeki amorf silika piki ile anlaşılmaktadır [65], [66].

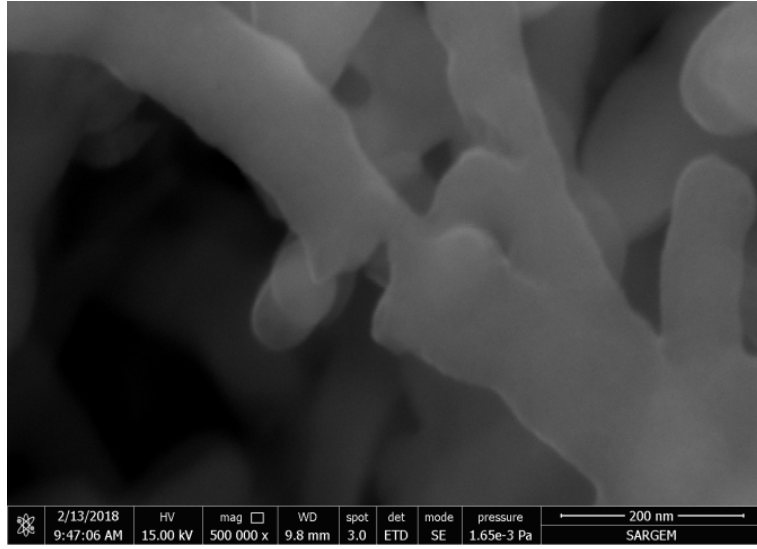


Şekil 4.14. KNT@SiO₂ yapısının XRD paterni

Şekil 4.15 yüzeyi SiO₂ ile kaplanmış KNT'lerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM fotoğrafını göstermektedir. KNT'lerin yüzeyinin asidik işlem yapılarak hazırlanması ve KNT'lerin su içinde dispersiyonu iyi yapıldığında SiO₂ kaplaması homojen bir şekilde elde edilmiştir. TEOS konsantrasyonu optimize edilerek yapıda hem serbest SiO₂'ler bulunmamaktadır hem de tüm KNT'lerin yüzeyi kaplanmıştır.



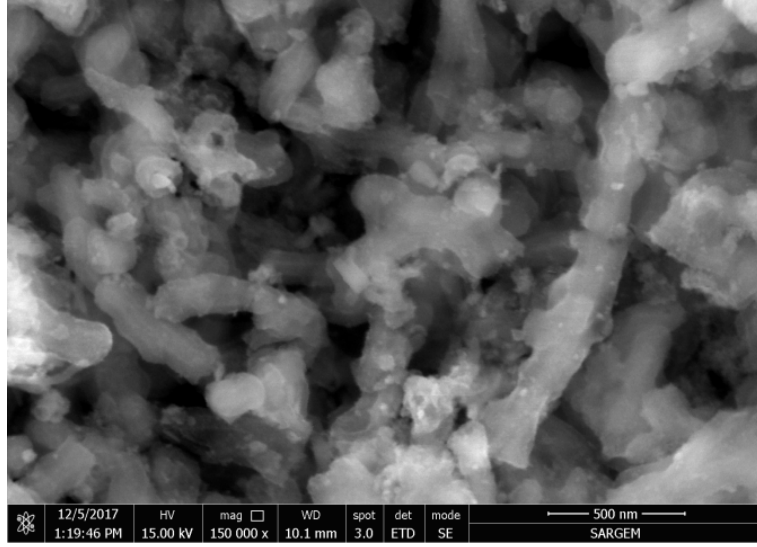
(a)



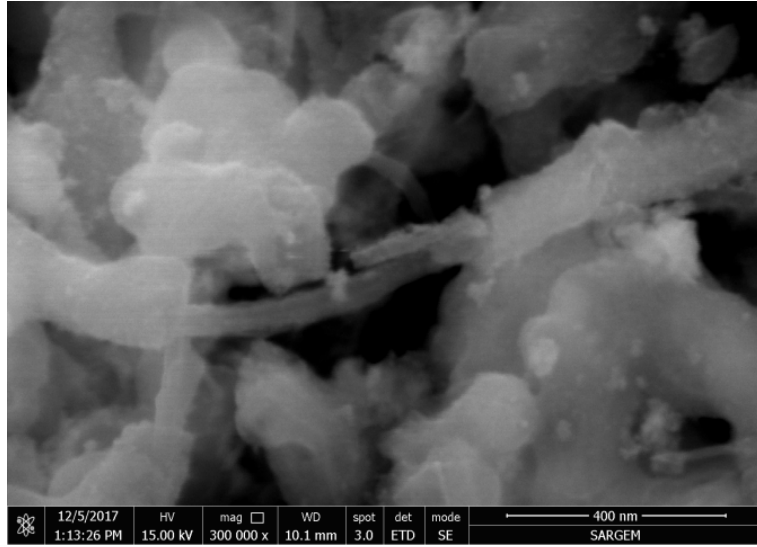
(b)

Şekil 4.15. KNT@SiO₂ yapısının (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri

Yüzeyi SiO₂ tabakasından sonra SnO₂ ile kaplanmış KNT@SiO₂@SnO₂ yapısına ait SEM fotoğrafları Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Şekil 4.15a'da KNT'lerin yüzeyinde ki çift katmanlı tabaka belirgindir. Şekil 4.16b'de de yüzeyinde bir miktar kaplamanın kalktığı KNT görüntüsü kaplanmış ve kaplanmamış yüzey farkını ortaya koymak için verilmiştir.



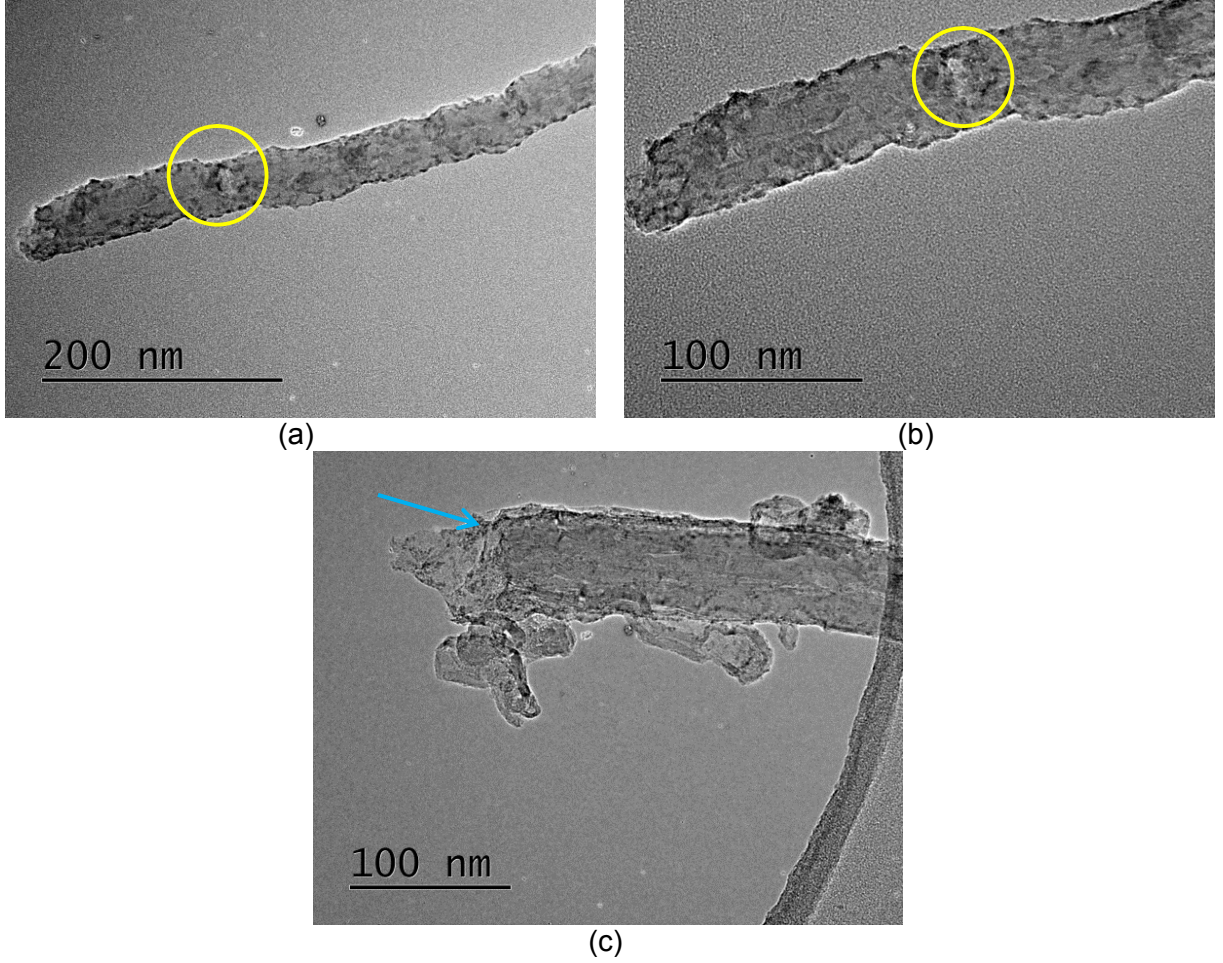
(a)



