

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFİTİN LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT  
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nergis AKIN**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**OCAK 2015**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFİTİN LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT  
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nergis AKIN  
(301111046)**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**

**OCAK 2015**



İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301111046 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nergis AKIN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFİTİN LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**        **Prof. Dr. Servet TİMUR**  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Elif Ülkü ARICI**  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**        **15 Aralık 2014**  
**Savunma Tarihi :**     **23 Ocak 2015**



*Aileme,*





## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca, gerek aldığım derslerde, gerekse tez sürecinde, her türlü bilgi, deneyim ve desteğini esirgmeden, deney çalışmalarım boyunca tatil günlerinde dahi benimle birlikte laboratuvarında çalışma yapan ve her türlü sorunumuzla bir anne sıcaklığı ile yakından ilgilenen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Lityum iyon piller alanındaki geniş bilgisi ve tecrübesiyle TÜBİTAK Laboratuvarları'nın kapılarını bizlere açan Dr. Davut UZUN'a ve değerli ekibine teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte ilgili kurumlarla koordinasyonu sağlamamızda ve malzemeler konusunda destek olan başta Can AKSAKAL olmak üzere tüm İNCİ AKÜ çalışanlarına, lityum iyon pillerle ilgili bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan, yol gösteren İTÜ – Tekstil Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Esra PAMPAL'a, İTÜ – Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Osman EKSİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm öğrenim hayatım süresince, bana her daim inanan, yanımda olan ve her türlü desteğini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmam süresince beni hep destekleyen ve yanımda olan değerli arkadaşlarıma, okul arkadaşlarım Osman ÜRPER ve Fatma ÇOLAK'a ve tez çalışmalarımızı birlikte yürüttüğümüz, titiz çalışmasıyla örnek aldığım sevgili arkadaşım, meslektaşım Handan BAKALCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2015

Nergis Akın  
(Kimya Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	2
1.2 Literatür Araştırması .....	2
<b>2. LİTYUM İYON PİLLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Pillerin Tarihsel Gelişimi .....	5
2.2 Pillerin Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması .....	7
2.3 Lityum İyon Piller .....	10
2.3.1 Lityum elementi ve özellikleri .....	10
2.3.2 Lityum iyon pil avantaj ve dezavantajları.....	12
2.3.3 Batarya parametreleri ve performans kriterleri .....	13
2.3.3.1 Voltaj.....	13
2.3.3.2 Kapasite.....	14
2.3.3.3 Enerji .....	14
2.3.3.4 Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu.....	15
2.3.3.5 Kendiliğinden deşarj olma .....	15
2.3.3.6 Çevrim sayısı.....	16
2.3.3.7 Sıcaklık.....	17
2.3.4 Lityum iyon pil tasarımı.....	18
2.3.5 Lityum iyon pil bileşenleri .....	20
2.3.5.1 Katot aktif maddeler.....	21
2.3.5.2 Anot aktif maddeler.....	23
2.3.5.3 Elektrolit.....	28
2.3.6 Lityum iyon pil çalışma mekanizması .....	35
2.3.6.1 Pil elektrokimyası .....	35
2.3.6.2 Pil termodinamiği.....	38
2.3.6.3 Şarj – deşarj prosesi .....	39
2.3.6.4 KEY tabakası .....	42
<b>3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>47</b>
3.1 Elektrot Karakterizasyonu .....	47
3.1.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	47
3.1.2 Raman spektroskopisi .....	48
3.1.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	49
3.1.4 X-ışını difraksiyonu (XRD) .....	50
3.1.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	51

3.1.6 Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) .....	52
3.1.7 Termogravimetrik analiz (TGA) .....	53
3.1.8 Florasan X-ışını yöntemi (XRF) .....	54
3.1.9 Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) .....	55
3.2 Batarya Karakterizasyonu .....	55
3.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV) .....	55
3.2.2 Galvanostatik şarj ve deşarj testi (GCDT) .....	56
3.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) .....	57
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>59</b>
4.1 Anot Elektrot Malzemelerin Hazırlanması .....	59
4.1.1 Oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşturulması .....	59
4.1.2 Azot içeren fonksiyonel grupların oluşturulması .....	60
4.1.3 Fosfor içeren fonksiyonel grupların oluşturulması .....	60
4.2 Düğme Pil Hazırlanması .....	61
<b>5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>65</b>
5.1 Anot Elektrot Malzeme Hazırlama Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	65
5.1.1 Oksijen grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi .....	66
5.1.1.1 TGA sonuçlarının değerlendirilmesi .....	67
5.1.1.2 SEM sonuçlarının değerlendirilmesi .....	68
5.1.1.3 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi .....	71
5.1.1.4 FTIR sonuçlarının değerlendirilmesi .....	74
5.1.2 Azot fonksiyonel grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi .....	74
5.1.2.1 SEM sonuçlarının değerlendirilmesi .....	75
5.1.2.2 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi .....	76
5.1.3 Fosfor grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi .....	79
5.1.3.1 NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ile modifiye edilmiş grafit numuneleri .....	80
SEM sonuçlarının değerlendirilmesi .....	80
XPS sonuçlarının değerlendirilmesi .....	81
5.1.3.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit numuneleri .....	83
SEM sonuçlarının değerlendirilmesi .....	83
XPS sonuçlarının değerlendirilmesi .....	84
5.2 Düğme Pil Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	87
5.2.1 Oksijen grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi .....	88
5.2.2 Azot grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi .....	90
5.2.3 Fosfor grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi .....	92
5.2.3.1 NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi .....	92
5.2.3.2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi .....	93
5.3 Genel Sonuçlar .....	95
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>105</b>

## KISALTMALAR

<b>AN</b>	: Asetonitril
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmett ve Teller Analizi
<b>BL</b>	: Bütürolakton
<b>CV</b>	: Dönüşümlü voltametri
<b>DEC</b>	: Dietil karbonat
<b>DMC</b>	: Dimetil karbonat
<b>DME</b>	: Dimetileter
<b>EC</b>	: Etilen karbonat
<b>EDS</b>	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
<b>EMC</b>	: Etil metil karbonat
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>GCDT</b>	: Galvanostatik şarj ve deşarj testi
<b>KEY</b>	: Katı Elektrolit Yüzey
<b>MA</b>	: Metil asetat
<b>MF</b>	: Metil format
<b>PC</b>	: Polietilen karbonat
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskopisi
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>XPS</b>	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
<b>XRD</b>	: X-ışını difraksiyonu
<b>XRF</b>	: Florasan X-ışını yöntemi



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Birincil ve ikincil batarya sistemlerinin karşılaştırılması .....	9
Çizelge 2.2 : Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları.....	12
Çizelge 2.3 : Lityum iyon pillerde kullanılan bileşenlerin özellikleri.....	19
Çizelge 2.4 : Lityum metal alaşımlarının gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri .....	25
Çizelge 2.5 : Elektrolitlerde kullanılan tuzlar.....	31
Çizelge 2.6 : Etilen karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri .....	33
Çizelge 5.1 : Oksijenle modifiye edilmiş grafit numunelerine ait ağırlık kayıpları (%) .....	68
Çizelge 5.2 : Numunelerin XPS ölçümleri sonucu elde edilen bileşimleri (% ağı.)... 71	71
Çizelge 5.3 : Melamin içeren numunelerin XPS ölçüm sonuçları (% ağı.) .....	77
Çizelge 5.4 : NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS sonuçları (%ağı) .....	82
Çizelge 5.5 : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS ölçüm sonuçları (% ağı.) .....	85
Çizelge 5.6 : Oksijen ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g) .....	88
Çizelge 5.7 : Azot ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g) .....	90
Çizelge 5.8 : NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g) .....	92
Çizelge 5.9 : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g) .....	93





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Tarihte kullanılan ilk Volta pili .....	5
Şekil 2.2 : Çinko ve bakır elektrotlardan oluşan Daniell pili .....	6
Şekil 2.3 : Farklı batarya teknolojilerinin hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunluklarının karşılaştırılması .....	10
Şekil 2.4 : Lityum metali .....	10
Şekil 2.5 : Kolay oksitlenen lityum metalinin mineral yağ içinde depolanması .....	11
Şekil 2.6 : Lityum iyon pil akım-voltaj karakteristikleri .....	13
Şekil 2.7 : Çeşitli bataryaların spesifik enerjileri (Wh/kg) .....	15
Şekil 2.8 : Çeşitli bataryaların raf ömürleri (20 °C’de, ay olarak) .....	16
Şekil 2.9 : Çeşitli bataryaların çevrim sayıları .....	17
Şekil 2.10 : Sıcaklığın, çeşitli bataryaların enerji yoğunlukları üzerine etkisi .....	17
Şekil 2.11 : Lityum iyon pil bileşenleri .....	18
Şekil 2.12 : Piyasada bulunan çeşitli şekillerdeki lityum iyon piller, (a) silindirik, (b) düğme, (c) prizmatik, (d) kaplamalı .....	20
Şekil 2.13 : Lityum iyon batarya bileşenlerinin şematik gösterimi (deşarj) .....	20
Şekil 2.14 : LiCoO <sub>2</sub> ’in yapısı .....	21
Şekil 2.15 : LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ’in yapısı .....	21
Şekil 2.16 : LiFePO <sub>4</sub> ’in yapısı .....	22
Şekil 2.17 : Karbon tabakasının hekzagonal yapısı .....	26
Şekil 2.18 : Karbon yapıları. a)yumuşak karbon, b)sert karbon, c)grafit .....	26
Şekil 2.19 : Hekzagonal (2H) ve bohedral (3R) grafit yapıları .....	27
Şekil 2.20 : Grafit – lityum oluşum kademelerinin şematik gösterimi .....	28
Şekil 2.21 : Organik çözücüler .....	31
Şekil 2.22 : Li <sup>+</sup> (yeşil) iyonunun, EC ve DMC’den oluşan bir elektrolitte dört adet EC molekülü ile birleşmesi .....	32
Şekil 2.23 : 1M LiPF <sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli çözücülerde iletkenlik değerleri .....	33
Şekil 2.24 : 1M LiPF <sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli ikili çözücülerde, ağırlıkça 1:1 oranında iletkenlik değerleri (mS/cm) .....	34
Şekil 2.25 : 1M LiPF <sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli üçlü çözücülerde iletkenlik değerleri (mS/cm) .....	34
Şekil 2.26 : Beş faz ve dört arayüzden oluşan çok tabakalı sistem .....	35
Şekil 2.27 : Lityum iyon pil şarj-deşarj prosesi basit gösterimi .....	36
Şekil 2.28 : Elektrotta meydana gelen redüksiyon-oksidasyon prosesi için potansiyel enerji diyagramı .....	36
Şekil 2.29 : Lityum iyon pil şarj-deşarj prosesi şematik gösterimi .....	40
Şekil 2.30 : Li <sup>+</sup> iyonlarının grafitte enterkalasyonu .....	41
Şekil 2.31 : Li/grafit yarı hücredeşarj – şarj çevrimi, voltaj – şarj eğrisi. ....	42
Şekil 2.32 : 1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC (2:1) elektrolit kullanılan grafit/lityum pil ilk çevrimi .....	43
Şekil 2.33 : Mikrofazlardan oluşan bir KEY tabakası örneği .....	44

