

**ŞARJ EDİLEBİLİR Lİ-İYON PİLLER İÇİN KARBON
ESASLI $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ KATOT ELEKTROTLARININ
GELİŞTİRİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**ENHANCEMENT OF CARBON-BASED $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$
CATHODE ELECTRODES FOR RECHARGEABLE LI-
ION BATTERIES AND INVESTIGATION OF THEIR
ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE**

Sebile Gökçen SARAÇ

Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

ŞARJ EDİLEBİLİR Lİ-İYON PİLLER İÇİN KARBON ESASLI $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ KATOT ELEKTROTLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Sebile Gökçen SARAÇ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN

Ocak 2024, 82 sayfa

Lityum iyon piller; sağlık sektöründen savunma endüstrisine, ulaşımdan iletişime kadar birçok farklı alanda yaygın bir şekilde kullanılmakta ve talepleri sürekli artmaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışmasının öncelikli amaçları arasında, gelişen Li-iyon batarya sektöründe kullanılan yüksek maliyete sahip lityum bazlı gelişmiş ticari katot malzemelerinin yerine alternatif olarak kullanılabilir daha az maliyetle üretilen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ katot aktif elektrot malzemesinin iletkenlik kaynağı olarak farklı karbon kaynakları kullanılarak elektrokimyasal performanslarının artırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip çeşitli grafen kaynakları kullanılarak hazırlanan katot elektrotların şarj-deşarj kapasiteleri ve çevrim ömürleri bu çalışmada ilk kez karşılaştırılmıştır. İletkenlik kaynağı olarak grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, karbon siyahı, karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1) kullanılarak hazırlanan katot elektrotlarının, kullanılan toz grafen türevleri ve $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'ın karakterizasyon testleri Raman Spektroskopisi, X-Işını Difraksiyonu (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm yöntemleri kullanılarak detaylı analiz edilmiştir. Karbon kaynaklarının elektrokimyasal

performansları ise dönüşümlü voltametri (CV), kronopotansiyometri (galvanostatik şarj-deşarj) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile kullanılarak değerlendirilmiştir. CV ve EIS sonuçları, farklı karbon kaynaklarının elektron transferi ve Li⁺ difüzyonunda önemli farklılıklar olduğunu desteklemektedir. Bu çalışmada, lityum iyon pillerinde kullanılan aktif elektrot malzemelerinin yanı sıra iletkenlik dolgu malzemesi karbon kaynağının yüzey alanının, pil kapasitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir. Katot elektrotların performansı, 20 mA/g akım yoğunluğunda 1. döngüdeşarj değerleri açısından sıralandığında: grafen oksit (372 mAh/g) > karbon ve grafen karışımı (228 mAh/g) > grafen (196 mAh/g) > karbon siyahı (177 mAh/g) > indirgenmiş grafen oksit (25 mAh/g). Aynı şekilde, 30 mA/g akım yoğunluğunda 1. döngüdeşarj değerleri açısından: grafen oksit (374 mAh/g) > grafen (266 mAh/g) > karbon ve grafen karışımı (84 mAh/g) > indirgenmiş grafen oksit (74 mAh/g) > karbon siyahı (26 mAh/g). Elde edilen sonuçlar, farklı karbon kaynaklarının Li-iyon pillerinde katot elektrot malzemesi olarak kullanılmasının enerji odaklı teknolojilere önemli bir katkı sunabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Lityum-İyon Batarya, Katot Elektrot, Lityum Bakır Pirofosfat, Grafen, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit, Karbon Siyahı.

ABSTRACT

ENHANCEMENT OF CARBON-BASED $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ CATHODE ELECTRODES FOR RECHARGEABLE LI-ION BATTERIES AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE

Sebile Gökçen SARAÇ

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Zeliha ERTEKİN

January 2024, 82 pages

Lithium-ion batteries are widely used in various fields, from the healthcare sector to the defense industry, transportation, and communication, and their demand is constantly increasing. Among the primary objectives of this master's thesis work is to enhance the electrochemical performance of the $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ cathode active electrode material, which can be produced at a lower cost as an alternative to high-cost lithium-based advanced commercial cathode materials used in the growing Li-ion battery sector. Concerning this objective, cathode electrodes prepared using high electrical conductivity various graphene sources have been compared for the first time in this study regarding their charge-discharge capacities and cycle lifetimes. The cathode electrodes, prepared with graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, carbon black and a 1:1 mixture of carbon black and graphene as conductivity sources, were characterized in detail, including the analysis of the graphene derivatives and $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ material using various

techniques such as Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM), as well as Brunauer-Emmett-Teller (BET) measurements for surface area and porosity. The electrochemical performance of carbon sources was carried out using techniques such as cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (galvanostatic charge-discharge), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). CV and EIS results support significant electron transfer and Li^+ diffusion differences among different carbon sources. In this study, it is indicated that the surface area of the conductivity agent carbon source has a significant impact on the capacity of active electrode materials used in lithium-ion batteries. When ranking the performance of the cathode electrodes based on the first cycle discharge values at a current density of 20 mA/g, the order is as follows: graphene oxide (372 mAh/g) > a mixture of carbon and graphene (228 mAh/g) > graphene (196 mAh/g) > carbon black (177 mAh/g) > reduced graphene oxide (25 mAh/g). Similarly, at a current density of 30 mA/g for the first cycle discharge values: graphene oxide (374 mAh/g) > graphene (266 mAh/g) > a mixture of carbon and graphene (84 mAh/g) > reduced graphene oxide (74 mAh/g) > carbon black (26 mAh/g). The obtained results indicate that using different carbon sources as cathode electrode materials in Li-ion batteries could significantly contribute to energy-focused technologies.

Keywords: Lithium-Ion Battery, Cathode Electrode, Lithium Copper Pyrophosphate, Graphene, Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, Carbon Black.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın gerekleőtirilmesinde kıymetli bilgilerini her zaman benimle paylaőan, bana yol gösteren ve bu zorlu süreçte aramızdaki mesafelere rağmen desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli danıőman hocam Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ERTEKİN'e, Deneysel çalıőmalarımda engin bilgi ve tecrübeleri ile bana her zaman yardımda bulunan kıymetli hocam Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e,

Destek ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Demet ZER, Dr. Öğr. Üyesi Erhan KARACA ve Arő. Gör. Niyazi zelik'e,

Sonsuz moral ve destekleri ile her koőulda yanımda olan, sabır gösteren sevgili ailem ve İsmail SYÜNMEZ'e,

Sonsuz Teőekkürler...

Sebile Gökçen SARAÇ

Ocak 2024, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. PİL Kimyası.....	3
2.2. Pillerin Tarihçesi	5
2.3. PİL Çeşitleri ve Özellikleri	5
2.3.1. Birincil Piller / Tek Kullanımlık Piller.....	6
2.3.2. İkincil Piller/ Şarj Edilebilir Piller	7
2.4. Lityum İyon Bataryaların Çalışma Prensibi.....	10
2.5. Lityum İyon Batarya Bileşenleri	12
2.5.1. Pozitif Elektrot (Katot) Malzemeleri.....	12
2.5.2. Negatif Elektrot (Anot) Malzemeleri	15
2.6. Lityum İyon Pillerin Performansını Etkileyen Faktörler	20
2.7. Karbon Esaslı Katot Malzemeleri	22
2.7.1. Grafen ve Türevlerinin Genel Özellikleri	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Elektrot Hazırlanması.....	27
3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar	28
3.3. Kullanılan Malzemeler	29
3.4. Kullanılan Enstrümental Analiz Yöntemleri.....	30

3.4.1. Raman Spektroskopisi	30
3.4.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	31
3.4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	32
3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	33
3.4.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET)	34
3.5. Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	35
3.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	36
3.5.2. Kronopotansiyometri (Galvanostatik Şarj-Deşarj)	36
3.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	37
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Malzeme Karakterizasyon Sonuçları	38
4.1.1. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Bileşiğinin Malzeme Karakterizasyon Sonuçları	38
4.1.2. Toz Grafen ve Türevlerinin Malzeme Karakterizasyon Sonuçları	44
4.1.3. Kaplanmış Elektrotların Malzeme Karakterizasyon Sonuçları	53
4.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları	58
4.2.1. Kaplanmış Elektrotların Dönüşümlü Voltametri (CV) Analiz Sonuçları.....	58
4.2.2. Kaplanmış Elektrotların Şarj-Deşarj Döngüleri	60
4.2.3. Kaplanmış Elektrotların Elektrokimyasal Empedans (EIS) Analiz Sonuçları	
69	
5. YORUM.....	74
6. KAYNAKLAR	77
EKLER.....	81
EK 1 – Elektrokimyasal Potansiyel/Zaman Grafikleri	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bir hücrenin elektrokimyasal çalışma prensibi (deşarj (a), şarj (b)) [9].	4
Şekil 2.2. Batarya türlerinin tarihsel gelişimi [12].	5
Şekil 2.3. Temel pil sistemleri tarafından sağlanan spesifik enerji (Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (Wh/L) birincil piller/ tek kullanımlık piller için Şekil 2.3.2.4.1 (a)'da ve yeniden şarj edilebilir piller için 2.3.2.4.1 (b)'de gösterilmektedir [9].	9
Şekil 2.4. Lityum iyon pillerde interkalasyon mekanizması [12].	11
Şekil 2.5. Lityum iyon piller için kullanılan bazı yaygın katot malzemelerinin kristal yapıları (katman yapılı LiCoO_2 bileşiği (a), spinel yapılı LiMn_2O_4 bileşiği (b), polianyonik yapılı LiFePO_4 bileşiği (c)) [23].	15
Şekil 2.6. İnterkalasyon tipi anot malzemeleri [17].	18
Şekil 2.7. Yaygın anot malzemelerinin spesifik kapasite ve potansiyel karşılaştırması ((vs Li/Li^+)/V) [12].	20
Şekil 2.8. Li-iyon batarya performansını etkileyen faktörler [33].	21
Şekil 2.9. Katot aktif malzemesinde iletken katkı maddeleri olarak grafen ve karbon siyahının iletkenlik mekanizmalarının şematik gösterimleri (grafen için düzlemden noktaya (a), karbon siyahı için noktadan noktaya (b) modelleri) [26].	24
Şekil 2.10. Grafen malzemesinin bağ yapısı [25].	25
Şekil 2.11. Grafen ve grafen türevlerinin (grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit) bağ yapıları ve sahip oldukları fonksiyonel gruplar [25].	26
Şekil 3.1. Elektrot hazırlama süreci ve grafit kağıt üzerine damla döküm yöntemiyle hazırlanan elektrodun görüntüsü.	28
Şekil 3.2. Beş girişli elektrokimyasal hücre düzeneği.	29
Şekil 3.3. Raman (WITech alpha 300R) analiz cihazı.	31
Şekil 3.4. X-ışını difraksiyonu (XRD, PanAnalytical Empyrean) analiz cihazı (a) ve numune yerleştirme bölmesi (b).	32
Şekil 3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, SPECS) analiz cihazı.	33
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Tescan, GAIA3) analiz cihazı.	34

Şekil 3.7. Brunauer–Emmett–Teller (BET, Quantachrome Instruments, Autosorb 1) analiz cihazı.	35
Şekil 3.8. CH Instruments 6011D galvanostat/potansiyostat cihazı.	35
Şekil 3.9. Tersinir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonuna ait dönüşümlü voltametri eğrisi [52].	36
Şekil 3.10. Tipik bir (a) Nyquist eğrisi ve (b) eşdeğer devre direnci [50].	37
Şekil 4.1. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ XRD analiz grafiği.	39
Şekil 4.2. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin Raman spektrumu.	40
Şekil 4.3. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin genel tarama XPS analiz spektrumu.	41
Şekil 4.4. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ numunesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.	42
Şekil 4.5. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz numunesinin 50.00 ve 100.00 (şekil içindeki görüntü) büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri.	43
Şekil 4.6. Toz grafen türevlerinin XRD analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).	45
Şekil 4.7. Toz grafen türevlerinin Raman spektrumları (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).	47
Şekil 4.8. Toz grafen türevlerinin XPS analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).	48
Şekil 4.9. Toz grafen türevlerinin BET analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).	50
Şekil 4.10. Toz grafen türevlerinin, 2.00, 5.00 ve 20.00 (şekil içi) büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).	52
Şekil 4.11. Kaplanan elektrotların x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) grafikleri.	54
Şekil 4.12. Elektrotların 10.00 ve 50.00 büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü: kaplanmamış grafit kağıdı elektrodu (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen içeren kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen oksit içeren kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi olarak karbon siyahı içeren kaplanmış elektrot (d), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı ve grafen (1:1) içeren kaplanmış elektrot (e) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit içeren kaplanmış elektrot (f).	57

- Şekil 4.13. 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde 0,5, 1 ve 5 mV/s farklı tarama hızında farklı karbon kaynakları içeren Li₂CuP₂O₇ elektrotların dönüşümlü voltametri sonuçları: (iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen kullanılarak kaplanmış elektrot (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen oksit ile kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı+grafen (1:1) ile kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi olarak karbon siyahı ile kaplanmış elektrot (d) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit ile kaplanmış elektrot (e)). 59
- Şekil 4.14. Grafenin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b))...... 61
- Şekil 4.15. Grafen oksit iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b))...... 62
- Şekil 4.16. Karbon siyahı ve grafen (1:1) karışımı iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)). 64
- Şekil 4.17. Karbon siyahı iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b))...... 65
- Şekil 4.18. İndirgenmiş grafen oksit iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b))...... 66
- Şekil 4.19. Kaplanmış elektrotların 0,1 M LiPF₆ destek elektrolit içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj-deşarj döngüsünden önce ve 50 döngü sayısı sonrası elde edilen Nyquist grafikleri: iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen ile kaplanmış elektrot (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen

oksit ile kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı+ grafen ile kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi karbon siyahı ile kaplanmış elektrot (d) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit ile kaplanmış elektrot (e)).	70
Şekil 4.20. EIS verileri kullanılarak elde edilen eşdeğer devre modeli.	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın kullanılan ikincil batarya türlerinin avantaj ve dezavantajları [18, 19].	10
Çizelge 2.2. Yaygın katot malzemelerinin teorik kapasite, çalışma voltajı ve enerji yoğunluğu değerleri [12].	15
Çizelge 2.3. Grafen, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) genel özellikleri [48].	26
Çizelge 4.1. Toz $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları.	41
Çizelge 4.2. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ numunesinin yüzey alanı ve gözenek özellikleri (^a adsorpsiyon izoterm eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı, ^b toplam gözenek hacmi, ^c BJH yöntemi ile elde edilen ortalama mezo gözenek çapı).	43
Çizelge 4.3. Toz grafen türevlerinin pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları.	49
Çizelge 4.4. Toz grafen türevlerinin yüzey alanı ve gözenek özellikleri (^a Adsorpsiyon izoterm eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı, ^b Toplam gözenek hacmi, ^c BJH yöntemi ile elde edilen ortalama mezo gözenek çapı).	51
Çizelge 4.5. Kaplanan elektrotların pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları.	54
Çizelge 4.6. 20 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.	67
Çizelge 4.7. 30 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.	68
Çizelge 4.8. Şarj ve deşarj işlemleri öncesinde ve sonrasında elde edilen EIS eğrilerinin Şekil 4.20 devresiyle çakışan parametrelerle ilgili sonuçları.	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

D	Ortalama kristal boyutu
Θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
C	Kapasitans
Q	Sabit faz elemanı (CPE)
R_s	Çözelti direnci
R_{ct}	Elektron transfer direnci
W	Warburg empedansı
R_{tot}	Toplam yük transfer direnci

Kısaltmalar

CV	Dönüşümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım difraksiyonu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Barrett Joyner Halenda
PVDF	Polivinilidin florür
SHE	Standart hidrojen elektrotu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Ni-MH	Nikel metal hidrür
CMC	Karboksimetil selüloz

EC	Etilen karbonat
DMC	Dimetil karbonat
PC	Propilen karbonat
DEC	Dietil karbonat
PP	Polipropilen
PE	Polietilen
OCP	Açık devre potansiyeli
GO	Grafen oksit
rGO	İndirgenmiş grafen oksit

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfus artışı ve hızlı sanayileşme nedeniyle küresel enerji tüketimi sürekli artmaktadır. Günümüzde mevcut enerji üretiminin yaklaşık % 90'ı akaryakıt, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlara dayanmaktadır. Düşük karbonlu bir ekonomiye geçiş düşünüldüğünde, dünyanın dört bir yanındaki hükümetler, işletmeler ve tüketiciler, elektrikli araçlar, güneş panelleri ve rüzgâr türbinleri dahil olmak üzere yenilenebilir enerji teknolojilerine önemli miktarda yatırım yapmaktadır. Özellikle elektrikli araçlarda güç kaynağı olarak kullanılan batarya sistemlerinde yaşanan gelişmeler, bu eğilimi ve elektrikli araçların pazardaki yerini gün geçtikçe büyütmektedir [1, 2].

Batarya teknolojisi, taşınabilir elektroniklerden ulaşım ve şebeke ölçeğinde enerji depolamaya kadar yaşamın her yerinde mevcuttur. Pillere olan talep küresel olarak gün geçtikçe artmaktadır. 2014 yılında 62 milyar ABD doları olan pil pazarının büyüklüğü, 2019'da iki katına çıkarak 120 milyar ABD dolarına yükselmiştir. Küresel pil tüketiminin önümüzdeki on yıl içinde beş kat artması beklenmektedir. 2024 yılına kadar, lityum-iyon pillerin pazarda tek başına 53,8 milyar ABD doları değerine ulaşacağı öngörülmektedir [3].

Son zamanlarda, bu teknolojide 2050 yılına kadar Avrupa fosilsiz toplum hedefine katkıda bulunmak amacıyla büyük ölçekli Avrupa araştırma girişimi “Batarya 2030+” ortaya çıkmıştır. Bugün mevcut olan şarj edilebilir pil teknolojileri arasında lityum-iyon piller, 260 Wh.kg^{-1} olan yüksek spesifik gravimetrik enerji yoğunluğu ve 500 Wh.L^{-1} üzerine çıkabilen enerji yoğunluğu nedeniyle, oybirliğiyle en yetenekli elektrokimyasal enerji depolama teknolojisi olarak kabul edilmiştir [4, 5].

Lityum-iyon piller, lityum içeren bileşiklerden oluşturulan elektrotlar arasında lityumun girip çıktığı zaman meydana gelen oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları sonucunda elektrik enerjisi elde etme prensibi ile çalışır. Bu sistemlerin verimliliğinin artırılmasında son yirmi yılda olumlu gelişmeler sağlanmıştır. Ancak, üretim maliyeti hala yüksektir ve mevcut lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğu, büyüyen enerji piyasasının taleplerini karşılamakta güçlük çekmektedir. Bu sorunlara yönelik olarak batarya sistem tasarımı,

alternatif yeni elektrot ve elektrolit malzemelerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar devam etmektedir [6].

Bilindiği üzere, elektrot malzemeleri lityum iyon bataryaların, enerji yoğunluğunun belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Şu anda, ticari grafit anot malzemesi, geleneksel katot malzemelerinden daha yüksek olan 360 mAh g^{-1} 'lik spesifik bir kapasite sunabilmektedir. Katot malzemeleri genellikle anot malzemesine göre daha yüksek maliyet göstermektedir. Bu nedenle katot malzemesi, yüksek enerji yoğunluğu ve düşük maliyetli lityum iyon bataryalar elde etmede sınırlayıcı bileşen haline gelmektedir. Birçok çalışma, katot malzemelerinin elektrokimyasal performansının sentez yoluna, koşullara ve test parametrelerine bağlı olduğunu göstermiştir. Genel olarak, optimize edilmiş tane morfolojisi ve uygun boyutun elektrokimyasal performanslarını arttırdığı gösterilmiştir. Elektrot malzemelerinin seçimine bağlı olarak, lityum-iyon pillerin çalışma voltajı, enerji yoğunluğu, ömrü ve güvenliği büyük ölçüde değişebilmektedir. Mevcut katot malzemelerine alternatif olarak katodun enerji yoğunluğunu arttırmanın bir yolu, literatürde kristal yapıdaki oksijen anyonlarını polianyonlarla değiştirmek olarak belirtilmektedir. Örneğin fosfatlar, endüktif bir etki ile açıklanan aynı geçiş metali redoks çiftleri için oksitlerden daha yüksek voltajlar sergilemektedir. Elektronegatif fosfor atomları, geçiş metali ile ortak bir oksijeni paylaşır ve elektronları oksijenden çeker. Böylece metal-oksijen bağı daha iyonik hale gelir ve katodun voltajı lityuma göre artar [7, 8].

Bu tez çalışmasında, iletkenlik dolgu malzemesi olarak belirli oranlarda farklı karbon kaynakları (grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1) ve elektroaktif malzeme olarak ise lityum bakır pirofosfatın ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) birlikte karıştırılarak karbon bazlı elektrot üzerine kaplanmasıyla hazırlanan 5 farklı elektrotun lityum iyon bataryaların katot tarafında kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotlarının, kullanılan toz grafen türevleri ve $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'ın malzeme karakterizasyon testleri Raman Spektroskopisi, X-Işını Difraksiyonu (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş, ardından beş girişli elektrokimyasal hücrede $0,1\text{M LiPF}_6$ içeren etilen karbonat

ve propilen karbonat 1:2 (V/V) organik çözücülerini kullanılarak hazırlanan elektrolit çözeltileri içerisinde dönüşümlü voltametri (CV), kronopotansiyometri (galvanostatik şarj-deşarj) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı karbon kaynaklarının elektrokimyasal performansları incelenerek, bu kaynaklar arasındaki farklar ve elde edilen şarj-deşarj kapasiteleri ve çevrim performans sonuçları değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

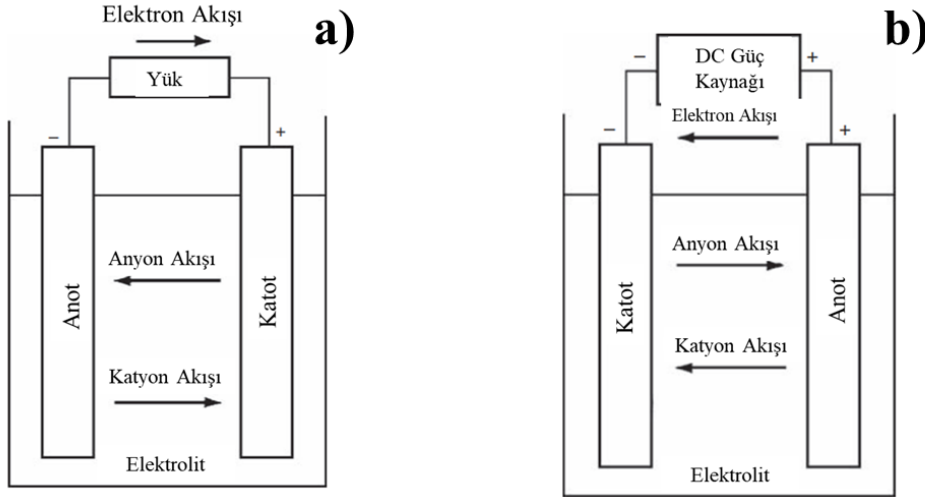
2.1. Pil Kimyası

Piller (batarya), aktif maddelerinde bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme /oksidasyon -indirgenme redoks reaksiyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır [9].

Bilimsel olarak elektrokimyasal veya galvanik hücreler olarak bilinmektedir. Galvanik reaksiyonlar termodinamik olarak gerçekleşmeye uygundur (serbest enerji farkı, ΔG , negatiftir) ve farklı pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip iki malzeme bir elektronik yük ile bağlandığında kendiliğinden meydana gelmektedir. Daha düşük pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzeme, daha yüksek pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzemeye dış devre tarafından elektronlar sağlayan bir oksidasyon reaksiyonuna, diğer malzeme ise bir indirgeme reaksiyonuna girmektedir. Bu yarı reaksiyonlar eşzamanlı olarak meydana gelmekte ve dış devre yoluyla elektron transferi ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Daha düşük pozitif standart indirgeme potansiyeline sahip malzemeyedeşarj sırasında negatif elektrot veya anot (elektron verdiği için), daha yüksek pozitif standart indirgeme değerine sahip malzemeye isedeşarj esnasında pozitif elektrot veya katot (elektron aldığı için) denilmektedir [10].

Deşarj sırasında bir hücrenin çalışması Şekil 2.1 (a)'da şematik olarak gösterilmiştir. Hücre bir dış yüke bağlandığında, elektronlar anottan dış yük aracılığıyla katoda akar, burada elektronlar alınır ve katot malzemesi indirgenir. Elektrolitteki yükler ise, anyonların (negatif iyonlar) ve katyonların (pozitif iyonlar) sırasıyla anoda ve katoda

akışıyla tamamlanmaktadır. Şarj edilebilir bir hücrenin şarj edilmesi esnasında, akım akışı tersine dönmekte ve Şekil 2.1 (b)'da gösterildiği gibi pozitif elektrotta yükseltgenme ve negatif elektrotta ise indirgenme gerçekleşmektedir. Anot, oksidasyonun meydana geldiği elektrot ve indirgemenin gerçekleştiği elektrot ise katot olduğundan, pozitif elektrot şarj esnasında artık anot ve negatif elektrot ise katottur [9, 11].



Şekil 2.1. Bir hücrenin elektrokimyasal çalışma prensibi (deşarj (a), şarj (b)) [9].

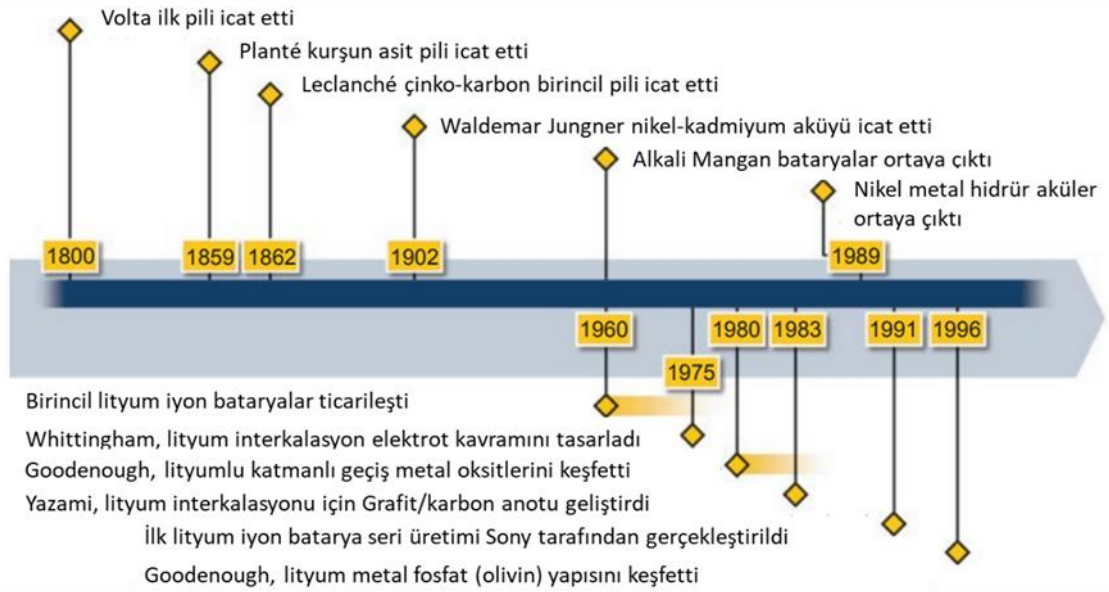
Literatürde "Pil" terimi sıklıkla kullanılmaktadır, pillerin temel elektrokimyasal birimi ise "hücre" olarak adlandırılmaktadır. Bir pil, istenen çıkış voltajına ve kapasitesine bağlı olarak bu hücrelerden bir veya daha fazlasının seri, paralel veya her ikisinin de bağlanmasından oluşmaktadır.

Hücre üç ana bileşenden oluşur:

- i. **Anot veya negatif elektrot:** Elektrokimyasal reaksiyon sırasında dış devreye elektron veren ve oksitlenen taraftır.
- ii. **Katot veya pozitif elektrot:** Elektrokimyasal reaksiyon sırasında dış devreden elektron alan ve indirgenen taraftır.
- iii. **Elektrolit veya iyonik iletken:** Anot ve katot arasında hücre içinde iyonlar olarak yük aktarımı için ortam sağlamaktadır. Elektrolit tipik olarak, iyonik iletkenlik kazandırmak için çözülmüş tuzlar, asitler veya alkaliler içeren su veya diğer çözücüler gibi bir sıvılardan oluşmaktadır. Bazı piller, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletkenler olan katı elektrolitler veya jel tipi polimer elektrolitler kullanmaktadır [9].