(b)

Şekil 4.16. KNT@SiO₂@SnO₂ yapısına ait SEM fotoğrafları

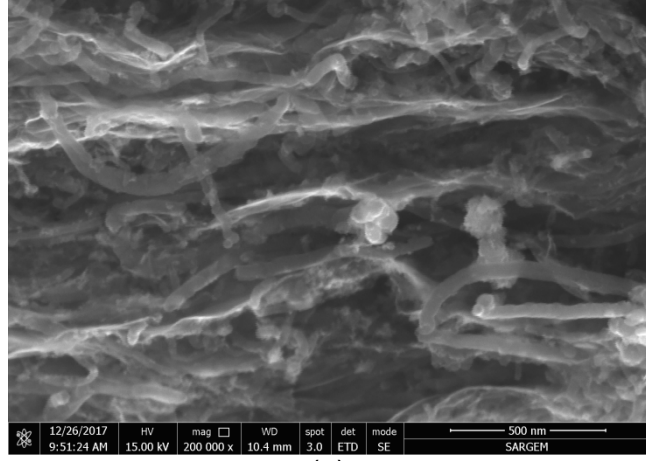
TEOS çözeltisi ile yapılan SiO₂ tabakasının uzaklaştırma işlemi hidroflorik asit (HF) ile yapılmıştır. Çok seyreltik bir HF çözeltisi ile yapılan dağlama şartlarının optimizasyonunda sürenin uzun ve çözeltinin de seyreltik olmasına dikkat edilmiştir. Daha sonra alınan EDX analizlerinde hiç silisyum elementine de rastlanmamıştır. Aradaki kurban tabaka (sacrificial layer) kaldırılması ile boşluk oluşumu sağlanmış KNT@boşluk@SnO₂ yapısına ait TEM görüntüleri Şekil 4.17'de sunulmuştur.



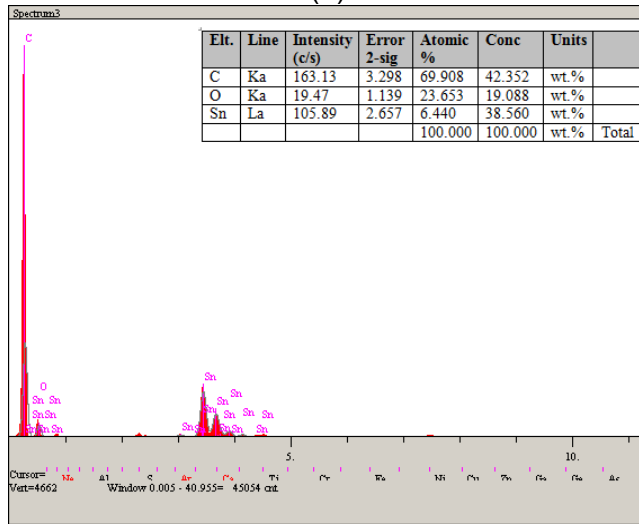
Şekil 4.17. KNT@boşluk@SnO₂ yapısına ait TEM görüntüleri

Üretilen bu KNT@boşluk@SnO₂ yapısından ağırlıkça 2:1 (KNT@boşluk@SnO₂ : Grafen oksit) oranında olacak şekilde free-standing elektrotlar üretilmiştir. CR2016 pili için uygun olacak şekilde yaklaşık 40µm kalınlığında esnek ve free-standing elektrotlar hazırlanmıştır. Şekil 4.18 KNT@boşluk@SnO₂/grafen elektrotunun kesit görüntüsünü ve kesitten alınmış EDS analiz sonucunu göstermektedir.

KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun XRD analizi de Şekil 4.19'da sunulmuştur. XRD paternine göre kalayoksit (SnO₂) ve karbon (C) fazlarına standart kristalografik datalar ile uyumludur (SnO₂:JCPDS No. 00-041-1445 ve C:JCPDS No. 00-026-1080). 2θ=26° için (110) yönündeki SnO₂ (kasiterit) piki ile (002) yönündeki C (karbon) piklerinde yine çakışma söz konusudur [62]. 2θ=22°'de görünen 26°'deki SnO₂ ve C pikleri ile birleşene amorfaya yakın pik ise grafen oksitin hidrazin hidrat ile indirgenmesi ile grafen elde edildiğinin kanıtıdır [67].

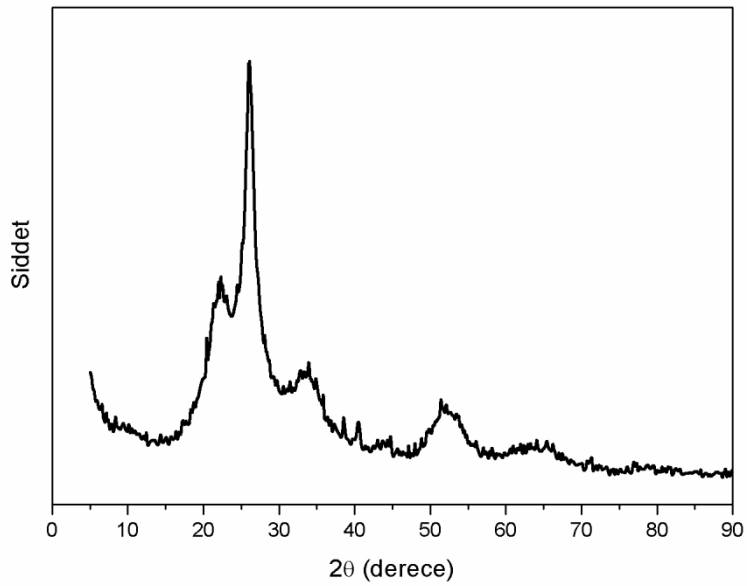


(a)



(b)

Şekil 4.18 KNT@boşluk@SnO₂/grafen elektrotunun (a) kesit görüntüsünü (b) kesitten alınmış EDS analiz sonucunu