Şekil 2.34 : SEM görüntüleri; (a) doğal grafit, (b) katkı içermeyen grafit, şarj sonrası, (c) katkı içeren grafit, şarj sonrası .....	45
Şekil 3.1 : ATR-FTIR kızılötesi spektrum ölçüm cihazı .....	48
Şekil 3.2 : XPS şematik gösterimi .....	49
Şekil 3.3 : KUYTAM YüzeY Analiz Laboratuvarları - XPS cihazı .....	50
Şekil 3.4 : Kristal tabakalar arasında Bragg kırılmasının şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.5 : SEM şematik gösterimi .....	52
Şekil 3.6 : İnci Akü Laboratuvarları - SEM cihazı .....	52
Şekil 3.7 : Kristal bir moleküle ait TEM görüntüsü .....	53
Şekil 3.8 : T <sub>i</sub> sıcaklığında başlayıp T <sub>f</sub> sıcaklığında sona eren bozunma reaksiyonunun TGA ile analizi, grafiksel gösterimi .....	53
Şekil 3.9 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – TGA cihazı .....	54
Şekil 3.10 : XRF ışın dağılımı şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.11 : Çözünmez bir film çökeltisinin elektro-redüksiyon ve re-oksidasyon işlemleri sırasında dönüşümlü voltammogramı.....	56
Şekil 3.12 : 8 kanallı analizör .....	56
Şekil 3.13 : Lineer olmayan voltaj – akım özelliklerinin pseudo-lineer kısmı.....	58
Şekil 4.1 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – boru fırın sistemi .....	59
Şekil 4.2 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – vakumlu fırın sistemi.....	60
Şekil 4.3 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – kaplama cihazı.....	61
Şekil 4.4 : Anot malzemesi ile kaplanmış bakır folyo .....	61
Şekil 4.5 : Düğme pil boyutunda kesilen numuneler.....	62
Şekil 4.6 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – kesme cihazı .....	62
Şekil 4.7 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı - glovebox.....	63
Şekil 4.8 : Düğme pil bileşenleri .....	63
Şekil 4.9 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı - Hidrolik pres .....	64
Şekil 5.1 : Farklı sıcaklıklardaki numunelerin ağırlıklarının zamanla değişimleri (a. 480 °C, b. 520 °C, c. 540 °C, d. 580 °C) .....	67
Şekil 5.2 : İşlem görmemiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b.10000x) .....	68
Şekil 5.3 : 480°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 9800x).....	69
Şekil 5.4 : 520°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 10100x).....	69
Şekil 5.5 : 540°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 9980x).....	70
Şekil 5.6 : 580°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 10200x).....	70
Şekil 5.7 : XPS ile elde edilen işlem görmemiş grafit karbon spektrumları.....	72
Şekil 5.8 : XPS ile elde edilen işlem görmemiş grafit oksijen spektrumları .....	72
Şekil 5.9 : XPS ile elde edilen 580 °C’de ısıl işlem görmüş grafit karbon spektrumları .....	73
Şekil 5.10 : XPS ile elde edilen 580 °C’de ısıl işlem görmüş grafit oksijen spektrumları .....	73
Şekil 5.11 : Oksijen ile modifiye edilmiş grafitte ait FTIR analizleri (a. 480 °C, b. 520 °C, c. 540 °C, d. 580 °C) .....	74
Şekil 5.12 : Melamin ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 75 melamin, b. % 85 melamin, c. % 90 melamin) (büyütme oranları; x5000).....	76
Şekil 5.13 : İşlem görmemiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları .	77

<b>Şekil 5.14</b> : % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları .....	78
<b>Şekil 5.15</b> : % 85 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları .....	78
<b>Şekil 5.16</b> : % 90 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları .....	79
<b>Şekil 5.17</b> : $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , b. % 3 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , c. % 5 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) (büyütme oranları; x5000) .....	81
<b>Şekil 5.18</b> : % 1 (ağ.) $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	82
<b>Şekil 5.19</b> : % 3 (ağ.) $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	83
<b>Şekil 5.20</b> : % 5 (ağ.) $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	83
<b>Şekil 5.21</b> : $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 0,5 $\text{H}_3\text{PO}_4$ , b. % 1 $\text{H}_3\text{PO}_4$ , c. % 3 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (büyütme oranları; x3000).....	84
<b>Şekil 5.22</b> : % 0,5 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	85
<b>Şekil 5.23</b> : % 1 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	86
<b>Şekil 5.24</b> : % 3 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları .....	86
<b>Şekil 5.25</b> : İşlem görmemiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği.....	87
<b>Şekil 5.26</b> : İşlem görmemiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği.....	88
<b>Şekil 5.27</b> : 540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği.....	89
<b>Şekil 5.28</b> : 540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği .....	90
<b>Şekil 5.29</b> : % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği.....	91
<b>Şekil 5.30</b> : % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği .....	91
<b>Şekil 5.31</b> : % 1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği.....	92
<b>Şekil 5.32</b> : % 1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği .....	93
<b>Şekil 5.33</b> : % 3 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği.....	94
<b>Şekil 5.34</b> : % 3 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği .....	94



## **MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFİTİN LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

### **ÖZET**

Gelişmekte olan teknoloji ile enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmakta ve taşınabilir elektrikli cihazlarla birlikte enerjinin düşük hacimde ve ağırlıkta depolanması için yeni sistemler tasarlanmaktadır. Günlük yaşamımızda dizüstü bilgisayarlar, tabletler, cep telefonları giderek vazgeçilmez birer parça haline gelmekte ve uzun süren şarj/deşarj çevrimleri bu cihazlar için en önemli parametre olarak görülmektedir. Bunun yanısıra çevreye verilen zararı minimum hale getirmek için üretilen hibrit/elektrikli araçlar için de, benzer sebeplerden dolayı enerjiyi depolayabilen ve uzun süre kullanımına imkan veren sistemlerin geliştirilmesi oldukça önemli bir teknolojik reform olarak görülmektedir.

Elektrikli cihazların enerji ihtiyacının uzun süreli ve verimli bir şekilde sağlanabilmesi konusunda ön plana çıkan lityum iyon pil teknolojisi, yüksek enerji depolama kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğu (kWh/kg), uzun ömür, yüksek şarj/deşarj verimi, düşük maliyet, enerjiyi düşük hacim ve ağırlıkta depolayabilme gibi özellikleri ile dikkat çekmekte ve bu alanda yapılacak çalışmalara temel teşkil etmektedir.

Lityum iyon pillerde ticari olarak birçok anot malzemesi kullanılmakla birlikte, en yaygın anot malzemesi grafitir. Yüksek kapasiteli kalay, silisyum gibi metalik malzemeler, şarj/deşarj çevrimleri esnasında, hacimlerinde oluşan % 400'e varan genleşmeler sebebiyle grafitten daha az tercih edilmektedir. 372 mAh/g'lık spesifik kapasitesi ile grafit için ise, düşük spesifik kapasitesini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Anot malzemesi olarak grafitik karbon kullanılan lityum iyon bataryalarda, grafit yüzeyinin morfolojisinin ve kimyasının, katı elektrolit yüzey (KEY) oluşumu, tersinmez şarj kaybı ve tüm anot elektrokimyasal performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, grafit anot yapısında ve yüzeyinde yapılacak modifikasyonlar ile pil performansını iyileştirmek mümkündür.

Grafitik karbonlar, temel tabaka ve temel tabaka üzerinde oluşan prizmatik tabaka olmak üzere iki farklı tabakadan oluşur. Temel tabaka, homojen ve düzgün bir tabaka olup, hata ve kirletici içermeyen tabakadır. Prizmatik yüzey tabakası ise, heterojen formdadır ve karbon haricinde, genellikle oksijen içeren çeşitli gruplar içerir. Lityum iyon bataryalarda, şarj/deşarj prosesi, daha çok grafitik yapının en üstte bulunan prizmatik yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle, grafit yüzeyine uygulanacak oksidatif modifikasyonlarla temel tabakanın daha inert olması sağlanarak, prizmatik yüzeylerin yapısı ve kimyasının ve dolayısıyla anot performansının değiştirilmesi mümkün olur. Uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri ile grafit yüzeylerin stabilizasyonu sağlanarak  $Li^+$  enterkalasyonu artırılır ve elektrolitin bozunması önlenir.

Tez çalışması kapsamında, İstanbul Teknik Üniversitesi – Enerji Enstitüsü, Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı’nda anot malzemesi olarak kullanılan grafitte, oksijen, azot ve fosfor grupları bağlanarak yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Elde edilen malzemeler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmişlerdir. Yüzey özellikleri geliştirilen bu malzemeler ile lityum iyon düğme pil üretimi gerçekleştirilerek pil performansına etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, oksijen gruplarında ağırlık kayıplarının en fazla % 20 oranında olduğu ve en yüksek verimin (% 68), 540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit numunesiyle üretilen pilde elde edildiği görülmüştür. Melamin ile modifiye edilen grafit numunelerinin XPS analizlerinde yapıda yüksek miktarda grafitik azot tabakalarına rastlanmış ve % 75 (ağ.) melamin ile modifiye edilmiş grafitin kullanıldığı pilin kapasitesi 517 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Fosfor grupları ekleme işlemleri sırasında ise, fosforun çok yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştığı ve yapının bozunduğu görülmüştür. Bu nedenle pil ölçüm sonuçlarında çeşitli hatalar tespit edilmiştir. Ayrıca, pil ölçümlerinin büyük çoğunluğunda, ilk çevrim esnasında spesifik kapasitede ani düşüş gözlenmiş ve bu düşüşün KEY tabakasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

# INVESTIGATION OF MODIFIED GRAPHITE AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES

## SUMMARY

The requirement for energy increases each passing day with the improving technology and therewith new systems for energy storage are required depending on increasing population, industrialisation and globalization. Due to the need for especially electrical energy, energy storage systems in lower volumes and lower weights are designed with the increase in portable electrical devices. These portable devices such as; laptops, tablet computers, cell phones, cameras and MP3 players are gradually becoming indispensable in the daily life. The most important parameter for these devices is longer charge/discharge cycle life. In other respects, due to similar reasons with electrical devices for hybrid/electrical vehicles which are produced to minimize the environmental damage, the improvement of systems which are capable to store energy and enables to be used longer is considered as a technological reform.

Lithium ion battery technologies come into prominence by fulfilling the need of energy of electrical devices in long term and by providing efficient usage. The features such as; high energy storage capacity, high energy intensity (kWh/kg), long cycle life, high charge/discharge efficiency, low costs, low volume and low weight attract attention to the lithium ion batteries and constitutes the basis to the future researches and studies in this area.

The main reason of lithium being used in lithium ion batteries is that it is one of the smallest atoms after hydrogen and helium in periodic table. It has low atomic weight of 6,941 g/mol and theoretical energy intensity of 3,86 Ah/g which is the highest comparing with the other materials. Due to these properties, lithium ions can easily transfer between positive and negative electrodes. A basic lithium ion battery consists of three main parts as negative electrode (anode), positive electrode (cathode) and electrolyte. These components generate a medium which provides the electron transition during the charge – discharge processes.

Rechargeable batteries have two processes as charge and discharge which occur in case of  $\text{Li}^+$  ions reciprocate between positive and negative electrodes. The process of  $\text{Li}^+$  ions enter to the electrodes is called as intercalation and the reverse is deintercalation. These reactions are reversible which enables the battery to charge and discharge repeatedly. During charge process, lithium metal oxide as positive material releases  $\text{Li}^+$  ion and this  $\text{Li}^+$  ion pass through the electrolyte and goes to the negative electrode to merge with carbon structure as negative material. Discharge process is exact opposite of charge process. The positive material is reduced in charge process where the negative material is oxidized. To sum up, during the charge process, reduction takes place in the positive material and oxidation takes place in the negative material.

The main components of the batteries have many advantages and disadvantages due to their material and composition. It is quite significant for researchers to be able to

use an optimum material with high performance and high capability. There are a number of materials for all of the components to be researched on and the researchers have been determining these circumstances over the years.

For the anode materials used in lithium ion batteries, the most common material is graphite which is used commercially in many battery technologies. Metal materials such as; Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn and Cd have higher specific capacities than graphite (372 mAh/g) but they exhibit an expansion at about 400 % during charge/discharge cycles which causes danger in use of batteries, like; explosion or combustion originating from increase of temperature. Consequently, the researches in this area mainly focus on developing the specific capacity of graphite anode material by surface treatments or thermal processing.

In lithium ion batteries which use graphitic carbons as anode material, the morphology and chemistry of graphite surface have a significant influence on the formation of solid electrolyte interphase (SEI), irreversible charge loss and the overall electrochemical anode performance. The formation of SEI layer is the most important property of the lithium ion batteries which affects the performance and cyclic time of the battery directly. This layer occurs in the first charge step in the way of electrolyte and additives decompose and collect on graphite anode material. This formation process is irreversible, thus causes capacity loss in the first cycle. Therefore, it is possible to improve the battery performance with the modifications on the morphology and surface of graphite anode material.

Graphitic carbons principally possess two different kinds of surfaces, basal plane and prismatic (edge) surfaces. Basal plane surfaces are homogeneous and smooth which consist only of carbon atoms. On the contrary, prismatic surfaces are heterogeneous and beside carbon, contain various surface groups, mostly oxygen containing. The transport of lithium ions during charge/discharge operation takes place via the prismatic surfaces rather than the basal plane surfaces. Therefore, oxidative modifications on the surface of graphite provide more inert basal plane which make the differentiation of anode performance by the differentiation of the structure and the chemistry of prismatic surfaces. Along with the surface modifications,  $\text{Li}^+$  intercalation is improved by stabilisation of graphite surfaces and the decomposition of electrolyte is prevented.