2.2. Pillerin Tarihçesi

İtalyan bilim insanı Alessandro Volta 1800'lü yıllarda ilk kez pilin tanımını yapmıştır. 1860 yılında Gaston Planté tarafından kurşun-asit pillerin icat edilmesi ve 1880'de piyasaya sunulması ile pil teknolojisi gelişmeye devam etmiştir. Şekil 2.2'de uzun süredir piyasada olan farklı pillerin tarihsel gelişimini göstermektedir. İlk kez seri üretilen birincil lityum piller, 1960'ların ortalarında piyasaya girmiştir. 1990 yılında, şarj edilebilir lityum metal pillerin piyasaya sürülmesi, güvenlik sorunları nedeniyle başarısız olmuştur. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Sony, interkalasyon konseptine sahip lityum iyon hücreyi piyasaya sürmüştür. Bu teknolojinin temeli, John Goodenough'un (katot) patenti ve Sony'nin karbon elektrotları hakkındaki teknik bilgisine dayanmaktadır. Katot için lityum kobalt oksit (LiCoO_2) ve anot için amorf karbon, Sony'nin o zamanki lityum iyon hücresinde kullanılmıştır. Geliştirilen bu hücrenin uygulama alanı tüketici elektroniği (video kameralar vb.) olmuştur [12, 13].



Şekil 2.2. Batarya türlerinin tarihsel gelişimi [12].

2.3. Pil Çeşitleri ve Özellikleri

Elektrokimyasal hücreler ve piller, yeniden şarj olma yeteneklerine bağlı olarak birincil (şarj edilemez) veya ikincil (şarj edilebilir) olarak tanımlanmaktadır. Birincil piller, kimyasal enerjilerini yalnızca bir kez elektrik enerjisine dönüştürmek için tasarlanmıştır. Hücre reaksiyonu tersinir değildir. İkincil piller, tersine çevrilebilir enerji dönüştürücülerdir ve birçok döngü, yani tekrarlanan deşarjlar ve şarjlar için

tasarlanmıştır. Hücre reaksiyonu, hücreden elektrik geçirilerek (şarj edilerek) tersine çevrilebilmektedir [14].

2.3.1. Birincil Piller / Tek Kullanımlık Piller

2.3.1.1. Çinko Anot Bataryalar

Geliştirilen ilk hücrelerden biri olan bu piller demiryolu telgraflarına ve elektrikli zillere elektrik sağlayan Leclanché hücresi (1866) olarak bilinmektedirler. Hali hazırda gelişmiş çinko-karbon ve alkali hücrelerde olduğu gibi, anot malzemesi metalik çinkodur. Çinko kullanımının nedeni, 820 A.h/kg'lık yüksek spesifik şarj kapasitesi, sulu elektrolitlerde kullanılabilmesi ve standart bir hidrojen elektrotuna (SHE) göre -0,76 V' luk yüksek negatif potansiyedir. Bir mangan dioksit (MnO_2) katodu ile birleştirilirse, 1,5 V' luk bir hücre voltajı elde edilebilmektedir. Bu hücreler sınırlı düzeyde yeniden şarj edilebilirlik sergilemektedirler. Bunun nedeni, çinkonun dendritik olarak çökmeye eğilimli morfolojik yapısıdır. Yoğun araştırmalara rağmen bu sorun iyileştirilememiştir [12].

2.3.1.2. Lityum Anot Bataryalar

Lityum, anot tarafı için ideal bir malzemedir. Çok hafif bir elementtir ve spesifik şarj kapasitesi 3862 A.h/kg'dır. Buna ek olarak, SHE'ye göre - 3,05 V'luk negatif bir redoks potansiyeline sahiptir. 600 Wh/kg'dan fazla spesifik enerjiler elde edilebilmektedir. Ancak lityumun yüksek indirgeme gücü nedeniyle sulu elektrolitler kullanılamamakta ve bunun yerine organik çözücüler kullanılmaktadır. Çoğu ticari lityum metal pilde, katot mangan dioksitten oluşur. Bu durum, 3 V'tan daha yüksek voltajlara izin vermektedir. Elektrokimyasal olarak metalik lityumun morfolojisi, şarj ve deşarj işlemleri için uygun olmadığından, genellikle metalik lityum anoduna sahip piller yeniden şarj edilemez piller olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, separatör boyunca lityum çökeltilerinin dendritik büyümesi gözlemlenebilir, bu durum katot ile kısa devrelere ve ardından yangınlara sebebiyet verebilmektedir [12].

2.3.2. İkincil Piller/ Şarj Edilebilir Piller

2.3.2.1. Kurşun-Asit Bataryalar

Kurşun-asit piller, 19. yüzyıla dayanan en eski şarj edilebilir enerji depolama sistemlerinden biridir. Temel olarak, kurşun-asit pil üç ana bileşenden oluşur: negatif elektrot, pozitif elektrot ve elektrolit. Negatif elektrot, metalik kurşun (Pb) içerirken, pozitif elektrot kurşun dioksit (PbO₂) içerir. Bu iki elektrot arasında ise sülfürik asit çözeltisi (H₂SO₄) bulunur [15]. 2 V'tan fazla olan hücre voltajı, sulu bir sistem için oldukça yüksektir. Sabit elektrolitli, kapalı sistem ve bakım gerektirmeyen bir batarya türüdür. Kurşunun yüksek ağırlığı nedeniyle bu bataryalarda spesifik enerji 30-50 Wh/kg aralığında elde edilebilmektedir. Döngü kararlılığı düşük olmasına rağmen, kurşun-asit aküyü kısa süreler için yüksek akımlarla şarj etmek yine de mümkün olmaktadır. Bu batarya türü otomobillerde marş aküsü olarak kullanılmaktadır. Kurşunun hem anotta hem de katotta reaksiyon ürünü olarak elektriksel iletkenliği olmayan kurşun sülfata (PbSO₄) dönüşmesi, iç direnci yükseltmektedir ve bu durum pilin bozulmasına yol açmaktadır. Kurşun-asit piller, akü pazarında halen %90'ın üzerinde bir paya sahiptir. Bunun nedeni düşük üretim maliyeti (malzeme, teknoloji) ve yüksek geri dönüştürülebilirliğe sahip olmasıdır [12, 16].

2.3.2.2. Nikel- Demir/Kadmiyum Bataryalar

Nikel bazlı şarj edilebilir piller ilk olarak 1900'lü yıllarda T. Edison (nikel-demir) ve W. Jungner (nikel-kadmiyum) tarafından geliştirilmiştir. Her iki pil tipinde de katot malzemesi nikel oksit hidroksit (NiO(OH)) ve elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Nikel-demir piller zaman içerisinde büyük gelişmeler gösterememiş ancak şarj edilebilir nikel-kadmiyum piller son derece güçlü sistemler haline getirilmiştir. Kadmiyum, 477 A.h/kg'lık yüksek spesifik şarj kapasitesi ve 1,2 V'luk hücre gerilimine sahiptir. Bu bataryalarda, 50-75 Wh/kg aralığında spesifik enerji değerlerine ulaşabilmektedir ve -40 °C'ye kadar sıcaklıklarda bile çok yüksek akım kapasitesi gösterebilmektedir. Kadmiyum kullanımına ilişkin AB düzenlemeleri nedeniyle, yalnızca tıbbi ve güvenlikle ilgili uygulamalarda, ayrıca yüksek güç gereksinimlerine sahip elektrikli aletlerde kullanımına izin verilmektedir [12, 15].

2.3.2.3. Nikel-Metal (Ni-MH) Hidrür Bataryalar

Nikel-Metal Hidrür (Ni-MH) piller ilk olarak 1960'larda çalışılmıştır. Ni-MH piller metal hidrür anotları, nikel hidroksit katotları ve alkali elektrolitleri içermekte ve 1,35 V'luk hücre gerilimine sahiptirler. Hem anot hem de katot, geniş yüzey alanına sahip gözenekli yapılardır, bu nedenle düşük iç direnç ve yüksek performans yeteneğine sahiptirler. Uygulamada Ni-MH piller, sağladıkları yüksek enerji ve güç yoğunluğu (40-110 Wh/kg, 200-1200 W/kg), çevre dostu olmaları, geniş sıcaklık çalışma aralığı (-30 ila 70 °C), uzun ömürleri, düşük bakım ve maliyet gibi özellikleri nedeniyle telekomünikasyonda kesintisiz ve hibrit elektrikli araçlara güç sağlamak için kullanılmaktadır [15].

2.3.2.4. Sodyum-Sülfür (Na-S) Bataryalar

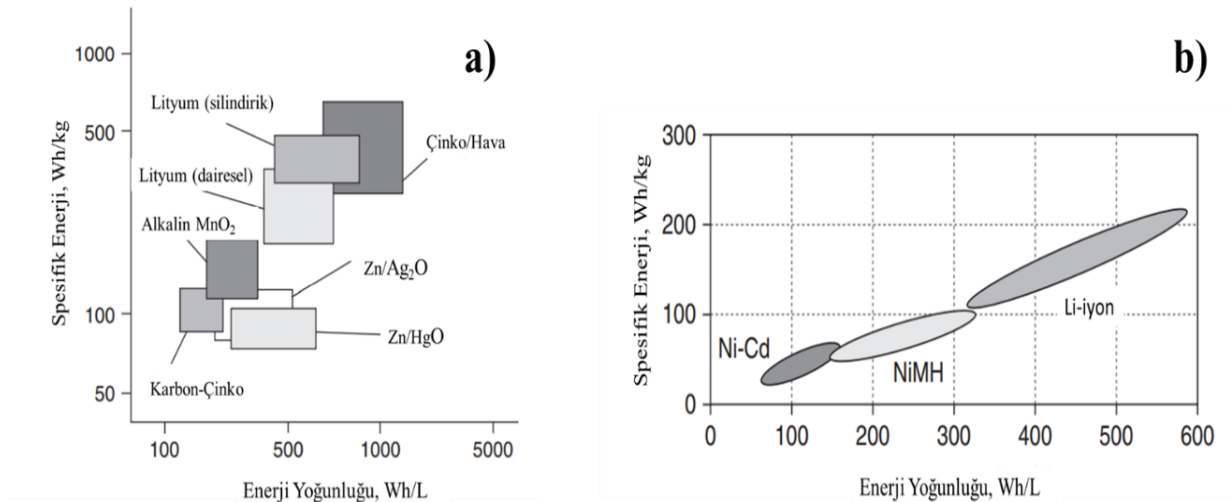
Sodyum sülfür (Na-S) pil tipi ilk olarak 1967'de Ford tarafından icat edilmiştir. Na-S piller, 300–350°C çalışma sıcaklığında eriyik sodyum anotları, eriyik sülfür katotları ve sodyum iyonuna iletken bir seramik elektrolitten oluşmaktadır. Na-S pilin teorik enerji yoğunluğu 760 Wh/kg, pratik enerji ve güç yoğunluğu ise sırasıyla 150–240 Wh/kg ve 150–230 W/kg'dır. Na-S piller, tipik olarak ~ 2500 döngülük uzun bir çevrim ömrüne ve 1,78–2,07 V'luk bir hücre gerilimine sahiptir. Yüksek spesifik enerji ve güç yoğunluğu, yüksek akım ve hız kapasitesi, yüksek elektrik verimliliği, düşük gürültü ve çevre dostu özellikleri ile bilinmektedir. Na-S pillerin en büyük dezavantajı, bir ısı kaynağının gerekliliği ve eriyik sodyum ve sülfür arasındaki yüksek sıcaklıklardaki ekzotermik reaksiyondur [15].

2.3.2.5. Lityum-İyon Bataryalar

Lityum, 6,94 u atom ağırlığı, 0,534 g.cm⁻³ yoğunluğu ve tüm metal elektrotlar arasında en düşük potansiyel olan -3,045 V standart elektrot potansiyeli ile doğadaki en hafif metaldir. 1970'lerde, ilk lityum metal pil, katot olarak titanyum sülfür ve anot olarak lityum metali kullanılarak hazırlanmıştır. Ancak, şarj sırasında lityumun düzensiz birikmesi ve dağılımından kaynaklanan lityum dendritler, büyük ölçüde geri dönüşü olmayan aktif lityum kaybına ve hatta pilin kısa devre yapmasına neden olmuştur. 1980'lerde, lityum iyonlarının grafit malzemelere tersinir ve serbestçe gömülebildiği keşfedilmiş ve anot malzemesi olarak grafitin kullanımı gerçekleştirilmiştir [17].

Lityum-iyon (Li-iyon) piller, pozitif ve negatif elektrot malzemeleri olarak lityum depolama bileşikleri kullanılmaktadır. Her bir döngüde, pozitif ve negatif elektrotlar arasında lityum iyonları (Li^+) alışverişi yapılmaktadır. Negatif elektrot malzemesi genel olarak bir bakır akım toplayıcı üzerine kaplanan katmanlı yapıda bir malzeme olan grafitten yapılmaktadır. 1991'de Sony tarafından pazarlanan ilk piller ve şu anda mevcut olanların çoğu, pozitif elektrot malzemesi olarak LiCoO_2 kullanılmaktadır. Daha yakın zamanlarda geliştirilen lityum demir fosfat (LiFePO_4), lityum mangan dioksit (LiMn_2O_4 , spinel), lityum nikel mangan kobalt oksit $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$, NMC ve lityum nikel kobalt alüminyum oksit $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$, NCA gibi diğer pozitif elektrot malzemeleri alternatif olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin her biri farklı uygulamalar için, düşük maliyet, yüksek termal kararlılık, uzun çevrim ömrü ve yüksek kapasite gibi avantajlar sunmaktadır [9].

Şekil 2.3, birincil piller (tek kullanımlık piller) ve ikincil piller (yeniden şarj edilebilir piller) için sağlanan özgül enerji (Wh/kg) ve enerji yoğunluğunu (Wh/L) karşılaştırmak amacıyla sunulmuştur. Lityum piller, diğer pillere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip oldukları için bu karşılaştırmada öne çıkarlar. Ayrıca, şarj edilebilir olmaları, uzun ömürleri ve çevre dostu özellikleriyle tercih edilen bir seçenek haline gelmektedirler.



Şekil 2.3. Temel pil sistemleri tarafından sağlanan spesifik enerji (Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (Wh/L) birincil piller/ tek kullanımlık piller için Şekil 2.3.2.4.1 (a)'da ve yeniden şarj edilebilir piller için 2.3.2.4.1 (b)'de gösterilmektedir [9].

Çizelge 2.1’de yaygın olarak kullanılan ikincil batarya türlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1. Yaygın kullanılan ikincil batarya türlerinin avantaj ve dezavantajları [18, 19].

Batarya Türü	Avantaj	Dezavantaj
Kurşun-Asit	<ul style="list-style-type: none">✓ Düşük maliyet✓ Düşük oranda kendi kendine deşarj olma✓ Güvenilir	<ul style="list-style-type: none">• Kısa çevrim ömrü• Düşük performans• Çevre dostu değil
Nikel-Demir/Kadmiyum	<ul style="list-style-type: none">✓ Dayanıklı ve güvenilir	<ul style="list-style-type: none">• Toksik malzemelerden üretilir• Yüksek oranda kendi kendine deşarj olma
Nikel-Metal Hidrür	<ul style="list-style-type: none">✓ Çevre dostu✓ Yüksek enerji yoğunluğu✓ Düşük maliyet	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek oranda kendi kendine deşarj olma
Sodyum-Sülfür	<ul style="list-style-type: none">✓ Uzun deşarj süresi✓ Yüksek enerji yoğunluğu✓ Çevre dostu	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek operasyon sıcaklığı (300°C’nin üzerinde çalıştırılması gerekmektedir)• Sızıntıyı önlemek için ekstra maliyet
Lityum-İyon	<ul style="list-style-type: none">✓ %100’e yakın enerji depolama verimliliği✓ Yüksek enerji yoğunluğu✓ Düşük oranda kendi kendine deşarj olma	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek yatırım maliyeti

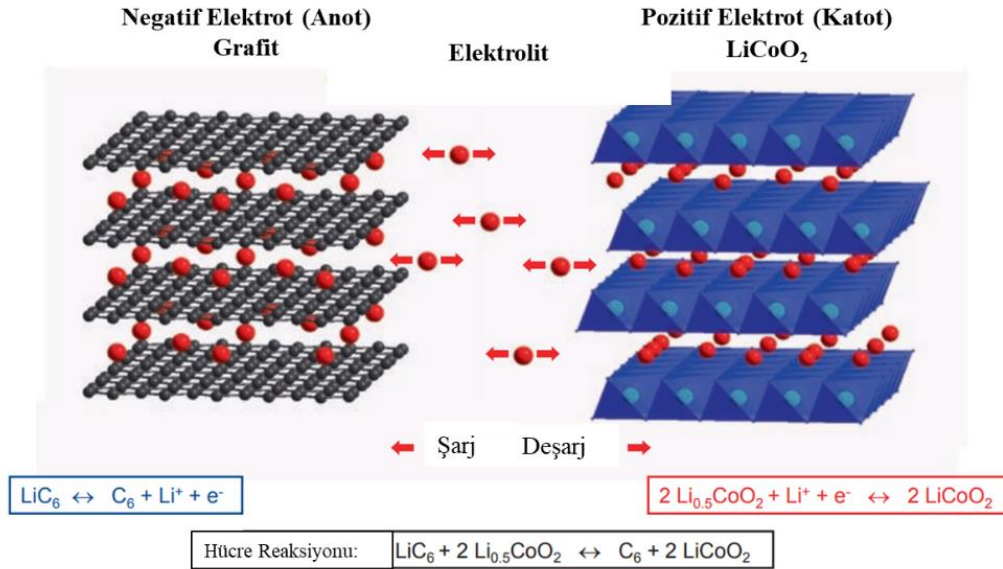
2.4. Lityum İyon Bataryaların Çalışma Prensibi

Li-iyon bataryaların hücrelerindeki aktif malzemeler, lityum iyonlarının konakta önemli bir yapısal değişiklik olmaksızın bir konakçıya geri dönüşümlü olarak çıkarıldığı veya yerleştirildiği bir interkalasyon işleminde lityumu tersine çevrilebilir şekilde dahil ederek çalışmaktadır. Bu süreçte elektrolit kimyasal reaksiyona girmez. Bir Li-iyon hücresinin

katot (pozitif) malzemesi metal oksittir. Anot (negatif) ise çoğunlukla grafit gibi katmanlı bir yapıya sahip karbon malzemedir.

Bir Li-iyon hücre şarj edildiğinde, aktif pozitif (katot) elektrot malzemesi yükseltgenir ve aktif negatif (anot) elektrot malzemesi indirgenir. Bu işlemde lityum iyonları, Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi, elektrolit aracılığıyla lityum kobalt oksit (LiCoO_2)'ten (katot tarafından) grafit tabakasına (anot tarafına) göç eder. Boşaltma sırasında bunun tam tersi gerçekleşmektedir. Deşarj reaksiyonu sırasında, lityum iyonları anottan hareket eder ve katot kristallerinin katmanları arasındaki boşluklara girer bu işlem "interkalasyon" olarak adlandırılmaktadır [20, 21].

Sodyum veya potasyum iyonlarıyla karşılaştırıldığında küçük çapa sahip lityum iyonu, farklı oksidik katot malzemelerinde daha hızlı bir kinetik sergilemektedir. Diğer alkali metallerin aksine, lityum iyonları grafit ve silikonda tersinir olarak interkalasyon ve deinterkalasyon yapabilmektedir. Hücrede metalik lityum bulunmadığından, Li-iyon piller kimyasal olarak daha az reaktif, daha güvenli ve negatif elektrot malzemesi olarak lityum metal kullanan lityum pillere göre daha uzun çevrim ömrü sunmaktadır [9, 12].



Şekil 2.4. Lityum iyon pillerde interkalasyon mekanizması [12].

2.5. Lityum İyon Batarya Bileşenleri

Li-iyon piller genel olarak katot, anot, elektrolit ve separatör olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır. Katot malzemelerinin amacı, tüm pil sistemi için lityum iyonlarını sağlamaktır. Anot tarafında ise genellikle iletken, katmanlı karbon malzemesi olan grafit kullanılmaktadır. Anot ve katot elektrotlar hazırlanırken polivinilidin florür (PVDF) veya karboksimetil selüloz (CMC) gibi polimerik bağlayıcılar, karbon siyahı gibi iletkenlik dolgu malzemesi ile birlikte aktif malzeme akım toplayıcıya eşit şekilde yüklenerek hazırlanmaktadır. Li-iyon pillerdeki elektrolit, lityum iyonlarının katot ve anot arasında serbest taşınması için önemli bir ortamdır. Elektrolit genellikle lityum tuzlarından (LiPF_6 , LiClO_4 ve LiBF_4) ve organik çözücülerden oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan organik çözücüler, etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) tır. Separatörün lityum iyon pildeki işlevi ise, anot ve katodun temas etmesini, böylelikle pilin kısa devre yapmasını önlemektir. En yaygın olarak kullanılan seperatör membranlar, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi polimerlerdir [17, 22].

2.5.1. Pozitif Elektrot (Katot) Malzemeleri

Katot malzemeleri, bataryanın çalışma voltajını, kapasitesini ve çevrim ömrünü belirleyen lityum iyon pilin temel bileşenlerinden biridir. Potansiyel katot malzemeleri genel olarak katman yapılı katot malzemeleri (LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), spinel yapılı katot malzemeleri (LiMn_2O_4 ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) veya polianyonik yapılı katot malzemeleri (LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) içermektedir. İdeal katot malzemesi aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [17]:

- ✓ Yüksek kapasite;
- ✓ Yüksek yükseltgenme-indirgenme potansiyeli;
- ✓ İyi kimyasal ve termal kararlılık;
- ✓ Yüksek iyonik ve elektronik iletkenlik;
- ✓ Yüksek güvenlik;
- ✓ Düşük maliyet

2.5.1.1. Katman Yapılı Katot Malzemeleri

Yaygın olarak kullanılan katman yapılı katot malzemeleri, lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum nikel oksit (LiNiO_2) ve lityum mangan oksit (LiMnO_2). Bunlar arasında, LiCoO_2 ticarileştirilen ilk katmanlı katot malzemesi olarak bilinmektedir. LiCoO_2 bileşiğinin teorik spesifik kapasitesi 274 mAh/g ve ortalama çalışma voltajı 3-4,2 V aralığında değişmektedir (vs (Li/Li^+)). Döngü sırasında kapasitenin hızlı bir şekilde azalması ve sahip olduğu yüksek maliyet bu malzemenin en büyük dezavantajları olarak bilinmektedir. LiNiO_2 katot malzemesinin teorik spesifik kapasitesi 275 mAh/g ve ortalama çalışma voltajı 2,5-4,2 V aralığındadır. Li^+ ve Ni^{2+} iyonlarının benzer boyutları nedeniyle nikel iyonları, lityum bölgelerine göç edebilmekte ve lityum iyonlarının difüzyonunu engelleyen bir düzensizlik yaratabilmektedir. Ek olarak, şarj-deşarj sırasında çevrim performansını engelleyen yapısal değişikliklere de neden olabilmektedir. LiMnO_2 'nin teorik spesifik kapasitesi 285 mAh/g ve ortalama çalışma voltajı ise 2,5-4,2 V aralığında değişmektedir. Katman yapılı LiMnO_2 malzemesini sentezlemek zordur çünkü sentez esnasında spinel yapılara dönüşebilmektedir. Bu nedenle, katot malzemesi olarak LiMnO_2 'nin kullanım alanı kısıtlı olmaktadır [23]. LiCoO_2 , LiNiO_2 ve LiMnO_2 gibi katman yapılı katot malzemelerinin sahip olduğu yukarıda bahsedilen dezavantajları nedeniyle, bu malzemelere farklı geçiş metallere karıştırılması, performanslarını iyileştirmenin bir yolu olarak bulunmuştur. Örneğin, LiCoO_2 'nin daha yüksek elektron ve iyon transfer hızına sahip olduğu Li-Ni-Co-Mn-O üçlü malzemeleri ile yüksek kapasite, voltaj ve döngü kararlılığına sahip yeni katot malzemeleri elde etmek mümkün olmaktadır. Liu et al. 1999 yılında ilk kez yüksek elektrokimyasal performansa sahip üçlü katot malzemeleri hazırlamıştır ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM). Nikel açısından zengin üçlü katot malzemesinin yüksek kapasitesi (bileşiminde %60'tan fazla nikel bulunur), bu malzemeyi yüksek enerji yoğunluklu Li-iyon pilinin mevcut gelişimi için potansiyel bir katot malzemesi haline getirmektedir. Spesifik kapasitesi 200-210 mAh/g ve çalışma voltajı 3,0-4,3 V aralığındadır. Yaygın NCM üçlü katot malzemelerine ek olarak, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) gibi yüksek kapasiteli üçlü katot malzemesi de geliştirilmiştir. Spesifik kapasitesi 180-200 mAh/g ve çalışma voltajı 3,0-4,3 V aralığındadır. NCM ile karşılaştırıldığında, NCA daha yüksek yapısal stabiliteye sahiptir [17, 23, 24].

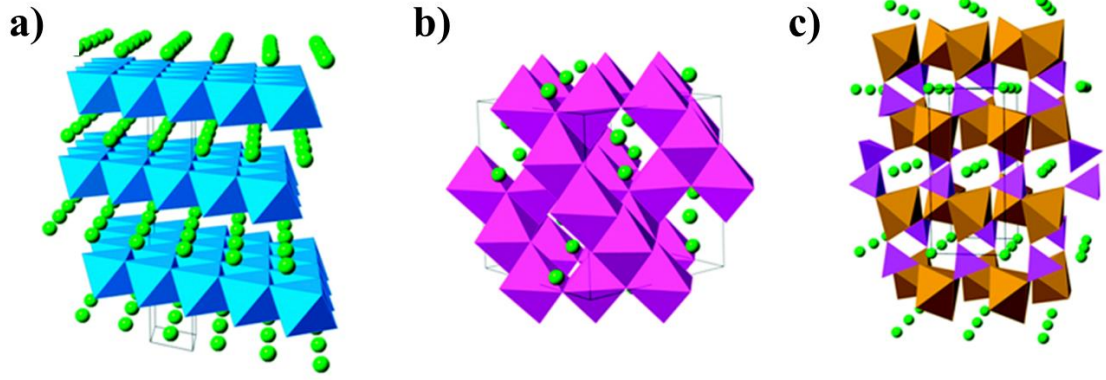
2.5.1.2. Spinel Yapılı Katot Malzemeleri

Lityum manganez (III,IV) oksit (LiMn_2O_4), yüksek güçlü Li-iyon piller için uygun olan üç boyutlu lityum iyon difüzyon kanalına ve yüksek hız performansına sahiptir. Lityum interkalasyonu ve deinterkalasyonu düzlemde değil, üç boyutlu (3D) gözenek ağında meydana gelmektedir. LiMn_2O_4 'ün teorik spesifik kapasitesi 148 mAh/g, gerçek spesifik kapasitesi 110-120 mAh/g ve çalışma voltajı ise 4 V'dur (vs (Li/Li^+)). Üretim maliyeti diğer katot malzemelerine göre nispeten düşük olmasına rağmen spesifik kapasitesi oldukça düşüktür. Elektrokimyasal performansını iyileştirmek için LiMn_2O_4 'e başka bir geçiş metali elementi (genellikle nikel, kobalt ve demir) eklenebilmektedir [17, 25, 26].

2.5.1.3. Polianyonik (Olivin) Yapılı Katot Malzemeleri

Olivin yapılı lityum demir fosfat (LiFePO_4), yüksek döngü performansı ve güvenliği nedeniyle Li-iyon bataryalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katot malzemesi, ilk olarak Goodenough ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır. Teorik spesifik kapasitesi 170 mAh/g ve çalışma voltajı yaklaşık 3,4 V (vs (Li/Li^+))'dur. Şarj ve deşarj prosesi sırasında, oktahedral bölgelerde işgal edilen Li^+ , LiFePO_4 ve FePO_4 'ün faz geçişi ile birlikte tek boyutlu kanalda iletilebilmektedir. PO_4^{3-} polianyonunun güçlü bağlanma enerjisi nedeniyle, Li^+ iyonları LiFePO_4 'ten tamamen çıkarıldığında bile yapısal kararlılığını koruyabilmektedir. Ancak, saf LiFePO_4 'ün düşük iyon ve elektrik iletkenliği nedeniyle, pratik uygulamalar için LiFePO_4 'ün yapısını optimize etmek gerekmektedir. Düşük maliyetli ve olgunlaşmış sentez teknolojisine sahip LiFePO_4 , düşük enerji yoğunluğu gereksinimleri olan enerji depolama sistemleri için uygun olmaktadır [17].