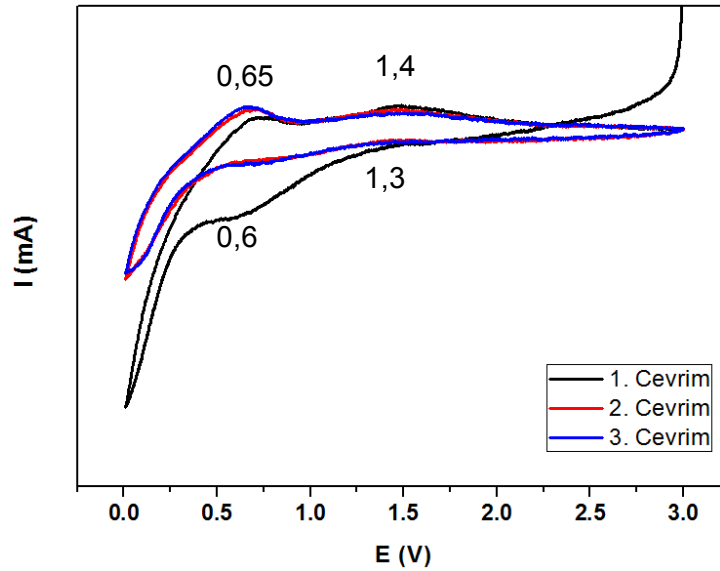


Şekil 4.19 KNT@boşluk@SnO₂/grafen elektrotunun XRD pateni

4.5. Elektrokimyasal Sonuçlar

Li-iyon piller için elektrot malzemesi olarak üstün özelliklere sahip SnO₂'nin şarj/deşarj sırasında hacim genişmesi ve buna bağlı olarak pulverizasyon problemine karşılık karbon esaslı malzemeler ile kompozit yapı oluşturmak iyi bir yoldur. Proje kapsamında SnO₂ KNT'lerin yüzeyine kaplanıp daha sonra grafen tabakaları arasında dekore edilmesi (KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot) bir elektrot türü elde edilmiştir. Bunun yanında projenin esas amacı olan hacim genişmesi için bir alan yaratılması için SnO₂ ile KNT arasında bir boşluk bırakılarak KNT'lerin yüzeyine SnO₂ biriktirilmiş ve bu yapı yine grafen tabakaları arasında dekore edilmiştir (KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrot). Bu iki elektrotun saf SnO₂ elektrot malzemesi ile performansının karşılaştırılması için ise SnO₂ elektrotlar da üretilmiştir.

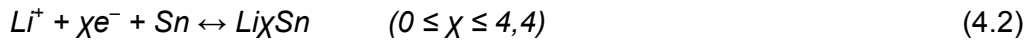
Üretilen SnO₂ tozlarından geleneksel elektrot hazırlama yöntemi olan çamur tekniği ile bakır folyo üzerinde elektrotlar üretilmiştir. %80 aktif madde+%10 PVDF+%10 Karbon karası NMP içinde çözülerek çamur haline getirilmiş ve Dr. Blade yardımıyla bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra uygun bir kalıpla CR2016 elektrot boyutunda kesilmiştir. Hazırlanan SnO₂ elektrota ait çevrimsel voltametri eğrisi Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



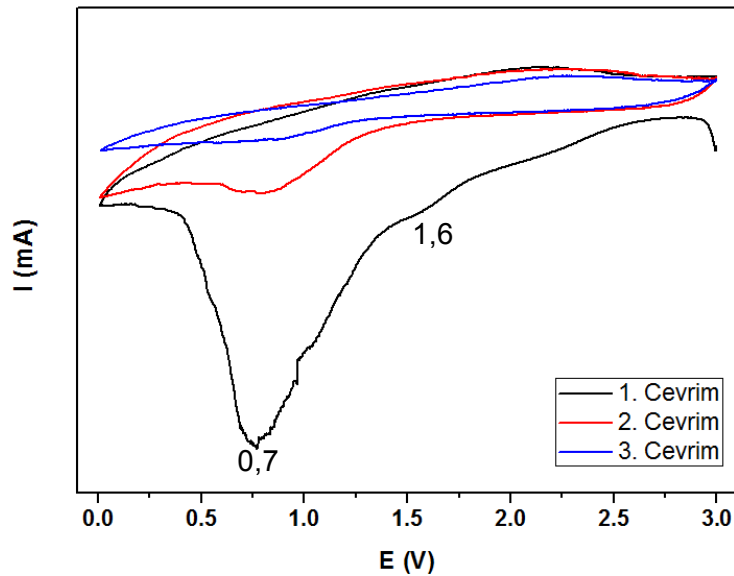
Şekil 4.20. Saf SnO₂ elektrota ait CV eğrisi

Şekil 4.20'de gösterildiği üzere 0,6 V değerinde olan katodik pik, Eşitlik 4.1'deki reaksiyonda gösterildiği gibi geri dönüşümsüz olan SnO₂'nin Sn metaline redüksiyonu ve katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumunu gösterir. SEI oluşumu elektrot yüzeyinde lityum tuzlarının ve elektrolitin dekompozisyonu sonucu oluşur ve her iki pik de ilk çevrimden sonra kaybolmaya başlar. Li₂O ve SEI oluşumunun geri dönüşümsüz reaksiyonlar olduğu bilinmektedir.

Dongjoon ve çalışma arkadaşlarının da rapor ettiği gibi reaksiyon sadece sonraki lityum ekleme reaksiyonu için geri dönüşümlü olduğu kabul edilen lityumun kalay ile alaşımlanmasına karşılık gelir [68]. 1,3 V değerinde olan diğer katodik pik Eşitlik 4.2'deki reaksiyonda belirtilen Li_xSn alaşımının oluşumunu işaret eder. 0,65 değerinde olan anodik pik Li_xSn 'nin de-alaşımlamasını göstermektedir. 1,4 V'da olan diğer anodik pik ise Sn'nin SnO_2 'ye oksidasyonunu göstermektedir. Literatürde nadiren görülen bu oksidasyon piki daha yüksek spesifik kapasiteye işaret etmektedir [69].

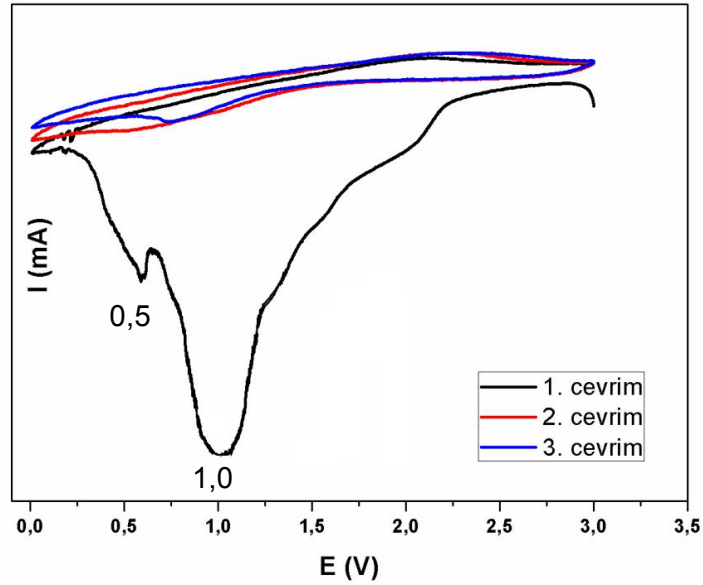


Yüzeyi SnO_2 ile kaplanmış KNT'lerin grafen tabakaları arasına dekore edilerek elde edildiği serbest (free-standing) ve esnek elektrotlar ($KNT@SnO_2$ /Grafen kompozit elektrot) direkt olarak CR2016 hücresi içine yerleştirilmiştir. Çamur hazırlama tekniğinin sahip olduğu dezavantajlar bu tür elektrotlarda bulunmamaktadır. $KNT@SnO_2$ /Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi Şekil 4.21'de sunulmuştur. İlk deşarj esnasında 0,7 V'da belirgin bir pik vardır ve katı elektrolit ara yüzey fazının (SEI) oluşumuna karşılık gelir. Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen SnO_2 /KNT çekirdek-kabuk yapısında bu pikin ilk katodik taramada olduğu ve sonraki çevrimlerde yok olduğu rapor edilmiştir. Bu özellik KNT'lerin ve grafenin yüzeyinde elektrolitin dekompozisyonu ve sonuç olarak bir katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumuna bağlanmıştır [70]. 1,6 V aralığındaki redüksiyon piki ise sadece ilk çevrimde olan SnO_2 'nin Sn'ye dekompozisyonu (Eşitlik 4.1) ile açıklanır. 0.6 V'da ki oksidasyon piki de Li_xSn alaşımlarının oluşumunu göstermektedir (Eşitlik 4.2).