In the scope of the thesis, the graphite anode material has been treated by oxygen, nitrogen and phosphorus groups modifications and in this way the surface properties have been improved. Modifications have been made via changing the weights and concentrations of the abovementioned groups by heat treatments. For this purpose, two kinds of heat treatments have been applied to the graphite anode material which have been taken place in tube furnace and vacuum furnace. Obtained samples have been characterized by surface electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The materials which properties are improved, thereafter have been transformed to the slurries with solvent, carbon black and binder to be able to coat on the copper foil. After drying the foils, the samples have been formed to lithium-ion coin cells by gathering all necessary components in previous specified line. Finally, all of the prepared cells have been taken to the galvanostatic charge – discharge test equipment to measure the effects of battery performances and cyclic life.

When the obtained results had analyzed, it was evaluated that the oxygen groups have a 20 % burn-off rate at 580 °C. The highest efficiency of oxygen modified



graphite was achieved at 540 °C as a value of 68 %. For the other graphite samples which are modified with melamine as nitrogen groups have high incidence of graphitize nitrogen layers. As a consequence, first discharge specific capacity of 517 mAh/g was achieved with 75 % melamine (by weight) modified graphite. During the modification process with phosphorus groups, it has been observed that the structure of the samples decomposes at higher temperatures and phosphorus groups have been removed from the structure. Therefore, some failures have been determined in the battery analyzes results. Furthermore, in the majority of the results of measured batteries, it is seen that the sudden drop of specific capacity has been resulted from SEI formation in the first cycle.



## 1. GİRİŞ

Enerji, insan yaşamında ve toplumların ekonomik olarak gelişmesinde tartışmasız bir önceliğe sahiptir. Hızla artan nüfus, sanayileşme ve küreselleşme ile enerji talebi günden güne artış göstermektedir. Özellikle elektrik enerjisi, sanayide ve konutlarda, çeşitli amaçlarla kullanım açısından vazgeçilmez olup, toplumun refah seviyesinin ve ekonomik gelişiminin artışı açısından çok büyük önem teşkil etmektedir. Teknoloji alanında meydana gelen gelişmeler, var olan enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasını ve enerjinin depolanması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Hızla tükenmekte olan birincil enerji kaynakları, yenilenebilir enerjiye olan yönelimi artırmakla birlikte enerji depolama sistemlerinin kullanımını da ön plana çıkarmıştır. Günümüzde, enerji şebekelerinin düzenlenmesi, şebekeden alınan elektrik enerjisinin kalitesinin iyileştirilmesi için yaygın olarak kullanılan enerji depolama sistemlerinin yanı sıra, bireysel olarak kullanılan elektronik aletler (bilgisayarlar, cep telefonları, tablet bilgisayarlar, kameralar, fotoğraf makineleri, MP3 çalarlar, televizyonlar vb.) ve hibrit/elektrikli araçlar için de yeni enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekliliği anlaşılmıştır. Bu süreçte gerekli olan özelliklerin karşılanabilmesi için; yüksek enerji yoğunluğuna sahip, uzun ömürlü, kısa sürede şarj edilebilen ve uzun süre dayanabilen, güvenilir ve çevreye zarar vermeyen enerji kaynaklarının kullanılması, elektronik ürünlerin fonksiyonlarının uzun süreli ve verimli bir şekilde sürdürülebilmesi açısından temel şart olarak görülmektedir.

Pil teknolojisi, taşınabilir elektrikli aletlerin enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla kullanılan bir teknoloji olmakla beraber, her geçen gün bu alanda gerçekleştirilen yenilikler ve yatırımlarla yeni teknolojilere de kapı aralayan bir endüstri kolu olma özelliğini taşımaktadır. Çinko-bakır metalleri ve sülfürik asit – su ya da tuz karışımı kullanılarak çalıştırılan Voltaik piller ile başlayan tarihsel süreç, şarj edilemeyen, çalar saatlerden kasetçalara kadar yüzlerce cihazda kullanılan kuru pillerle devam etmiş ve günümüzde yaygın olarak kullanılan şarj edilebilir lityum-iyon pillere kadar gelmiştir.

Lityum iyon (Li-iyon) piller, yapılan pek çok araştırmanın da ortaya koyduğu üzere, tükenmekte olan birincil enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılan ve taşınabilir elektronik cihazların uzun ömürlülüğünü sağlayan bir teknolojiye sahiptir. Yüksek enerji depolama kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğu (kWh/kg), uzun ömür, yüksek şarj/deşarj verimi, düşük maliyet, enerjiyi en düşük hacim ve ağırlıkta depolayabilme gibi özellikleri ile lityum iyon piller, yenilenebilir enerji güvenirliliğini artırarak mevcut kaynakların verimli kullanımına olanak sağlamaktadır.

### **1.1 Tezin Amacı**

Endüstride enerjinin verimli kullanımı ön plana çıktıkça lityum iyon pile yapılan yatırım daha da güçlenmekte ve yeni gelişmelere verilen önem gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle, halihazırda kullanılan pillerin genel özellikleri değiştirilerek, daha yüksek verime sahip piller üretilmesi amaçlanmakta ve yapılan çalışmalar giderek güçlenmektedir.

Tez çalışması kapsamında, lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan grafit anot malzemesinin yüzeyi farklı fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek pil veriminin ve spesifik kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

### **1.2 Literatür Araştırması**

Yapılan araştırmalar sonucunda, grafit yüzeyine bağlanacak fonksiyonel gruplar;

- Oksijen içeren yüzey grupları,
- Azot içeren yüzey grupları,
- Fosfor içeren yüzey grupları

olarak belirlenmiştir.

Belirlenen fonksiyonel grupların grafit yüzeyine bağlanabilmesi için uygun yöntemleri belirlenmiş, gerekli malzemeler ve çalışma koşulları tespit edilerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, modifiye edilmiş grafit anot malzemeleri ile hazırlanmış düğme pil test ve ölçümleri gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar, literatürdeki

örnekleriyle karşılaştırılarak yorumlanmış ve daha sonraki çalışmalara ışık tutması açısından gerekli önerilerde bulunulmuştur.



## 2. LİTYUM İYON PİLLER

### 2.1 Pillerin Tarihsel Gelişimi

Pil, en genel tanımıyla, içinde yürüten iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücredir. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisini depolayabilen, (+) ve (-) uçları cihaza bağlandığında gerekli elektrik akımını sağlayan, genelde kapalı bir kap içerisine alınmış çeşitli tip ve boyutlardaki araçlardır [1].

Tarihte, ticari olarak kullanılan ilk pil Volta pili (voltaik pil ya da Galvanik pil) olarak bilinmektedir. 1800'lü yıllarda Alessandro Volta tarafından keşfedilen Volta pili (Şekil 2.1) ile asidik, iletken bir ortamla ayrılmış farklı metallerin arasında oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik akımı elde edilebileceği ispatlanmıştır.

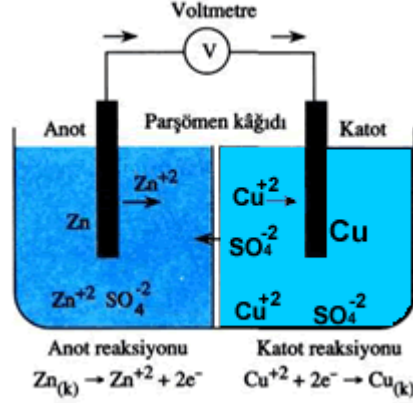


Şekil 2.1 : Tarihte kullanılan ilk Volta pili [Url-1].

Bir metalinde oksidasyon işlemi gerçekleşen, diğer metalinde ise hidrojen iyonları indirgenen voltaik pil, çinko ve bakır elektrotlardan oluşur. 1836 yılında John Frederic Daniell tarafından geliştirilen volta pili, sülfürik asit ile suyun ya da tuzlu suyun karıştırılmasıyla elde edilen elektrolit sayesinde daha verimli bir halde gelmiş ve Daniell pili olarak anılmaya başlanmıştır.

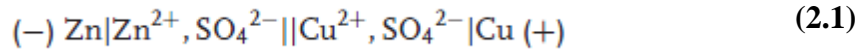
Daniell pili, elektrokimyasal devrelerde hidrojenden ve bakırdan daha yüksek potansiyele sahip olan çinkonun, negatif yüklenmiş sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ile tepkimeye girmesiyle çalışır. Pozitif yüklenmiş olan hidrojen iyonları bakırdaki elektronları

yakalayarak hidrojen gazı, H<sub>2</sub>, baloncukları oluşturur. Bu olay çinko çubuğu negatif elektrot, bakır çubuğu da pozitif elektrot yapar [2]. Daniell pili şematik gösterimi ve elektrokimyasal reaksiyonları Şekil 2.2’de verilmiştir.



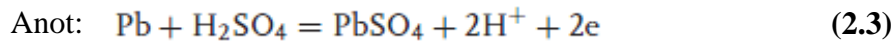
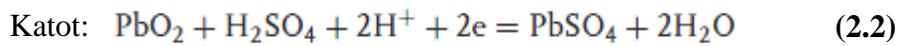
**Şekil 2.2 :** Çinko ve bakır elektrotlardan oluşan Daniell pili [Url-2].

Zn|Zn<sup>2+</sup> ve Cu|Cu<sup>2+</sup> yarı hücrelerinin, aralarına bir separatör yerleştirilmesiyle birbirine karışmadan birleşmesinin sağlandığı Daniell pilinin çalışma prensibini ve yapısını gösteren formül (2.1);



şeklinde gösterilir. Burada | ve || ile gösterilen semboller, sırasıyla, farklı fazların arayüzünü ve sıvı – sıvı arasındaki separatörü temsil eder.

Daniell pilinin kullanımının, katot aktif materyalinden kaynaklanan kendiliğinden deşarj olma sorunu nedeniyle ticari olarak kısıtlanması üzerine, 1859 yılında Plante tarafından keşfedilen kurşun asit pillerinin önemi artmıştır. Yıllar içinde geliştirilen bu piller endüstriyel boyutta üretilmeye devam etmiştir. Kurşun asit pillerinin, elektrot reaksiyonları (2.2) ve (2.3) numaralı denklemlerle gösterilmiştir [3].



Kurşun asit pillerle birlikte gün geçtikçe gelişen teknoloji, ticari olarak bilinirliği yüksek olan Ni-Cd ve Ni-metal hidrit (Ni-MH) pilleriyle ilerlemiş ve son olarak lityum iyon pil teknolojisinin ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Lityum, yüksek elektrokimyasal potansiyeli ile en yüksek enerji-ağırlık oranına sahiptir. Bu nedenle lityum, teorik olarak, pil üretimi için en uygun materyal olarak nitelenmektedir. G.N. Lewis, 1912 yılında, bu özellikleriyle dikkat çeken lityum



elementini kullanarak piller üzerinde çeşitli deneyler yapmıştır. 1970'lerde ise, ilk lityum iyon pil endüstride yer almıştır. 1980 yılında, Professor John B. Goodenough  $\text{LiCoO}_2$ 'i katot olarak kullanmış ve Dr. Rachid Yazami ise grafit anodu keşfetmiştir [4].

1990 yılının Şubat ayında,  $\text{LiCoO}_2$ 'in katot malzemesi, kömürün ise anot olarak kullanılmasıyla ortaya çıkarılan bir pil çeşidi Sony tarafından sunulmuştur. Bu pil, iyi şarj – deşarj performansı ve yüksek kapasitesiyle dikkat çekmeyi başarmıştır. Böylelikle, ticari boyutta ilk lityum iyon pil, Sony tarafından dünyaya tanıtılmıştır. Bu sistemin en büyük başarısı, Li iyonlarının kendi kendilerine tersinir bir şekilde eklenip ayrılmasına olanak sağlayan karbon materyalinin, Li metali yerine anot olarak kullanılmasıdır. Aradan geçen 20 yıllık sürede, lityum iyon pil teknolojisi sürekli geliştirilmiş ve video kameralar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, portatif güç kaynakları ve diğer elektronik ürünler için ilk tercih olarak hızlı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Geniş ölçekli lityum iyon pil ise, elektrikli araçlar (EVs) ve voltaj dengeleme sistemleri için güç kaynağı olarak kullanılmak üzere piyasada yer almaktadır [5].

## **2.2 Pillerin Sınıflandırılması ve Karşılaştırılması**

Pillerin tarihsel gelişimi gözönüne alındığında, teknolojik gelişmelerin, daha yüksek verimde ve performansta pil üretmek amacı üzerine ilerlediği görülmektedir. Bu amaç çerçevesinde geliştirilen piller, yeni terimlerin ve sınıflandırma sistemlerinin oluşmasına neden olmuştur.

Bir elektrokimyasal hücreden oluşan en basit voltaik pilin voltaj değeri, 0.5 – 5 V arasında değişir. Hücreler, daha yüksek voltaj değeri elde etmek için seri olarak, daha yüksek kapasite elde etmek için ise paralel olarak bağlanabilir. Bu şekilde birkaç pilin birbirine bağlanmasıyla elde edilen sistemlere batarya adı verilir [6].