Şekil 2.5.'de yaygın kullanılan katot malzemelerinin kristal yapılarını göstermektedir (örneğin, katman yapılı LiCoO_2 bileşiği, spinel yapılı LiMn_2O_4 bileşiği, polianyonik yapılı LiFePO_4 bileşiği). Çizelge 2.2'de ise, sıkça kullanılan katot malzemelerinin teorik kapasite, çalışma voltajı ve enerji yoğunluğu değerleri özetlenmektedir.



Şekil 2.5. Lityum iyon piller için kullanılan bazı yaygın katot malzemelerinin kristal yapıları (katman yapılı LiCoO_2 bileşiği (a), spinel yapılı LiMn_2O_4 bileşiği (b), polianyonik yapılı LiFePO_4 bileşiği (c)) [23].

Çizelge 2.2. Yaygın katot malzemelerinin teorik kapasite, çalışma voltajı ve enerji yoğunluğu değerleri [12].

Malzeme	Kapasite/Ah kg^{-1}	Çalışma Voltajı/V	Enerji Yoğunluğu/Wh kg^{-1}
NCA ($\text{LiCo}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$	200	3.7	740
LCO (LiCoO_2)	160	3.9	624
NCM ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)	160	3.7	592
LMO (LiMn_2O_4)	100	4.1	410
LFP (LiFePO_4)	160	3.4	544
LFMP ($\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4$)	150	4.0/3.4	590

2.5.2. Negatif Elektrot (Anot) Malzemeleri

Lityum iyon pillerde anot malzemeleri, şarj işlemi sırasında lityum iyonu ile reaksiyona girerek lityum içeren bileşikler oluşturabilir ve ayrıca deşarj işlemi sırasında lityum iyonları etkin bir şekilde yapıdan çıkarılabilmektedir. İdeal bir anot malzemesi için gereksinimler aşağıdaki gibidir [17]:

- ✓ Düşük çalışma voltajı;
- ✓ Yüksek elektron ve iyon transfer hızı;

- ✓ Yüksek kapasite;
- ✓ Yüksek kararlılık

İkincil lityum pilleri, daha önce bir anot (negatif elektrot) olarak metalik saf lityum kullanılmaktaydı. Saf lityum çok yüksek bir spesifik kapasiteye (3860 mAh/g) ve yüksek hücre voltajıyla sonuçlanan negatif bir potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, pil deşarj olurken lityum tekrar tekrar çözündüğünden ve şarj olurken lityum biriktiğinden döngü verimliliği azalmaktadır. Bu durum, normal lityum miktarının iki veya üç katı kullanılması gerektiği anlamına gelmektedir. Ayrıca, lityum dendrit olarak birikebilir ve bu dendritler, hücrenin tamamen kendi kendine deşarj olmasına, yangına veya patlamaya neden olabilecek kısa devrelere neden olabilmektedir [12].

İyi döngü verimliliğine sahip güvenli hücreler üretmek için lityum metali, lityum interkalasyon malzemesi olarak adlandırılan karbon bir malzeme ile değiştirilmiştir. Genel olarak, karbondaki interkalasyon işlemi, tersine çevrilebilir ve kayıpsız bir işlem olarak bilinmektedir. Batarya pazarında lityum iyon hücresi, 372 mAh/g teorik spesifik kapasiteye sahip grafiten yapılmış anotlardan meydana gelmektedir. Daha yüksek güç ve enerji yoğunluğunun yanı sıra geliştirilmiş güvenlikleri ile daha iyi bir akım kabiliyeti sergilemektedir [12]. Lityum-iyon pil için artan enerji yoğunluğu gereksinimi ile birlikte, grafitin kapasitesi pillerin gereksinimlerini karşılayamaz duruma gelmektedir. Bu nedenle, yeni yüksek kapasiteli anot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Grafitin yanı sıra yapılan bazı çalışmalarda lityum ile tersinir reaksiyona girebilen metal ve karbon alaşımların kullanımı sayesinde, lityumu depolama kapasitelerinin grafiten çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Yoğun AR-GE çalışmalarına rağmen, metal bazlı karbon alaşım sistemleri henüz seri üretime geçememiştir. Başka bir anot malzemesi olarak, lityum titanat ve titanyum oksit, döngü stabilitesini geliştirmek, yüksek güç ve güvenlik gereksinimlerini karşılamak için anot aktif malzemeler olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemelerin spesifik kapasitesi çok düşüktür ve lityuma karşı potansiyeli çok yüksektir [12].

Lityum depolama mekanizmasına göre, Şu anda incelenen anot malzemeleri aşağıdaki gibi üç kategoriye ayrılabilir [17]:

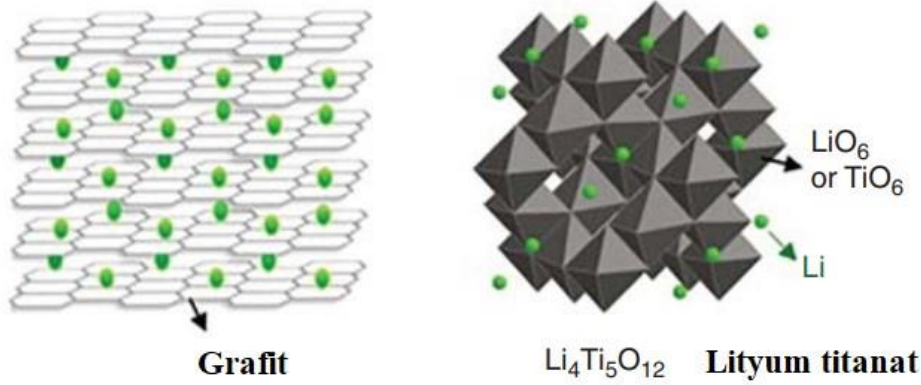
- (i) İnterkalasyon anot malzemesi (lityum iyonu, malzeme katmanları arasındaki boşlukta tersine çevrilebilir/eksfoliye edilebilmektedir), grafit gibi karbon malzemeleri, titanat vb,
- (ii) Alaşım anot malzemeleri (lityum iyonu, lityum depolama için alaşım oluşturmak üzere anot malzemesiyle reaksiyona girmektedir), silikon, germanyum, kalay, alüminyum, magnezyum vb.
- (iii) Dönüşüm anot malzemeleri (lityum iyonları metal oksitler, nitrürler veya fosfatlar ile metal atomları ve geçiş metal oksitleri, sülfürler, nitrürler, vb. dahil olmak üzere lityum içeren bileşikler oluşturmak için tersine çevrilebilir Şekilde reaksiyona girmektedir).

2.5.2.1. İnterkalasyon Tipi Anot Malzemeleri

Bu anot malzemeleri, karbon bazlı malzemeler ve spinel yapılı lityum titanat ($Li_4Ti_5O_{12}$) dahil olmak üzere lityum depolama için katmanlı yapıların boşluğındaki lityum iyonlarının difüzyonuna dayanmaktadır. Karbon bazlı malzemeler, derecesine göre katmanlı grafit, yumuŐak karbon ve sert karbon olarak ayrılabilir. Ticarileştirilen ilk pillerde, kok kömürü negatif elektrot malzemesi olarak kullanılmaktaydı. Grafitik karbonun, kok malzemelerine göre daha iyi spesifik kapasiteye ve çevrim ömrüne sahip olduğunun keŐfedilmesinin ardından, pil endüstrisi grafitik karbon negatif elektrot malzemelerine doğru kaymıŐtır [9].

Yüksek döngü kararlılığı ve düşük maliyeti nedeniyle, grafit anotlar Şu anda ticari lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şarj işlemi sırasında, teorik spesifik kapasitesi 372 mAh/g olan LiC_6 'yı oluşturmak için grafit ara katmanına lityum iyonu yerleŐmektedir. Karbon malzemelerinin düşük redoks potansiyeli (lityum çökmesine yakın), lityum dendritin aŐırı Şarj durumunda çökmesine, bu da pilin kısa devresine ve ciddi güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir.

Karbon malzemelerinin yanı sıra spinel yapılı lityum titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) malzemesi de başka bir interkalasyon malzemesi olarak bilinmektedir. Teorik spesifik kapasitesi 175 mAh/g ve çalışma voltajı yaklaşık 1,55 V'dir (vs(Li/Li⁺)). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin zayıf iyonları ve elektriksel iletkenliği, pilin düşük kapasite performansına neden olabilmektedir. Grafite göre daha düşük spesifik kapasiteye sahip olmasına rağmen, daha uzun çevrim ömrü ve iyi termal kararlılık özellikleri sunabilmektedir. Şekil 2.6.'da grafit ve lityum titanat malzemelerinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.6. İnterkalasyon tipi anot malzemeleri [17].

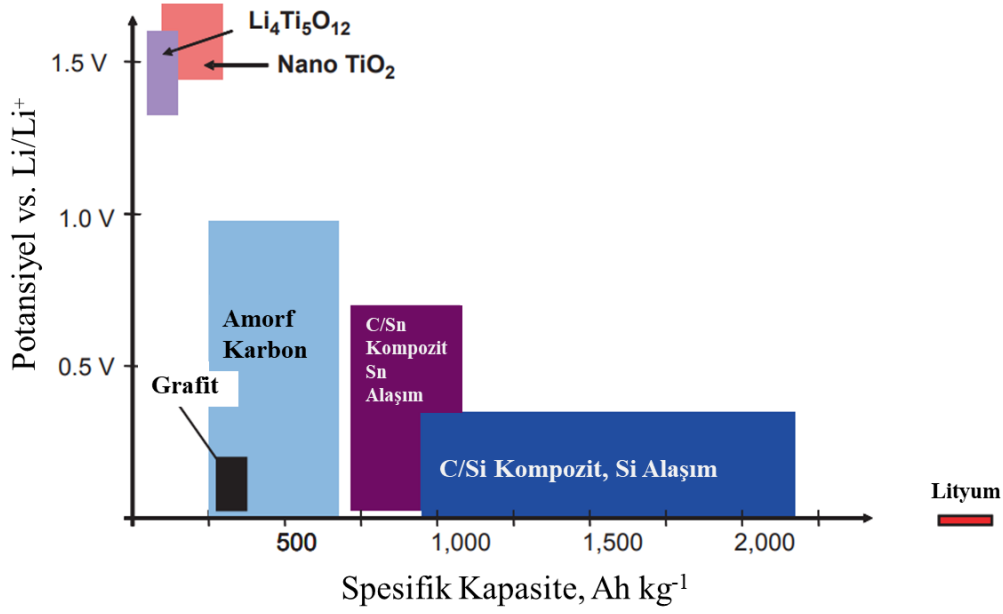
2.5.2.2. Alaşım Tipi Anot Malzemeleri

Alaşım tipi anot malzemeleri arasında genellikle silikon (Si), germanyum (Ge), kalay (Sn), antimon (Sb), alüminyum (Al) ve magnezyum (Mg) yer almaktadır. Karbon bazlı malzemelerle karşılaştırıldığında, alaşım anottaki bir atom birçok lityum iyonu ile reaksiyona girebilmekte ve yüksek kapasite gösterebilmektedir. Ayrıca, alaşım anot malzemeleri yeni nesil piller için karbon malzemelere en umut verici alternatif anot malzemesi olarak kabul edilen uygun bir interkalasyon/deinterkalasyon platformuna sahiptir. Örneğin, Si ve Ge, sırasıyla $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ve $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ alaşımlarını oluşturarak 4200 ve 1625 mAh/g gibi yüksek teorik spesifik kapasitelere ulaşabilmektedir. Ancak, alaşımlı anot malzemelerinin yüksek kapasitesinin arkasında bazı problemler de mevcuttur. Bunlardan biri, döngü esnasında aktif malzemenin hacminin önemli ölçüde değişmesi nedeni ile, pilin tersine çevrilebilir kapasitesinin ve döngü kararlılığının bozulmasıdır. Buna ek olarak, alaşım anotun zayıf elektriksel iletkenliği de kapasitesini sınırlamaktadır. Alaşım anot malzemelerinin ticarileştirilmesi için elektrokimyasal performansları iyileştirilmeli başka bir deyişle, bu malzemelerin bileşimleri optimize edilmelidir [17].

2.5.2.3. Dönüşüm Tipi Anot Malzemeleri

Dönüşüm tipi anot malzemeleri genel olarak çeşitli geçiş metallerinin oksitlerini, nitrürlerini, fosfatlarını ve sülfürlerini içermektedir. Bu malzemeler, Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak, yüksek teorik spesifik kapasiteye (genellikle 500 ila 1500 mAh/g) ve düşük maliyete sahiptir. Dönüşüm anot malzemeleri A_xB_y ($A = \text{Co, Fe, Ni, Cu, Mn, Cr, Mo, vb.}, B = \text{O, S, N, P, vb.}$) geçiş metali atomu A, çoklu lityum iyonları ile tersinir ikame redoks reaksiyonlarına girebilmekte ve böylece yüksek spesifik kapasitelere ulaşabilmektedir [17, 27]. Ayrıca dönüşüm tipi anot malzemelerinde, geçiş metali (A) katyonları ile anyonik türler arasındaki iyonik bağın gücüne bağlı olarak ayarlanabilir reaksiyon potansiyelleri sergilemektedir. Grafit anotlarla karşılaştırıldığında dönüşüm tipi anot malzemelerinde lityum dendritlerin oluşma olasılığı daha düşüktür. İnterkalasyon tipi anot malzemelerine göre daha yüksek spesifik kapasiteleri ve daha iyi pil güvenliklerinin yanı sıra alaşım tipi malzemelerine göre daha düşük üretim maliyetleri nedeniyle dönüşüm tipi anot malzemeleri, yeni nesil Li-iyon bataryalar için diğer iki tür anot malzemesine göre daha umut verici olarak kabul edilmektedir. Ancak, dönüşüm tipi anot malzemeleri doğası gereği zayıf elektronik ve iyonik iletkenlik, büyük hacim genişlemesi (< 200%) gibi dezavantajlara sahiptir [28, 29].

Şekil 2.7., yaygın anot malzemelerinin spesifik kapasite ve potansiyel değerlerini karşılaştırmaktadır. Bu karşılaştırmada, kullanılan malzemeye bağlı olarak yüksek kapasite değeri elde etmek mümkün olabilir, ancak potansiyel değerleri sınırlayıcı bir etki gösterebilir. Tam tersi durumunda ise yüksek potansiyel değerleri, düşük kapasite değeri sorunu olarak değerlendirilebilir.



Şekil 2.7. Yaygın anot malzemelerinin spesifik kapasite ve potansiyel karşılaştırması ((vs Li/Li⁺)/V) [12].

2.6. Lityum İyon Pillerin Performansını Etkileyen Faktörler

Lityum iyon pillerin performansını etkileyen önemli parametreler arasında, enerji ve güç yoğunluğu (hem gravimetrik hem de hacimsel), çevrim ömrü, kapasite, ortam sıcaklığı, açık devre gerilimi, iç direnç, şarj akımı ve elektriksel iletkenlik gibi faktörler yer almaktadır. Bu parametreler daha iyi ömürlü hücreler tasarlamak için optimize edilebilmektedir. Şekil 2.8. üzerinde, Li-iyon bataryaların performansını etkileyen faktörler sıralanmıştır. Bu faktörler aşağıdaki şekilde özetlenebilir [30-32]:



Şekil 2.8. Li-iyon batarya performansını etkileyen faktörler [33].

- (i) **Kapasite:** Pil kapasitesi, pilde depolanan toplam enerjinin ölçüsüdür. Pillerin performansını ve verimliliğini analiz etmeye yardımcı olmaktadır. Kapasite, pilin deşarj akımının deşarj süresiyle çarpılmasıyla hesaplanabilmektedir. Pil performansı kapasite düşüş hızıyla doğru orantılı olarak değişmektedir.
- (ii) **Çevrim Kararlılığı/Ömrü:** Pillerin çevrim ömrü, pilin performansını kaybetmeden az önce tamamlayabileceği şarj ve deşarj döngülerinin sayısıdır. Pilin gerçek çalışma ömrü, akım yoğunluğu, sıcaklık, yükün boyutu vb. gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Pil ömrünün azalması, pilin enerji depolama yeteneğinin zamanla azalmasıyla ortaya çıkan kapasite azalmasıyla ilişkilidir. Bir pilin kapasitesinin azalması ise kullanıma bağlı olarak artmaktadır.
- (iii) **Enerji Yoğunluğu:** Gravimetrik enerji yoğunluğu, birim kütle başına, hacimsel enerji yoğunluğu ise, birim hacim başına nominal pil enerjisi olarak bilinmektedir. Bu parametre, farklı uygulamaların enerji tüketiminin yanı sıra, belirli bir toplam enerjiye ulaşmak için gereken pil boyutunu da belirlemektedir.
- (iv) **Güç Yoğunluğu:** Güç yoğunluğu birim hacim veya kütle başına güç çıkışının bir ölçüsüdür. Bir pilin ne kadar hızlı enerji sağlayabildiğini ölçmektedir. Li-iyon piller düşük güç yoğunluğuna ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu durum, çok fazla enerjiye sahip oldukları ve yavaş boşaldıkları anlamına gelmektedir.

- (v) **İç Direnç:** Pilin içindeki dirençtir. Şarj ve deşarj esnasında genellikle farklıdır ve pilin kapasitesine bağlıdır. İç direnç ne kadar yüksek olursa pil verimliliği de o kadar düşük olmaktadır.
- (vi) **Şarj Akımı:** Pili şarj eden ve sabit voltajlı şarja geçmeden önce voltajı artıran sabit akım olarak tanımlanmaktadır. Genellikle şarj akımı ne kadar yüksek olursa pil o kadar hızlı şarj olmaktadır. Ancak, yüksek şarj akımı, aynı zamanda ısı üretebilmekte ve bu da pilin genel ömrünü kısaltabilmektedir.
- (vii) **Açık Devre Gerilimi (OCP):** Açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal hücreye herhangi bir potansiyel veya elektrik akımı uygulanmadığında, çalışan bir elektrotun referans elektrota göre elektrot potansiyelidir. Elektrot malzemelerindeki elektronik enerji değişikliklerini analiz etmek ve pilin şarj durumunu tahmin etmek için kullanılan önemli bir parametredir.
- (viii) **Ortam Sıcaklığı:** Sıcaklık; pil performansı, raf ömrü, şarj ve voltaj kontrolünde önemli bir faktördür. Ortam sıcaklığı arttıkça pilin akım verme yeteneği artmakta, sıcaklık düştüğünde ise pilin akım iletme yeteneği düşmektedir. Dolayısıyla, pilin kendi kendine deşarj olması, yüksek sıcaklıklarda hızlanmaktadır.
- (ix) **Elektrik İletkenliği:** Elektrik iletkenliği, yüksek enerjili lityum iyon pillerin performansını belirleyen kritik parametrelerden biridir. Bu parametre, bir elektrot malzemesi içindeki yük taşıyan iyonların bir araya interkalasyonu/deinterkalasyonu sırasında önemli bir rol oynamaktadır.

2.7. Karbon Esaslı Katot Malzemeleri

Bilindiği üzere, Li-iyon bataryalarda yaygın olarak kullanılan katot aktif malzemeleri (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , NCM vb.) yeterli Li-iyon difüzyon katsayılarına sahip olmalarına rağmen, hızlı reaksiyonlar için 10^{-9} - 10^{-4} S/cm aralığında düşük elektrik iletkenliğe sahip mikron boyutlu malzemelerdir [25]. Zayıf elektriksel iletkenlik Li-iyon batarya elektrot malzemelerinin performansını ve çevrim ömrünü düşürdüğünden, bu malzemelerin boyutlarının nano boyutlara indirilmesi ve iletken karbon gibi malzemeler ile birleştirilmesi pil performansı açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca karbon malzemelerinin sahip olduğu düşük ağırlık ve maliyet gibi avantajlar onları batarya uygulamaları için uygulanabilir kılmaktadır. Katot tarafında, iletken karbon malzeme parçacıkları aktif katot malzemesi içerisine dağılmış halde buldukları için elektron

transferi için yollar sağlamakta ve dolayısıyla katot tarafında gelişmiş iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerle sonuçlanmaktadır [34-36].

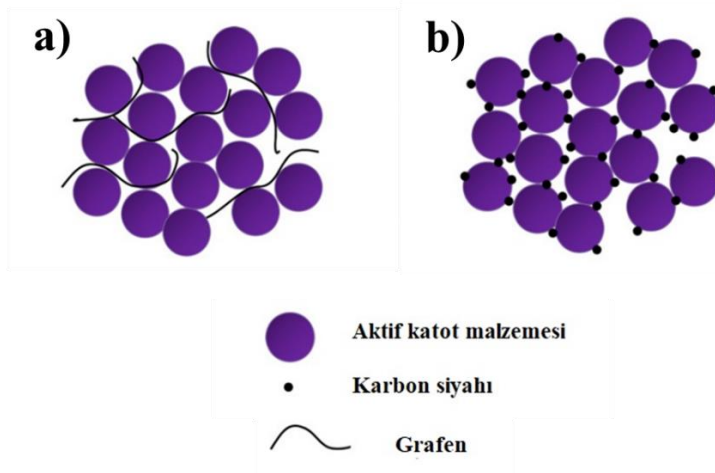
Farklı yapılara ve boyutlara sahip karbon malzemeler, yüksek elektronik ve termal iletkenlikleri, iyi kimyasal kararlılıkları ve hafiflikleri nedeniyle çoğu ticari Li-iyon batarya için iletken katkı maddeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Karbon siyahı ($0.1-10^2$ S/cm) ve iletken grafit tozu ($\sim 10^4$ S/cm) gibi geleneksel olarak kullanılan karbon malzemelerinin yanı sıra, karbon nanotüpler (10^4-10^5 S/cm), karbon fiberler ($\sim 10^5$ S/cm) ve grafen (10^3-10^6 S/cm) gibi daha yüksek iletkenliğe sahip karbon malzemeleri de son yıllarda iletken katkı maddeleri olarak yapılan bilimsel çalışmalarda büyük potansiyel göstermektedir [26, 37].

Karbon siyahı ve grafit, yüksek elektrik iletkenlik ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı mevcut Li-iyon pil katotlarında katkı maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu karbon malzemeleri, kaynaklarına ve üretim süreçlerine bağlı olarak kristallik, morfoloji, yoğunluk, yüzey, parçacık boyutu ve saflık açısından farklılık göstermektedir [38].

Grafit ve karbon siyahının yanı sıra grafen de Li-iyon piller için iletken bir katkı maddesi olarak ortaya çıkmaktadır. Karbon siyahı, grafitte benzer şekilde kristalitlere sahip daha fazla yönelime ve grafitten daha büyük bir ızgara aralığına sahip amorf bir karbondur, bu nedenle Li^+ interkalasyonuna izin verir [39]. Karbon siyahı ve grafitle karşılaştırıldığında grafen, daha yüksek elektriksel iletkenlik, daha yüksek spesifik yüzey alanı ve daha iyi mekanik stabilite gibi avantajları ile katot malzemelerinin elektrokimyasal performansını artırmada büyük potansiyel göstermektedir [40, 41]. Ayrıca sahip olduğu nanometre boyutu, lityum iyonlarının grafen tabakaları arasındaki difüzyon yolunu kısaltmaktadır ve dolayısıyla pilin elektrokimyasal performansını artırmaktadır [42].

Karbon siyahının elektron transferi için katot aktif malzemesi ile oluşturduğu birbirine bağlı iletken ağ "noktadan noktaya" yapıdadır ve bu sebeple iletkenlik verimliliği düşüktür. Grafen malzemesi ise, katot aktif malzemesi ile "düzlemden noktaya" bir

iletken ağ yapısı oluşturmaktadır. Grafenin sahip olduğu bu özellik nedeniyle, iletkenlik parametresi karbon siyahına göre daha yüksektir. Ayrıca grafen tabakalarının esnek olması, grafen nano parçacıklarının şarj/deşarj işleminde bile aktif parçacıklarla yakından temas etmesine yardımcı olmaktadır. Grafen katkılı katot malzemeleri, sahip oldukları "düzlemden noktaya" iletken ağ oluşumu nedeniyle, yaygın olarak kullanılan karbon bazlı katkı maddelerine sahip katot malzemelerinden daha çok gelişmiş şarj/deşarj performansı goştermektedir. Şekil 2.9.'da katot aktif malzemesinde iletken katkı maddeleri olarak kullanılan grafen ve karbon siyahının iletkenlik mekanizmaları goşsterilmektedir [43, 44].

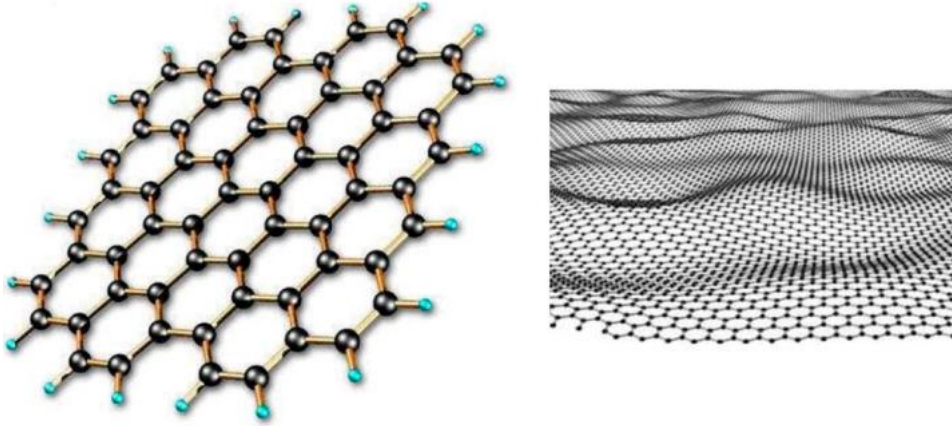


Şekil 2.9. Katot aktif malzemesinde iletken katkı maddeleri olarak grafen ve karbon siyahının iletkenlik mekanizmalarının şematik goşsterimleri (grafen için düzlemden noktaya (a), karbon siyahı için noktadan noktaya (b) modelleri) [26].

2.7.1. Grafen ve Türevlerinin Genel zellikleri

Grafen, sp^2 hibrit bağı ile altıgen bir kafes yapısında periyodik olarak düzenli karbon atomlarından oluşmuş iki boyutlu (2D) bir malzemedir. Grafen yalnızca bir karbon atomu kalınlığındadır (kalınlığı 0,335 nm ve C-C bağ uzunluğu yaklaşık 0,142 nm'dir). Grafen tabakasındaki atomların benzersiz ve düzenli dizilmesinin bir sonucu olarak bu malzeme, çeşitli üstün fiziksel özelliklere sahiptir. Yüksek yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), yüksek elektron hareketliliği ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), yüksek termal iletkenlik ($3 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'den fazla), yüksek elektriksel iletkenlik ($10^3\text{-}10^6 \text{ S/cm}$) ve yüksek Young modulu (yaklaşık 1,0 TPA) gibi birçok özellik, grafen malzemesinin sahip olduğu üstün fiziksel özellikler

arasındadır. Şekil 2.10.'da gösterildiği gibi, grafen kimyasal bir bağla C atomunun beş ve altı üyeli halkalarından oluşmaktadır [25, 45].

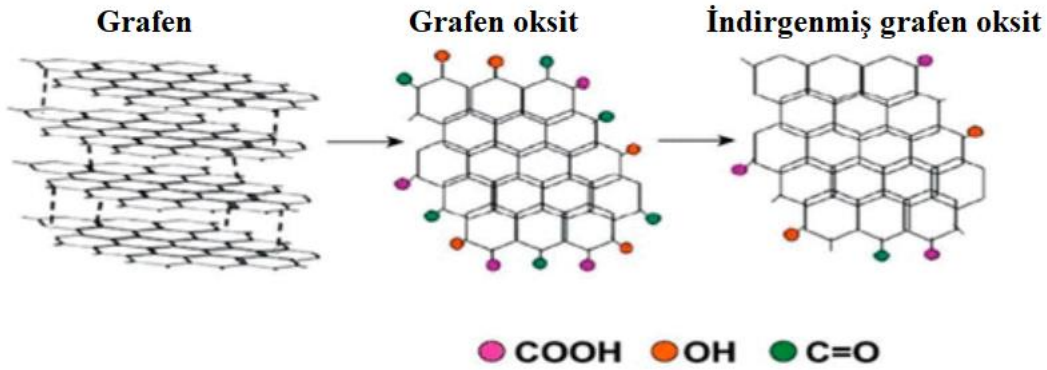


Şekil 2.10. Grafen malzemesinin bağ yapısı [25].