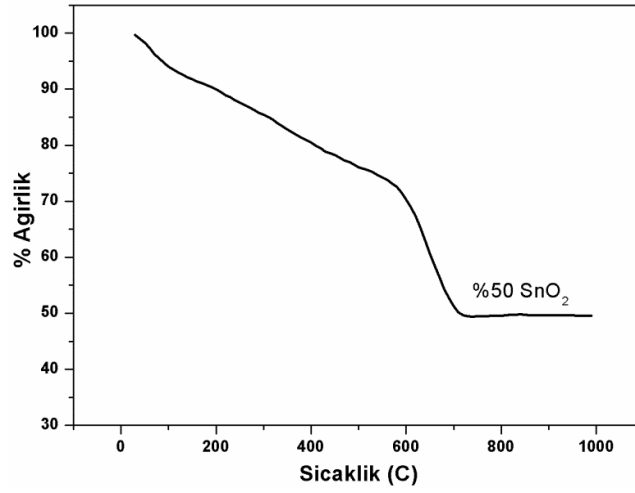
Şekil 4.21. $KNT@SnO_2$ /Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi

Şekil 4.22 KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrottan alınmış ilk 3 çevrim için çevrimsel voltogram eğrisini vermektedir. 1,0 V değerindeki büyük redüksiyon piki katı elektrolit ara yüzey fazının (SEI) oluşumuna ve SnO₂'nin dekompozisyonunu göstermektedir (Eşitlik 4.1). 0,5 V'daki pik ise alaşımlama prosesini göstermektedir (Eşitlik 4.2) 0,5-1,0 V aralığındaki oksidasyondaki pik genişliği lityumun Li_xSn'den lityumun de-alaşımlamasını işaret etmektedir (Eşitlik 4.2). 1,5-2 V aralığındaki geniş pik Sn'den SnO₂ geri dönüşümlü prosesini işaret etmektedir. İkinci çevrimde eğriler ilk çevrimdeki ile tamamen uyuşmaz bu da ilk ve sonraki döngülerde SnO₂'nin farklı lityum depolama mekanizmalarını gösterir [71].

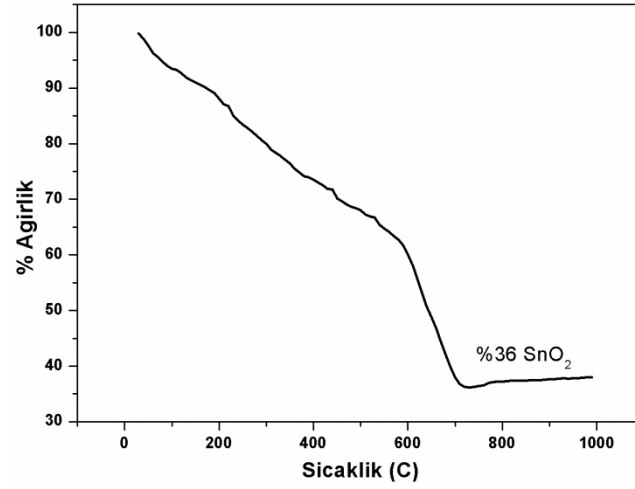


Şekil 4.22. KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotuna ait CV eğrisi

Üretilen elektrotlarda spesifik kapasiteleri hesaplamak için aktif madde miktarı hesaplanmıştır. Aktif madde miktarı saf SnO₂ elektrot çamur yöntemi olan geleneksel yöntemle hazırlandığı için belirgin bir değerdir. Hazırlanan çamurun % 80'i aktif madde olduğu için bakır folyo üzerine sıvanarak hazırlanan elektrot hassas terazi ile tartılmış ve %80'i hesaplanmıştır. Diğer KNT@SnO₂/Grafen ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotları için ise Termogravimetrik analiz yapılarak aktif madde miktarları hesaplanmıştır. 1000°C'ye kadar hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen deneyler sonucu çıkan TG eğrileri Şekil 4.23'de sunulmuştur. Eğriye göre 720°C'den sonra ağırlık kaybı son buluyor ve kalan miktar 1000°C'ye ağırlığını koruyor. Bu da kompozit elektrotta %50 oranında SnO₂ olduğunu göstermektedir [72], [73]. Üretilen serbest ve esnek elektrotların ağırlıkça %50 oranında SnO₂ içerdikleri için hassas terazi ile ölçülerek aktif madde miktarları hesaplanmıştır. Serbest elektrotların ağırlıkları 8-10 mg aralığında ölçülmüştür.



(a)

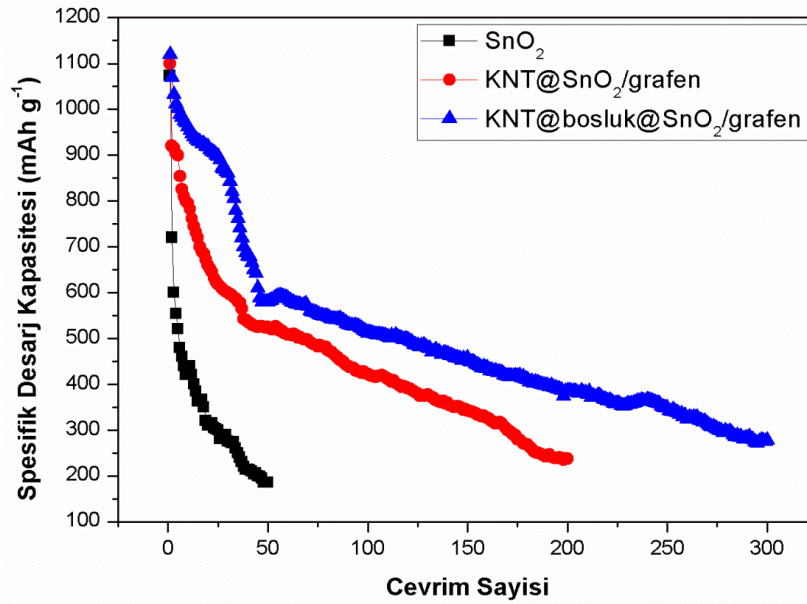


(b)

Şekil 4.23. KNT@SnO₂/Grafen ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait TG eğrileri

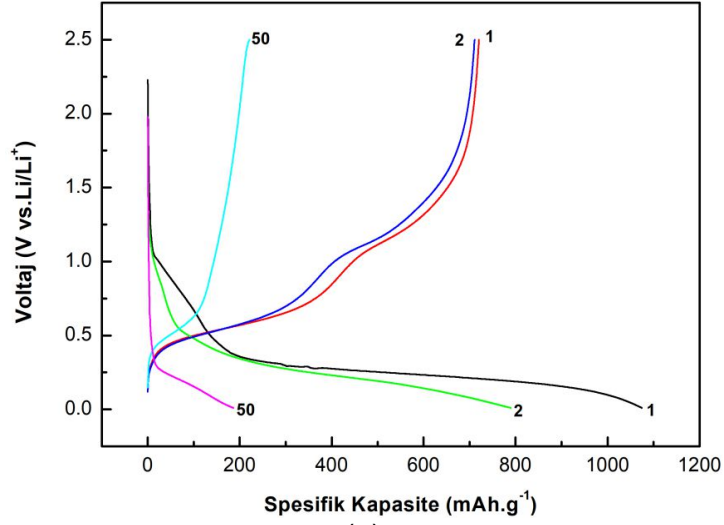
Saf SnO₂, KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 4.24'de gösterilmiştir. SnO₂ tozlarından geleneksel çamur hazırlama tekniği ile üretilen SnO₂ elektrot ilk çevrimde 1074 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 185 mAhg⁻¹ değerlerine kadar düşmüştür. Kapasite korunumu 50. çevrim sonunda %17 değerlerindedir. Yüzeyi SnO₂ kaplanmış KNT'lerin grafen tabakaları arasına dekore edilerek üretilen serbest ve esnek elektrot olan KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrotu ilk çevrimde 1100 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 525 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçülmüş kapasite korunumu ise %47 değerindedir. 200. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 237 mAhg⁻¹ değerlerindedir. 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %21 değerindedir. KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun ilk çevrimde 1120 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 579 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçülmüş

kapasite korunumu ise %51 değerindedir. 200. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 386 mAhg^{-1} değerlerindedir. 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %34 değerindedir. 300 çevrim sonunda ise kapasite değeri 278 mAhg^{-1} değerinde ve kapasite korunumu ise %24 değerindedir. Tüm metal ve alaşım esaslı elektrotlar gibi Sn esaslı elektrotların Li-iyon pillerde şarj/deşarj esnasında hacimsel genleşme gösterdikleri literatürde açık bir şekilde belirtilmektedir [9]. Bu problemi aşmaya yönelik yaklaşımların biri karbon esaslı kompozitler üreterek yapıyı hacim genleşmelerine karşı dirençli hale getirmektir. SnO_2 yapısı ise lityum iyonlarına karşı aktiftir ve bu da küçük ve aktif Sn partiküllerinin oluşmasına ve daha büyük kalay adaları içinde kolay agrege olmasını sağlar [12]. Kalay esaslı elektrotun üstün özellikteki karbon nano tüplerle ve grafenle mekanik anlamda desteklenmesi ayrıca KNT ile SnO_2 kaplaması arasındaki oluşturulan boşluk yapısı da SnO_2 yapısının elektrokimyasal döngüler esnasındaki yükü taşımasını sağlar. Herhangi bir altlık veya akım toplayıcı kullanılmadan üretilen elektrotlarda KNT ile SnO_2 arasındaki boşluk elektrotun maruz kaldığı hacimsel genleşmeyi de azaltıcı etki sağlamıştır. Ayrıca bu KNT@SnO_2 yapısının grafen tabakaları arasına dekore edilmesiyle elde edilen yapı da SnO_2 'nin hacim genleşmesine destek olarak yapıyı hem içten hem dıştan mekanik anlamda desteklemektedir.

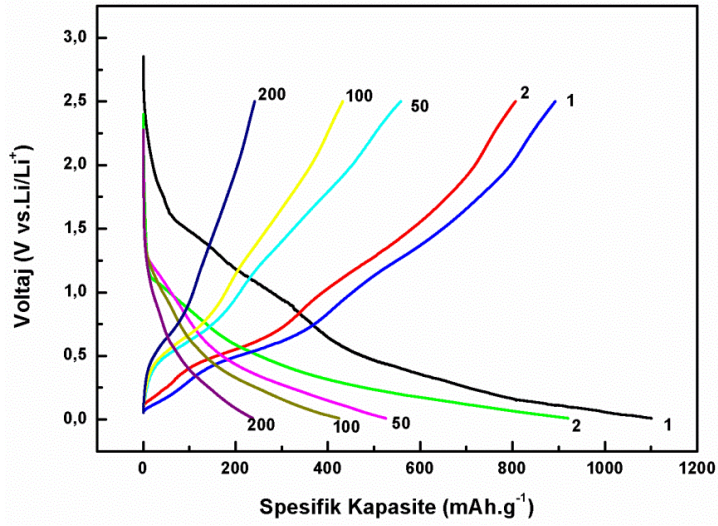


Şekil 4.24. Saf SnO_2 , $\text{KNT@SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrot ve $\text{KNT@boşluk@SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrotlarına ait kapasite-çevrim sayısı grafiği

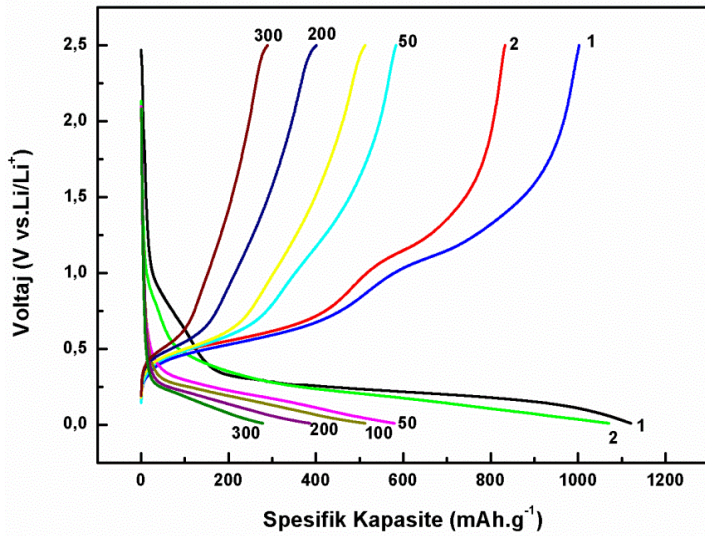
Şekil 4.25 saf SnO_2 , $\text{KNT@SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrot ve $\text{KNT@boşluk@SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrotlarına ait galvonostatik şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Çevrimsel voltametri eğrilerinde görülen piklerin karşılıkları bu eğrilerin eğim farklılıklarında da açıkça görülmektedir.



(a)



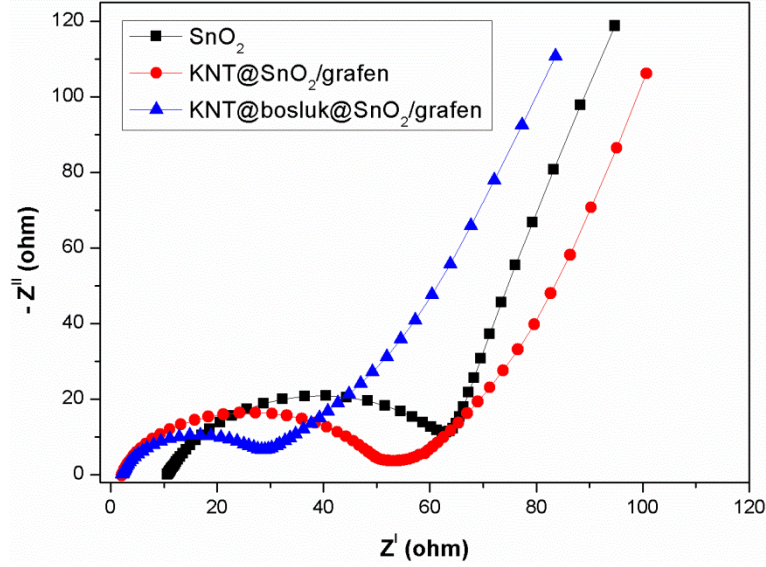
(b)



(c)

Şekil 4.25. (a) Saf SnO₂, (b) KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve (c) KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait kapasite-voltaj grafikleri

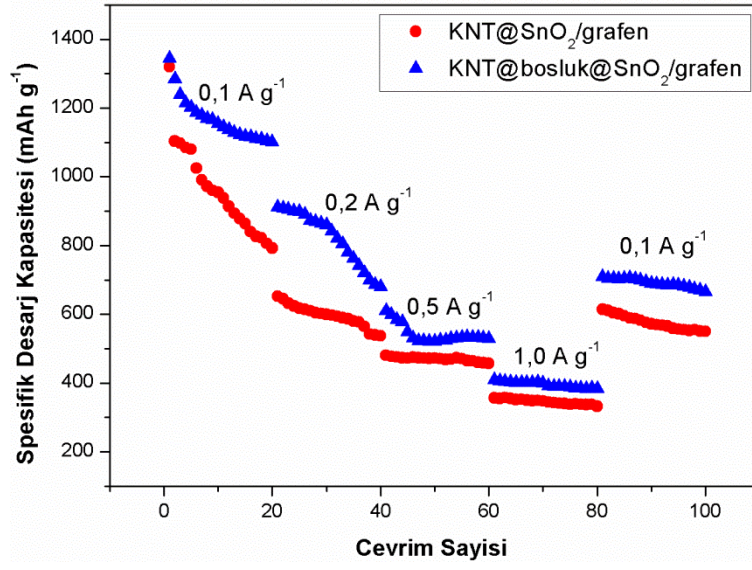
Saf SnO₂, KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ölçümü yapılmıştır. Piller glovebox içinde hazırladıktan sonra yine gloveboxta 1 gün süre ile yaşlandırılmış ve ardından empedans ölçümleri yapılarak şarj-deşarj testlerine geçilmiştir. Çevrim öncesi ölçüm alınmış elektrotların Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ölçümü ile alınmış Nyquist eğrileri Şekil 4.26'da ki gibidir.