Bataryalar, elektrokimyasal enerji depolama ve enerji dönüşümü için kullanılan ve bu işlemlerin aynı hücrede gerçekleştiği kapalı sistemlerdir. Elektrik enerjisi, kimyasal enerjinin anotta ve katotta redoks reaksiyonlarıyla dönüşümü ile elde edilir. Anotta meydana gelen reaksiyonlar genellikle, katotta gerçekleşenlerden daha düşük potansiyele sahip oldukları için, negatif ve pozitif elektrot terimleri kullanılır [7].

Piller ya da bataryalar, çalışma prensibine ve mekanizmasına göre; birincil piller, ikincil piller ve yakıt pilleri olarak üç grupta analiz edilebilir.

Birincil piller, elektrokimyasal reaksiyonun tersinmez olduğu, tekrar şarj edilemeyen pillerdir. Bu piller, belirli bir miktarda reaktif bileşen içerip yalnızca bir kez deşarj olabilirler. Reaktif bileşenler deşarj sırasında tamamen harcandığından, pilin tekrar kullanılması mümkün olmaz. Elektrot olarak çinko ve bakırdan oluşan Daniell pilleri, en bilinen birincil pil örneğidir [6]. El fenerleri ve birçok portatif alette kullanılan ve alkali pilleri olarak adlandırılan piller ise en yaygın birincil pil örneğidir [8].

İkincil piller, birincil pillerin aksine birçok kez yeniden şarj edilebilir. Bu şekilde bir çalışma şekli, ancak tersinir elektrokimyasal reaksiyonların var olmasıyla gerçekleşebilir. Hücre deşarj olduktan sonra, dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile elektrokimyasal prosesin tersine işlemesi sağlanır. Reaktantlar orijinal formlarında tekrar depolanır ve depolanan elektrokimyasal enerji tekrar kullanılabilir. Bu proses, yüzlerce veya binlerce kez tekrarlanabilir, böylelikle pil uzun süre boyunca kullanılabilir. İkincil pillerin birincil pillere göre daha yüksek fiyata sahip olması ise bu temel avantajı ile açıklanabilir. Ayrıca ikincil piller, çevre dostu olmaları sebebiyle de tercih sebebi olmaktadır [6]. Araçlarda kullanılan kurşun-asit bataryalar ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılan lityum iyon bataryalar, tekrar şarj edilebilir pillere verilebilecek en bilinen örneklerdir [8].

Yakıt pilleri, birincil ve ikincil pillerin aksine, sürekli proseslerde kullanılır. Çoğunlukla hidrojen ve oksijen olan reaktanlar, hücreye sürekli olarak dışarıdan gönderilir. Yakıt pilleri tersinmez sistemlerdir [6]. Bataryalar ve yakıt pillerinde, elektrik enerjisi kimyasal enerjiden redoks reaksiyonları ile negatif ve pozitif elektrotlarda üretilir. Aralarındaki en büyük farklılık, bataryalar kapalı sistemken yakıt pillerinin, dış bir kaynaktan yakıt alan açık sistemler olmasıdır [9].

Yüksek performanslı birincil ve ikincil bataryaların farklı uygulamalar için geliştirilmesi, yüksek enerji (birim batarya ağırlığı ya da hacmi başına watt-saat), yüksek güç (birim batarya ağırlığı ya da hacmi başına watt), uzun ömür (5-10 yıl ya da daha fazla şarj-deşarj çevrimleri), düşük maliyet (birim batarya kapasitesi başına), sıcaklık artışının önlenmesi, mükemmel yakın güvenlik ve minimum çevresel etki

gibi birçok batarya performansı ölçütlerinin karşılanması açısından bir mücadele haline gelmiştir [6].

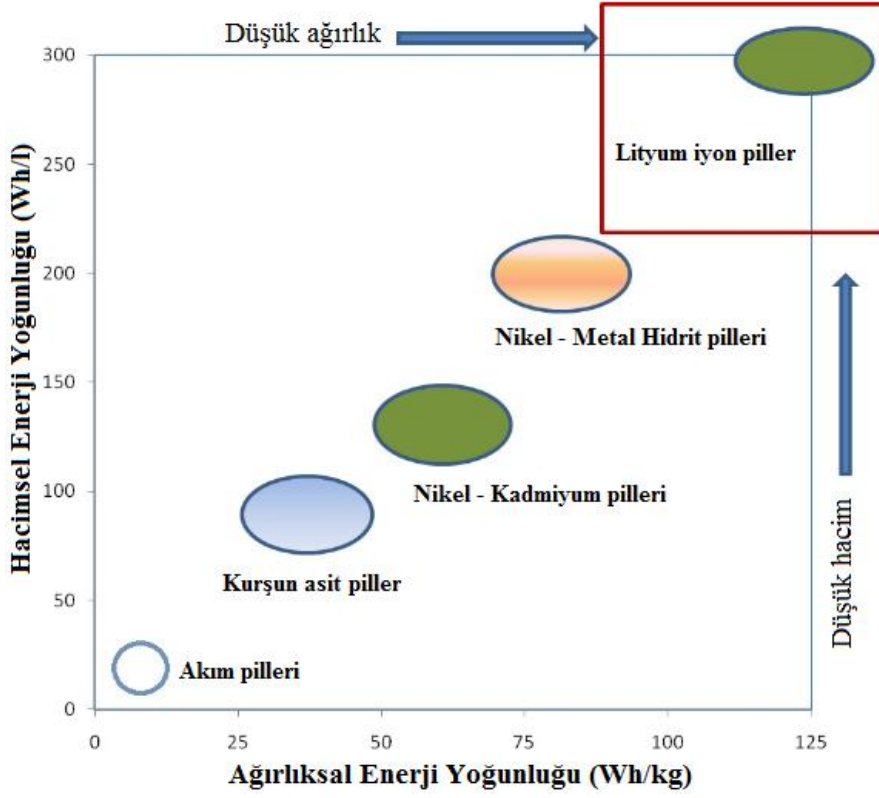
Birincil ve ikincil bazı batarya sistemlerinin spesifik enerji ve enerji yoğunlukları için karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1** : Birincil ve ikincil batarya sistemlerinin karşılaştırılması [6].

<b>Sistem</b>	<b>Spesifik enerji (teorik) (Wh/kg)</b>	<b>Spesifik enerji (pratik) (Wh/kg)</b>	<b>Enerji yoğunluğu (pratik) (Wh/l)</b>
Alkali (çinko) – manganez pil	336	50 – 80	120 – 150
Çinko - karbon	358	60 – 90	140 – 200
Kurşun – asit	170	35	90
Nikel – kadmiyum	209	50	90
Nikel – metal hidrür	380	60	80
Lityum-iyon – metal oksit	500 - 580	150	220

Birincil piller, belli bir kullanım alanına sahip olsa da, ekonomik ve ekolojik sebepler, ikincil pillerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Özellikle taşınabilir cihazlar için düşük ağırlık ve hacimde, yüksek kapasiteli ve yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahip tekrar şarj edilebilir bataryalar ön plana çıkmaktadır. İkincil bataryalar, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye çeviren tersinir elektrokimyasal reaksiyonları sayesinde elde edilen çevrim potansiyeli ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerini çoğu enerji depolama uygulamaları için cazip kılar [10].

Kurşun-asit bataryalar, nikel-kadmiyum bataryalar ve nikel-metal hidrür bataryalar gibi bilinen sistemlerin geliştirilmesinden ayrı olarak, her geçen gün daha da büyük bir yer edinen lityum iyon bataryalar, yüksek güç yoğunluğu, yüksek kapasite, düşük kendiliğinden deşarj olma (self-discharge) oranı, düşük ağırlık, yüksek açık devre gerilimi ve ihmal edilebilir hafıza etkisi nedeniyle özellikle tercih edilmektedir. Şekil 2.3’te, bazı batarya sistemlerinin hacim ve ağırlık bazında enerji yoğunluklarının karşılaştırılması grafiksel olarak gösterilmektedir. Bu grafiğe göre, lityum iyon bataryaların en düşük hacim ve en düşük ağırlık kriterlerini sağlayan bataryalar oldukları açıkça görülmektedir [7].



Şekil 2.3 : Farklı batarya teknolojilerinin hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [11].

## 2.3 Lityum İyon Piller

### 2.3.1 Lityum elementi ve özellikleri

Yüksek enerji yoğunluklu piller için yapılan araştırmalar, 6,941 g/mol atom ağırlığı ve 0,53 g/cm<sup>3</sup> özgül ağırlığı ile en hafif ve elektronegatifliği en düşük (3,04 V, standart hidrojen elektrota karşı) alkali metal olan lityum metalinin keşfedilmesine sebep olmuştur. Lityum metalinin teorik enerji yoğunluğu ise 3,86 Ah/g ile en yüksektir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Lityum metalini [Url-3].

Alkali bir metal olan lityum, 3 olan atom numarası ile periyodik cetvelin hidrojen ve helyumdan sonra en küçük atomudur. Bu nedenle kimyasal reaksiyonlarda anot-katot arasında iyon mobilizasyonu çok kolaydır. Elektron verdiğinde -3.04V gibi diğer tüm metallere çok daha yüksek bir  $E^0$  standart potansiyel<sup>1</sup> üretme yeteneğine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle lityum özellikle tekrar şarj edilebilir (ikincil) pil teknolojilerinin en tercih edilen elementlerinden biri haline gelmiştir [12].

Lityum, hidrokarbon yağ içinde yüzebilen en hafif metaldir. Ayrıca, suda yüzebilen üç metalden biridir. Diğer tüm alkali metaller gibi lityum, yüksek reaktifliğe ve alevlenebilirliğe sahiptir. Ayrıca, nemli hava ile teması halinde yüzeyi kolaylıkla korozyona uğrar ve rengi önce koyu griye, sonra ise siyaha döner. Bu nedenle genellikle mineral yağ içinde depolanır (Şekil 2.5). Yüksek reaktifliği nedeniyle, doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Bunun yerine, yalnızca iyonik bileşik şeklinde görülebilir. Lityum, birçok mineralde bulunur, ancak bir iyon olarak çözünürlüğü nedeniyle, çoğunlukla okyanus suyunda, deniz suyunda ve killi tabakalarda rastlanabilir [13].



**Şekil 2.5 :** Kolay oksitlenen lityum metalinin mineral yağ içinde depolanması [13].

Lityum elementi, doğada en bol bulunan elementler arasında 31. sırada yer alır. Dünyada, özellikle Çin, Kuzey Amerika, Brezilya, Şili, Arjantin, Rusya, İspanya ve Afrika'nın bazı bölgelerinde madenciliği yapılmaktadır. Rezervlerinin (deniz suyundan elde edilebilecekler hariç) 28.4 milyon ton civarında olduğu sanılmaktadır.  $1.4 \times 10^{21}$  kg deniz suyunda bağlı olarak 0.17 ppm oranında Lityum bulunur. Yani tüm denizler, 200 milyar ton lityum rezervi barındırır [12].

---

<sup>1</sup> **Standart elektrot potansiyeli ( $E^0$ ):** Bir pildeki moleküler halde bulunan hidrojenin, standart basınç altında ( $10^5$  Pa) çözülmüş protonlara dönüşmesiyle oluşan bir standart elektromotor kuvveti değeri [14].

### 2.3.2 Lityum iyon pil avantaj ve dezavantajları

Lityum iyon bataryalar, yüksek spesifik enerjisi (~150 Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (~ 400 Wh/L) ile ağırlık veya hacmin önemli olduğu uygulamalarda öne çıkmaktadır. Düşük kendiliğinden deşarj olma oranı (ayda % 2 – 8), uzun ömür (1000 çevrimden fazla) ve geniş işlem sıcaklığı (-20 °C – 60 °C’de şarj, (-40 °C – 65 °C’de deşarj) lityum iyon bataryaların geniş bir alanda kullanımını mümkün kılmaktadır. Piller tek başına genellikle 2,5 – 4,2 V arası voltaj aralığında (Ni-Cd veya Ni-MH pillerin yaklaşık üç katı) çalışabildikleri için, batarya sistemlerinin verilen voltaj aralığında çalışması için daha az pil gerekir.