İki boyutlu grafen malzemesinde karbon atomları üç bağ yaptığından, dördüncü elektron kristalde serbestçe dolaşmakta ve grafene yüksek elektriksel iletkenlik kazandırmaktadır. Düzlemsel, tabaka benzeri yapısı, elektrokimyasal olarak aktif pil malzemesi ile iletken bir ağ oluşturmak için avantajlıdır. Elektronların akım toplayıcılar ve elektrokimyasal olarak aktif nanopartiküller aracılığıyla taşınmasına yardımcı olacak şekilde pillerin iç direncini azaltmakta ve çıkış gücünü arttırmaktadır. Ayrıca, grafenin sahip olduğu yüksek mekanik özelliği, batarya uygulamalarında gelişmiş döngü kararlılığı elde etmek için de avantaj sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı grafen, pil uygulamaları için iyi bir iletken malzeme ve anot/katot gibi kısımların elektrokimyasal performansını iyileştirmek için ise güçlü bir katkı maddesi olarak bilinmektedir [34, 46].

Grafen oksit (GO), tek katmanlı grafen tabakasının bazal düzlemlerine ve kenarlarına tipik olarak karboksil (-OOH), hidroksil (-OH) veya epoksi (-O) gibi çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile çoğunlukla Hummers (kimyasal oksidasyon) yöntemi kullanılarak hazırlanan bir grafen türevidir. GO'nun indirgenmesiyle elde edilen malzemelere genellikle indirgenmiş grafen oksit (rGO) denir. Oksijen içeriğini azaltmak ve rGO üretimi yapabilmek için GO üzerinde kimyasal, termal, mikrodalga, foto-kimyasal, foto-termal veya mikrobiyal/bakteriyel işlemler uygulanabilmektedir [47]. Şekil 2.11.'de, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için bağ yapıları ve sahip

oldukları fonksiyonel gruplar sunulmuştur. Çizelge 2.3.'de ise bu bileşiklerin yüzey alanı, elektriksel iletkenlik gibi birçok özelliği karşılaştırmalı olarak sıralanmıştır.



Şekil 2.11. Grafen ve grafen türevlerinin (grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit) bağ yapıları ve sahip oldukları fonksiyonel gruplar [25].

Çizelge 2.3. Grafen, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) genel özellikleri [48].

Özellikler	Grafen	Grafen oksit (GO)	İndirgenmiş grafen oksit (rGO)
Elektron Hareketliliği (oda sıcaklığında) ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	200.000-250.000	0,1-10	2-200
Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2630	736,6	466-758
Isıl İletkenlik ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	5000	0,5-18	1390-2275
Elektriksel İletkenlik ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	6×10^8	$5,7 \times 10^{-6}$	10^2-10^5

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında iletkenlik dolgu malzemesi olarak 4 farklı karbon kaynağı (karbon siyahı, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit), lityum bakır pirofosfat ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) elektroaktif malzemesi ile birlikte kullanılarak Li-iyon bataryalar için katot elektrotlar hazırlanmıştır. Bu amaçla, çözeltide yanma yöntemiyle elde edilen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ve karbon kaynakları kullanılarak elektrot hazırlanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, hazırlanan elektrotların malzeme karakterizasyon ve elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

3.1. Elektrot Hazırlanması

Elektroaktif malzeme olarak $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiği, elektriksel iletkenliği sağlamak için farklı karbon içerikleri; grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve karbon siyahı kullanılarak bağlayıcı (N-metil 2-pirrolidinon içinde çözülmüş poliviniliden diflorür) yardımıyla elde edilen çamur şeklinde karışım, grafit kağıt üzerine damla döküm (drop-casting) yöntemi ile kaplanarak oda sıcaklığında çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Kaplanan elektrotlar bir gece oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ardından 2 saat $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de vakum altında kurutulmuştur. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan malzemelerin ağırlıkça oranları şu şekildedir:

- $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ (%70)
- İletkenlik dolgu malzemesi (karbon siyahı, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit) (%20)
- Poliviniliden diflorür (%10) olarak belirlenmiştir.

Elektrot hazırlama sürecinde kullanılan malzemeler ve grafit kağıt üzerine damla döküm yöntemiyle hazırlanan elektrodun görüntüsü Şekil 3.1.'de sunulmuştur.

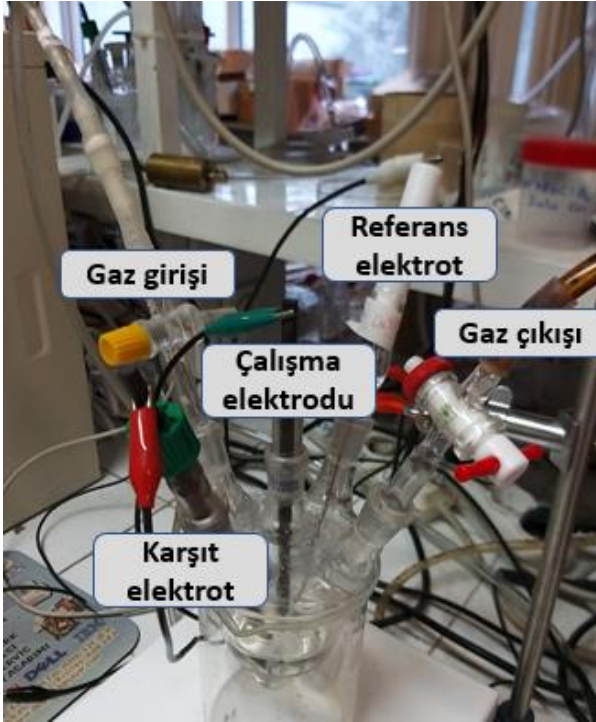


Şekil 3.1. Elektrot hazırlama süreci ve grafit kağıt üzerine damla döküm yöntemiyle hazırlanan elektrodun görüntüsü.

3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

Hazırlanan farklı karbon içeriklerine sahip katot elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemek için özel olarak tasarlanmış beş girişli elektrokimyasal hücre (Şekil 3.2.) kullanılmıştır. Bu hücrede, iki tane giriş inert atmosfer sağlamak için gaz giriş ve çıkışına aittir. Tüm elektrokimyasal çalışmalar öncesinde ve sırasında bu gaz giriş ve çıkışları yardımı ile hücre ortamına azot gazı beslenmiş ve hücre ortamındaki oksijen uzaklaştırılmış ve böylece inert bir ortam oluşturulmuştur. Diğer girişler ise çalışma, referans ve karşıt elektrotlar için kullanılmıştır. Referans elektrot olarak; Ag/AgCl (asetonitril içerisinde) kullanılmış olup hazırlanan elektrotlar çalışma elektrodu olarak ve karşıt elektrot olarak ise lityum katkılanmış grafit elektrot kullanılmıştır. Lityum katkılanmış grafit elektrot; 0,1M LiPF₆ içeren etilen karbonat ve propilen karbonat 1:2 (V/V) gibi geniş elektrokimyasal çalışma aralığına izin veren organik çözücüler kullanılarak hazırlanan elektrolit çözeltisinde galvanostatik katodik elektroliz yöntemiyle Ag/AgCl referans elektrotuna karşı -3.0 V potansiyelinde 1 saat süre ile hazırlanmıştır. Galvanostat/potansiyostat cihazı kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile yine aynı elektrolit çözelti ortamında katot elektrotlarının davranışı incelenerek yükseltgenme ve indirgenme potansiyel değerleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Kronopotansiyometri yöntemi ile pil kapasitesinin şarj-deşarj eğrileri ve çevrim sayısı ile

değişimi incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile hazırlanan pillerin yük-transfer dirençleri (R_{ct}) belirlenerek pil davranışı hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 3.2. Beş girişli elektrokimyasal hücre düzeneği.

3.3. Kullanılan Malzemeler

İşlem görmemiş grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemeleri Nanografi Nanoteknoloji A.Ş. firmasından temin edilmiştir. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesi daha önce araştırma grubumuz tarafından yayınlanan çözültide yanma metodu ile sentezlenmiştir [49]. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin eldesi için lityum nitrat (LiNO_3 , Merck) ve bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich) metal kaynağı olarak, diamonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Riedel) ise fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır. Yakıt kaynağı olarak üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Fischer) eklenerek reaksiyonun (R1) gerçekleşmesi sağlanmıştır [49]:



Elde edilen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz haline getirilerek katot elektrot hazırlamada elektroaktif malzeme olarak kullanıldı. Elektrot hazırlama işlemi için N-metil 2-pirrolidinon (Merck), grafen (Nanografi Nanoteknoloji A.Ş.), grafen oksit (GO, Nanografi Nanoteknoloji A.Ş.),

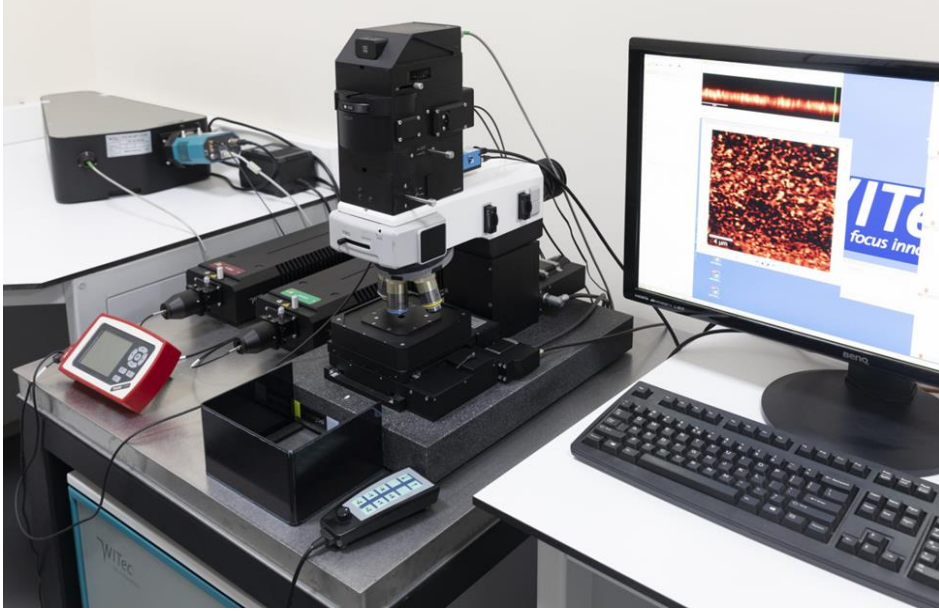
indirgenmiş grafen oksit (rGO Nanografi Nanoteknoloji A.Ş) ve karbon siyahı (Nouryon, Ketjenblack EC-300J), poliviniliden diflorür (Sigma Aldrich), grafit kağıt (Sigracet GDL 39 AA), etilen karbonat (Acros), propilen karbonat (Sigma Aldrich) ve lityum hekzafloro fosfat (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Enstrümental Analiz Yöntemleri

Li-iyon bataryalar için katot elektrotlar hazırlamak amacıyla kullanılan elektroaktif malzeme ve karbon kaynakları ve elde edilen elektrotlar, Raman Spektroskopisi, X-Işını Difraksiyonu (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yöntemleri ile analiz edilmiştir.

3.4.1. Raman Spektroskopisi

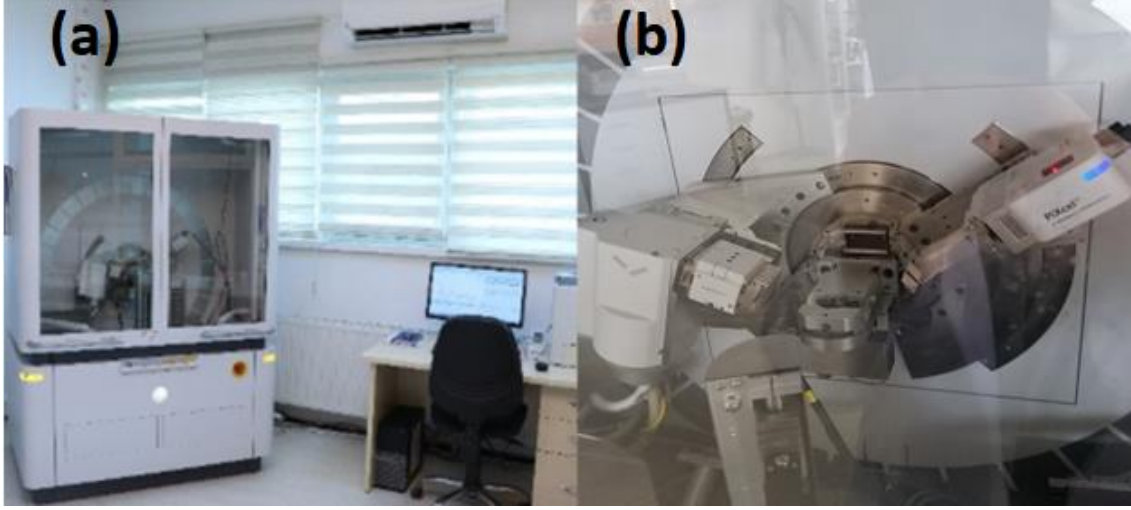
Raman analizi, toz $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ katot aktif malzemesi ve grafen toz numunelerinin moleküler bileşimini, yapısını ve kimyasal bağlarını anlamak için kullanılmıştır. Özellikle grafen gibi karbon bazlı malzemelerin yapısal özelliklerine dair önemli bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan oldukça güçlü bir analizdir. Raman analizleri (WITech alpha 300R) $\lambda=531,858\text{nm}$ lazer ışını uyarımında, grafen numuneleri için $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiği için ise $50\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan Raman analiz cihazı Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Raman (WITech alpha 300R) analiz cihazı.

3.4.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

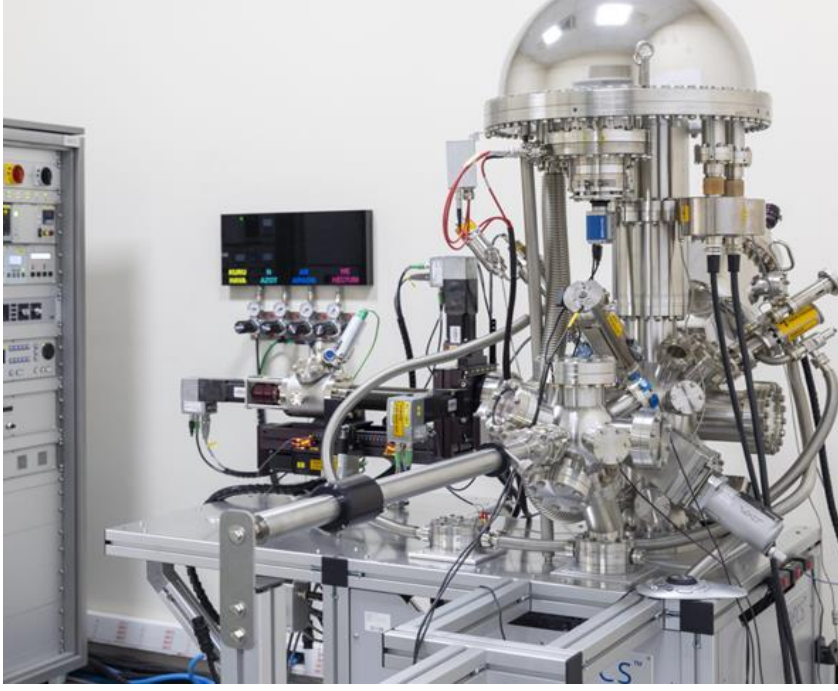
Katot aktif malzemesi olarak sentezlenen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ve grafen toz malzemelerinin kristal yapısını anlamak için XRD analiz yöntemi kullanılmıştır. XRD analizi, monokromatik X-ışınlarını kullanarak malzemelerin kristal yapısını belirlemeyi sağlamaktadır. Ayrıca, bu analizden elde edilen verilerden malzemelerin kristalin boyutu hesaplanmaktadır. XRD analizleri (PanAnalytical Empyrean) Cu-K α ışımada, $\lambda=1,54$ nm, kaynak gerilimi=45kV, kaynak akımı=40mA koşullarında PixCel 3D dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan XRD analiz cihazı Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. X-ışını difraksiyonu (XRD, PanAnalytical Empyrean) analiz cihazı (a) ve numune yerleştirme bölmesi (b).

3.4.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) toz malzemelerin ve kaplanan elektrotların yüzey analizi için kullanılmış güçlü bir tekniktir. Bu teknikte, numunelerin yüzeyindeki elementel bileşim ve elektron orbital dağılımları incelenmiştir. XPS analizleri ise Mg-K α X-ışını kaynağı kullanılarak (SPECS), PHOIBOS 100 MCD analizörü ile yüksek vakumda (10^{-10} mbar) gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan XPS analiz cihazı Şekil 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, SPECS) analiz cihazı.

3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Toz malzemeler ve kaplanmış elektrotların yüzey morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile incelenmiştir. Bu analiz ile toz malzemelerin sahip olduğu ortalama parçacık boyutları ve şekilleri görülmüş, kaplanmış elektrot malzemelerde ise yüzeydeki kaplama malzemelerinin dağılımı incelenmiştir. Kaplanan elektrotlar ve $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesi için SEM analizleri (Tescan, GAIA3) 3-10 kV çözünürlük değerinde (Şekil 3.6.), x10.00, 50.00 ve 100 K büyütme oranlarında ölçülmüştür. Ölçümler öncesinde elektrotların yüzeyi elektriksel iletkenliği artırmak ve daha iyi kalitede görüntü almak için 5 nm kalınlığında altın ile kaplanmıştır. Toz grafen türevlerini için SEM analizleri ise, (Zeiss Sigma 300) 5 kV çözünürlük değerinde, x2.00, 5.00 K, 20.00 K büyütme oranında ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Tescan, GAIA3, HÜNİTEK) analiz cihazı.

3.4.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Deneylerde kullanılan toz malzemeler için gerçekleştirilen BET analizinde, malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin aydınlatılmasında önemli etkileri olan yüzey alanı ve gözeneklilik parametreleri incelenmiştir. Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri için malzemelerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (Quantachrome Instruments, Autosorb 1) 77 K'de ölçülmüştür. Ölçümler öncesi grafit toz numuneleri 150 °C sıcaklıkta 3 saat, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz numunesi ise 100 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile cihazın degas bölümünde işlemlerine maruz bırakılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan BET analiz cihazı Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome Instruments, Autosorb 1) analiz cihazı.

3.5. Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

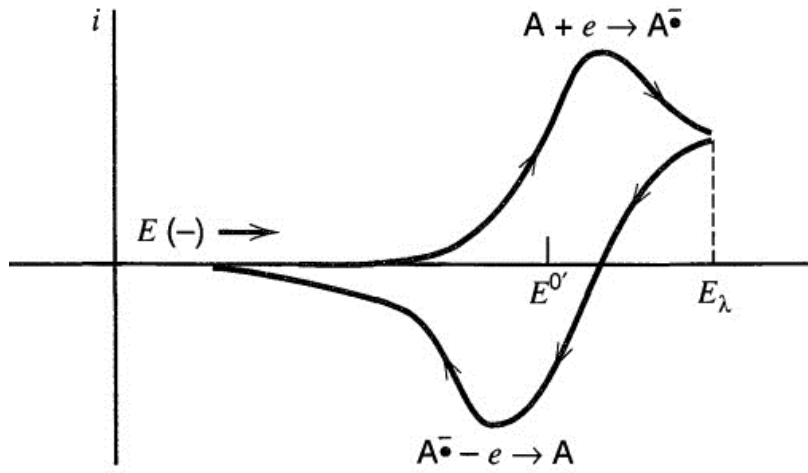
Kaplanan katot elektrotların elektrokimyasal davranışları, dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (kronopotansiyometri) ve empedans analizleri ile galvanostat/potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm elektrokimyasal yöntemler CH Instruments 6011D (Şekil 3.8.) galvanostat/potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. CH Instruments 6011D galvanostat/potansiyostat cihazı.

3.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan tekniktir [50]. Bu yöntem ile elektrolit çözelti ortamında bulunan kaplanan farklı katot elektrotlardaki moleküler türlerin yükseltgenme ve indirgenme süreçleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur [51]. Bu yöntemde, 0,5, 1,0 ve 5,0 mV/s gibi farklı tarama hızlarında Li/Li⁺'a karşı 1 ile 4,3 V potansiyelleri arasında ölçümler alınarak akım yoğunluğuna karşı potansiyel grafikleri elde edilmiştir. Şekil 3.9.'da bataryalardaki tipik bir akım tepkisine benzer bir redoks reaksiyonuna ait dönüşümlü voltametri eğrisi verilmiştir.



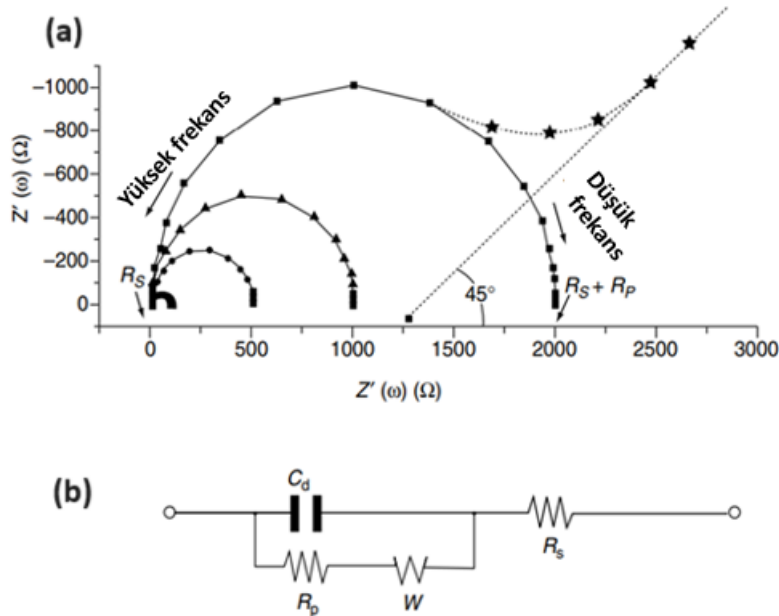
Şekil 3.9. Tersinir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonuna ait dönüşümlü voltametri eğrisi [52].

3.5.2. Kronopotansiyometri (Galvanostatik Şarj-Deşarj)

Kronopotansiyometri (Galvanostatik Şarj-Deşarj) yöntemi ile pil kapasitesinin dolma-boşalma eğrileri ve çevrim sayısı ile değişimi incelenmiştir. Bu yöntemde ölçümler, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarında Li/Li⁺'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyel değerleri arasında gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi, elektrotların yüzey özelliklerini araştırmak ve elektrokimyasal reaksiyon hızlarını anlamak için etkili bir tekniktir. Elektrot-çözelti arayüzünde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans spektrumlarına karşılık gelen elektronik eşdeğer devre bileşenleri kullanılarak modellenilebilir. Ayrıca, elektrokimyasal empedans analiz yöntemi ile, hazırlanan katot elektrotların yük-transfer dirençleri (R_{ct}) belirlenerek pil davranışları hakkında bilgi edinilmektedir [50]. Elektrokimyasal empedans spektrumları genellikle Nyquist ve Bode grafiği gibi 2 farklı şekilde verilmektedir. Bu tez çalışmasında grafikler Nyquist eğrileri ile verilmiştir. Şekil 3.10. (a), tipik bir Nyquist grafiği ve bu grafiğe karşılık gelen eşdeğer elektrik devresini Şekil 3.10. (b) göstermektedir. Burada, " C_d " kapasitans, " R_p " elektron transfer direnci, " W " yarı sonsuz doğrusal difüzyona dayanan ve frekansın karekökü ile ters orantılı olan Warburg empedansı ve " R_s " elektrolit çözeltisinin omik direncidir. Genellikle, Nyquist grafikleri eksenini boyunca uzanan yarı daire bölgesi ile bunu izleyen bir düz çizgiyi içerir [50, 53]. Empedans ölçümleri 1×10^5 ile 1×10^{-2} Hz frekansları arasında ve açık devre voltajında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel empedans verileri ZSimpWin V3.50 yazılım programı yardımıyla uygun eşdeğer devre modeli belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Tipik bir (a) Nyquist eğrisi ve (b) eşdeğer devre direnci [50].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Katot malzemelerinin iletkenliğini arttırmak ve aktif malzemenin elektrot yüzeyinde çözünmesini önlemek ve kararlılığına yardımcı olmak için hazırlanan karbon kaynağına sahip katot elektrotların ve toz karbon kaynaklarının yapısal, morfolojik ve yüzey özellikleri X-Işını Difraksiyonu (XRD), Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleri ile detaylı bir şekilde incelenerek analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, hazırlanan elektrotların elektrokimyasal davranışları ise dönüşümlü voltametri (CV), kronopotansiyometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile ayrıntılı incelenmiştir.

4.1. Malzeme Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Bileşiğinin Malzeme Karakterizasyon Sonuçları

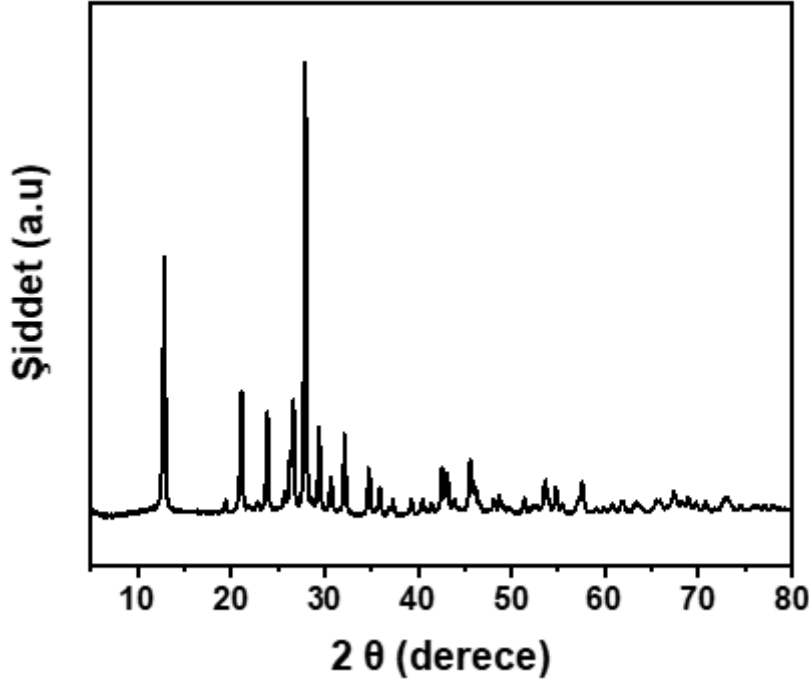
Katot aktif malzemesi olarak hazırlanan $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ tozunun yapısal, morfolojik ve yüzey özellikleri XRD, Raman, XPS, BET ve SEM analiz yöntemleri ile detaylı olarak analiz edilmiştir.

4.1.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analiz Sonuçları

Çözeltide yanma yoluyla sentezlenmiş olan $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ malzemesinin kristal fazlarını belirlemek ve kristal boyutunu hesaplamak için XRD yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.1., üre yakıt türü kullanılarak çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ tozunun X-ışını kırınım modelini göstermektedir. Üre destekli sentezlenmiş $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'de XRD deseni, monoklinik birim hücre I2/a olarak indekslenen literatürle uyumludur: $a = 14,050(2)\text{Å}$, $b = 4,868(1)\text{Å}$, $c = 8,608(2)\text{Å}$, $\beta = 98,84^\circ$. Numunenin XRD deseni incelendiğinde $2\theta = 12,86^\circ$, $21,13^\circ$, $23,88^\circ$, $26,65^\circ$, $27,94^\circ$, $29,42^\circ$, $32,15^\circ$, $34,77^\circ$ 'de gözlenen yoğun pikler, lityum bakır pirofosfata (ICSD 72485) ait karakteristik kuvars fazı tepe noktaları temsil etmektedir [49, 54]. Çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'nin kristalit boyutu, Debye-Scherrer denkleminde (Eşitlik 1) hesaplanmıştır [49]:

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{B \times \cos\theta} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

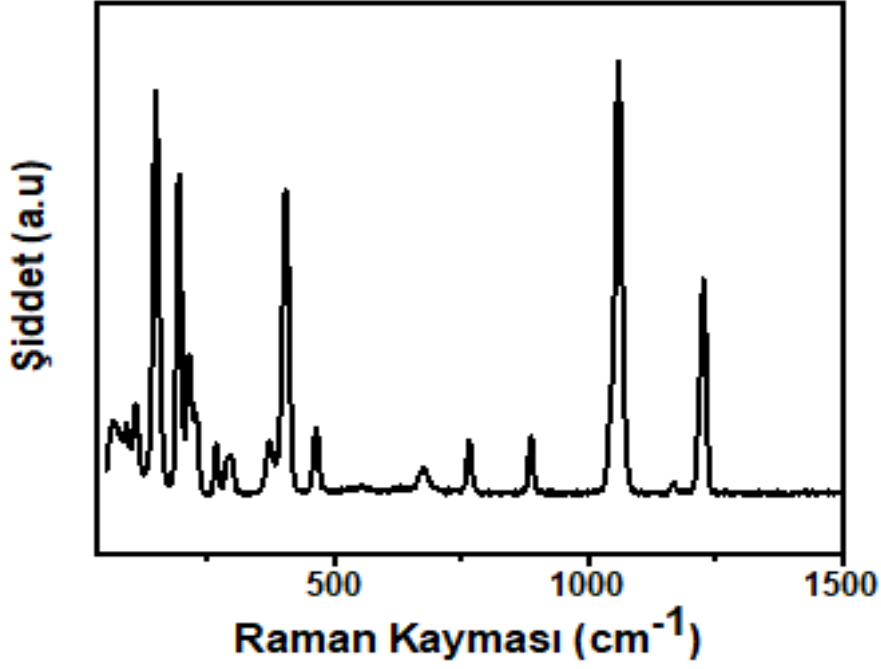
Burada D, ortalama kristal boyutunu (nm) temsil eder, B, tepe noktasının yarı maksimumundaki tam genişliğini (rad), CuK α radyasyonu için λ dalga (0,15418 nm) boyunu gösterir ve θ kırınım açısıdır ($^{\circ}$). Buna göre, üre destekli sentezlenen Li₂CuP₂O₇'nin kristal boyutu 47,8 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Li₂CuP₂O₇ XRD analiz grafiği.