Şekil 4.26. Saf SnO₂, KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarına ait Nyquist eğrileri

Tüm EIS spektraları yüksek frekans bölgesinde bir yarı-çember ve düşük frekans bölgesinde düz bir hat sergilemektedir. Z' eksenindeki kesişme elektrottaki elektron taşınmasını yansıtan eşdeğer seri direnci temsil eder. Yarı-çember yük aktarma direncine karşılık gelirken düz çizginin eğimi, iyon difüzyon direnciyle ilişkilidir [74]. KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun en düşük şarj transfer direncini gösterdiği görülmektedir bu da elektrot/elektrolit arasında hızlı faradik reaksiyonların olduğunu işaret eder [75]. Eşdeğer seri direncinin eşitlendiği kesişme bölgesine bakıldığında da SnO₂ elektrota kıyasla diğer iki elektrotta grafen ve KNT yapılarının eşdeğer seri direncini düşürdüğü açıkça görülmektedir. KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun en iyi şarj-deşarj performansı göstermesinin hızlı elektron taşınımı ve hızlı faradik reaksiyonlar olduğu EIS sonuçları ile de kanıtlanmıştır.

Şekil 4.27 KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının farklı hızlarda yapılmış kapasite-çevrim sayısı grafiğini vermektedir. Elektrotlar 80 çevrime kadar hızın giderek artmasına rağmen hız tekrar düşürüldüğünde kapasitelerini korumaktadırlar.



Şekil 4.27. KNT@SnO₂/Grafen kompozit elektrot ve KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotlarının hız performansları

BÖLÜM 5. SONUÇ/TARTIŞMA

5.1. Genel Sonuçlar

Li-iyon piller için elektrot malzemelerinden kalay oksit (SnO_2), düşük maliyeti, çevreye duyarlılığı, yüksek teorik spesifik kapasitesi, yüksek kolombik verimliliği, iyi çevrim yeteneği ve düşük çalışma voltajına sahip olduğundan dolayı en çok gelecek vaat edendir. Ancak SnO_2 esaslı elektrot malzemelerinin ticari olarak kullanılmasının önünde olan en büyük engel şarj/deşarj sürecinde meydana gelen hacim değişimlerinin pulverizasyona sebep olmasıdır. Bu proje kapsamında SnO_2 elektrot malzemesinin bu probleminin aşılmasına yönelik bir yaklaşım geliştirilmiş ve performansı artırılmıştır. Nano boyutta sentezlenen olan SnO_2 yapısı ara boşluklu (hollow) yapıya sahip olacak şekilde karbon nano tüplerin etrafına kaplanmış ve Hummer metodu ile sentezlenen olan grafen tabakaları arasında dekore edilmiştir. Ayrıca üretilen elektrotlar herhangi bir bağlayıcı içermeden ve herhangi bir metal akım toplayıcıya gereksinim duymadan serbest halde (free-standing) ve esnek (flexible) olarak üretilmiştir. Böylelikle esnek piller ve bunların da esnek ve bükülebilen cihazlarda kullanımının yolu açılmıştır.

Grafen oksit üretimi pulcuk grafit kullanılarak Hummer methodu ile Grafen oksit üretilmiştir. Grafen oksit ince tabakalar halinde ve literatür verileri ile uyumlu olacak şekilde başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kompozit üretimi için kullanılan çok duvarlı karbon nano tüplere saflaştırma işleminin ardından fonksiyonelleştirmek için $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ karışımında işlem yapılmıştır. FTIR ve TG sonuçları ile karbon nano tüpler üzerinde meydana gelen fonksiyonel grupların varlıkları kanıtlanmıştır.

CR2016 düğme tipi Li-iyon pil hücreler için SnO_2 esaslı elektrotlar hazırlanmıştır. Proje çalışmaları kapsamında i) SnO_2 Elektrot ii) $\text{KNT}@\text{SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrot ve iii) $\text{KNT}@\text{boşluk}@\text{SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrotları olmak üzere 3 çeşit elektrot üretilmiş ve Li-iyon hücreleri için elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

Hazırlanan elektrotlar Li-iyon pil hücresi içine yerleştirildikten sonra ilk olarak çevrimsel voltametri testleri yapılmıştır. Bu test ile elde edilen CV eğrileri ile hücre içinde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir. Elektrotların şarj-deşarj testleri yapılarak spesifikdeşarj kapasitesi-çevrim sayısı ($\text{mAhg}^{-1}/\text{N}$) eğrileri elde edilmiştir. SnO_2 elektrot ilk çevrimde 1074mAhg^{-1} spesifikdeşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 185mAhg^{-1} değerlerine kadar düşmüştür ve kapasite korunumu 50. çevrim sonunda %17 değerlerindedir. Yüzeyi SnO_2 kaplanmış KNT'lerin grafen tabakaları arasına dekore edilerek üretilen serbest ve esnek elektrot olan $\text{KNT}@\text{SnO}_2/\text{Grafen}$ kompozit elektrotu ilk çevrimde

1100 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 525 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçölmüş kapasite korunumu ise %47 değerindedir. 200. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 237 mAhg⁻¹ değerlerindedir. 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %21 değerindedir. KNT@boşluk@SnO₂/Grafen kompozit elektrotunun ilk çevrimde 1120 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi gösterirken 50. çevrimden sonra bu değer 579 mAhg⁻¹ değerlerinde ölçölmüş kapasite korunumu ise %51 değerindedir. 200. çevrimde spesifik deşarj kapasite değeri ise 386 mAhg⁻¹ değerlerindedir. 200 çevrim sonunda kapasite korunumu ise %34 değerindedir. 300 çevrim sonunda ise kapasite değeri 278 mAhg⁻¹ değerinde ve kapasite korunumu ise %24 değerindedir.

Sn esaslı elektrotların Li-iyon pillerde şarj/deşarj esnasında gösterdikleri hacimsel genleşme KNT ile SnO₂ kaplaması arasındaki oluşturulan boşluk yapısı ve bu boşluklu yapının grafenle desteklenmesiyle SnO₂ yapısının elektrokimyasal döngüler esnasındaki yükü taşıması sağlanmıştır. Herhangi bir altlık veya akım toplayıcı kullanılmadan üretilen serbest ve esnek elektrotlarda KNT ile SnO₂ arasındaki boşluk elektrotun maruz kaldığı hacimsel genleşmeyi de azaltıcı etki sağlamıştır.

5.2. Öneriler

Proje kapsamında üretilmiş olan arada bir boşluk (hollow) olacak şekilde yüzeyi SnO₂ ile kaplanmış karbon nano tüplerin grafen tabakaları arasına dekore edilmesi şeklindeki yapıya sahip Li-iyon pil elektrotları saf SnO₂ ile karşılaştırıldığında üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir. Üretilen bu yapının farklı parametreler kullanılarak boşluk ve yapılan SnO₂ kaplamasının kalınlıkları değiştirilip elektrokimyasal performansa etkisi incelenebilir. Ancak bu parametrelerin çalışılabilmesi için uzun süreler geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılması gerekmektedir.

Küresel formda yüzeye kaplanan SnO₂ yapısının nanopulcuk, nanoçubuk veya nanotel formları da üretilmeye çalışılarak bunun elektrokimyasal performansa etkisi çalışılabilecek diğer bir konu olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, and P. Mustarelli, "Recent advances in the development of Li-air batteries," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 253–263, 2012.
- [2] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [3] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, and D. L. Schodek, "Copyright Page," *Nanomater. Nanotechnologies Des.*, p. iv, 2009.
- [4] R. Huggings, *Energy Storage*. New York, USA: Springer, 2010.
- [5] Edson Roberto Leite, *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*. New York, USA: Springer, 2009.
- [6] D. Du, W. Yue, X. Fan, K. Tang, and X. Yang, "Ultrathin NiO/NiFe₂O₄ Nanoplates Decorated Graphene Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties," *Electrochim. Acta*, vol. 194, pp. 17–25, 2016.
- [7] Z. Yan, M. Wang, B. Huang, R. Liu, and J. Zhao, "Graphene supported Pt-Co alloy nanoparticles as cathode catalyst for microbial fuel cells," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 149–158, 2013.
- [8] J. A. Mcallister and A. E. Farrell, "Power in a Portable World : Usage Patterns and Efficiency Opportunities for Consumer Battery Chargers," pp. 107–118.
- [9] R. Mukherjee, R. Krishnan, T. M. Lu, and N. Koratkar, "Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 518–533, 2012.
- [10] D. Bresser, E. Paillard, and S. Passerini, *Lithium-ion batteries (LIBs) for medium- and large-scale energy storage*, vol. 1. Elsevier Ltd., 2015.
- [11] X. Lu, G. Wu, Q. Xiong, H. Qin, Z. Ji, and H. Pan, "Electrochimica Acta A novel microstructural reconstruction phenomenon and electrochemical performance of cactus-like SnO₂ / carbon composites as anode materials for Na-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 245, pp. 587–596, 2017.
- [12] G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2009.
- [13] M. K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, and M. Liu, "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: The latest developments, challenges, and perspectives," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 72, no. 11, pp. 203–252, 2011.
- [14] H. Kim, B. Han, J. Choo, and J. Cho, "Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 52, pp. 10151–10154, 2008.
- [15] Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang, and K. Huang, "High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube – silicon core – shell nanowires with controlled morphology," *Carbon N. Y.*, vol. 59, pp. 264–269, 2013.