Lityum iyon piller, düşük maliyetli, çeşitli pil tasarımlarıyla teknolojinin birçok farklı alanında kullanıma sahiptir [15]. Çizelge 2.2’de lityum iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

**Çizelge 2.2 :** Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [15]

<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
Kapalı hücreler, bakım gerektirmez	Orta derecede ilk maliyet
Uzun çevrim ömrü	Yüksek sıcaklıklarda bozunabilirlik
Geniş işlem sıcaklık aralığı	Koruyucu devre ekipmanları ihtiyacı
Yüksek hız ve yüksek enerjide deşarj olabilirlik	Gereğinden fazla şarj olması halinde kapasite kaybı veya termal kaçak
Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu	Çarpma durumunda hava alma ve muhtemel termal kaçaklar
Yüksek kolombik verim ve enerji verimliliği	Silindirik pillerde, Ni-Cd veya Ni-MH pillerinden daha düşük enerji yoğunluğu
Uzun raf ömrü	
Hızlı şarj edilebilirlik	
Düşük kendiliğinden deşarj olma oranı	

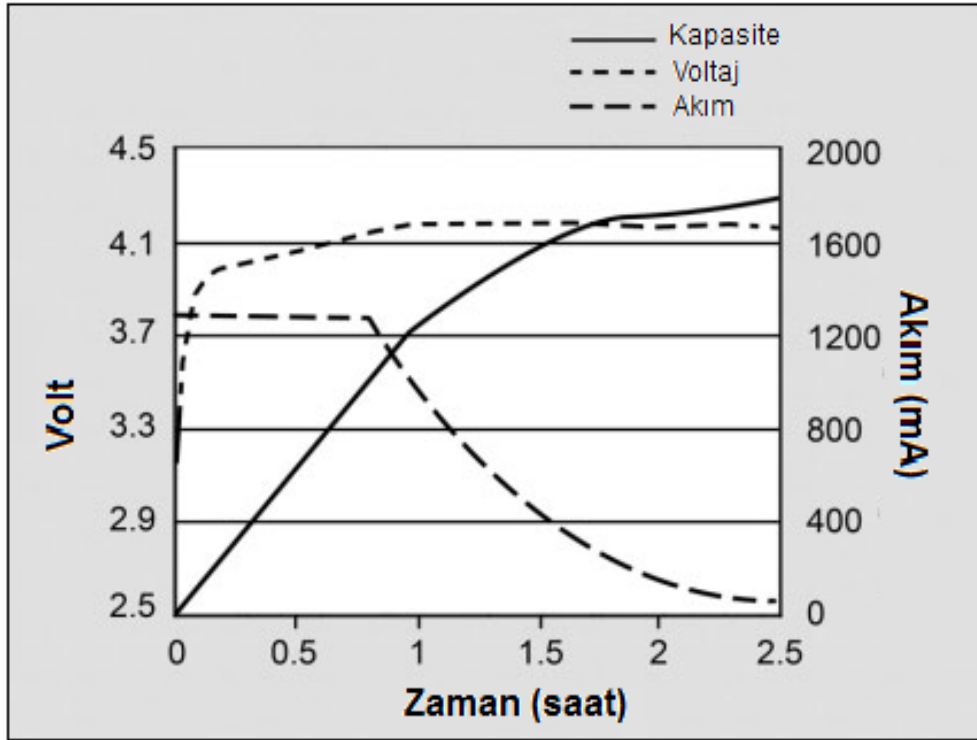
Lityum iyon piller için en büyük dezavantaj, 2V altında deşarj olduklarında yapılarının bozunması ve gereğinden fazla şarj edildiğinde hava alabilmeleridir. Su içeren pil kimyalarından farklı olarak, gereğinden fazla şarj olma durumunu hasarsız karşılayabilecek bir kimyasal mekanizmaları yoktur. Bu nedenle, gereğinden fazla şarj olma, deşarj olma ve yüksek sıcaklık durumlarına karşı koruyucu devre ekipmanları ve mekanik bağlantı kesme cihazları kullanılmaktadır. Diğer bir dezavantajı ise, düşük bir oranda bile olsa, yüksek sıcaklıklarda kapasite kaybı göstermeleridir [15].

### 2.3.3 Batarya parametreleri ve performans kriterleri

Lityum iyon batarya gibi enerji depolama cihazlarının depolayabileceği enerji miktarı ve ne kadar hızlı şarj/deşarj olabildikleri gibi özellikleri performanslarının değerlendirilmesini sağlayan başlıca kriterlerdir [10]. Lityum iyon bataryaların şarj/deşarj prosesleri esnasında performansını etkileyen birçok parametre bulunur. Akım, voltaj, sıcaklık gibi pil parametreleri, pil performanslarının kıyaslanması için belirlenmesi gereken parametrelerdir [16].

#### 2.3.3.1 Voltaj

Voltaj, en genel anlamıyla, uzayda yer alan iki nokta arasındaki elektrik potansiyelleri farkıdır. Birim şarj başına potansiyel elektrik enerjisi miktarı olarak hesaplanır ve volt birimi ile ifade edilir [17]. Voltaj (U), pil şarj vedeşarj sırasında, kutuplar arasında ölçülür. Aynı zamanda, teorik termodinamik terminal voltajı, pil reaksiyonlarından elde edilen termodinamik veriler ile hesaplamak da mümkündür. Ancak bu değer, kısıtlı denge hali veya yan reaksiyonlar nedeniyle çoğu zaman pil kutupları arasında ölçülen voltaj değerinden farklıdır [6]. Şekil 2.6'da lityum iyon pillerin zamana bağlı akım-voltaj karakteristikleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Lityum iyon pil akım-voltaj karakteristikleri [17].

Lityum iyon pilin akım – voltaj karakteristikleri, deneysel olarak ölçülebilen önemli bir özelliktir. Bu denklem (2.4), deşarj akımının bir fonksiyonu olarak elektrokimyasal pil tarafından sağlanan terminal voltajı verir. Akımın ve terminal voltajın sonucunda, herhangi bir zamanda pil tarafından sağlanan elektrik enerjisi hesaplanır [6].

$$P=I \times U_{\text{terminal voltaj}} \quad (2.4)$$

### 2.3.3.2 Kapasite

Kapasite, pil voltajı tükenmeden önce, bataryanın 1 saatte iletebildiği akım miktarıdır ve birimi amper-saat (Ah) olarak ifade edilir. “C” ile gösterilen kapasite, sayısal olarak amper-saate eşittir. Şarj ve deşarj akımları, genellikle C’nin fraksiyonları veya katları olarak ifade edilir [18]. Batarya, sabit bir akım ile deşarj olduğunda, kapasitesi (2.5)’de gösterilmiştir [16].

$$C_{Ah}=I \times \Delta t \quad (2.5)$$

Daha genel denklem (2.6)’da verilmiştir.

$$C_{Ah}=\int_0^1 I(t) \times dt \quad (2.6)$$

Lityum iyon batarya gibi ikincil piller için C, deşarj akımının nominal kapasiteye oranı olarak verilir (2.7) [6]:

$$C=\frac{\text{deşarj akımı}}{\text{nominal kapasite}} \quad (2.7)$$

Kapasiteyi etkileyen başlıca deşarj parametreleri, deşarj akımı, voltaj limiti ve sıcaklık olarak sayılabilir. Diğer parametreler ise, uzun süreli şarj ve önceki enerji depolama periyodudur. Kapasite ile ilgili yapılacak karşılaştırmalarda, tüm bu parametreler göz önünde bulundurulmalıdır [16].

### 2.3.3.3 Enerji

Batarya enerjisi (E), Watt-saat olarak birimlendirilir ve (2.8)’de gösterildiği şekilde ifade edilir (U= voltaj (V), I= deşarj akımı (A), t= deşarj periyodu (saat)) [16].

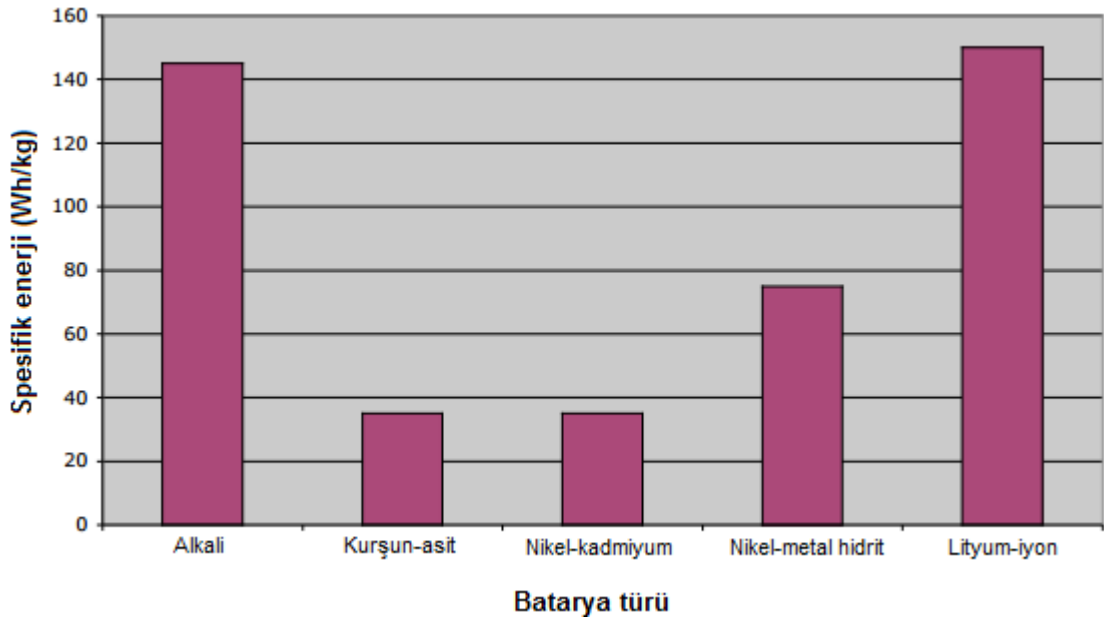
$$E=\int_0^t U(t) \times I(t) \times dt \quad (2.8)$$



Enerji miktarı genellikle, ölçülen kapasite değerinin deşarj voltajıyla çarpılması sonucu hesaplanır. Bu nedenle, ya integrasyon formülüne göre hesaplanır ya da ortalama voltaj değeri hesaplanır [16].

#### 2.3.3.4 Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu

Batarya enerji miktarının, batarya ağırlığına ya da hacmine oranı, sistem karşılaştırmaları için yaygın bir parametredir. Ağırlığa bağlı enerji, spesifik enerji olarak tanımlanır ve Wh/kg olarak gösterilir. Spesifik enerji, gravimetrik yoğunluk şeklinde de adlandırılır. Şekil 2.7’de batarya türlerine göre spesifik enerjiler verilmiştir, lityum iyon bataryaların diğer bataryalara göre daha yüksek spesifik enerjiye sahip oldukları görülmektedir [16].



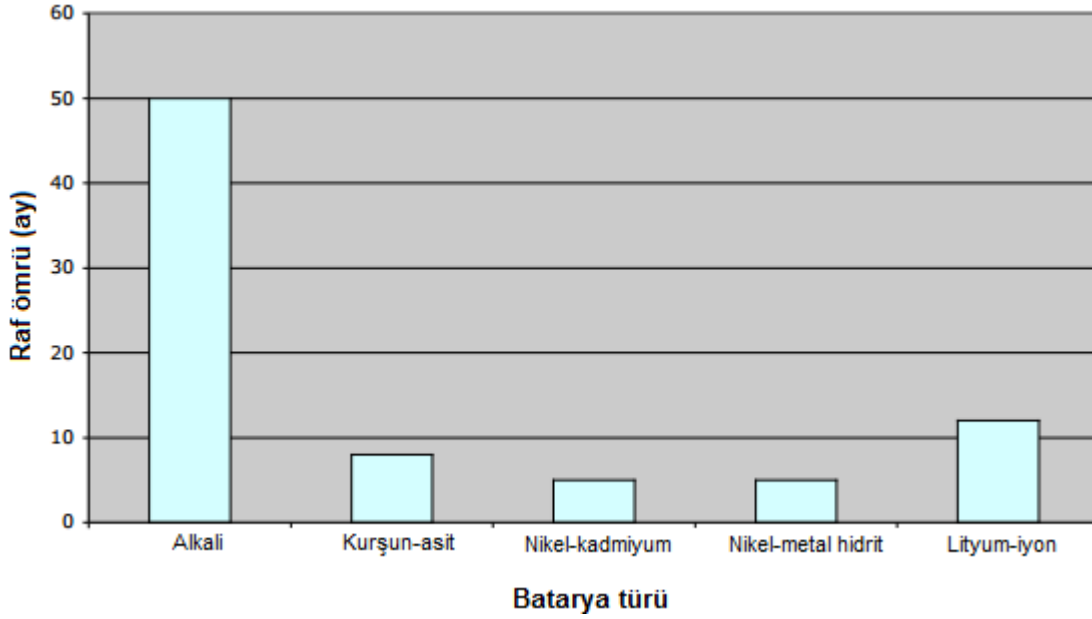
Şekil 2.7 : Çeşitli bataryaların spesifik enerjileri (Wh/kg) [19].