4.1.1.2. Raman Analiz Sonuçları

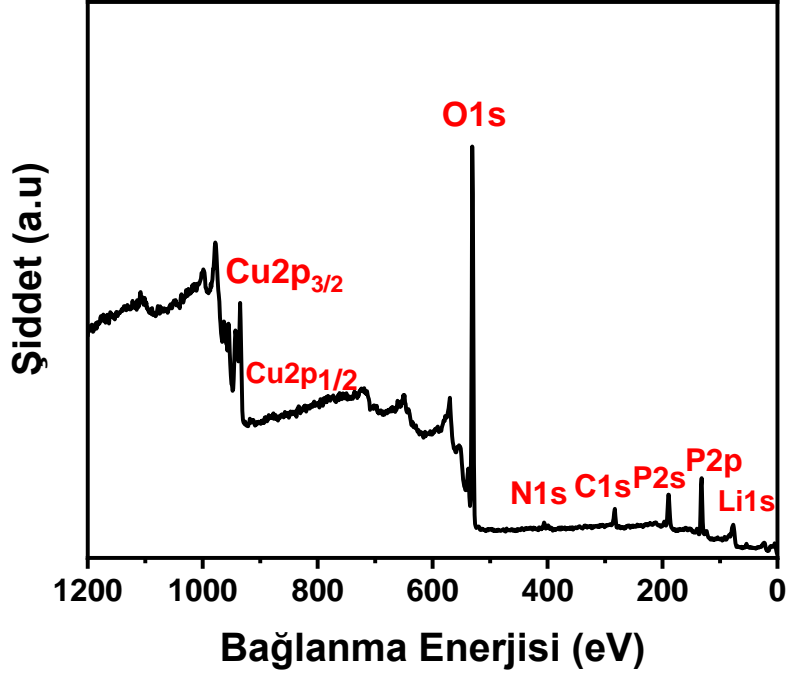
Raman Spektroskopisi, sentezlenen Li₂CuP₂O₇ toz malzemenin kimyasal yapısını, ve moleküler arası etkileşimlerini araştırmak ve desteklemek için uygulanmıştır. Ayrıca bu spektroskopik teknikten metal pirofosfat bileşiklerinin faz özellikleri (α -, β -fazları) gözlemlenebilir. Li₂CuP₂O₇ numunesinin Raman spektrumu Şekil 4.2.'de verilmiştir. Yaklaşık 1060 ve 1168 cm⁻¹'de görülen pikler, pirofosfat (O₃P–O–PO₃⁴⁻ veya P₂O₇⁴⁻) iyonlarının PO₃ biriminin asimetric titreşim moduna (ν_{as} PO₃) atfedilmektedir. Yaklaşık 65, 90, 108, 148, 193, 214, 226, 266, 296, 372, 405 ve 465 ve 675 cm⁻¹'de görülen pikler ise kafes titreşimine ve metal oksit (M–O) bağının simetric titreşim modundan (ν_s M–O) kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 765 cm⁻¹'de bulunan pik O₃P–O–PO₃⁴⁻ iyon grubunun P–O–P bağının simetric gerilme (ν_s P–O–P) modlarına atfedilmektedir. Yaklaşık 1227 cm⁻¹'de görülen pik ise bileşiğin α fazı karakteristiğinin varlığını göstermektedir [55, 56].



Şekil 4.2. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin Raman spektrumu.

4.1.1.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analiz Sonuçları

Sentezlenmiş olan toz $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ malzemesinin elementel bileşimi ve kimyasal yapılarının belirlenmesi XPS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.'de verilen genel tarama XPS spektrumunda ve Çizelge 4.1'de verildiği üzere, yaklaşık 531 eV'de O1s oksijen piki, 132 eV'de P2p fosfor piki, 200 eV'de P2s fosfor piki 54 eV'de Li1s lityum piki, 912 eV'de $\text{Cu}2p_{1/2}$ bakır piki ve 935 eV'de $\text{Cu}2p_{3/2}$ bakır piki açıkça görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.1. Toz $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları da verilen tüm piklerin birbirlerine göre yüzde bağıl konsantrasyonları yer almaktadır. Çizelgeye göre O1s piki %49,01 oranında, P2p piki %17,71 oranında, Li1s piki %17,06 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki ise %7,76 oranında bulunmaktadır. Yaklaşık 283 eV'de C1s'de %6,16 oranında görülen karbon pikinin yapı içinde az da olsa hapsolan bileşiğin sentez aşamasında yakıt türü olarak kullanılan üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) bileşiğinden, yaklaşık 406 eV'da N1s'de %2,29 oranında az bir miktarda tespit edilen azot pikinin ise sentez reaksiyonu esnasında oluşan azot oksit (NO) bileşiğinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.



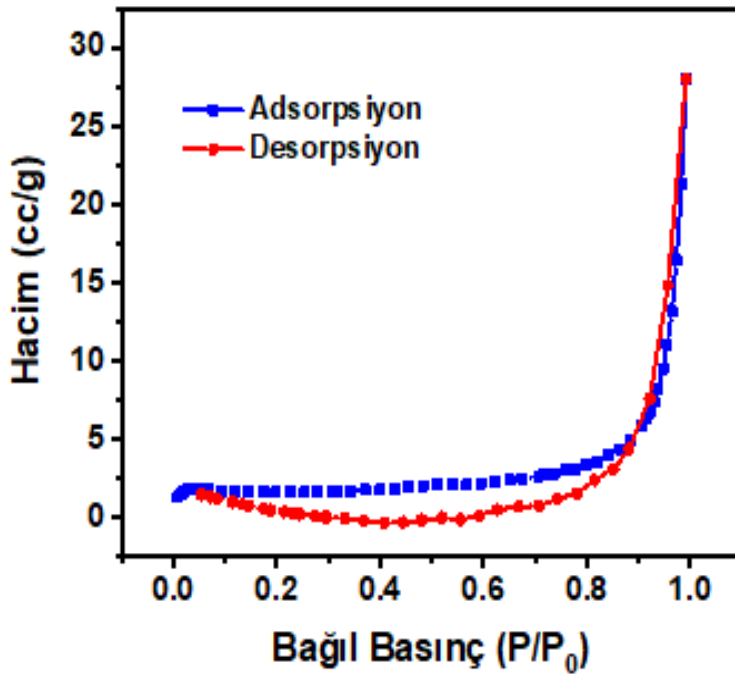
Şekil 4.3. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin genel tarama XPS analiz spektrumu.

Çizelge 4.1. Toz $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları.

Numune	Pik	Pik Pozisyonu (eV)	Bağıl Konsantrasyon (%)
$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	O1s	531,00	49,01
	C1s	283,00	6,16
	N1s	406,00	2,29
	P2p	132,00	17,71
	Li1s	54,00	17,06
	Cu2p _{3/2}	935,00	7,76

4.1.1.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analiz Sonuçları

Yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri malzemelerin elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesinde önemli bir yer tutmaktadır. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz malzemesinin yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile incelenmiştir. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ numunesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.4. incelendiğinde bileşiğin tipik IV izotermine sahip olduğu ve mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ malzemesinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri aşağıda görüldüğü üzere Çizelge 4.2.'de özetlenmiştir. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'ye ait adsorpsiyon eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı değeri $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Malzemenin ortalama gözenek çapı, mezo gözeneklerin analizinde kullanılan Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile karakterize edilmiştir ve Çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'nin ortalama mezo gözenek çapı $5,3 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir. Bu da mezo gözenekli yapıların bir ölçüsü olan 2 nm ile 50 nm arasında gözenek boyutu sergilemesi eğilimi ile örtüşmektedir. Yine aynı tabloda görüldüğü üzere, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'nin toplam gözenek hacmi $0,05 \text{ mL/g}$ olarak hesaplanmıştır.



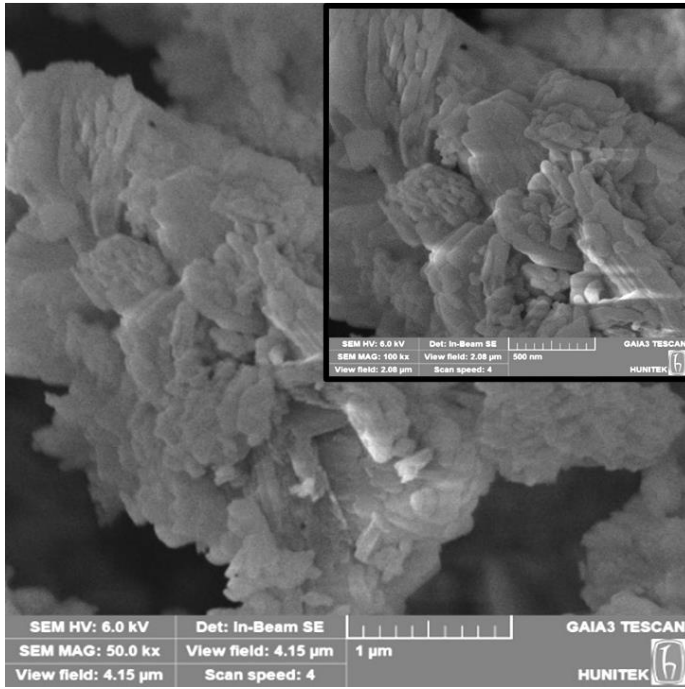
Şekil 4.4. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ numunesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.

Çizelge 4.2. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ numunesinin yüzey alanı ve gözenek özellikleri (^aadsorpsiyon izoterm eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı, ^b toplam gözenek hacmi, ^c BJH yöntemi ile elde edilen ortalama mezo gözenek çapı).

Numune	S_{BET}^a	V_t^b (mL/g)	D_{mezo}^c (nm)
$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	7,90	0,05	5,30

4.1.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz numunesinin morfolojisini incelemek için SEM analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5.'de, sentezlenen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsüne göre, elde edilen toz malzeme rastgele yönlendirilmiş parçacıklar, 500 nm ile 1 μm arasında uzunluğa sahip çubuk şeklinde görüntüye sahiptir.

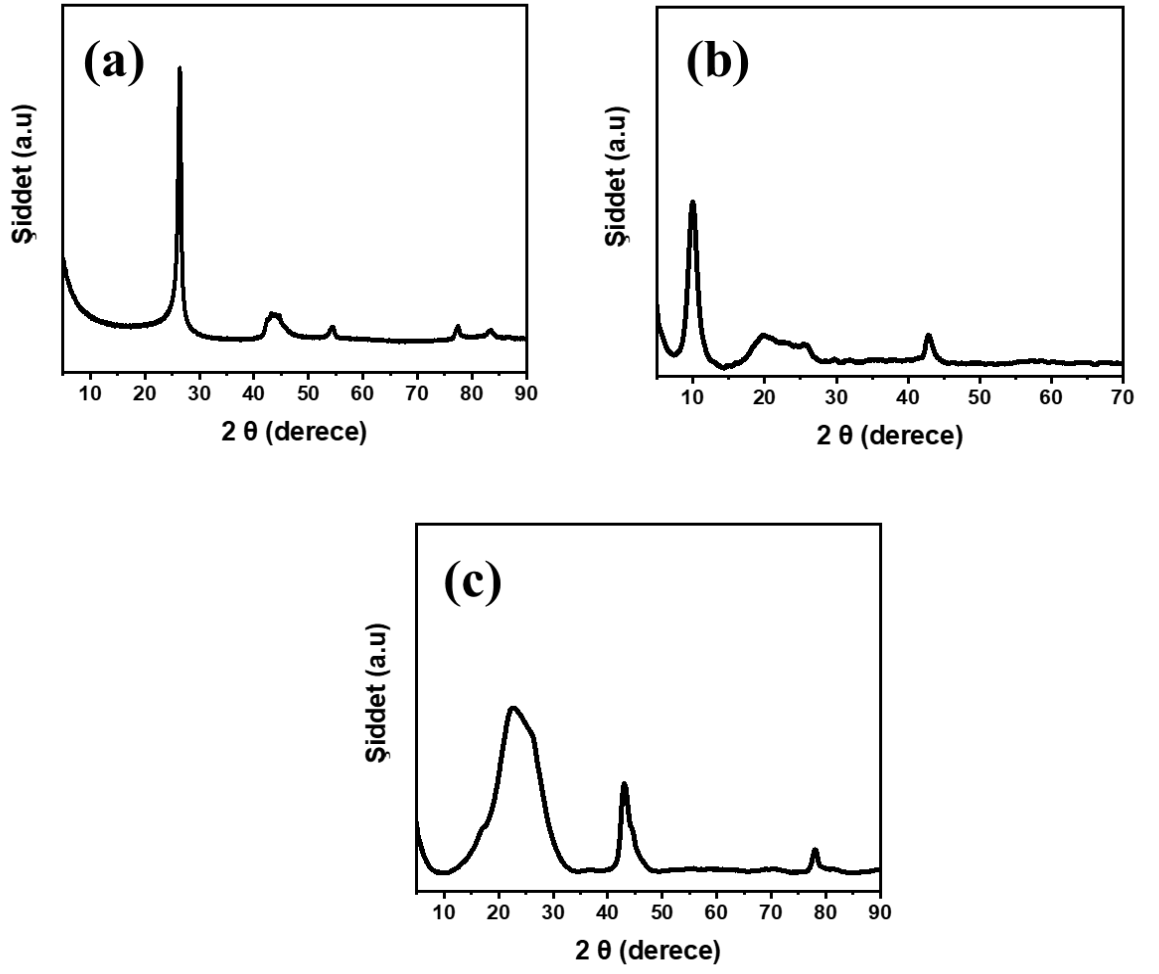


Şekil 4.5. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ toz numunesinin 50.00 ve 100.00 (şekil içindeki görüntü) büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri.

4.1.2. Toz Grafen ve Türevlerinin Malzeme Karakterizasyon Sonuçları

4.1.2.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analiz Sonuçları

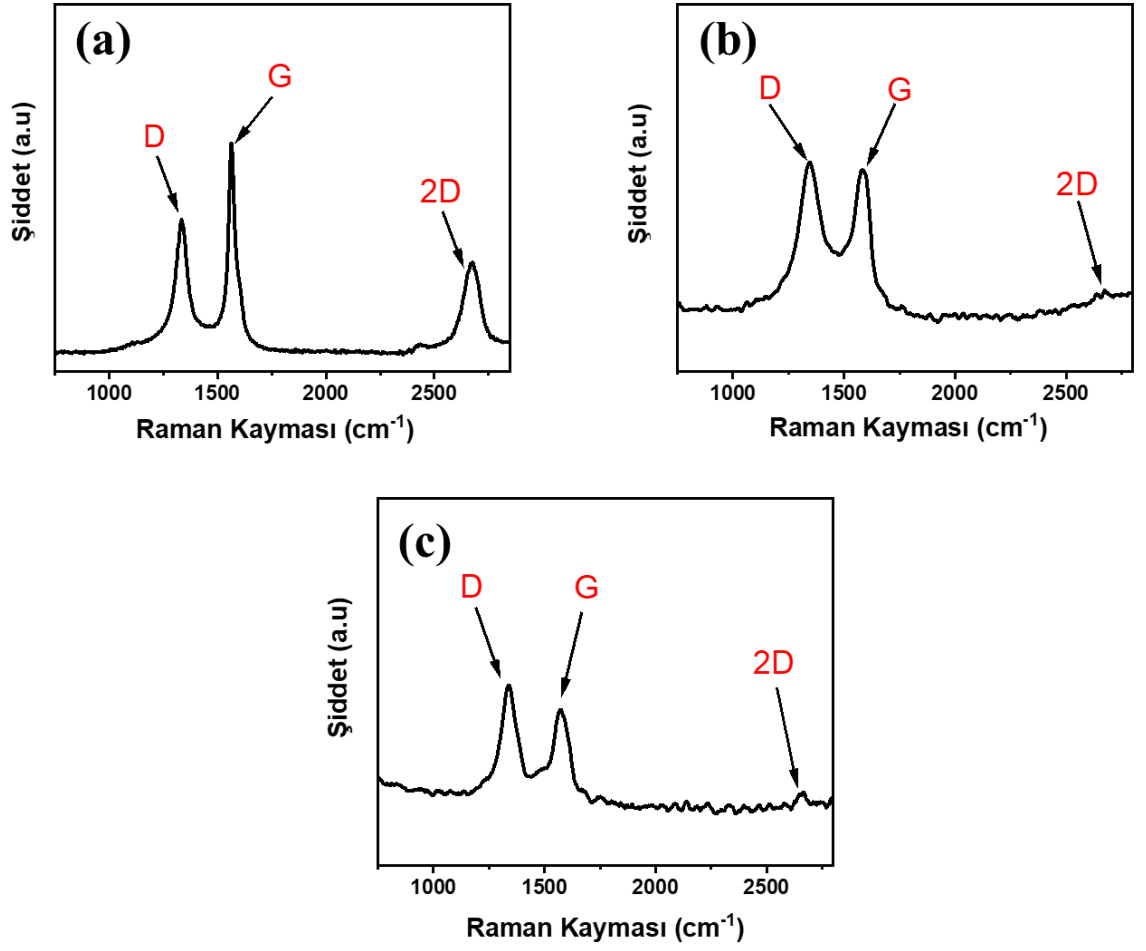
Şekil 4.6.'da toz grafen türevlerinin XRD analiz grafikleri verilmiştir. Şekil 4.6.(a) XRD deseni incelendiğinde, grafenin $2\theta=26,5^\circ$ civarında gözlenen (002 düzlemi) keskin karakteristik pikine ve Bragg yasası kullanılarak $3,37 \text{ \AA}$ olarak hesaplanan katmanlar arası mesafe değerine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.6.(b)'de ise toz grafen oksit malzemesinin XRD grafiği verilmiştir. Oksitlenmiş grafen malzemesi, yaklaşık $2\theta=10,5^\circ$ 'te keskin bir tepe noktası (002 düzlemi) göstermektedir. Katmanlar arası mesafe değeri $8,4 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Grafen numunesinde $3,37 \text{ \AA}$ olan katmanlar arası mesafenin grafen oksit için yaklaşık $8,4 \text{ \AA}$ 'ye artması, grafenin oksidasyonu nedeniyle ortaya çıkan çeşitli fonksiyonel grupların yapıya dahil edilmesinden dolayı kaynaklanmaktadır. Son olarak Şekil 4.6.(c)'de toz indirgenmiş grafen oksit'in XRD deseni verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, yaklaşık $2\theta=22,7^\circ$ 'de karakteristik piki (002 düzlemi) görülmüş ve $3,39 \text{ \AA}$ katmanlar arası mesafe değeri hesaplanmıştır. GO'nun indirgenme işleminden sonra, $2\theta = 10,5^\circ$ 'teki keskin tepe noktasının ortadan kalkması, GO'nun indirgenme işlemi sırasında çoklu katmanlarının verimli bir şekilde pul pul döküldüğünü ve indirgendiğini göstermektedir [57].



Şekil 4.6. Toz grafen türevlerinin XRD analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).

4.1.2.2. Raman Spektroskopisi Analiz Sonuçları

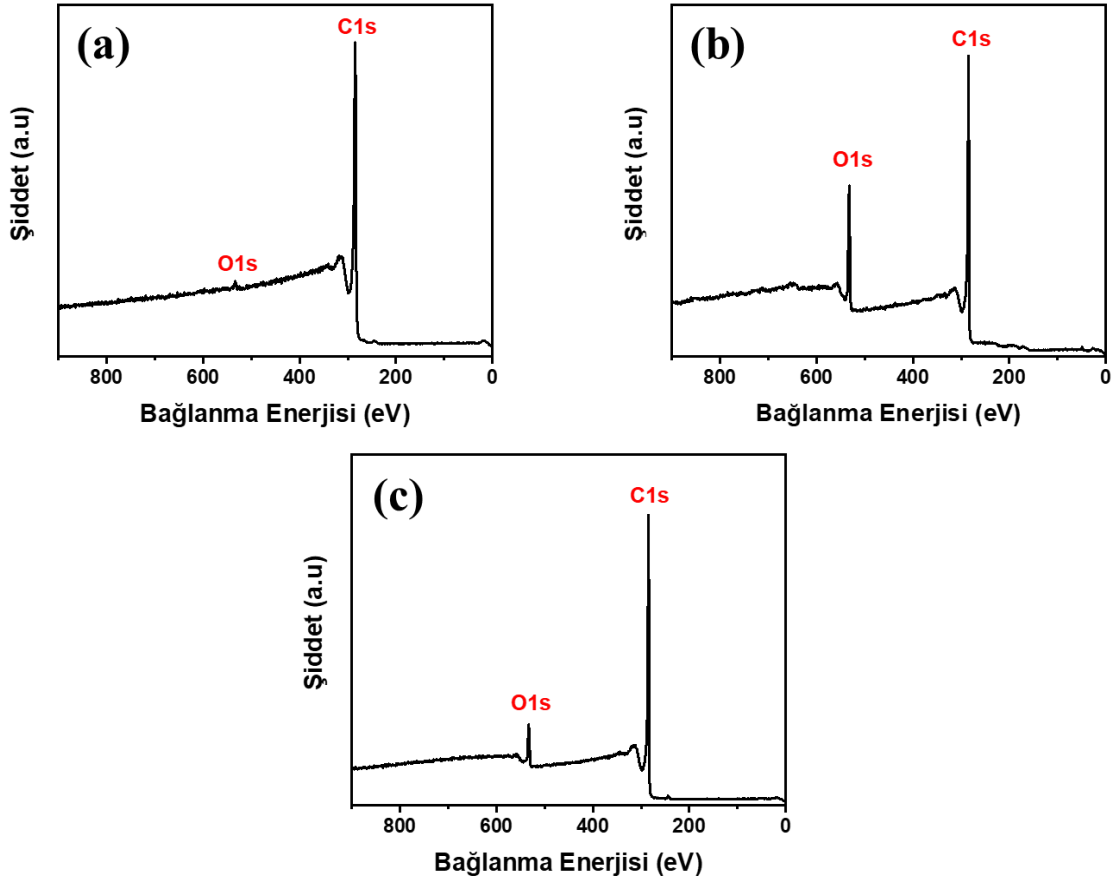
Raman spektroskopisi, karbon bazlı malzemelerin yapısal bilgilerinin aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılan bir analitik yöntem olarak bilinmektedir. Grafit karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumundaki ana özellikleri, G, D ve 2D tepe noktalarında yer almaktadır. Yaklaşık 1345 cm^{-1} – 1350 cm^{-1} arasında görülen D bandı yapıdaki kusur ve bozuklukları ifade etmektedir. Yaklaşık 1580 cm^{-1} 'de görülen G bandı ise grafitik malzemelerde C-C bağı gerilmesinden kaynaklanmaktadır ve tüm sp^2 karbon sistemleri için ortaktır. Yaklaşık 2600 cm^{-1} – 2700 cm^{-1} arasında görülen G' bandı olarak da bilinen 2D bandı ise grafitik malzemelerde G bandı ile birlikte bulunması gereken bir diğer karakteristik band olarak ifade edilmektedir ve zıt momentuma sahip iki fononun üretilmesiyle sonuçlanan çift rezonans geçişlerine atfedilir. Şekil 4.7.(a)'da grafit toz malzemesinin Raman spektrumu verilmiştir. Elde edilen spektruma bakıldığında, G, D ve 2D piklerinin her üçünün de belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca, G pikinin şiddeti D pikine oranla daha fazladır. Şekil 4.7.(b)'deki grafit oksit ve Şekil 4.7. (c)'deki indirgenmiş grafit oksit Raman spektrumu incelendiğinde ise, G ve D piklerinin belirgin olduğu ancak 2D pikinin neredeyse kaybolduğu, D pikinin şiddetinin ise G pikine oranla daha fazla olduğu ve grafitte göre D pikinin şiddetinin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksitte bulunan kusur ve yapısal bozuklukların grafitte göre fazla olduğunu göstermektedir. Bu durum ayrıca, yoğun oksidasyon nedeniyle düzlem içi sp^2 alanlarının boyutunda azalma olduğunu göstermektedir [57, 58].



Şekil 4.7. Toz grafen türevlerinin Raman spektrumları (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).

4.1.2.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analiz Sonuçları

Toz grafen malzemelerinin elementel bileşimi ve atomik yapıları XPS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.'de verilen genel tarama XPS spektrumlarında ve Çizelge 4.3.'de açıkça görüldüğü üzere, yaklaşık 285 eV'de C1s karbon piki ve 532-533 eV'de O1s oksijen piki sergilenmiştir. Ayrıca, Çizelge 4.3.'de karbon ve oksijen piklerinin konumlarının yanı sıra birbirlerine göre yüzdece bağlı konsantrasyonları verilmiştir. Tabloya göre grafenin C1s piki %99,39 oranında, O1s piki ise %0,61 oranında bulunmaktadır. Grafen oksitin C1s piki %85,99 oranında, O1s piki ise %14,91 oranında bulunmaktadır. İndirgenmiş grafen oksitin ise C1s piki %92,07 oranında, O1s piki ise %7,93 oranında bulunmaktadır.



Şekil 4.8. Toz grafen türevlerinin XPS analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).

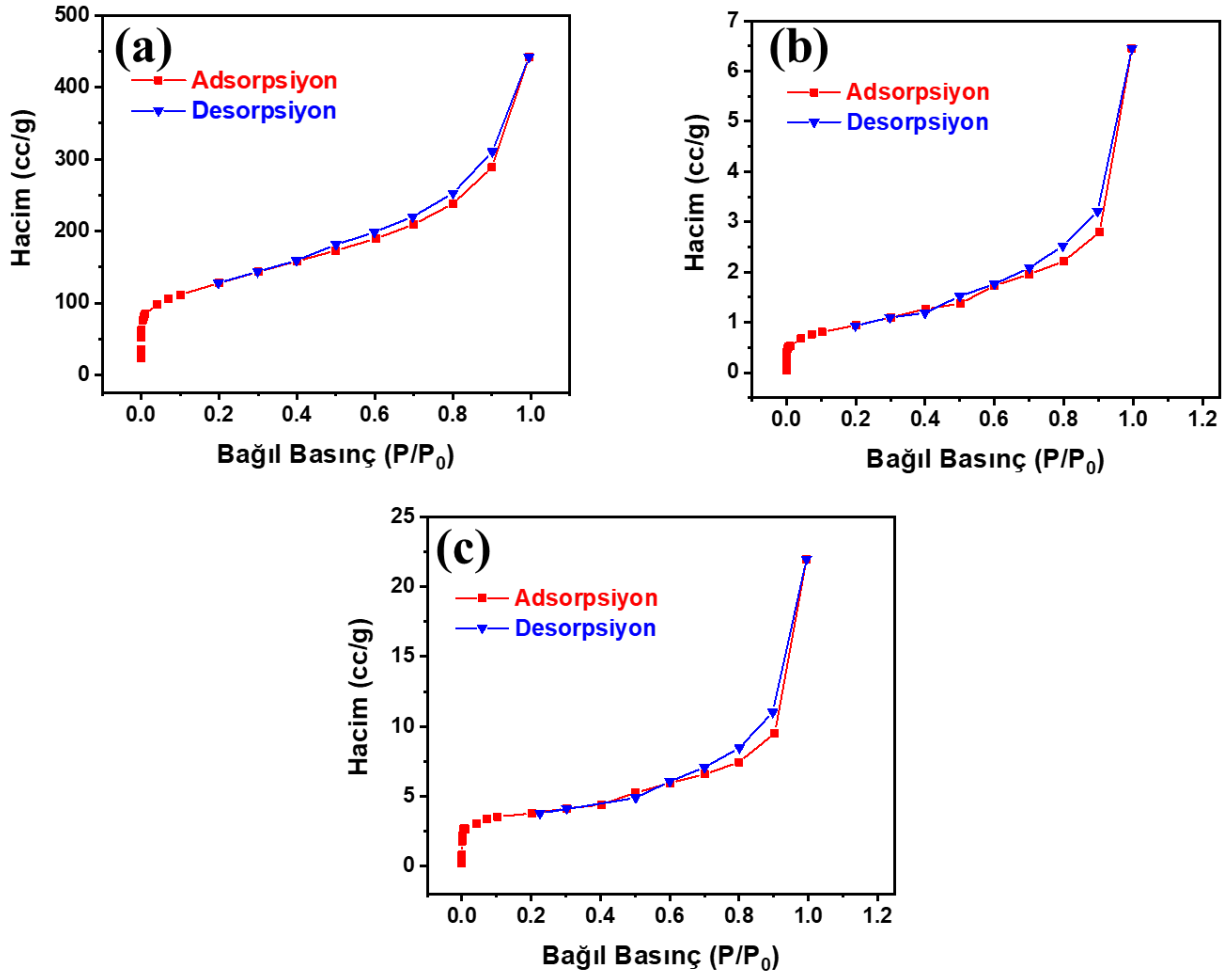
Çizelge 4.3. Toz grafen türevlerinin pik pozisyon ve bağıl konsantrasyonları.