- [16] C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, and M. Yan, "Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 246–256, 2013.
- [17] K. Ozawa, "Lithium Ion Rechargeable Batteries," *Wiley-VCH*, 2009.
- [18] M. Batteries, "No Title."
- [19] G. Liu, X. Shen, K. Ui, L. Wang, and N. Kumagai, "Influence of the binder types on the electrochemical characteristics of tin nanoparticle negative electrode for lithium secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 217, pp. 108–113, 2012.
- [20] J. He, H. Zhao, J. Wang, J. Wang, and J. Chen, "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of nano-sized Co-Sn alloy anodes for lithium ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 2, pp. 629–635, 2010.
- [21] M. Tian, W. Wang, Y. Wei, and R. Yang, "Stable high areal capacity lithium-ion battery anodes based on three-dimensional Ni-Sn nanowire networks," *J. Power Sources*, vol. 211, pp. 46–51, 2012.
- [22] W. J. Zhang, "Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 877–885, 2011.
- [23] S. Wang, W. Zhao, Y. Wang, X. Liu, and L. Li, "Characteristic performance of SnO/Sn/Cu₆Sn₅three-layer anode for Li-ion battery," *Electrochim. Acta*, vol. 109, pp. 46–51, 2013.
- [24] C. D. Gu, Y. J. Mai, J. P. Zhou, Y. H. You, and J. P. Tu, "Non-aqueous electrodeposition of porous tin-based film as an anode for lithium-ion battery," *J. Power Sources*, vol. 214, pp. 200–207, 2012.
- [25] B. Zhang, F. Kang, J. M. Tarascon, and J. K. Kim, "Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 319–380, 2016.
- [26] J. H. Jeun, W. S. Kim, and S. H. Hong, "Electrophoretic deposition of carbon nanoparticles on dendritic Sn foams fabricated by electrodeposition," *Mater. Lett.*, vol. 112, pp. 109–112, 2013.
- [27] M. Zhang, Y. Li, E. Uchaker, S. Candelaria, L. Shen, T. Wang, and G. Cao, "Homogenous incorporation of SnO₂nanoparticles in carbon cryogels via the thermal decomposition of stannous sulfate and their enhanced lithium-ion intercalation properties," *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 769–778, 2013.
- [28] Y. Wen, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, "Heteroatom-doped graphene for electrochemical energy storage," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 59, no. 18, pp. 2102–2121, 2014.
- [29] J. Zang, H. Qian, Z. Wei, Y. Cao, M. Zheng, and Q. Dong, "Reduced graphene oxide

- supported MnO nanoparticles with excellent lithium storage performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 118, pp. 112–117, 2014.
- [30] H. Zhou, X. Yang, J. Lv, Q. Dang, L. Kang, Z. Lei, Z. Yang, Z. Hao, and Z. H. Liu, “Graphene/MnO₂ hybrid film with high capacitive performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 154, pp. 300–307, 2015.
- [31] Y. Wimalasiri and L. Zou, “Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 59, pp. 464–471, 2013.
- [32] Y. Lai, W. Chen, Z. Zhang, Y. Qu, Y. Gan, and J. Li, “Fe/Fe₃C decorated 3-D porous nitrogen-doped graphene as a cathode material for rechargeable Li-O₂batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 733–742, 2016.
- [33] M. Ren, M. Yang, W. Liu, M. Li, L. Su, C. Qiao, X. Wu, and H. Ma, “Ultra-small Fe₃O₄nanocrystals decorated on 2D graphene nanosheets with excellent cycling stability as anode materials for lithium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 194, pp. 219–227, 2016.
- [34] X. Tang, X. Yao, Y. Chen, B. Song, D. Zhou, J. Kong, C. Zhao, and X. Lu, “CuInZnS-decorated graphene as a high-rate durable anode for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 90–95, 2014.
- [35] N. Atar, T. Eren, and M. L. Yola, “Ultrahigh capacity anode material for lithium ion battery based on rod gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide,” *Thin Solid Films*, vol. 590, pp. 156–162, 2015.
- [36] Q. Tian, Y. Tian, Z. Zhang, L. Yang, and S. I. Hirano, “Fabrication of CNT@void@SnO₂@C with tube-in-tube nanostructure as high-performance anode for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 291, pp. 173–180, 2015.
- [37] G. D. Fu, G. L. Li, K. G. Neoh, and E. T. Kang, “Hollow polymeric nanostructures - Synthesis, morphology and function,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 127–167, 2011.
- [38] W. S. Kim, Y. Hwa, J. H. Jeun, H. J. Sohn, and S. H. Hong, “Synthesis of SnO₂ nano hollow spheres and their size effects in lithium ion battery anode application,” *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 108–112, 2013.
- [39] W. Wei, L. X. Song, and L. Guo, “SnO₂hollow nanospheres assembled by single layer nanocrystals as anode material for high performance Li ion batteries,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 26, no. 1, pp. 124–128, 2015.
- [40] J. Y. Kim, D. T. Nguyen, J. S. Kang, and S. W. Song, “Facile synthesis and stable cycling ability of hollow submicron silicon oxide-carbon composite anode material for Li-ion battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 92–96, 2015.

- [41] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li, and B. Gill, "Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 321, pp. 11–35, 2016.
- [42] Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, and H. M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage," *Nano Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 107–131, 2012.
- [43] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [44] W. Gao, "The chemistry of graphene oxide," *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, pp. 61–95, 2015.
- [45] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, and R. Menéndez, "Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 156–164, 2013.
- [46] Q. Fang, Y. Shen, and B. Chen, "Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 753–771, 2015.
- [47] W. Chuxin, L. Jiaxin, D. Guofa, and G. Lunhui, "Removal of ferromagnetic metals for the large-scale purification of single-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3612–3616, 2009.
- [48] T. Zhu, J. Wang, and G. W. Ho, "Self-supported yolk-shell nanocolloids towards high capacitance and excellent cycling performance," *Nano Energy*, vol. 18, pp. 273–282, 2015.
- [49] İ. Tiyek, U. Dönmez, B. Yıldırım, M. H. Alma, M. S. Ersoy, Ş. Karataş, and M. Yazıcı, "Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu," *SAÜ Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 20, no. 2, p. 349, 2016.
- [50] L. Shahriary and A. a. Athawale, "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach," *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 58–63, 2014.
- [51] C. Engineering, *Carbon Nanomaterials*. 2010.
- [52] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, 2008.
- [53] "No Title."
- [54] F. V. Ferreira, W. Francisco, B. R. C. Menezes, F. S. Brito, A. S. Coutinho, L. S. Cividanes, A. R. Coutinho, and G. P. Thim, "Correlation of surface treatment,

- dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 921–929, 2016.
- [55] S. Hussain, P. Jha, A. Chouksey, R. Raman, S. S. Islam, T. Islam, and P. . Choudhary, “Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT),” *J. Mod. Phys.*, vol. 2, no. 6, pp. 538–543, 2011.
- [56] A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, “H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 2485–2489, 2008.
- [57] M. Alaf and H. Akbulut, “Electrochemical energy storage behavior of Sn/SnO₂ double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 692–702, 2014.
- [58] H. N. Lim, R. Nurzulaikha, I. Harrison, S. S. Lim, W. T. Tan, M. C. Yeo, M. A. Yarmo, and N. M. Huang, “Preparation and characterization of tin oxide, SnO₂nanoparticles decorated graphene,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 4209–4216, 2012.
- [59] Y. Deng, C. Fang, and G. Chen, “The developments of SnO₂/graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review,” *J. Power Sources*, vol. 304, pp. 81–101, 2016.
- [60] P. Wu, X. Xu, Q. Zhu, X. Zhu, Y. Tang, Y. Zhou, and T. Lu, “Self-assembled graphene-wrapped SnO₂nanotubes nanohybrid as a high-performance anode material for lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 626, pp. 234–238, 2015.
- [61] S. P. Kim, M. Y. Choi, and H. C. Choi, “Photocatalytic activity of SnO₂nanoparticles in methylene blue degradation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 74, pp. 85–89, 2016.
- [62] W.-Q. Han and A. Zettl, “Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Tin Oxide,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 681–683, 2003.
- [63] J. Cui, Z.-L. Xu, S. Yao, J. Huang, J.-Q. Huang, S. Abouali, M. A. Garakani, X. Ning, and J.-K. Kim, “Enhanced conversion reaction kinetics in low crystallinity SnO₂ /CNT anodes for Na-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 28, pp. 10964–10973, 2016.
- [64] M. Alaf, D. Gultekin, and H. Akbulut, “Microelectronic Engineering Double phase tin oxide / tin / MWCNT nanocomposite negative electrodes for lithium microbatteries,” *Microelectron. Eng.*, vol. 126, pp. 143–147, 2014.
- [65] H. Liu, Y. Zou, L. Huang, H. Yin, C. Xi, X. Chen, H. Shentu, C. Li, J. Zhang, C. Lv, and M. Fan, “Enhanced electrochemical performance of sandwich-structured polyaniline-wrapped silicon oxide/carbon nanotubes for lithium-ion batteries,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, pp. 204–212, 2018.
- [66] L. Y. Yang, H. Z. Li, J. Liu, Z. Q. Sun, S. S. Tang, and M. Lei, “Dual yolk-shell structure

- of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries,” pp. 1–9, 2014.
- [67] M. S. Wang, Z. Q. Wang, R. Jia, Z. L. Yang, Y. Yang, F. Y. Zhu, Y. Huang, and X. Li, “Nano tin dioxide anchored onto carbon nanotube/graphene skeleton as anode material with superior lithium-ion storage capability,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 815, no. October 2017, pp. 30–39, 2018.
- [68] D. Ahn, X. Xiao, Y. Li, A. K. Sachdev, H. Woong, A. Yu, and Z. Chen, “Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 212, pp. 66–72, 2012.
- [69] N. R. Srinivasan, S. Mitra, and R. Bandyopadhyaya, “Improved electrochemical performance of SnO₂–mesoporous carbon hybrid as a negative electrode for lithium ion battery applications,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 14, p. 6630, 2014.
- [70] H. Zhang, H. Song, X. Chen, J. Zhou, and H. Zhang, “Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 59, pp. 160–167, 2012.
- [71] H. Li, Q. Su, J. Kang, M. Huang, M. Feng, H. Feng, P. Huang, and G. Du, “Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery,” *Mater. Lett.*, vol. 217, pp. 276–280, 2018.
- [72] M. Sahoo and S. Ramaprabhu, “RSC Advances Solar synthesized tin oxide nanoparticles dispersed on graphene wrapped carbon nanotubes as a Li ion battery anode material with improved stability †,” pp. 13789–13797, 2017.
- [73] L. Liu, M. An, P. Yang, and J. Zhang, “Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO₂/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries,” pp. 1–10, 2015.
- [74] Y. Liu, X. Wang, W. Ma, J. Mujtaba, G. Sun, J. Zhao, and H. Sun, “One-pot hydrothermal synthesis of hollow Fe₃O₄ microspheres assembled with nanoparticles for lithium-ion battery anodes,” *Mater. Lett.*, vol. 172, pp. 76–80, 2016.
- [75] R. Jia, J. Yue, Q. Xia, J. Xu, X. Zhu, S. Sun, T. Zhai, and H. Xia, “Carbon shelled porous SnO₂-nanosheet arrays as advanced anodes for lithium-ion batteries,” *Energy Storage Mater.*, vol. 13, no. January, pp. 303–311, 2018.



T.C.
TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU BAŞKANLIĞI
Araştırma Destek Programları Başkanlığı

Sayı : 73873223/161.10/E.220407

05/11/2018

Konu : 116M997 Numaralı Proje - Sonuç Raporu

Sayın Dr. Öğr. Üyesi Miraç ALAF

Yürütücülüğünü yaptığınız **116M997** numaralı ve "**SnO2 Esaslı Li-lyon Pil Elektrotların Hacim Genleşmesi Problemini Aşmaya Yönelik Yeni Bir Yaklaşım**" başlıklı projenizin **Sonuç Raporu**, Grup Yürütme Kurulumuzun **01/11/2018** tarih ve **147** sayılı toplantısında görüşülmüş ve ilgili raporun kabulüne karar verilmiştir.

Bu proje kapsamında yapacağınız çıktılarınıza ilişkin bilgilerin ardeb-pts.tubitak.gov.tr adresinden erişebileceğiniz çıktı ekleme bölümüne girilmesi ve ilgili dosyaların bu bölüme yüklenmesi önem taşımaktadır.

Bilgilerinizi saygılarımla rica eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

Fatih ŞAHİN
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA DESTEK
GRUBU
Grup Koordinatörü V.

Bilgi Notu:

Bu belge, 5070 sayılı Elektronik İmza Kanununa göre Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmış ve proje yürütücüsünün (Dr. Öğr. Üyesi MİRAC ALAF) TÜBİTAK ARDEB PROJE TAKİP SİSTEMİ hesabına yüklenmiştir.

Evrak doğrulaması talepleri, ebys@tubitak.gov.tr adresine e-posta yoluyla yapılabilir.



- TÜBİTAK tarafından kabul edilebilir geçerli bir mazeret bildirilmeksizin; proje gelişme raporlarının sözleşmede belirtilen tarihlerde, proje sonuç raporlarının ise, sözleşmede belirtilen proje bitiş tarihinden itibaren 2 (iki) ay içinde gönderilmemesi halinde, ilgili rapor dönemine ait Proje Teşvik İkramiyeleri (PTİ) ödenmeyecektir.
- Proje ekibi tarafından, TÜBİTAK desteği ile yürütülmekte/sonuçlandırılmış olan projeler kapsamında yapılan yayınlarda [makale, kitap, bildiri (sözlü sunum/poster sunum), tez, yayılım vb.] proje sözleşmesi ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği (AYEK) gereğince ilgili proje numarası ile birlikte TÜBİTAK desteği belirtilmelidir.
- Proje sözleşmeniz gereği, proje kapsamında yapacağınız hiçbir yayın, iş ve işlemde TÜBİTAK logosu kullanılamaz.
- 03/11/2012 tarihinden sonra sonuçlanan projelerde, projelerin yürütücü ve araştırmacılarını ödüllendirmek amacıyla Proje Performans Ödülü (PPÖ; ppo.tubitak.gov.tr) uygulamasına başlanmıştır. Bu uygulamaya paralel olarak proje çıktılarının değerlendirilmesi de ARDEB Proje Takip Sistemi (ardeb-pts.tubitak.gov.tr) üzerinden yapılmaktadır. Bu kapsamda projenize ait çıktıların PTS'ye yüklenmesi önem taşımaktadır.

Bu belge, 5070 sayılı Elektronik İmza Kanununa göre Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmış ve proje yürütücüsünün (Dr. Öğr. Üyesi MİRAC ALAF) TÜBİTAK ARDEB PROJE TAKİP SİSTEMİ hesabına yüklenmiştir.
Evrak doğrulaması talepleri, ebys@tubitak.gov.tr adresine e-posta yoluyla yapılabilir.