Hacime bağlı enerji yoğunluğu ya da volumetrik enerji yoğunluğu ise, bataryanın sahip olduğu enerjinin birim hacim başına miktarı olarak tanımlanır ve Wh/cm<sup>3</sup> birimi ile ifade edilir. Lityum iyon bataryalar gibi taşınabilir cihazlarda taşınan bataryalar için hacim kavramı, ağırlık kadar büyük öneme sahiptir [16].

#### 2.3.3.5 Kendiliğinden deşarj olma

Kendiliğinden deşarj olma, bilinen kullanımıyla self-discharge, batarya kullanılmadığı zaman pozitif ya da negatif elektrotta meydana gelen şarj kaybı olarak tanımlanır [16]. Kendiliğinden deşarj, aynı zamanda raf ömrünü de doğrudan etkileyen bir parametredir [18]. Şekil 2.8’de lityum iyon batarya ile diğer batarya

türlerinin, kendiliğinden deşarj olmalarına bağlı raf ömürleri grafiksel olarak gösterilmiştir.



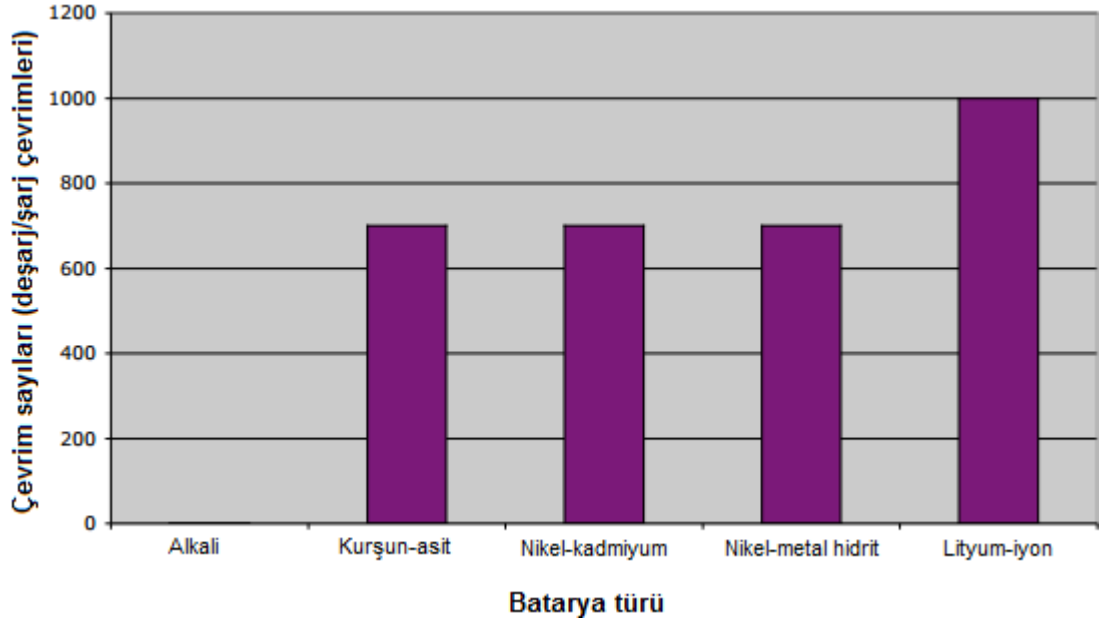
**Şekil 2.8 :** Çeşitli bataryaların raf ömürleri (20 °C’de, ay olarak) [19].

İkincil batarya sistemleri, oda sıcaklığında, sistem ve pil yapısına göre % 2 - % 30 arasında değişen self-discharge oranları gösterir. 1 aylık periyotta değerlendirilen değerler, lityum iyon bataryalar için % 5 - % 10 arasındadır.

Depolama sırasında meydana gelen kapasite kaybı ( $\Delta C_s$ ), sistem yapısı ve sıcaklık gibi depolama koşullarından etkilenir. Lityum iyon piller gibi ikincil batarya grupları, birincil bataryalara göre hızlı kendiliğinden deşarj olma oranına sahiptir [16].

### 2.3.3.6 Çevrim sayısı

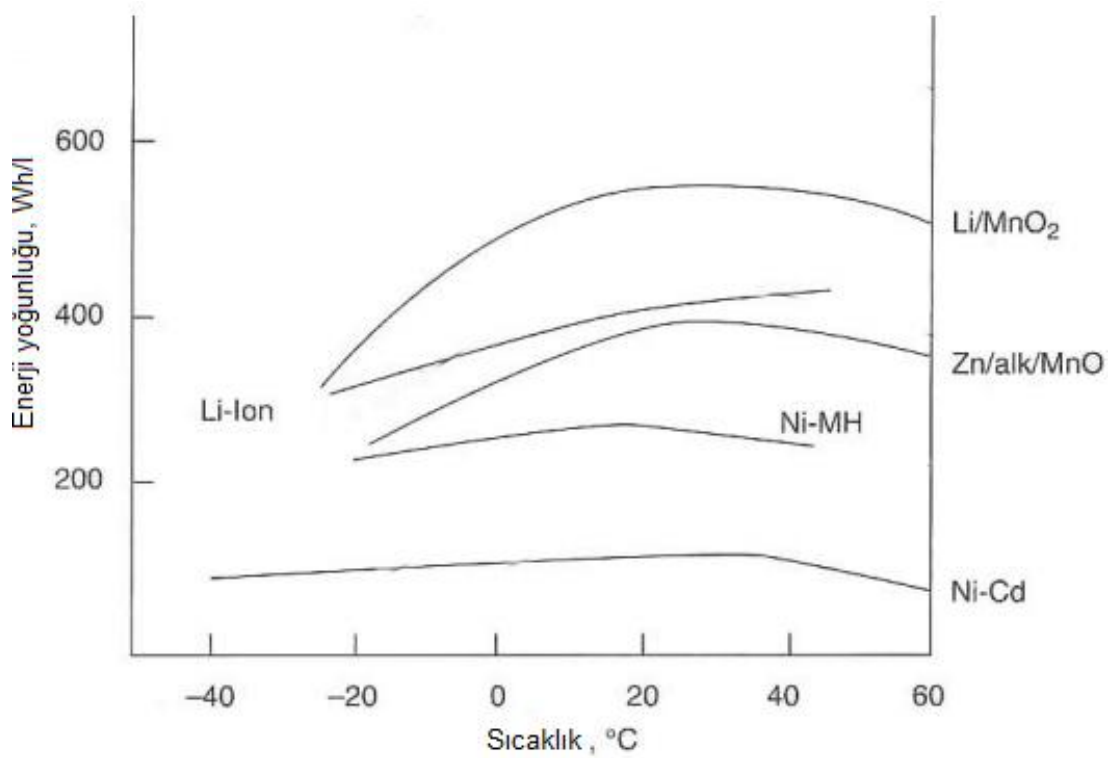
Lityum iyon bataryalarda çevrim sayısı, bataryanın ne kadar süre boyunca şarj ve deşarj olabildiğinin ölçüsüdür (Şekil 2.9). Ekonomik ve ekolojik nedenlerden ötürü, yüksek çevrim sayısına sahip bataryalar tercih edilir. Çevrim sayıları ve bağlantılı olarak raf ömrü, şarj ve deşarj esnasında oluşan yan reaksiyonlardan, sıcaklıktan ve pil yapısından etkilenir [6].



Şekil 2.9 : Çeşitli bataryaların çevrim sayıları [19].

### 2.3.3.7 Sıcaklık

Lityum iyon bataryalar 0 – 45 °C arasında güvenle şarj edilebilir. Deşarj esnasında ise -20 – 60 °C arasında işlem sıcaklığı uygundur [18]. Şekil 2.10’da, çeşitli ikincil pillerin geniş bir sıcaklık aralığında performansı verilmiştir.

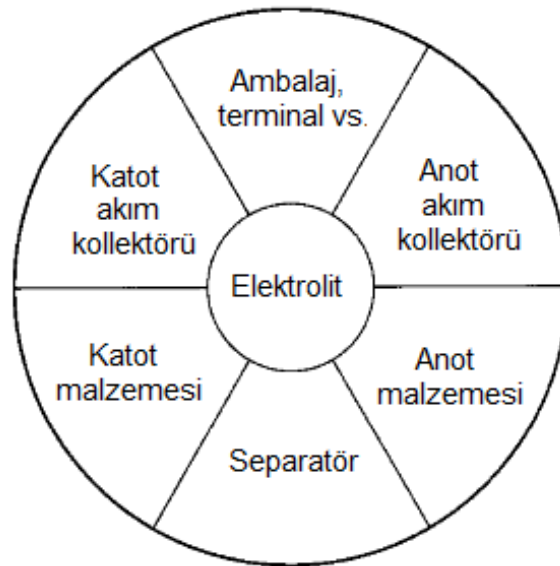


Şekil 2.10 : Sıcaklığın, çeşitli bataryaların enerji yoğunlukları üzerine etkisi [19].

### 2.3.4 Lityum iyon pil tasarımı

Lityum iyon pillerin genel tasarımı, anot, katot, separator ve elektrolit olmak üzere dört ana bileşen üzerine kurulmuştur. Anot ya da negatif elektrot, dış devre üzerinden elektron verir ve elektrokimyasal reaksiyonlarla okside olur. Katot ya da pozitif elektrot ise, oksitleyici elektrot olarak görev alır ve dış devreden gelen elektronları alarak oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu indirgenir. Elektrolit ya da diğer adıyla iyonik iletken, pil içinde, anot ve katot arasında elektronların transferi için ortam oluşturur. Diğer bir parça olan separatörün görevi de, anot ve katodu ayırmak ve güvenliği sağlamaktır. Pil çok ısındığında, düşük erime noktasına sahip polimer separatör erir ve pil içinden geçen akım kesilir [5].

Elektrokimyasal sistemlerle iletilen maksimum enerji, kullanılan aktif malzeme yapısına ve miktarına bağlıdır. Pratikte, bataryanın teorik enerjisinin yalnızca bir kısmı elde edilir. Bu durum, elektrolite ve ağırlığa ve hacme eklenen reaktif olmayan bileşenlere (pozitif – negatif kutuplar, separatörler, elektrotlar) olan ihtiyaçtan kaynaklanır (Şekil 2.11) [15].



Şekil 2.11 : Lityum iyon pil bileşenleri [15].

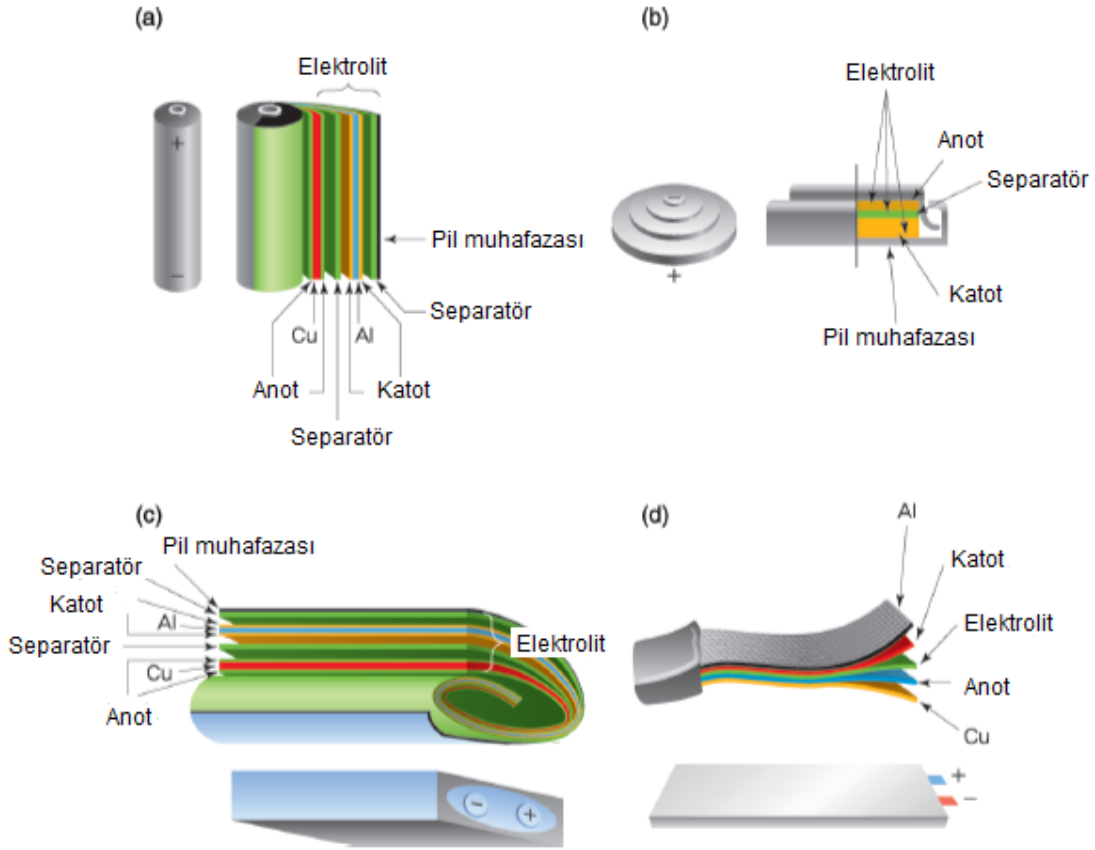
Lityum iyon piller için anahtar bileşenler Çizelge 2.3'te verilmiştir. Lityum yapıdan söküldüğü ve iyon olarak salındığı için, katot olarak kararlı geçiş metal oksitleri kullanılır. Anot malzemeleri, salınan iyonları stabilize etmek ve yüksek bir elektromotor kuvveti sağlamak adına, lityuma benzer bir standart redüksiyon potansiyeline sahip olmalıdır. Elektrolit, işlem voltajında elektrokimyasal ve termal kararlılığı sağlayabilmek için organik çözücüde çözülmüş lityum tuzlarından oluşur.