Numune	Pik	Pik Pozisyonu (eV)	Bağıl Konsantrasyon (%)
Grafen	C1s	285,08	99,39
	O1s	533,08	0,61
Grafen Oksit	C1s	285,08	85,09
	O1s	532,08	14,91
İndirgenmiş Grafen Oksit	C1s	285,08	92,07
	O 1s	533,08	7,93

4.1.2.4. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analiz Sonuçları

Ticari olarak temin edilen karbon siyahının yaklaşık olarak yüksek BET yüzey alanı değerinin $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ sahip olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan diğer karbon türevleri ise grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile incelenmiştir. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit toz numunelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Şekil 4.9. incelendiğinde bütün numunelerin tipik IV izotermine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen izoterm sonucu, numunelerin mezo gözenekli yapılara sahip olduğuna işaret etmektedir. Grafen malzemelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri aşağıda görüldüğü üzere Çizelge 4.4'te özetlenmiştir. Grafene ait adsorpsiyon eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı değeri $441 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bu değer grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinde sırasıyla $3,4$ ve $12 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Grafen malzemelerinin, ortalama gözenek çapları, çoğunlukla mezo gözeneklerin analizinde kullanılan Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.4'te açıkça görüldüğü üzere grafenin, grafen oksitin ve indirgenmiş grafen oksitin ortalama mezo gözenek çapları sırasıyla, 6,2, 11,7 ve 10,8 nm olarak bulunmuştur. Bu da mezo gözenekli yapıların bir ölçüsü olan 2 nm ile 50 nm arasında gözenek boyutu sergilemesi eğilimi ile örtüşmektedir. Yine aynı tabloda grafenin, grafen oksitin ve indirgenmiş grafen oksitin toplam gözenek hacimleri sırasıyla, 0,68, 0,01, 0,03 mL/g olarak hesaplanmıştır.



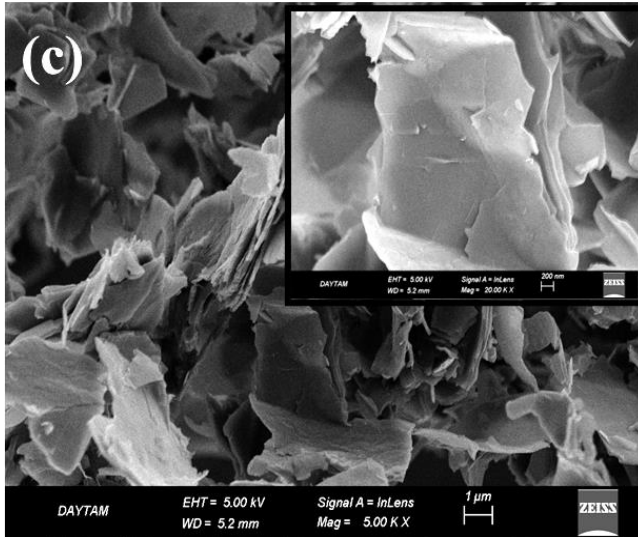
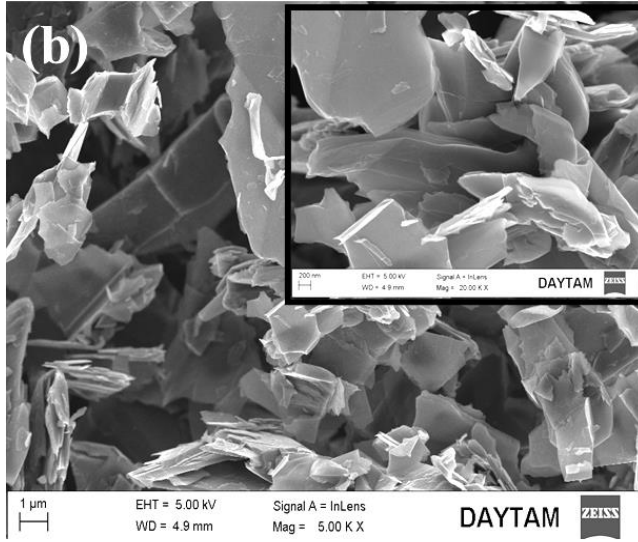
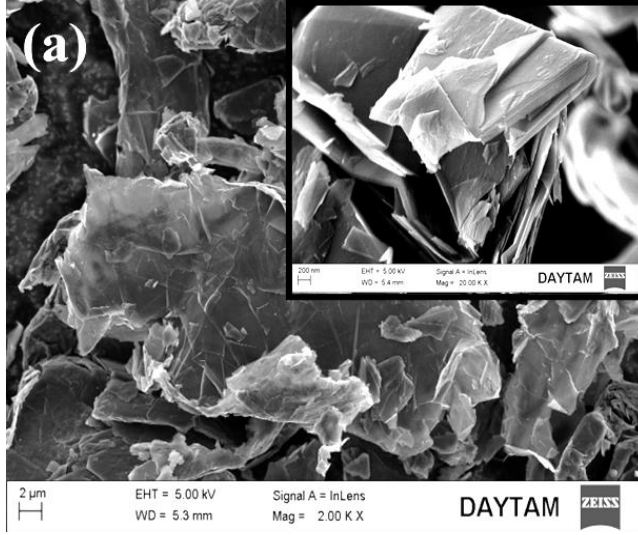
Şekil 4.9. Toz grafen türevlerinin BET analiz grafikleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).

Çizelge 4.4. Toz grafen türevlerinin yüzey alanı ve gözenek özellikleri (^aAdsorpsiyon izoterm eğrisinin doğrusal kısmından elde edilen BET yüzey alanı, ^b Toplam gözenek hacmi, ^c BJH yöntemi ile elde edilen ortalama mezo gözenek çapı).

Numune	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _t ^b (mL/g)	D _{mezo} ^c (nm)
Grafen	441	0,68	6,2
Grafen oksit	3,4	0,01	11,7
İndirgenmiş Grafen oksit	12	0,03	10,8

4.1.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

İşlem görmemiş grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit toz malzemelerinin morfolojik özellikleri SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10.'de verilen SEM görüntüleri, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin iki boyutlu (2D) levha veya plaka benzeri bir yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. SEM görüntülerine bakıldığında, tüm grafen türlerinin katmanlı yapıya sahip olduğu görülmektedir ve tek tek tabakaların kenarlarını ayırt etmek mümkündür. Sahip oldukları levha benzeri yapılar bazı bölgelerde üst üste istiflenmiş şekilde ve düzensiz dağılmış alanlar göstermektedir [57]. Ayrıca her üç grafen malzemesinin morfolojileri, tipik olarak düzensiz kenarlar yapılarına ve pürüzlü yüzeylere sahiptir [59].



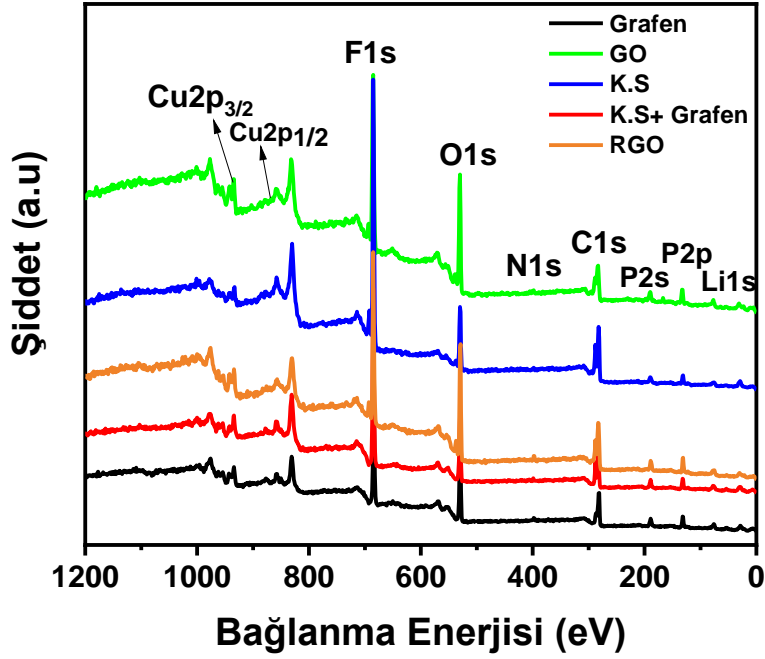
Şekil 4.10. Toz grafen türevlerinin, 2.00, 5.00 ve 20.00 (şekil içi) büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (grafen (a), grafen oksit (b), indirgenmiş grafen oksit (c)).

4.1.3. Kaplanmış Elektrotların Malzeme Karakterizasyon Sonuçları

4.1.3.1 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analiz Sonuçları

Elektroaktif malzeme olarak $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, iletkenlik dolgu malzemesi olarak ise grafen, grafen oksit, karbon siyahı, indirgenmiş grafen oksit, karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1) malzemeleri kullanılarak kaplanan 5 farklı elektrotun yüzeylerinin elementel bileşimi ve atomik yapılarının belirlenmesi toz malzemelerde olduğu gibi XPS analizi yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11.'de verilen genel tarama XPS spektrumunda ve Çizelge 4.5'te verildiği üzere, yaklaşık 530 eV'de O1s oksijen piki, 281-283 eV'de C1s karbon piki, 398-399 eV'de N1s azot piki, 684-685 eV'de F1s flor piki, 933-934 eV'de $\text{Cu}2p_{3/2}$ bakır piki, 912 eV'de $\text{Cu}2p_{1/2}$ bakır piki, 200 eV'de P2s fosfor piki, 131-132 eV'de P2p fosfor piki ve 53-54 eV'de Li1s lityum piki görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.5'te verilen tüm piklerin birbirlerine göre yüzdece bağıl konsantrasyonları yer almaktadır. Çizelgeye göre grafen iletkenlik dolgu malzemesi ile hazırlanan elektrotun yüzeyinde O1s piki %17,60 oranında, C1s piki %30,39 oranında, N1s piki %0,90 oranında, F1s piki %17,69 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki %1,84 oranında, P2p piki %5,86 oranında, Li1s piki ise %25,72 oranında bulunmaktadır. Grafen Oksit iletkenlik dolgu malzemesi ile hazırlanan elektrotun yüzeyinde O1s piki %19,43 oranında, C1s piki %29,56 oranında, N1s piki %0,79 oranında, F1s piki %21,74 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki %2,62 oranında, P2p piki %5,34 oranında, Li1s piki ise %20,52 oranında bulunmaktadır. Karbon siyahı iletkenlik dolgu malzemesi ile hazırlanan elektrotun yüzeyinde O1s piki %10,63 oranında, C1s piki %40,41 oranında, F1s piki %31,18 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki %0,94 oranında, P2p piki %3,29 oranında, Li1s piki ise %13,54 oranında bulunmaktadır. Karbon siyahı ve grafen iletkenlik dolgu malzemelerinin eşit oranlarda kullanılarak hazırlandığı elektrotun yüzeyinde O1s piki %13,32 oranında, C1s piki %33,19 oranında, N1s piki %0,5 oranında, F1s piki %23,15 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki %2,07 oranında, P2p piki %4,26 oranında, Li1s piki ise %23,48 oranında bulunmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit iletkenlik dolgu malzemesi ile hazırlanan elektrotun yüzeyinde ise O1s piki %19,55 oranında, C1s piki %35,47 oranında, N1s piki %1,49 oranında, F1s piki %19,57 oranında, $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki %2,00 oranında, P2p piki %5,89 oranında, Li1s piki ise %16,01 oranında bulunmaktadır. XPS spektrumundaki N1s pikinin, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ sentezi sırasında kullanılan üre bileşiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XPS spektrumundaki piklerdeki küçük kaymalar, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ve karbon kaynakları arasında kovalent olmayan bir araya gelmeyi veya adsorpsiyonu işaret etmektedir [60]. Ayrıca spektrumlarda, elektrot hazırlanması

esnasında yapıya %1 oranında katılan elektrolitinden (BF_4^- anyonu) kaynaklanan F1s pikinin de varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. Kaplanan elektrotların x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) grafikleri.

Çizelge 4.5. Kaplanan elektrotların pik pozisyon ve bağlı konsantrasyonları.

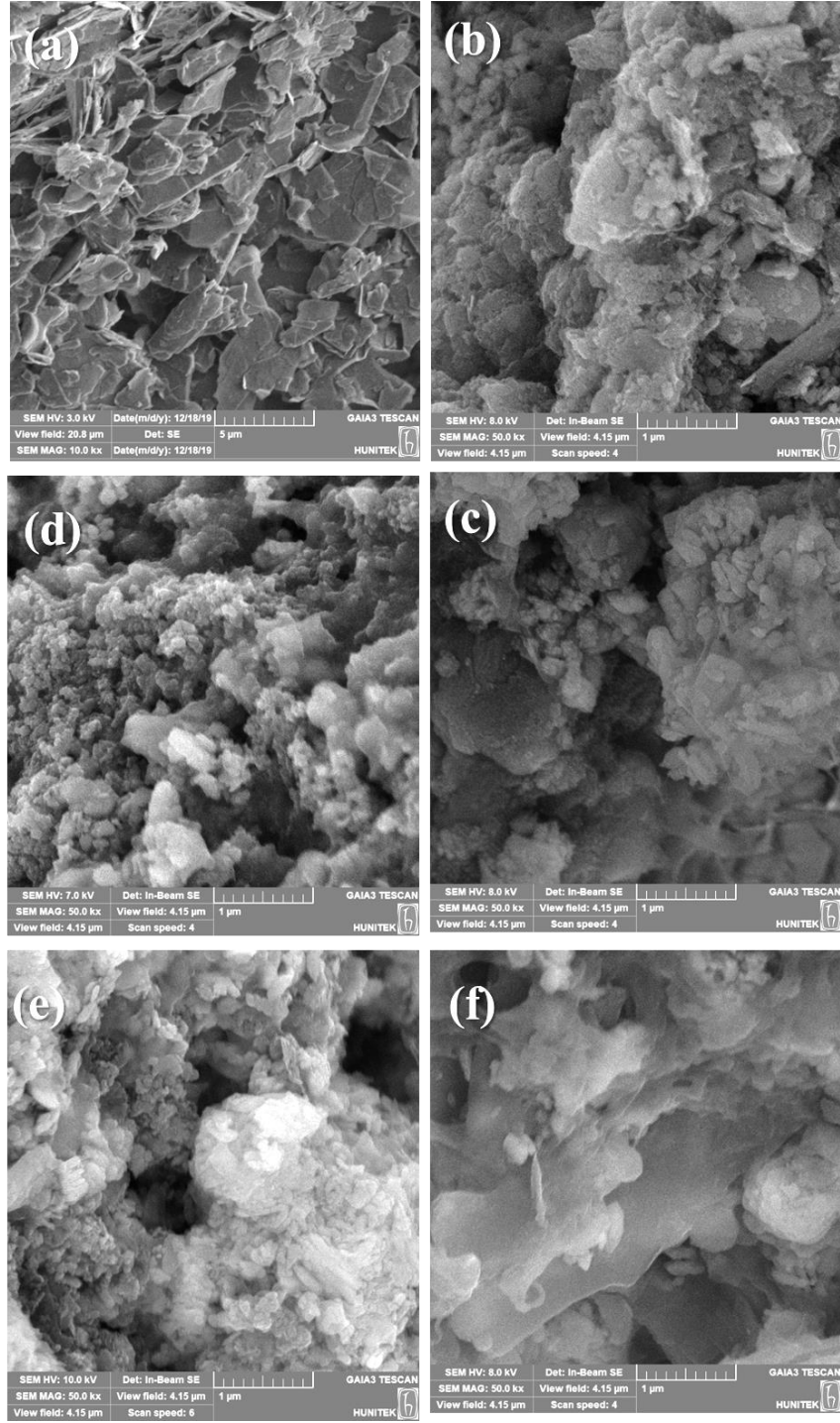
Numune	Pik	Pik Pozisyonu (eV)	Bağlı Konsantrasyon (%)
Grafen Elektrot	O1s	530,00	17,60
	C1s	281,00	30,39
	N1s	398,00	0,90
	F1s	684,00	17,69
	Cu2p _{3/2}	934,00	1,84
	P2p	132,00	5,86
	Li1s	53,00	25,72
	O1s	530,00	19,43

Grafen Oksit Elektrot	C1s	283,00	29,56
	N1s	398,00	0,79
	F1s	685,00	21,74
	Cu2p _{3/2}	934,00	2,62
	P2p	132,00	5,34
	Li1s	54,00	20,52
Karbon Siyahı Elektrot	O1s	530,00	10,63
	C1s	282,00	40,41
	F1s	685,00	31,18
	Cu2p _{3/2}	933,00	0,94
	P2p	131,00	3,29
	Li1s	53,00	13,54
Karbon Siyahı +Grafen Elektrot	O1s	530,00	13,32
	C1s	282,00	33,19
	N1s	399,00	0,5
	F1s	685,00	23,15
	Cu2p _{3/2}	934,00	2,07
	P2p	132,00	4,26
	Li1s	54,00	23,48
İndirgenmiş Grafen Oksit Elektrot	O1s	529,00	19,55
	C1s	282,00	35,47
	N1s	398,00	1,49
	F1s	685,00	19,57
	Cu2p _{3/2}	934,00	2,00

	P2p	131,00	5,89
	Li1s	53,00	16,01

4.1.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Kaplanmış olan elektrotların yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.12.'de kaplanmamış elektrot grafit kağıdı (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen (b), grafen oksit (c), karbon siyahı (d), karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1) (e), ve indirgenmiş grafen oksit (f) ile kaplanmış elektrotlar gösterilmiştir. Şekil 4.12.'de (b,c,e ve f) açıkça görüldüğü üzere, kaplanan elektrotların yüzeylerindeki levha benzeri parçacıklar grafen nano tabakalarının varlığını göstermektedir. Grafen nano tabakaların çoğu elektroaktif malzeme olan $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ parçacıkları üzerinde çevrelenirken, bazıları da $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ parçacıkları arasında dağılmış ve gömülüdür. Ayrıca, hazırlanan tüm elektrotların farklı gözenekli bir yapıya sahip olması, lityum iyonlarının giriş çıkışını etkileyen önemli bir faktördür. SEM analizindeki görüntülerdeki farklılık, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiği için hazırlanan elektrotların yüzey şekilleri ve yapısal özellikleri arasında çeşitlilik olduğunu göstermektedir. Bu durum, elektrotların elektrokimyasal davranışları üzerinde etki yapabileceğini göstermektedir. Elektrotların farklı morfoloji ve yapısal özelliklere sahip olması, elektrokimyasal reaktivite ve yüzey alanı gibi önemli özelliklerde değişikliklere neden olabildiği bilinmektedir [61-63]. Bu nedenle, elektrotların yapısal çeşitliliğinin, farklı karbon kaynaklarıyla beraber $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin potansiyel uygulamaları ve performansı üzerinde belirleyici bir faktör olabileceği düşünülmektedir.



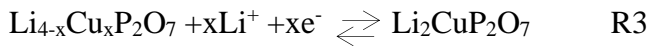
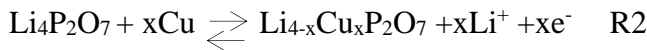
Şekil 4.12. Elektrotların 10.00 ve 50.00 büyütme oranlarındaki SEM görüntüsü: kaplanmamış grafit kağıdı elektrodu (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen içeren kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen oksit içeren kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi olarak karbon siyahı içeren kaplanmış elektrot (d), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı ve grafen (1:1) içeren kaplanmış elektrot (e) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit içeren kaplanmış elektrot (f).

4.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları

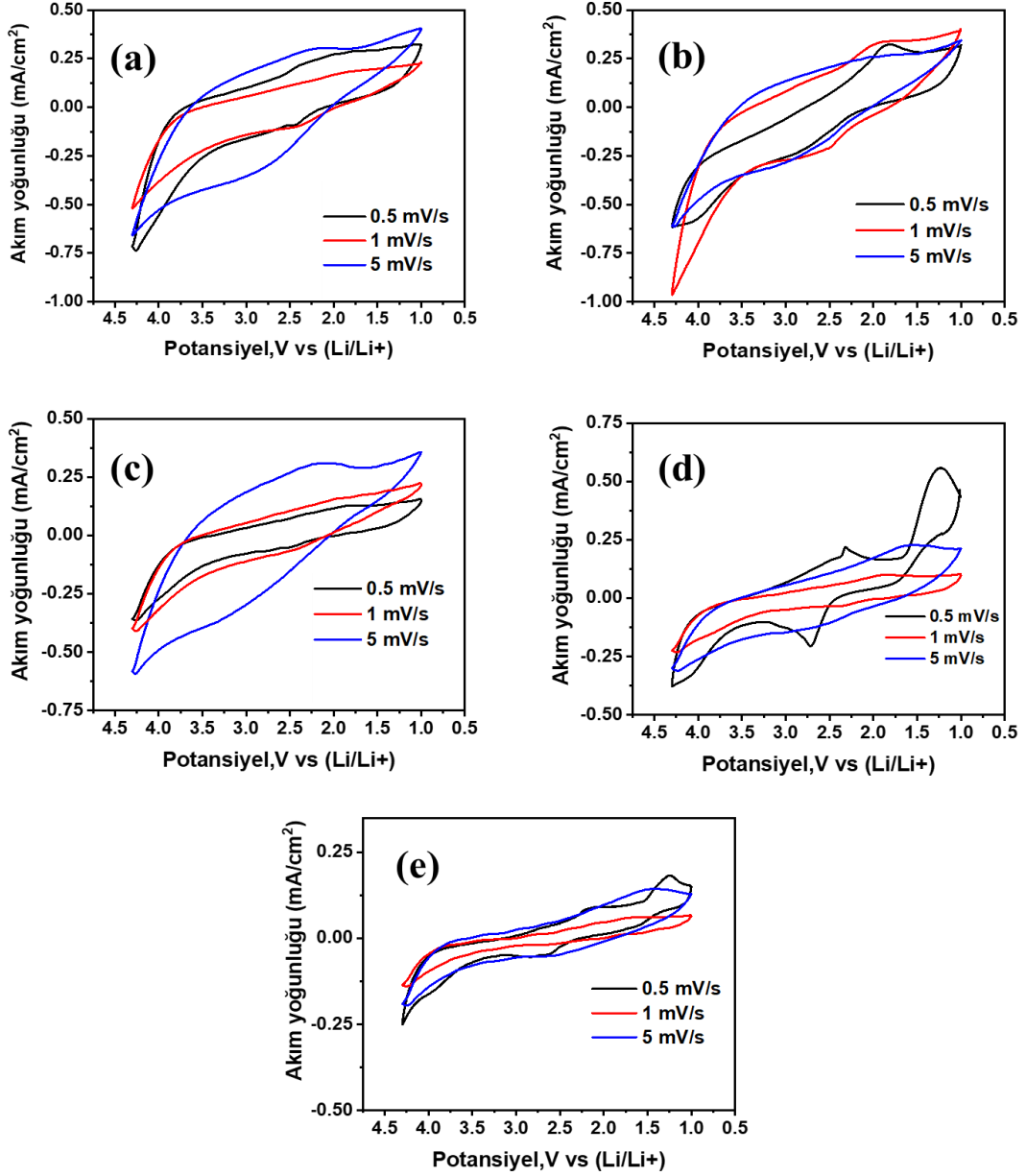
İletkenlik dolgu malzemesi olarak farklı grafen türlerinin ve karbon siyahının kullanılması ile hazırlanan elektrotların morfolojik ve yapısal analizlerinin tamamlanmasının ardından elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrotların dönüşümlü voltametri (CV), şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde birbirleriyle karşılaştırılarak açıklanmıştır.

4.2.1. Kaplanmış Elektrotların Dönüşümlü Voltametri (CV) Analiz Sonuçları

Elektrokimyasal yükseltgenme-indirgeme davranışlarını incelemek amacıyla kaplanmış katot elektrotların ilk olarak dönüşümlü voltametri (CV) analizi gerçekleştirilmiştir. 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde 0,5, 1 ve 5 mV/s olmak üzere 3 farklı tarama hızında, 0,3 cm² elektrot alanına sahip elektrotların elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.13. incelendiğinde, Li₄P₂O₇'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi/oksidasyonu (şarj), aşağıda verilen iki basamakta gerçekleşen şarj-deşarj reaksiyonlarına (R2, R3) göre her bir kaplanmış elektrot için yaklaşık 2,5-2,65 V arasında gözlemlenmiştir [64]. Oksidasyon reaksiyonu sırasında Cu⁺ interkalasyonu ve Li⁺ deinterkalasyonu meydana gelmiştir [49]. Şekil 4.13. incelendiğinde, aşağıda verilen iki basamakta gerçekleşen şarj-deşarj reaksiyonlarına göre her bir kaplanmış elektrot için yaklaşık 1,2-2,3 V arasında Li_{4-x}Cu_xP₂O₇'nin elektrokimyasal indirgenmesi (deşarj) gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon, şarj-deşarj işlemi sırasında Li⁺ ve Cu⁺ arasında elektrokimyasal yer değiştirme reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir.



Elde edilen CV'ler incelendiğinde, tarama hızı arttıkça, tüm elektrotlarda gözlenen indirgenme yükseltme pik akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum, elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının lityum iyonlarından kaynaklı difüzyon kontrollü tepkimeler sonucu meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde 0,5, 1 ve 5 mV/s farklı tarama hızında farklı karbon kaynakları içeren Li₂CuP₂O₇ elektrotların dönüşümlü voltametri sonuçları: (iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen kullanılarak kaplanmış elektrot (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen oksit ile kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı+grafen (1:1) ile kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi olarak karbon siyahı ile kaplanmış elektrot (d) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit ile kaplanmış elektrot (e)).

4.2.2. Kaplanmış Elektrotların Şarj-Deşarj Döngüleri

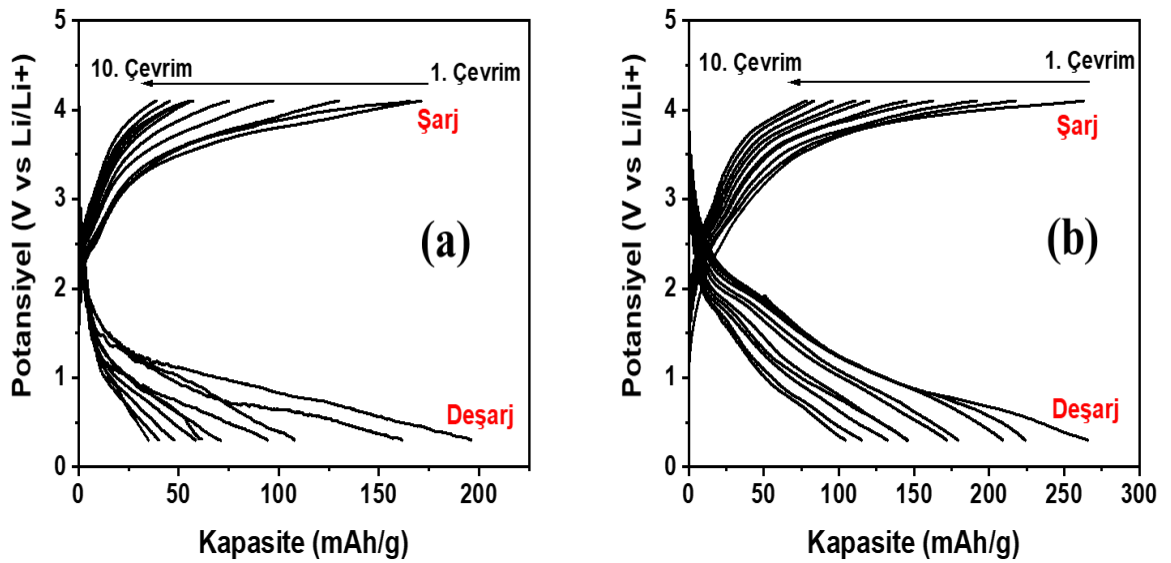
Farklı karbon kaynakları kullanılarak hazırlanan $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren katot elektrotlar, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarında şarj-deşarj döngüleri tamamlanmış ve kapasiteleri (mAh/g) hesaplanarak şarj-deşarj eğrileri potansiyel değerlerine göre grafiğe aktarılmış ve elektrokimyasal performansları karşılaştırılmıştır.

4.2.2.1. Grafen Katkılı Elektrotun Şarj-Deşarj Döngüleri

Grafenin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Şekil 4.14.'de verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Li/Li^+ 'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyelleri arasında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 20 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrisi (Şekil 4.14. (a)) incelendiğinde, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 196 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 71 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 40 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin yaklaşık %20'sini koruduğu görülmektedir. 30 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği (Şekil 4.14. (b)) incelendiğinde ise, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 266 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 172 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 104 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin %39'unu koruduğu görülmektedir. Buna göre, yüksek akım yoğunluğunda elektrotun kapasite düşüşü daha azdır ve hem şarj hem dedeşarj kapasite değerleri 20 mA/g akım yoğunluğunda elde edilen kapasite değerlerine göre çok daha yüksek olmuştur. Yüksek akım yoğunluğunda elektrokimyasal süreçler daha hızlı gerçekleşir. Bu hızlı süreçler, elektrotun yüzeyindeki madde transferini ve reaksiyon hızlarını artırır. Aynı şekilde, yüksek akım yoğunluğunda hem şarj hem dedeşarj kapasite değerlerinin daha yüksek olması, elektrotun daha yüksek enerji depolama ve açığa çıkarma yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir [65]. Bu, elektrotun yüksek akım koşullarında daha verimli bir şekilde çalışabildiği ve enerji depolama performansının arttığı anlamına gelmektedir. Bunun nedeni, yüksek akım yoğunluğunun elektrot yüzeyinde daha lityum iyonu difüzyonu ve reaksiyon hızına neden olması olarak yorumlanmaktadır [66].

Li-iyon pilin şarjı esnasında, lityum iyonları anoda doğru hareket eder ve pil voltajı artmaktadır. Anot üzerindeki elektrolitin elektrokimyasal ayrışması nedeniyle, anot

yüzeyinde lityum oksit ve lityum karbonattan oluşan katı elektrolit ara fazı (SEI) adı verilen bir katman büyümektedir. Bu oluşum, geri dönüştürülebilir lityum iyonlarını tüketen ilk döngülerde meydana gelmektedir [67]. Deşarj sırasında SEI katmanının oluşması nedeniyle lityum iyonlarının tümü katoda geri dönmez ve pil kapasitesi düşmektedir. İlk döngülerden sonra SEI katmanı kalınlaşmaya devam etmektedir. Bu sebeple, verilen şarj-deşarj grafiklerinin ilk çevrimlerindeki büyük tersinmez kapasite kayıplarının, katı elektrolit ara yüzü oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir [68].

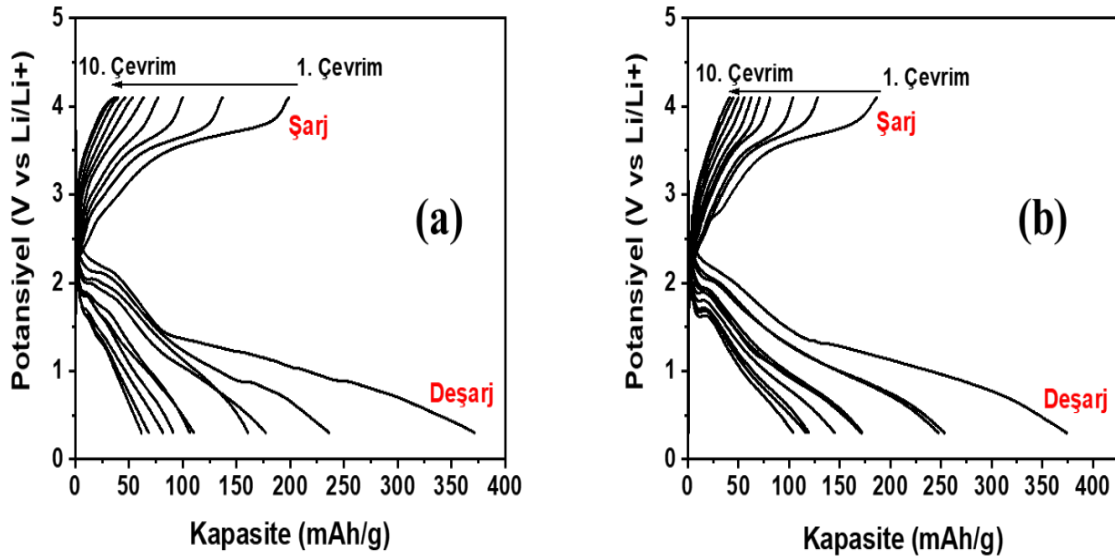


Şekil 4.14. Grafenin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF_6 içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)).

4.2.2.2. Grafen Oksit Katkılı Elektrotun Şarj-Deşarj Döngüleri

Grafen oksitin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Şekil 4.15.'de verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Li/Li^+ 'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyelleri arasında gerçekleştirilmiştir. 20 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrisine (Şekil 4.15. (a)) bakıldığında, 1. çevrimde deşarj kapasitesi 372 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 107 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 62 mAh/g tersinir deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotun deşarj kapasitesinin yaklaşık %17'sini koruduğu

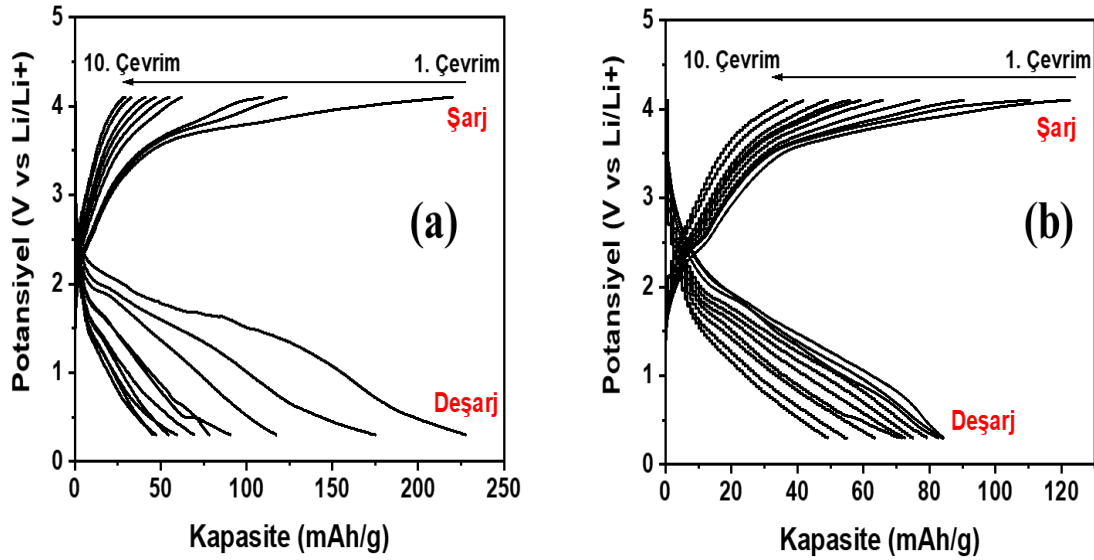
görülmektedir. 30 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği (Şekil 4.15. (b)) incelendiğinde, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 374 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 172 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 104 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin yaklaşık %28'ini koruduğu görülmektedir. İki farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri kıyaslandığında, ilkdeşarj çevrimlerinin neredeyse aynı değerde olduğu ancak çevrim sayıları arttığında 30 mA/g akım yoğunluğunda test edilen elektrotun 20 mA/g akım yoğunluğunda test edilen elektrota göre kapasite düşüş hızının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum grafen kullanılarak yapılan elektrotun şarj-deşarj döngüleriyle benzerlik göstermektedir. Ancak 10. döngü sonunda grafen oksit kullanılarak hazırlanan elektrotun her iki akım yoğunluğu için elde edilen kapasite koruma yüzdeleri grafen ile hazırlanan elektrota göre düşüktür.



Şekil 4.15. Grafen oksit iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı Li₂CuP₂O₇ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF₆ içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarjdeşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)).

4.2.2.3. Karbon Siyahı + Grafen Katkılı (1:1) Elektrotun Şarj-Deşarj Döngüleri

Eşit oranlarda karbon siyahı ve grafen (1:1) malzemelerinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Şekil 4.16.'da verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Li/Li^+ 'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyelleri arasında gerçekleştirilmiştir. 20 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrisine (Şekil 4.16. (a)) bakıldığında, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 228 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 78 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 59 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin yaklaşık %26'sını koruduğu görülmektedir. 30 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği (Şekil 4.16. (b)) incelendiğinde, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 84 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 75 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 49 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin yaklaşık %58'ini koruduğu görülmektedir. İki farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri kıyaslandığında, 20 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj vedeşarj çevrim değerlerinin 30 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj vedeşarj çevrim değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Grafikler incelendiğinde, yüksek akım yoğunluğunda elektrotun kapasite düşüş hızının daha az olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum yukarıda açıklanan grafen ve grafen oksit katkılı elektrotların şarj-deşarj döngüleriyle benzerlik göstermektedir. Ancak eşit oranda karbon siyahı ve grafen kullanılarak hazırlanan elektrotun her iki akım yoğunluğundaki artan döngü sayısına bağlı olarak elde edilen kapasitelerin azalması, grafen ve grafen oksit kullanılan elektrotlara göre daha düşüktür.

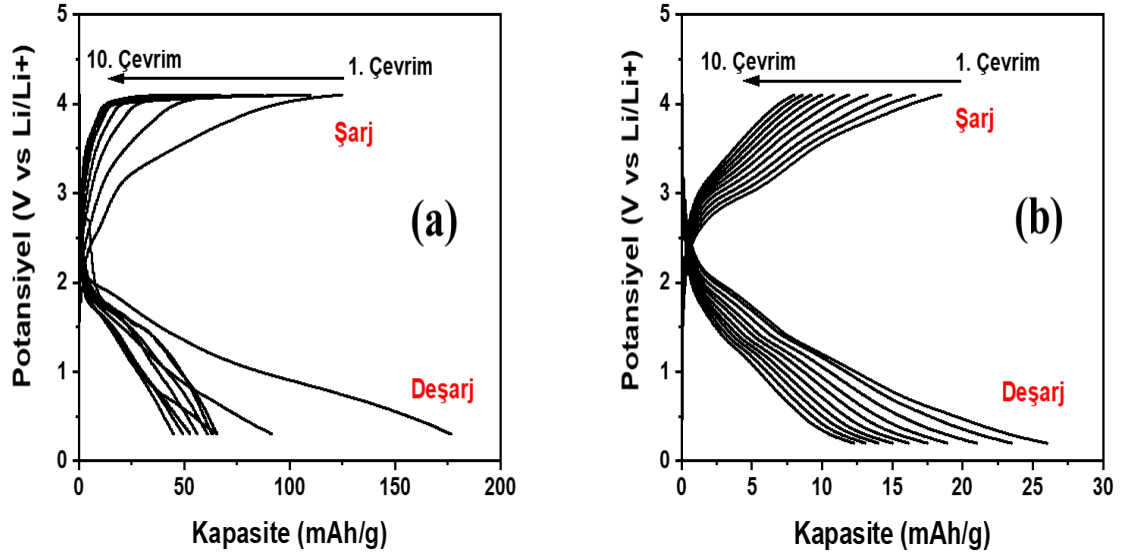


Şekil 4.16. Karbon siyahı ve grafen (1:1) karışımı iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF_6 içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)).

4.2.2.4. Karbon Siyahı Katkılı Elektrotun Şarj-Deşarj Döngüleri

Karbon siyahının iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Şekil 4.17.'de verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Li/Li^+ 'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyelleri arasında gerçekleştirilmiştir. 20 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrisine (Şekil 4.17. (a)) bakıldığında, 1. çevrimde deşarj kapasitesi 177 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 63 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 45 mAh/g tersinir deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotun deşarj kapasitesinin yaklaşık %25'ini koruduğu görülmektedir. 30 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği (Şekil 4.17. (b)) incelendiğinde, 1. çevrimde deşarj kapasitesi 26 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 17 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 12 mAh/g tersinir deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotun deşarj kapasitesinin yaklaşık %46'sını koruduğu görülmektedir. İki farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri kıyaslandığında, 20 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj ve deşarj çevrim değerlerinin 30 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj ve deşarj çevrim değerlerine

göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum grafen ve türevleri ile kaplanan elektrotların yüksek akım yoğunluğunda gösterdikleri şarj-deşarj eğrilerinden oldukça farklı olmakla beraber grafikler incelendiğinde, yüksek akım yoğunluğunda elektrotun kapasite düşüş hızının daha az olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum yukarıda açıklanan eşit miktarlarda karbon siyahı ve grafen katkılı elektrotta olduğu gibi, grafen ve grafen oksit katkılı elektrotların şarj-deşarj döngüleriyle de benzerlik göstermektedir.

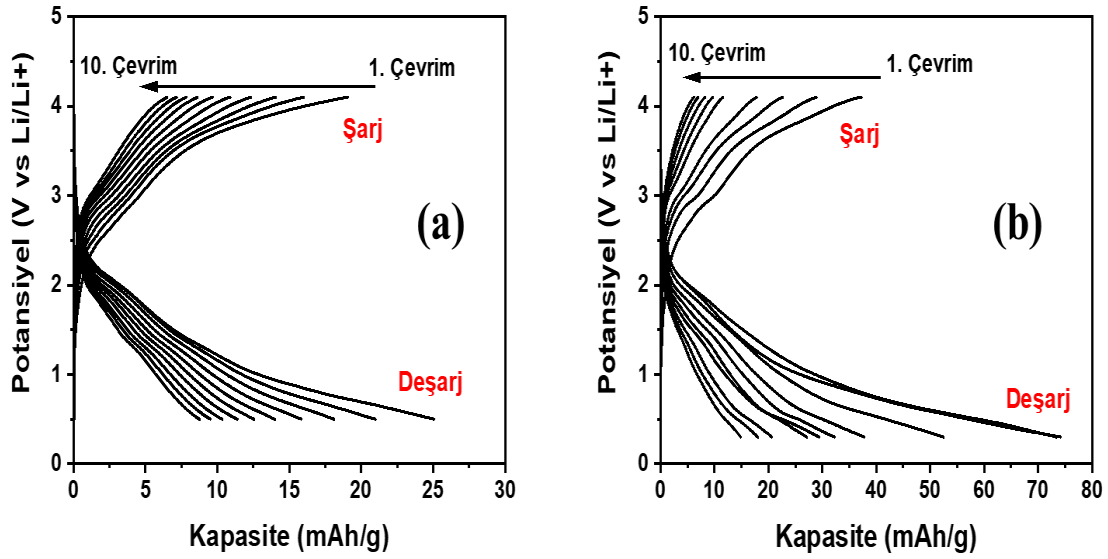


Şekil 4.17. Karbon siyahı iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF_6 içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarjdeşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)).

4.2.2.5. İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı Elektrotun Şarj-Deşarj Döngüleri

İndirgenmiş grafen oksitin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Şekil 4.18.'de verilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj döngüleri Li/Li^{+} 'a karşı 0,3 ile 4,1 V potansiyelleri arasında gerçekleştirilmiştir. 20 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj eğrisine (Şekil 4.18. (a)) bakıldığında, 1. çevrimdedeşarj kapasitesi 25 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 14 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 9 mAh/g tersinirdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotundeşarj kapasitesinin yaklaşık %36'sını koruduğu görülmektedir. 30 mA/g akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj-deşarj grafiği (Şekil

4.18. (b)) incelendiğinde, 1. çevrimde deşarj kapasitesi 74 mAh/g olarak elde edilmiştir. 5. çevrim sonunda 32 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise 15 mAh/g tersinir deşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. 10.çevrim sonunda elektrotun deşarj kapasitesinin yaklaşık %20'sini koruduğu görülmektedir. İki farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri kıyaslandığında, 20 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj ve deşarj çevrim değerlerinin 30 mA/g akım yoğunluğunda test edilen şarj ve deşarj çevrim değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca grafikler incelendiğinde, yüksek akım yoğunluğunda elektrotun kapasite düşüş hızının daha fazla olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum yukarıda açıklanan grafen, grafen oksit ve eşit oranda karbon siyahı ve grafen katkılı elektrotların şarj-deşarj döngüleriyle farklılık göstermektedir. Tüm grafen türevleri içerisinde, indirgenmiş grafen oksit kullanılarak hazırlanan katot elektrotun hem şarj hem deşarj kapasiteleri bakımından en düşük değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. İndirgenmiş grafen oksit iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren elektrotların, 0,1 M LiPF_6 içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj deşarj eğrisi (20 mA/g akım yoğunluğunda (a), 30 mA/g akım yoğunluğunda (b)).

4.2.2.6. Kaplanan Elektrotların Kapasite (mAh/g) Değerlerinin Karşılaştırılması

5 farklı karbon kaynağı iletkenlik dolgu malzemesi kullanılarak $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren katot elektrotların, 20 ve 30 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen farklı döngülerdeki kapasite değerleri sırasıyla Çizelge 4.6. ve Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Çizelge 4.6. incelendiğinde, grafen, grafen oksit ve karbon siyahı+grafen (1:1) malzemelerinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan elektrotların verilen tüm döngü değerlerinde hem şarj hem dedeşarj kapasite değerlerinin diğer elektrotlara göre yüksek çıktığı açık bir şekilde görülmektedir. Çizelge 4.6.'da sadece karbon siyahının ve eşit oranlarda karbon siyahı+grafenin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanıldığı elektrotların farklı döngülerdeki şarj-deşarj değerleri kıyaslandığında, iletkenlik dolgu malzemesi olarak yapıya grafenin eklenmesinin kapasiteyi iyileştirdiği görülmektedir. Çizelge 4.6.'da elektrotların tüm döngülerdekideşarj kapasiteleri incelendiğinde, grafen oksitin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan elektrotundeşarj kapasite değeri 1. döngüde 372, 2. döngüde 236, 10. döngüde ise 62 mAh/g ile diğer tüm elektrotlara göre en yüksekdeşarj kapasite değerlerine sahip olmuştur.

Çizelge 4.6. 20 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.

Aktif katot malzemesi	Şarj döngü sayılarındaki kapasite (mAh/g) değerleri			Deşarj döngü sayılarındaki kapasite (mAh/g) değerleri		
	1.döngü	2. döngü	10. döngü	1.döngü	2. döngü	10. döngü
Karbon Siyahı	125	110	43	177	92	45
Grafen	165	171	39	196	162	40
Grafen Oksit	199	137	4	372	236	62
İndirgenmiş Grafen Oksit	19	16	6,5	25	21	9
Karbon Siyahı+Grafen	220	123	29	228	175	59

Grafen oksit ile yapılan bu elektrotun sahip olduğu yüksek kapasite değeri, literatürde grafen oksitin sahip olduğu fonksiyonel gruplardan daha fazla Li iyonu depolayabilen oksijen içeren karbonil, karboksil ve epoksi gibi fonksiyonel grupların varlığına atfedilmesi ile uyumludur [69, 70]. Ayrıca bu durum, Çizelge 4.6. 20 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.'da verilen indirgenmiş grafen oksit malzemesinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan elektrotun şarj ve deşarj değerlerinin grafen oksit ile hazırlanan elektrota göre düşük çıkmasını da indirgenmiş grafen oksitin yapısındaki fonksiyonel grup miktarının grafen oksitten daha az olması ile doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.7. karbon siyahı, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve karbon siyahı+grafen malzemelerinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan elektrotların 30 mA/g'da 1., 2. ve 10. döngü değerlerinde elde edilen hem şarj hem de deşarj kapasite değerleri verilmiştir. Karbon kaynağı olarak grafen kullanılarak hazırlanan elektrotlar, 20mAh/g kapasite elde edilen sonuçlara kıyasla daha yüksek bir kapasite değerine sahip olduğu gözükmemektedir. Ayrıca, artan döngü sayısı ile birlikte kapasite değerlerinde daha az azalma meydana gelmiştir.

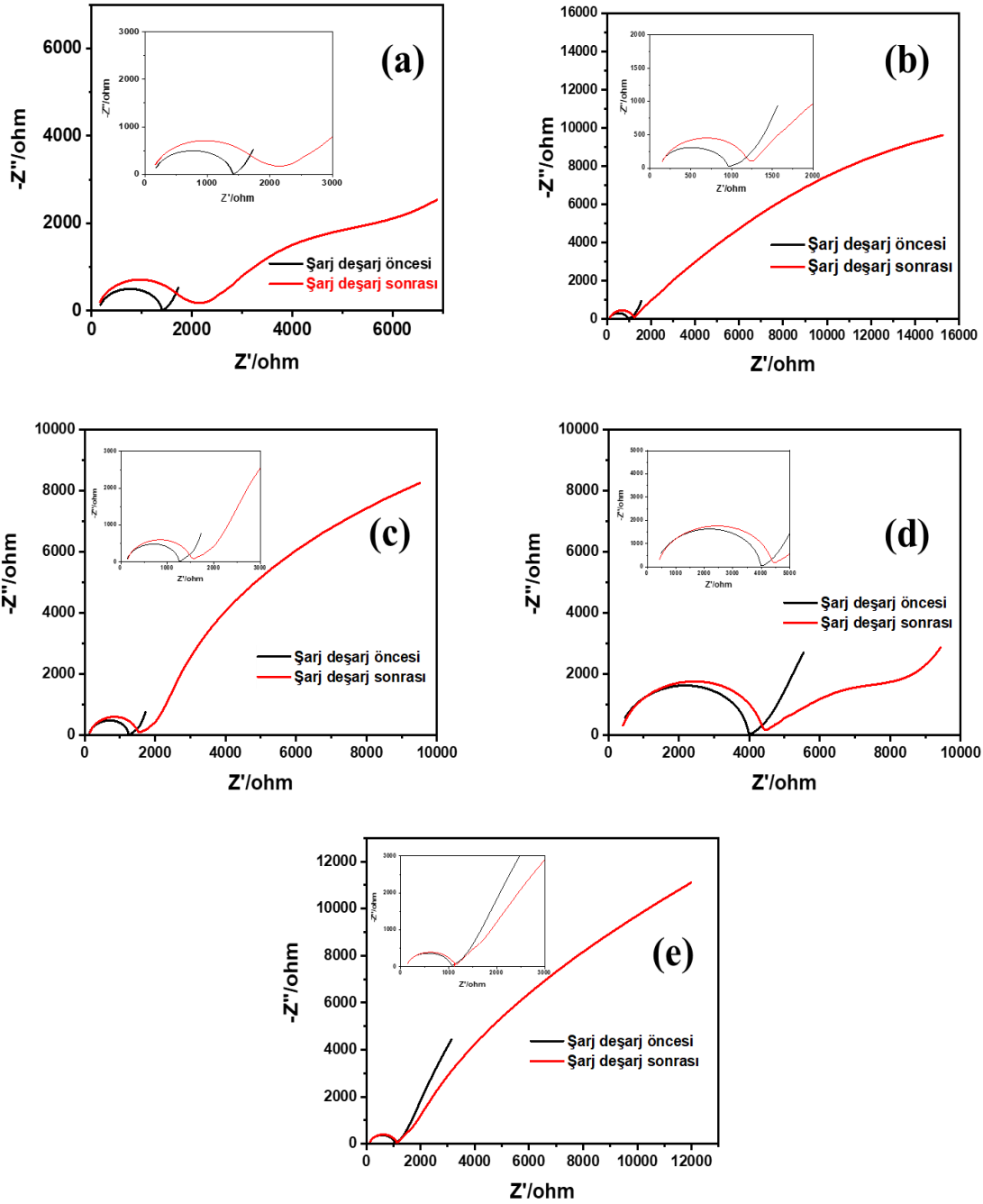
Çizelge 4.7. 30 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.

Aktif katot malzemesi	Şarj döngü sayılarındaki kapasite (mAh/g) değerleri			Deşarj döngü sayılarındaki kapasite (mAh/g) değerleri		
	1.döngü	2. döngü	10. döngü	1.döngü	2. döngü	10. döngü
Karbon Siyahı	18	17	8	26	23	12
Grafen	263	217	78	266	224	104
Grafen Oksit	187	128	42	374	253	104
İndirgenmiş Grafen Oksit	37	29	4	74	73	15
Karbon Siyahı+Grafen	122	110	37	84	83	49

Grafen kullanılarak hazırlanan elektrotun şarj kapasitesi, 1. döngüde 263 mAh/g, 2. döngüde 217 mAh/g ve 10. döngüde ise 78 mAh/g olarak belirlenmiştir. Deşarj kapasite değerleri ise 1. döngüde 266 mAh/g, 2. döngüde 224 mAh/g ve 10. döngüde ise 104 mAh/g olarak ölçülmüştür. Lityum iyon pil teknolojisinin geliştirilmesinde, ideal olarak şarj ve deşarj kapasitesi değerlerinin birbirine yakın olması beklenir. Ancak, grafen oksit kullanılarak hazırlanan elektrotlar, elektrokimyasal performansları ve deşarj kapasitesi açısından grafen içeren elektrotlara kıyasla daha yüksek değerlere sahip olsa da, şarj ve deşarj kapasiteleri arasındaki yaklaşık 150 mAh/g fark değeri, pilin uzun vadeli performansı açısından istenmeyen bir sonuçtur.

4.2.3. Kaplanmış Elektrotların Elektrokimyasal Empedans (EIS) Analiz Sonuçları

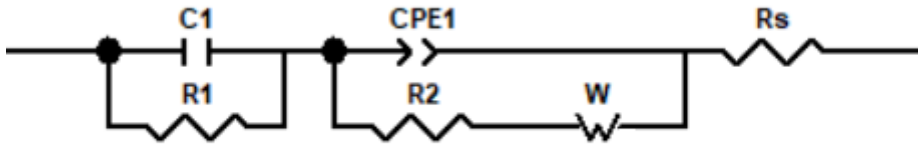
Farklı karbon kaynakları kullanılarak hazırlanan $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ elektroaktif malzemesini içeren katot elektrotların elektriksel özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla, şarj-deşarj döngülerinden önce ve sonra empedans ölçümleri yapılmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) sonuçları, Şekil 4.19.'da şarj-deşarj döngüsünden önce ve 50 döngü sayısı sonrası kaplanan elektrotların 0,1 M LiPF_6 destek elektrolit içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde açık devre gerilimi (OCP) değerlerinde elde edilen Nyquist eğrileri şeklinde sunulmuştur. Empedans spektrumları tipik olarak bir yarım daire ve eğimli bir çizgiden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire kısmı, yüzey/aktif kütle arayüzüne Li^+ iyonlarının yerleşmesini içeren yük transfer direncine (R_{ct}) atfedilirken, düşük frekans bölgesindeki eğimli çizgi ise Li^+ difüzyonuna karşılık gelmektedir [50, 61]. Yük transfer direnci yüzey reaktivitesi ile ters orantılıdır. Daha düşük bir yük transfer direnç değeri, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar için daha yüksek bir akım akışını göstermektedir. Diğer bir deyişle elektrotlar, düşük yük transfer direnç değerlerine sahip olduklarında yüksek yüzey reaktivitesine sahip olmaktadırlar. Şekil 4.19.'a bakıldığında hem şarj-deşarj öncesi hem de şarj-deşarj sonrası tüm grafen türevleri ile hazırlanmış elektrotların yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri karbon siyahı ile hazırlanmış elektrota göre düşük kalmaktadır. Sonuç olarak, grafen türevleri ile hazırlanmış elektrotların yüzey reaktivitelerinin karbon siyahı ile hazırlanmış elektrota göre daha yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19. Kaplanmış elektrotların 0,1 M LiPF_6 destek elektrolit içeren etilen karbonat/propilen karbonat çözeltisi içerisinde şarj-deşarj döngüsünden önce ve 50 döngü sayısı sonrası elde edilen Nyquist grafikleri: iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen ile kaplanmış elektrot (a), iletkenlik dolgu malzemesi olarak grafen oksit ile kaplanmış elektrot (b), iletkenlik dolgu malzemesi olarak eşit oranlarda karbon siyahı+ grafen ile kaplanmış elektrot (c), iletkenlik dolgu malzemesi karbon siyahı ile kaplanmış elektrot (d) ve iletkenlik dolgu malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit ile kaplanmış elektrot (e).