Ayrıca, polimer ya da seramik malzemeden yapılan separatörler, katot ve anotun temasından kaynaklanabilecek kısa devreleri önleyen yüksek sıcaklıkta erime özelliğine sahiptir [20].

**Çizelge 2.3** : Lityum iyon pillerde kullanılan bileşenlerin özellikleri [20]

	<b>Bileşen</b>	<b>Malzeme / özellikleri</b>	<b>Örnek</b>
<b>Elektrot</b>	Katot aktif malzeme	Geçiş metal oksidi / pil kapasitesi	LiCoO <sub>2</sub> , LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LiNiO <sub>2</sub> , LiFePO <sub>4</sub>
	Anot aktif malzeme	Karbon/nanokarbon alaşımı/ elektrotlarda tersine reaksiyon	Grafit, sert ya da yumuşak karbon, Li, Si, Sn, lityum alaşımı
	İletken malzeme	Karbon/electron iletkenliği	Asetilen siyahı
	Bağlayıcı	Polimer/ bağlama özelliği	Poliviniliden florür (PVdF), SBR/CMC
	Akım kolektörü	Metal film/ kutup tabakalarının oluşumu	Cu (-), Al (+)
<b>Elektrolit</b>	Separatör	Polimer/ katot ve anotu ayırma, kısa devreleri önleme	Polietilen (PE), polipropilen (PP), PVdF
	Lityum tuzu	Organik ve inorganik lityum bileşeni / iyon iletkenliği	LiPF <sub>6</sub> , K <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> , LiAsF <sub>6</sub> , LiClO <sub>4</sub> , LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> , Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N
	Elektrolit çözücüsü	Su içermeyen organik çözücü/ lityum tuzunu çözme	Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC) etil metal karbonat (EMC)
	Katkı malzemesi	Organik bileşikler/ KEY tabakası oluşumu ve aşırı şarj olmanın önlenmesi	Vinilen karbonat (VC), bifenil (BP)
<b>Diğerleri</b>	İnce plaka	Metal/ kutup yuvası	Al (+), Ni (-)
	Dış muhafaza	Pil koruma	Paslanmaz çelik, Al kap
	Güvenlik bileşenleri	Aşırı şarj ya da deşarja karşı koruma, güvenlik cihazları	Güvenlik deliği, pozitif sıcaklık katsayısı (PTC), cihaz, koruyucu çevrim modülü (PCM)

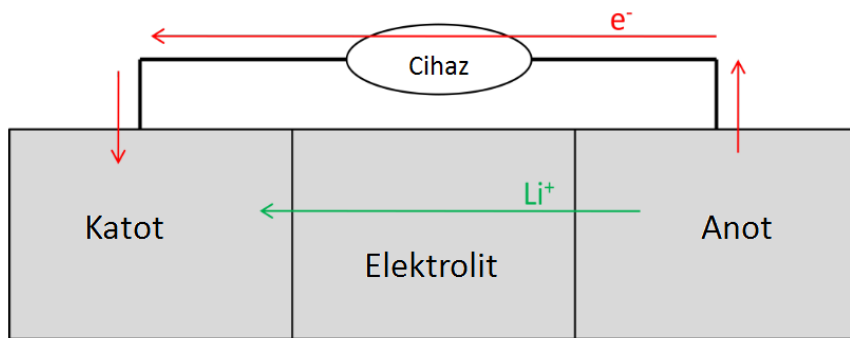
Günümüzde birçok değişik türde lityum iyon pil bulunmaktadır. Bunlar, kullanıldıkları alana ve cihaz boyutuna göre Şekil 2.12'deki gibi şekillendirilebilir. Silindirik olanlar dizüstü bilgisayar bataryalarında, prizmatik piller, tek hücre düğme piller ve alüminyum plastik kompozit ile kaplanmış piller taşınabilir cihazlarda kullanılır [20].



Şekil 2.12 : Piyasada bulunan çeşitli şekillerdeki lityum iyon piller, (a) silindirik, (b) düğme, (c) prizmatik, (d) kaplamalı [20].

### 2.3.5 Lityum iyon pil bileşenleri

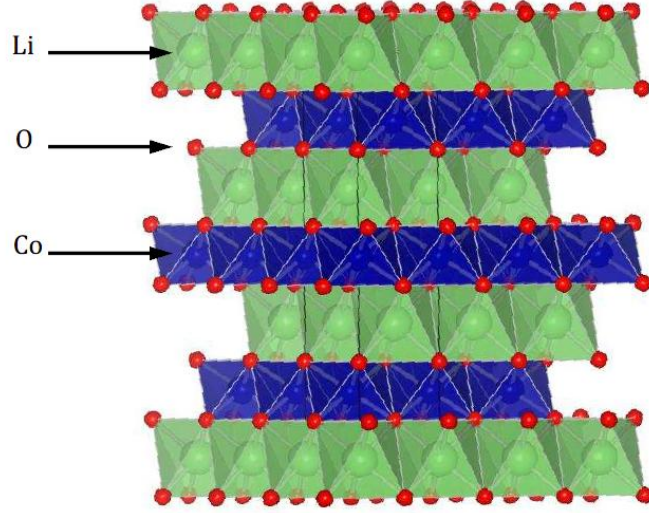
Lityum iyon batarya teknolojisini daha fazla geliştirmek için, lityum iyon batarya çalışma mekanizmasının temel bileşenlerini tanımak çok önemlidir. Bir lityum iyon bataryanın içinde, katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşen yer alır. Bu bileşenler, şarj – deşarj prosesleri ile elektron geçişinin gerçekleşmesini sağlayan bir ortam oluştururlar (Şekil 2.13) [10].



Şekil 2.13 : Lityum iyon batarya bileşenlerinin şematik gösterimi (deşarj) [10].

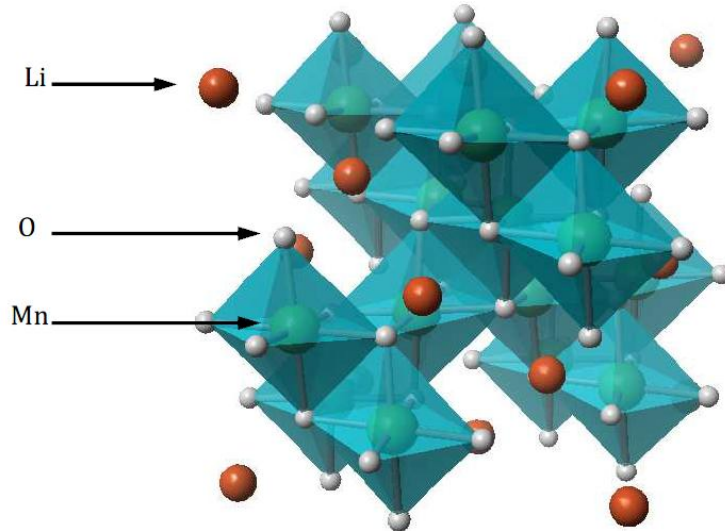
### 2.3.5.1 Katot aktif maddeler

Lityum iyon bataryalarda kullanılan en temel pozitif elektrot materyalleri, oksit katmanları, spinel oksitler ve fosfatlar olmak üzere üç sınıfta kategorize edilebilir. Oksit katmanlarına en iyi örnekler;  $\text{LiCoO}_2$  ve  $\text{LiNiO}_2$ 'dir (Şekil 2.14). Oksit katmanlarının yapısı,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ile aynı yapıdadır ve  $\text{MO}_6$  (M: geçiş metali) periyodik katmanlarından oluşmuştur [9].



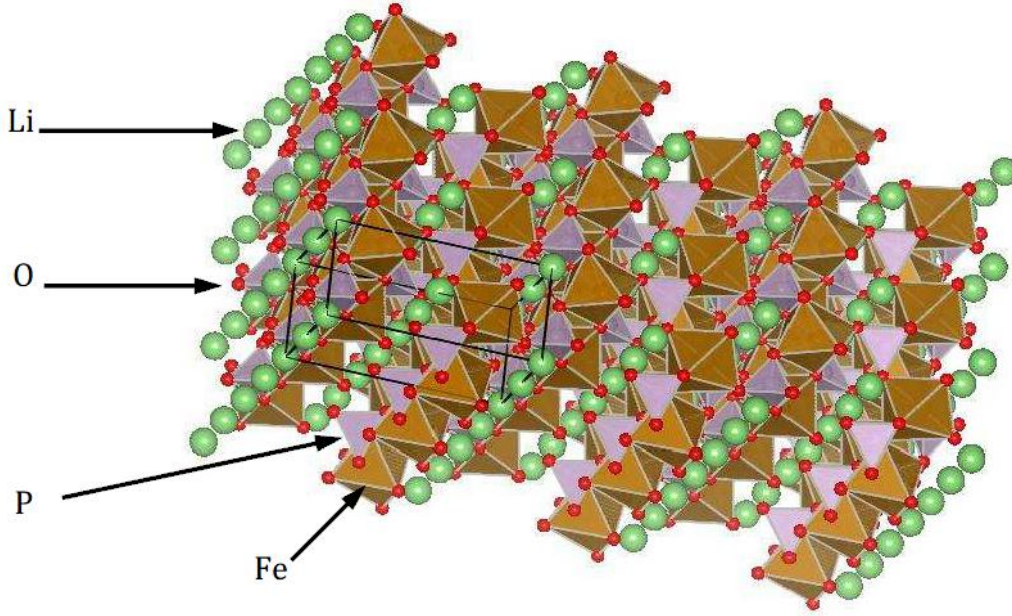
Şekil 2.14 :  $\text{LiCoO}_2$ 'in yapısı [9].

Spinel oksit yapıdaki aktif katot malzemelerine en bilinen örnek  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'tir (Şekil 2.15). Spineller,  $\text{AB}_2\text{X}_4$  genel formülüne sahiptir. Spinel  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , 148 mAh/g ( $x=0.1$ ) teorik spesifik kapasiteye sahiptir, ancak pratikte bu değer 115 – 125 mAh/g arasında değişir [9].



Şekil 2.15 :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'in yapısı [9].

Fosfat grubu katot aktif maddelere en gelecek vaat eden örnek  $\text{LiFePO}_4$ 'tır. Şekil 2.16'da da belirtildiği üzere, olivin yapısındadır.  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ 'den daha ucuzdur ve daha az toksiktir. 170 mAh/g'lık teorik kapasitesi, pratikte 130 mAh/g'a kadar düşebilir [9].



Şekil 2.16 :  $\text{LiFePO}_4$ 'in yapısı [9].

Ticari lityum iyon batarya pozitif elektrot materyallerinde, genellikle aktif materyal olarak lityum metal oksit kullanılır. Sony tarafından piyasaya sunulan ilk lityum iyon bataryalarda  $\text{LiCoO}_2$  kullanılmasıyla üzerinde çalışmalar yapılan metal oksitler, ilerleyen zamanlarda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gibi daha düşük maliyetli ya da  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  gibi yüksek kolombik kapasitesi olan materyallerin geliştirilmesine yol açmıştır [15].