Bu durum literatürde, aktif malzeme ve karbon siyahı arasındaki noktadan noktaya modelin aksine, grafen türevleri ve aktif malzeme arasında daha iyi temas ve düzlem içinde hızlı elektron taşınmasına izin veren düzlemden noktaya temas çeşidine atfedilmektedir [43, 71]. Ayrıca, Şekil 4.19. incelendiğinde 50 adet şarj-deşarj sonrasında tüm elektrotlarda yük transfer direncinin arttığı görülmektedir. Bu durum, lityum iyonlarının daha hızlı taşınma hızına işaret etmektedir. Başka bir deyişle, elektrotlardaki yük transfer direncinin artması, lityum iyonlarının daha hızlı bir şekilde taşınmasına olanak sağlamaktadır [61].

Elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal oluşumlar empedans spektrumuna karşılık gelen elektriksel eşdeğer devre ile modellenmektedir. ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak elde edilen Nyquist eğrileri ile en iyi şekilde uyumlu olan eşdeğer devre modeli $R(Q(RW))(CR)$ (Şekil 4.20.) olarak belirlenmiştir. Eşdeğer devredeki her bir elemanın yüzdece uyum hatası (χ^2) minimum değere sahip olacak şekilde belirlenmiştir. Bu devre modeli kullanılarak elde edilen parametrelerin tüm değerleri Çizelge 4.2.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.2.1. incelendiğinde, her kaplanan elektrot numunesi için 50 adet şarj-deşarj döngüsü öncesi ve sonrası olmak üzere 2 farklı sonucun yer aldığı görülmektedir. Bu değerler (χ^2) $3,9 \times 10^{-4}$ - $4,9 \times 10^{-3}$ arasındadır. Ayrıca, tüm direnç değerlerinin toplamına eşit olan tabakanın toplam direnç (R_{tot}) parametresi, kapasitans (C), sabit faz elemanı (CPE), elektrolit direnci (R_s), yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direnci (R_1 , R_2) ve Li^+ iyon difüzyonundan kaynaklanan düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansından (W) oluşan eşdeğer devrenin parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir [61, 71].



Şekil 4.20. EIS verileri kullanılarak elde edilen eşdeğer devre modeli.

Şekil 4.19'da verilen empedans spektrumları yakından incelendiğinde, şarj deşarj sonrası yüksek frekanslı bölümün yarım daire yerine bir yay gibi olduğu ve düşük frekanslı bölümün 45° açıda olmayan eğik bir çizgi olduğu görölmektedir. Bu durumda kapasitör, empedansı farklı bir denklem ile verilen, n ve Y 'nin parametreleri olduğu bir sabit faz elemanı (CPE) ile değiştirilmektedir. Çizelge 4.8.'de bu değerler de verilmiştir [53].

Grafen oksit kullanılarak hazırlanan elektrotlar, farklı akım yoğunluklarında daha yüksek deşarj kapasite değerlerine (Çizelge 4.6. 20 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması. ve Çizelge 4.7. 30 mA/g akım yoğunluğunda elektrotların farklı döngülerdeki kapasite (mAh/g) değerlerinin karşılaştırılması.) sahip olduğu elde edilmiştir. Bu sonuç, empedans ölçümleri ile uyumludur. Grafen oksit kullanılarak hazırlanan elektrotlar, diğer karbon kaynaklarından hazırlanan elektrotlarla karşılaştırıldığında elde edilen toplam yük transfer direnci (R_{tot}) değerinin en yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da, grafen oksit içeren elektrotlarda Li^+ iyonlarının daha hızlı taşındığını göstermektedir.

Çizelge 4.8. Şarj ve deşarj işlemleri öncesinde ve sonrasında elde edilen EIS eğrilerinin Şekil 4.20 devresiyle çakışan parametrelerle ilgili sonuçları.

Elektrotların karbon kaynakları	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_0 / Ss^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n	$W / \Omega s^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C / \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{tot} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Chi-square/ χ^2
Karbon Siyahı	$1,2 \times 10^2$	$6,0 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-7}$	0,80	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^3$	1920	$8,2 \times 10^{-4}$
Karbon Siyahı *	$1,7 \times 10^2$	$2,2 \times 10^3$	$5,8 \times 10^{-4}$	0,27	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^3$	4070	$2,1 \times 10^{-3}$
Grafen	$2,1 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^2$	$3,2 \times 10^{-4}$	0,12	$7,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^3$	2580	$3,9 \times 10^{-4}$
Grafen *	$2,5 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^2$	$4,2 \times 10^{-4}$	0,24	$3,6 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^2$	1550	$1,8 \times 10^{-3}$
Karbon Siyahı+Grafen	$2,1 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-3}$	0,59	$2,0 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^3$	3910	$1,3 \times 10^{-3}$
Karbon Siyahı+Grafen*	$8,0 \times 10^1$	$4,0 \times 10^4$	$8,6 \times 10^{-4}$	0,64	$4,6 \times 10^4$	$5,4 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^2$	40780	$4,9 \times 10^{-3}$
Grafen Oksit	$4,1 \times 10^1$	$4,4 \times 10^2$	$3,4 \times 10^{-7}$	0,78	$6,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{14}$	$7,3 \times 10^{16}$	$7,3 \times 10^{16}$	$8,7 \times 10^{-4}$
Grafen Oksit*	$6,5 \times 10^1$	$5,0 \times 10^2$	$1,3 \times 10^{-7}$	0,89	$4,6 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^3$	2065	$1,5 \times 10^{-3}$
İndirgenmiş Grafen Oksit	$3,1 \times 10^1$	$5,5 \times 10^2$	$6,8 \times 10^{-7}$	0,75	$3,6 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^2$	1331	$3,1 \times 10^{-3}$
İndirgenmiş Grafen Oksit*	$6,0 \times 10^1$	$4,8 \times 10^2$	$1,9 \times 10^{-7}$	0,87	$7,6 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^3$	4440	$1,6 \times 10^{-3}$

*50 adet şarj-deşarj döngüsünden sonra elektrotların EIS eğrilerinin eşdeğer devre modeli R(Q(RW))(CR) çakışan parametre değerleri

5. YORUM

Bu tez çalışması kapsamında, karbon esaslı lityum bakır pirofosfat ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) katot elektrotların geliştirilmesi ve Li-iyon pillerde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ aktif maddesini içeren katot elektrotlar, şarj-deşarj kapasitesinin ve çevrim ömrünün artırılması amacıyla farklı karbon kaynakları (karbon siyahı, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1)) kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katot elektrotlarının, kullanılan toz grafen türevleri ve $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ 'in malzeme karakterizasyon testleri Raman Spektroskopisi, X-Işını Difraksiyonu (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş, ardından dönüşümlü voltametri (CV), kronopotansiyometri (galvanostatik şarj-deşarj) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile elektrokimyasal testleri gerçekleştirilerek iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılan karbon kaynaklarının elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

Üre yakıt kaynağı varlığında çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ bileşiğinin elde edilen XRD deseni ($2\theta = 12,86^\circ, 21,13^\circ, 23,88^\circ, 26,65^\circ, 27,94^\circ, 29,42^\circ, 32,15^\circ, 34,77^\circ$) lityum bakır pirofosfata (ICSD 72485) ait lityum bakır pirofosfatın (ICSD 72485) literatürde bulunan piklerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Raman analiz sonuçlarından elde edilen pikler ise 1060 ve 1168 cm^{-1} 'de görülen pikler, pirofosfat ($\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3^{4-}$ veya $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) iyonlarının PO_3 biriminin asimetrik titreşim moduna ($\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$) atfedilmektedir. 765 cm^{-1} 'de bulunan pik $\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3^{4-}$ iyon grubunun $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bağının simetrik gerilmesine ait olduğu tespit edilmiştir. Raman analizi sonuçlarına göre, 1060 ve 1168 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ yapısındaki $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ iyonlarının ve 765 cm^{-1} 'de bulunan pik, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bağının simetrik gerilmesine ait olduğu belirlenmiştir. XPS analizi sonuçlarına göre, beklenildiği gibi yaklaşık 530 eV 'de $\text{O}1s$ oksijen pikini, $281-283 \text{ eV}$ 'de $\text{C}1s$ karbon pikini, 132 eV 'de $\text{P}2p$ fosfor pikini, 54 eV 'de $\text{Li}1s$ lityum pikini ve 935 eV 'de $\text{Cu}2p_{3/2}$ ve 912 eV 'de $\text{Cu}2p_{1/2}$ bakır pikleriyle yapı detaylı analiz edilmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan elektrotların XPS analiz sonuçlarıyla uyumludur. 406 eV 'da $\text{N}1s$ 'de az bir miktarda tespit edilen azot piki ise yapı içinde az da olsa hapsolan bileşiğin sentez

aşamasında yakıt türü olarak kullanılan üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) bileşiğinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada, lityum iyon pillerinde kullanılan aktif elektrot malzemelerinin yanı sıra iletkenlik dolgu malzemesi karbon kaynağının yüzey alanının, pil kapasitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir. Elektrot aktif malzemenin ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) yüzey alanı $7,90 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Ticari olarak temin edilen karbon siyahının yaklaşık olarak $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, diğer karbon kaynakları arasında, grafenin yüzey alanı $441 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin sırasıyla 3, 4 ve $12 \text{ m}^2/\text{g}$ düşük yüzey alanlarına sahip olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan elektrotların SEM görüntülerinde, farklı gözenekli yapıların varlığının, lityum iyonlarının giriş çıkışını etkileyen önemli bir faktör olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, kullanılan farklı karbon kaynakları olarak iletkenlik dolgu malzemesilerinin bazıları, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ parçacıklarının etrafında çevrelenirken, diğerleri ise bu parçacıklar arasında dağılmış ve gömülü oldukları belirlenmiştir. SEM görüntülerinde görülen farklılığın kullanılan karbon kaynaklarının sahip olduğu farklı morfolojik özelliklerden kaynaklandığı düşünüldüğü bu durumun elektrotların elektrokimyasal davranışları üzerine doğrudan bir etki yapabileceği öngörülmüştür.

Farklı karbon kaynaklarıyla hazırlanan katot elektrotların dönüşümlü voltametri grafiklerine bakıldığında, tarama hızının arttıkça, tüm elektrotlarda indirgenme-yükseltme pik akım yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, lityum iyonlarına dayalı difüzyon kontrollü reaksiyonların belirtisi olarak açıklanmıştır. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi/oksidasyonu (şarj) her bir elektrot için yaklaşık $2,5-2,65 \text{ V}$ arasında, $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_x\text{P}_2\text{O}_7$ 'nin elektrokimyasal indirgenmesi (deşarj) ise yaklaşık $1,2-2,3 \text{ V}$ arasında görülmüştür.

Karbon siyahı, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, karbon siyahı ve grafen karışımı (1:1) kullanılarak hazırlanan katot elektrotların şarj-deşarj performansındaki farklılıklar, elektrokimyasal performansı etkileyen önemli bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır.

Farklı karbon kaynakları içeren elektrotların,

- 20 mA/g akım yoğunluğunda 1. döngüdeşarj değerleri:
Grafen oksit (372 mAh/g) > karbon siyahı ve grafen karışımı (228 mAh/g) > grafen (196 mAh/g) > karbon siyahı (177 mAh/g) > indirgenmiş grafen oksit (25 mAh/g)
- 30 mA/g akım yoğunluğunda 1. döngüdeşarj değerleri:
Grafen oksit (374 mAh/g) > grafen (266 mAh/g) > karbon siyahı ve grafen karışımı (84 mAh/g) > indirgenmiş grafen oksit (74 mAh/g) > karbon siyahı (26 mAh/g)

olarak elde edilmiştir.

Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit malzemelerinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılmasıyla hazırlanan elektrotların yüksek akım yoğunluğunda hem şarj hem dedeşarj kapasite değerlerinin düşük akım yoğunluğuna göre artış göstermesi, elektrotun yüksek akım koşullarında daha verimli bir şekilde çalışabildiğini ve enerji depolama performansının arttığını göstermektedir. Elde edilen EIS ölçümleri, şarj-deşarj performans ölçümleri ile uyumlu olarak, farklı karbon kaynaklarının elektron transferi ve Li^+ difüzyonunda farklılıklar olduğunu desteklemektedir.

Bu tez çalışmasında, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ aktif malzemesinin lityum iyon bataryalarda katot malzemesi olarak kullanım potansiyelinin yanı sıra aynı zamanda karbon siyahı yerine grafen türevlerinin iletkenlik dolgu malzemesi olarak kullanılmasının pil kapasitesini artırmak ve performansı optimize etmek için önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. Ayrıca, katot elektrotlarının hazırlanmasında kullanılan karbon kaynaklarının yüzey alanı ve lityum iyonlarının transferine izin verecek gözenekliliğe sahip olması açısından literatüre önemli katkılar sağladığı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Khaligh, A. and Z. li, Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art. Vehicular Technology, IEEE Transactions on, 2010. **59**: p. 2806-2814.
2. Kim, T., et al., Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(7): p. 2942-2964.
3. Zhao, Y., et al. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. Sustainable Chemistry, 2021. **2**, 167-205 DOI: 10.3390/suschem2010011.
4. Li, M., et al., 30 Years of Lithium-Ion Batteries. Advanced Materials, 2018. **30**(33): p. 1800561.
5. Salado, M., et al., The Role of Critical Raw Materials for Novel Strategies in Sustainable Secondary Batteries. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 2022: p. 2100710.
6. Tian, Y., et al., Promises and Challenges of Next-Generation “Beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization. Chemical Reviews, 2021. **121**(3): p. 1623-1669.
7. Hautier, G., et al., Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput ab Initio Calculations. Chemistry of Materials, 2011. **23**(15): p. 3495-3508.
8. Wang, H., et al., Effects of oxidized Ketjen Black as conductive additives on electrochemical performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3$ cathode in lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **860**: p. 158482.
9. Thomas, B.R., Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition. Fourth Edition ed. 2011, New York: McGraw-Hill Education.
10. Kumar, R.V. and T. Sarakonsri, Introduction to Electrochemical Cells, in High Energy Density Lithium Batteries. 2010. p. 1-25.
11. Nishio, K. and N. Furukawa, Practical Batteries, in Handbook of Battery Materials. 2011. p. 27-85.
12. Korthauer, R., Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. 2018.
13. Park, M., et al., Practical Challenges Associated with Catalyst Development for the Commercialization of Li-air Batteries. J. Electrochem. Sci. Technol, 2014. **5**(1): p. 1-18.
14. Ono, K. and A. Erhard, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011.
15. Fan, X., et al., Battery Technologies for Grid-Level Large-Scale Electrical Energy Storage. Transactions of Tianjin University, 2020. **26**.
16. Sarakonsri, T. and R.V. Kumar, Primary Batteries, in High Energy Density Lithium Batteries. 2010. p. 27-52.
17. Ma, J., Battery Technologies: Materials and Components. 2021: Wiley.
18. Zhai, Z., et al., ENERGY STORAGE FOR RESIDENTIAL BUILDINGS: REVIEW AND ADVANCES. 2013.
19. Hannan, M.A., et al., Battery energy-storage system: A review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues. Journal of Energy Storage, 2021. **42**: p. 103023.

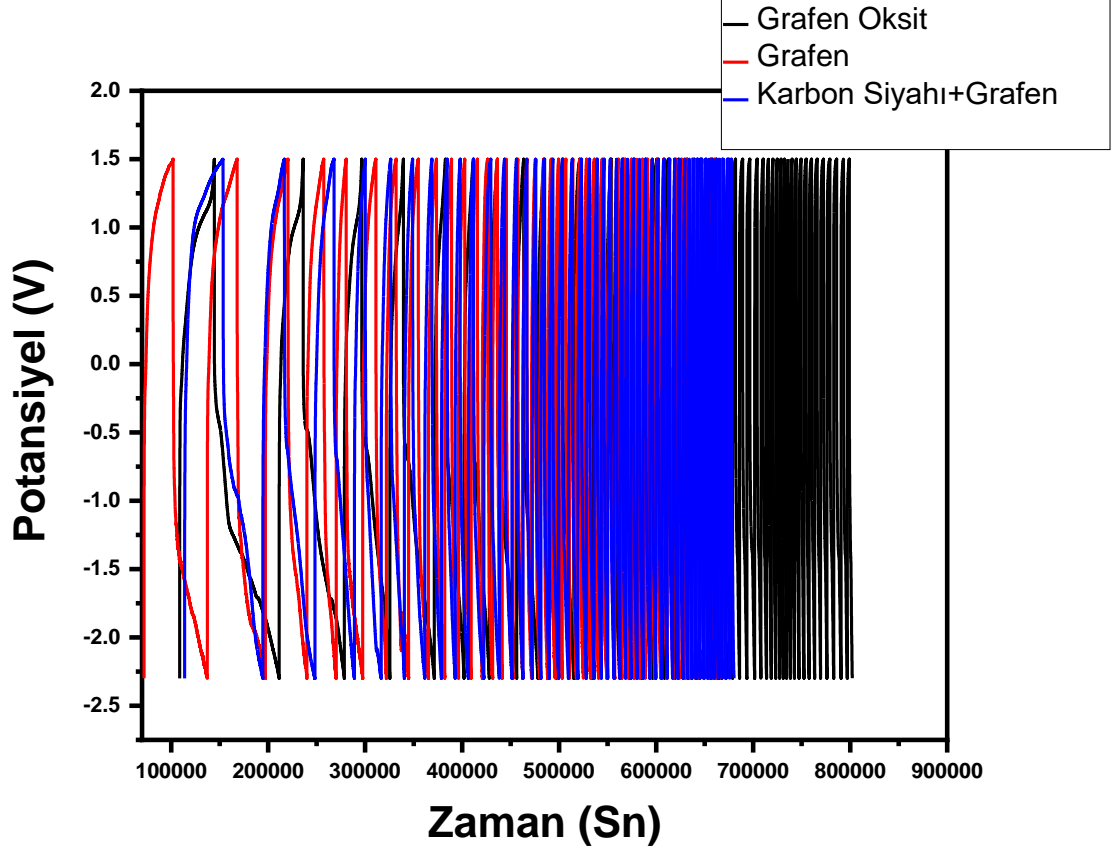
20. Ghiji, M., et al., A Review of Lithium-Ion Battery Fire Suppression. *Energies*, 2020. **13**: p. 5117.
21. Kalnaus, S., K. Rhodes, and C. Daniel, A study of lithium ion intercalation induced fracture of silicon particles used as anode material in Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(19): p. 8116-8124.
22. Zubi, G., et al., The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **89**: p. 292-308.
23. Chakraborty, A., et al., Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 2020. **32**(3): p. 915-952.
24. Arbizzani, C., M. Mastragostino, and F. Soavi, Batteries, in *Electron Transfer in Chemistry*. 2001. p. 645-694.
25. Chen, X. and Y. Tian, Review of Graphene in Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Energy & Fuels*, 2021. **35**(5): p. 3572-3580.
26. Kucinskis, G., G. Bajars, and J. Kleperis, Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 2013. **240**: p. 66-79.
27. Yu, S.-H., et al., Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Accounts of Chemical Research*, 2018. **51**(2): p. 273-281.
28. Hui, C., et al., Recent developments in advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Materials*, 2021. **1**(1): p. 100003.
29. Lu, Y., L. Yu, and X.W. Lou, Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 2018. **4**(5): p. 972-996.
30. Han, X., et al., A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. *eTransportation*, 2019. **1**: p. 100005.
31. Kondo, H., et al., Influence of the Active Material on the Electronic Conductivity of the Positive Electrode in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**: p. A1285-A1290.
32. Zhang, R., et al. A Study on the Open Circuit Voltage and State of Charge Characterization of High Capacity Lithium-Ion Battery Under Different Temperature. *Energies*, 2018. **11**, DOI: 10.3390/en11092408.
33. Gupta, R.K., *Energy Applications of 2D Nanomaterials*. 2022: Taylor & Francis Group.
34. Cai, X., et al., Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. **5**(30): p. 15423-15446.
35. Chen, W.-C., et al., Effects of a graphene nanosheet conductive additive on the high-capacity lithium-excess manganese–nickel oxide cathodes of lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014. **44**(11): p. 1171-1177.
36. Su, C., et al., A novel LiFePO_4 /graphene/carbon composite as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012. **64**: p. 190-195.
37. Shi, Y., et al., Choice for graphene as conductive additive for cathode of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2019. **30**: p. 19-26.
38. Nam, K.-H., et al., Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **417**: p. 129242.
39. Hu, J., S. Zhong, and T. Yan, Using carbon black to facilitate fast charging in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021. **508**: p. 230342.

40. Chen, K.-S., et al., Comprehensive Enhancement of Nanostructured Lithium-Ion Battery Cathode Materials via Conformal Graphene Dispersion. *Nano Letters*, 2017. **17**(4): p. 2539-2546.
41. Zheng, J., et al., Surface and structural stabilities of carbon additives in high voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013. **227**: p. 211-217.
42. Jiang, X., et al., The impact of electrode with carbon materials on safety performance of lithium-ion batteries: A review. *Carbon*, 2022. **191**: p. 448-470.
43. Su, F.-Y., et al., Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(43): p. 9644-9650.
44. Wang, J., Z. Shen, and M. Yi, Liquid-exfoliated graphene as highly efficient conductive additives for cathodes in lithium ion batteries. *Carbon*, 2019. **153**: p. 156-163.
45. Phiri, J., et al., A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 2018. **147**: p. 104-113.
46. Szunerits, S. and R. Boukherroub, Electrochemistry of graphene: The current state of the art. *SPR Electrochemistry*, 2014. **12**: p. 211-242.
47. Tadyszak, K., J. Wychowaniec, and J. Litowczenko, Biomedical Applications of Graphene-Based Structures. *Nanomaterials*, 2018. **8**: p. 944.
48. Fahmy Taha, M.H., H. Ashraf, and W. Caesarendra A Brief Description of Cyclic Voltammetry Transducer-Based Non-Enzymatic Glucose Biosensor Using Synthesized Graphene Electrodes. *Applied System Innovation*, 2020. **3**, DOI: 10.3390/asi3030032.
49. Ozer, D., et al., Fuel effects on $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ synthesized by solution combustion method for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2019. **45**(4): p. 4626-4630.
50. Controlled-Potential Techniques, in *Analytical Electrochemistry*. 2006. p. 67-114.
51. Elgrishi, N., et al., A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 2018. **95**(2): p. 197-206.
52. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Second edition ed. 2001, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ.
53. Yang, X. and A. Rogach, *Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists*. *Advanced Energy Materials*, 2019. **9**: p. 1900747.
54. Vincent, R.C., et al., Prospects for Employing Lithium Copper Phosphates as High-Voltage Li-Ion Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021. **125**(24): p. 13123-13130.
55. Baitahe, R., et al., Correlation between structure, chromaticity, and dielectric properties of calcium copper pyrophosphates, $\text{Ca}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_2\text{O}_7$. *Scientific Reports*, 2022. **12**(1): p. 6869.
56. Krichen, M., et al., Phase transition and electrical investigation in lithium copper pyrophosphate compound $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ using impedance spectroscopy. *Ionics*, 2017. **23**(12): p. 3309-3322.
57. Syed, N., N. Sharma, and L. Kumar, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO) * Open Access. *Graphene*, 2017. **6**: p. 1-18.

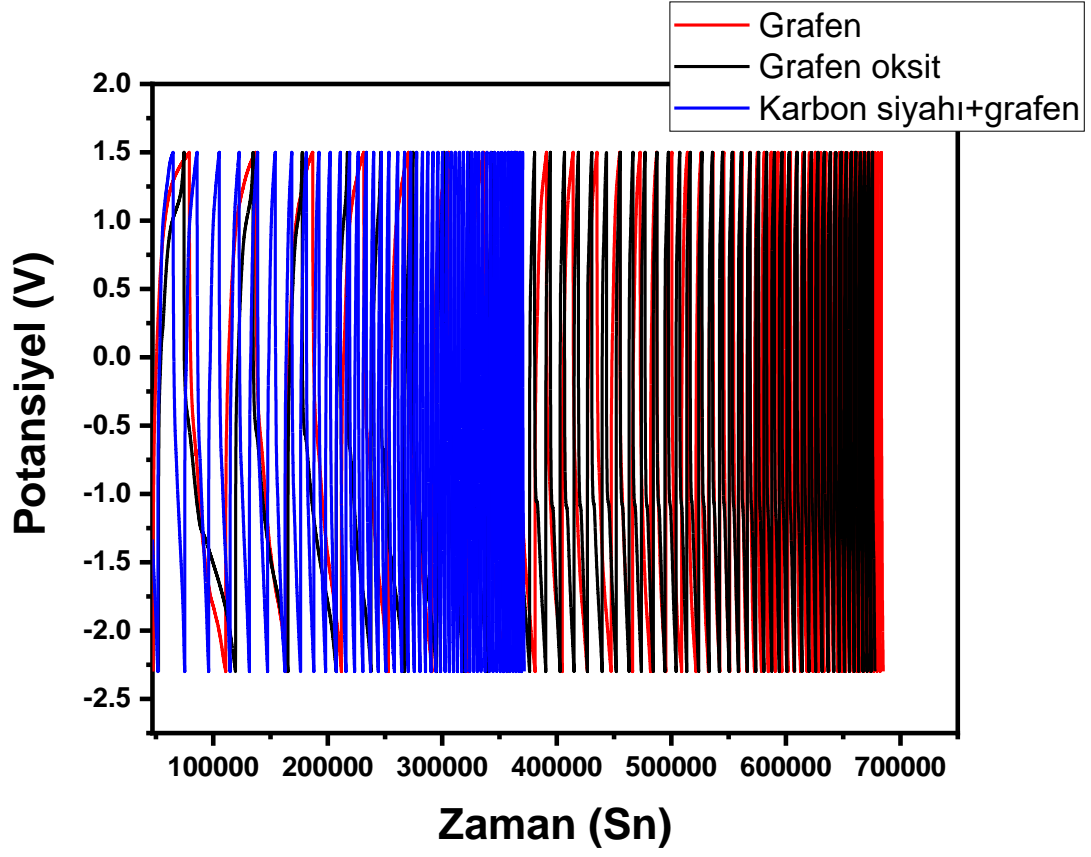
58. Jabari Seresht, R., et al., Synthesize and characterization of graphene nanosheets with high surface area and nano-porous structure. *Applied Surface Science*, 2013. **276**: p. 672-681.
59. Zhang, Z., H.C. Schniepp, and D.H. Adamson, Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. *Carbon*, 2019. **154**: p. 510-521.
60. Latiff, N.M., et al., Carbon based copper(II) phthalocyanine catalysts for electrochemical CO₂ reduction: Effect of carbon support on electrocatalytic activity. *Carbon*, 2020. **168**: p. 245-253.
61. Ertekin, Z., et al., The electrochemical performance of manganese oxoborate cathodes for lithium-ion batteries: Effect of synthesis method. *Ceramics International*, 2021. **47**(24): p. 35312-35319.
62. Hein, S., et al., Influence of Conductive Additives and Binder on the Impedance of Lithium-Ion Battery Electrodes: Effect of Morphology. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. **167**(1): p. 013546.
63. Lee, Y.K., Effect of porous structure and morphology of cathode on the degradation of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2022. **52**: p. 104788.
64. Mizuno, Y., et al., Electrochemical properties of copper-based compounds with polyanion frameworks. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016. **235**: p. 43-49.
65. Zhang, P., et al., Influence of Current Density on Graphite Anode Failure in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**(3): p. A5489.
66. Wang, M., et al., The effect of local current density on electrode design for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012. **207**: p. 127-133.
67. Hausbrand, R., et al., Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches. *Materials Science and Engineering: B*, 2015. **192**: p. 3-25.
68. Xiao, J., et al., Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries. *Nature Energy*, 2020. **5**: p. 1-8.
69. Byon, H., B. Gallant, and Y. Shao-Horn, Role of Oxygen Functional Groups in Carbon Nanotube/Graphene Freestanding Electrodes for High Performance Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2013. **23**.
70. Xie, Z., et al., Effects of functional groups of graphene oxide on the electrochemical performance of lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2015. **5**(109): p. 90041-90048.
71. Ertekin, Z., et al., Application of EIS technique to investigate the adsorption of different types of depressants on pyrite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021. **57**(3): p. 112-126.

EKLER

EK 1 – Elektrokimyasal Potansiyel/Zaman Grafikleri



20 mA/g akım yoğunluğunda grafen katkılı elektrotların potansiyel/zaman grafiklerinin karşılaştırılması.



30 mA/g akım yoğunluğunda grafen katkılı elektrotların potansiyel/zaman grafiklerinin karşılaştırılması.