Katmanlı yapıya sahip  $\text{LiCoO}_2$  ve  $\text{LiNiO}_2$  ile spinel yapıya yapıya sahip  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , günümüzde üzerinde en çok çalışılan katot aktif malzemelerdir.  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ 'e göre daha kararludur ve daha düşük kendiliğinden deşarj olma (self-discharge) kapasitesine sahiptir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ise  $\text{LiNiO}_2$  ve  $\text{LiCoO}_2$ 'e göre daha ucuzdur ve aynı zamanda çevreye daha az zararlıdır. Bu nedenle, geleceği parlak olarak nitelendirilebilir.  $\text{LiNiO}_2$  ve  $\text{LiCoO}_2$ 'in katmanlı yapısı,  $\text{LiOH}$  ile uygun metal oksitin, 700 °C'de, havada reaksiyonu ile elde edilebilir. Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ise,  $\text{LiCO}_3$  ve  $\text{MnO}_2$  arasında, 800 C'de, havada gerçekleşen reaksiyon ile elde edilir.  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'in lityuma karşı ortalama gerilimleri, düşük deşarj oranlarında sırasıyla 3,7 V, 3,5 V ve 3,8 V'dur [21].



Pozitif elektrot materyallerinin, aşağıda listelenen özellikleri taşıması beklenir. Bu kriterler, katot maddelerinin seçiminde ve geliştirilmesinde temel rol oynar [15,21].

- Düşük molekül ağırlığı
- Yüksek reaksiyon serbest enerjisi, yüksek deşarj potansiyeli
- Yüksek miktarlarda lityum ile reaksiyon verebilme
- Yapısal bozunma olmadan tersinir reaksiyon
- Yüksek lityum iyon difüzitesi (yüksek güç yoğunluğu)
- İyi elektronik iletkenlik
- Elektrolit içinde çözünmeme
- Pahalı olmayan bileşenlerden oluşma, kolay bulunabilirlik, çevre dostu
- Düşük maliyetli sentez
- Kolay işlenebilme
- Yüksek kimyasal stabilite

Yüksek kapasite elde etmek için, katot maddesi büyük miktardaki lityum ile birleşmelidir. Ayrıca katot, uzun çevrim süresi, yüksek kolombik verim ve yüksek enerji verimi elde etmek için küçük yapısal değişikliklerle lityumu tersinir bir şekilde deşarj tokuşunu sağlamalıdır. Yüksek pil voltajı ve yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için, lityum reaksiyonları en yüksek potansiyel pozitif materyalde gerçekleşir. Diğer yandan, katot aynı zamanda, pilin diğer materyalleri ile de uyumlu olmalıdır; örneğin, elektrolitte çözünmemelidir. Son olarak, fiyatının minimize edilmesi için, pahalı olmayan materyallerin kullanılması ve düşük maliyetli sistemlerin tercih edilmesi gerekir [15].

Aktif katot maddesi, batarya deşarjı sırasında lityum iyon ve elektron rekombinasyonu için bir ortam görevi görür. Ayrıca, lityum iyon ve elektronlarının şarj esnasında ayrılmasının da oluştuğu ortamdır. Bu nedenle, aktif katot maddesinin ve katot akım kolektörünün yapısının iyi anlaşılması, lityum iyon bataryalarda enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu dengesinin açıklanmasını sağlar [10].

### **2.3.5.2 Anot aktif maddeler**

Lityum iyon pillerin gelişimi, 1970 yıllarında, yüksek spesifik kapasitesi nedeniyle lityum metalinin negatif elektrot olarak kullanılmasıyla devam etti. Yüksek performansı ile ticari olarak yer edinen lityum anotlar, bazı güvenlik sorunları

nedeniyle yerini, anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanan karbona bırakmıştır. Bu güvenlik sorunlarının başında, lityumun yapısının çevrim sırasında bozunması gelmektedir. Lityum metal negatif elektrotlarının kullanımla birlikte değişimi karşısında, karbon elektrotların kararlı bir yapıya sahip olmaları ile pil kullanım ömrü uzatılabilmektedir [15].

İlk olarak 1970'li yıllarda anot materyali olarak kullanılan lityum metali ile -3.05 V değerinde yüksek potansiyel ve 3860 mAh/g değerinde yüksek spesifik kapasite elde edilmiştir [4]. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir [22]. Pil kullanımı esnasında lityumun, elektrolitle reaksiyona girerek dendritik yapı oluşturması sonucu yapısında meydana gelen değişim, özellikle yüksek akım yoğunluğunda lityum metal kaplamasının zarar görmesine neden olarak kısa devre oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, serbest lityum iyonlarında ve tersinmez kapasite kayıplarında düşüşler meydana gelmiştir. Ayrıca, metal kaplamada meydana gelen yapısal bozukluklar nedeniyle elektrotlar arasında kısa devre meydana gelerek ciddi güvenlik problemleri yaşanmıştır. Tüm bu nedenler sonucunda yapılan araştırmalar, göz önünde bulundurulması gereken parametrelerle birlikte, lityum iyon bataryalar için diğer anot aktif maddeler arasında sayılabilen; lityum alaşımları, karbon, polimerler ve çeşitli geçiş metal oksitleri üzerine yoğunlaştırılmıştır [4]. Lityum iyon pil negatif elektrotlarında aranılan özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [22]:

- Seçilen malzemenin bulunabilirliği
- Pil ömrü süresince malzemenin güvenilirliği
- Pilin çevreye olan etkisi (atık olarak geri dönüşüm prosesine uygunluğu, biyobozunurluğu, zehirli etkisinin olup olmadığı)
- Düşük üretim maliyeti
- Değişik yöntemlerle üretilebilirliği

İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vd) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılacak malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların 372 mAh/g kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha

yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür [22]. Lityumun, saf elementel bileşiklerle veya alüminyum ince film (800 mAh/g) ve yarı iletkenlerle (Si, Ge, Sn) çekici alaşım özellikleri gösterdiğinin gözlenmesi ile birlikte, lityum iyon kapasiteleri incelendiğinde, Çizelge 2.4'te görülen kapasite değerleri ortaya çıkmıştır [23].

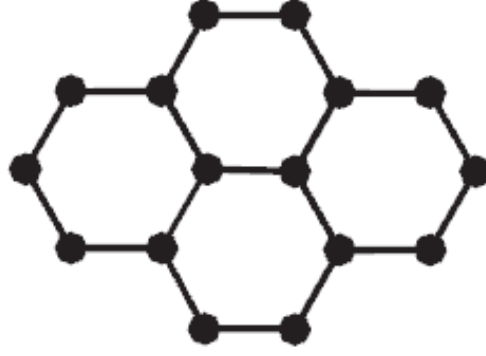
Lityum iyonunun, şarj – deşarj prosesi esnasında anot ve katot tabakaları arasında kolayca girip çıkabilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde, bu proses esnasında olabilecek genleşme ya da büzüşmeler, malzeme yapılarında çatlakların oluşmasıyla sonuçlanabilir. Bu çatlaklar, elektriksel iletkenliği engelleyerek, pil veriminin hızla düşmesine yol açar. Lityum metal alaşımı kullanılan pillerde, lityum iyonlarının giriş çıkışı esnasında gözlemlenen en büyük problem, yapının % 400 oranında genleşmesi ve bunun sonucunda oluşan çatlaklarla verimin büyük bir oranda düşmesidir. Bu durum da, lityum metal alaşımlarının anot malzemesi olarak kullanımını önemli ölçüde kısıtlamıştır [24].

**Çizelge 2.4 :** Lityum metal alaşımlarının gravimetrik ve hacimsel kapasiteleri [23].

Lityum alaşımları	Gravimetrik kapasite (mAh/g)	Hacimsel kapasite (mAh/l)
Li <sub>4,4</sub> Si	4199	9784
Li <sub>4,4</sub> Sn	994	7266
Li <sub>4,4</sub> Pb	569	6458
Li <sub>3</sub> As	1073	6148
Li <sub>3</sub> Sb	660	4416
LiAl	993	2680
LiC <sub>6</sub>	372	818
Li	3861	2062

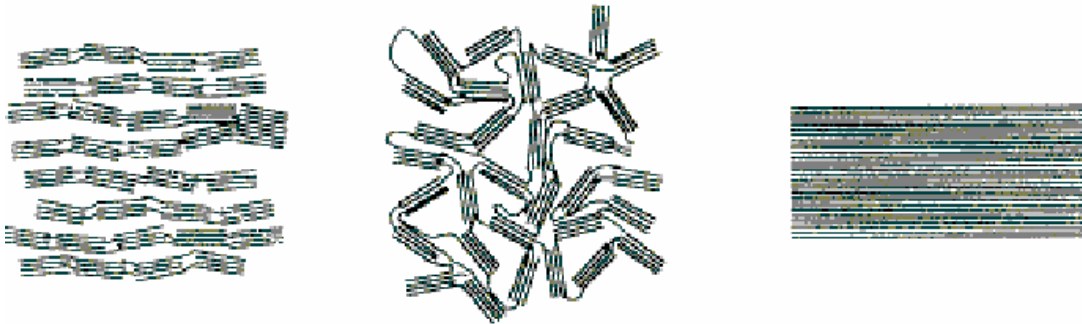
Karbonlu yapıların anot aktif malzeme olarak kullanılmasının temel nedeni, lityumla işlem görmüş karbonun potansiyelinin, lityum metaline çok yakın olmasıdır (0.0 V – 0.5 V). Bir diğer önemli nedeni ise, lityum iyonlarının karbonlu yapılara, hacimsel, mekanik ve elektriksel özelliklerinde değişiklik olmadan kolayca girip çıkabilmesidir [21].

Karbonun yapısı, anotun lityumun tabakalar arasında girip çıkması prosesi ve potansiyeli dahil, elektrokimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Karbon materyallerinin en temel blok yapısı, Şekil 2.17'de gösterildiği gibi bir hekzagonal yüzeyde düzlemsel olarak dizilmiş karbon atomları şeklindedir [15].



**Şekil 2.17 :** Karbon tabakasının hekzagonal yapısı [15].

Atomları arasında  $sp^2$  bağı yapan karbon, grafit, yumuşak karbon ve sert karbon olarak üç grupta sınıflandırılabilir (Şekil 2.18). Yumuşak karbon, grafitten daha az kristal yapısında olup oldukça düzgün bir karbon yapısına sahiptir. Mezokarbon mikrobeads (MCMB), bazı kok çeşitleri yumuşak karbonlara örnek verilebilir. Sert karbon ise, oldukça dağınık ve düzensiz karbon malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Çoğunlukla organik polimerler ve reçinelerden elde edilen sert karbonlara örnek olarak camsı karbon, bazı karbon elyaflar örnek verilebilir. Lityum iyon pillerde ilk kullanılan malzeme sert karbon yapısında olmasına rağmen, son zamanlarda grafit ve yumuşak karbonun kullanımı büyük oranda artmıştır. Sert karbon, grafit ve yumuşak karbona oranla daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir ancak, lityumca zengin fazın çok reaktif olması ve çevrim sırasında yüksek tersinmez spesifik kapasite göstermesi, pil performansını olumsuz yönde etkiler. Grafit ve yumuşak karbon ise, aksine, daha düzgün bir yapıya sahip olmalarından dolayı çok daha gelişmiş çevrim verimine sahiptir [21].

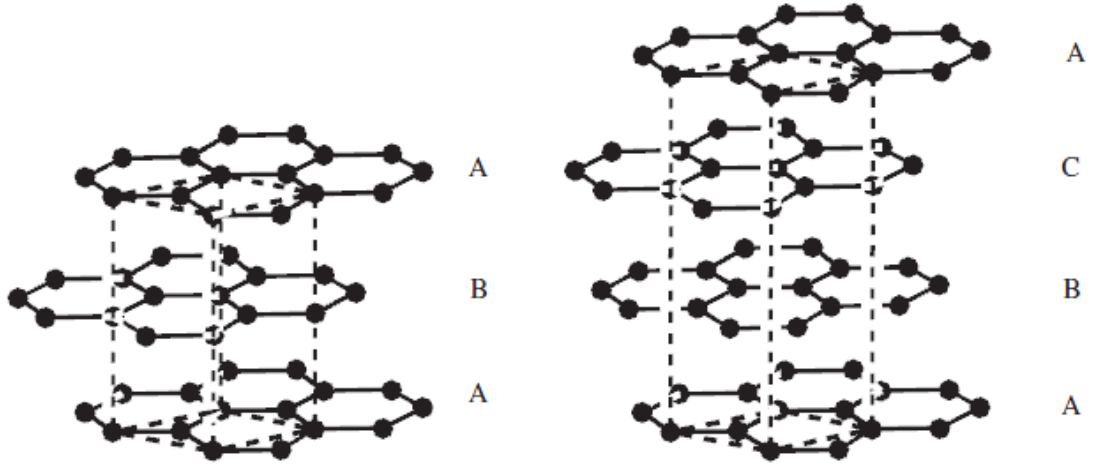


**Şekil 2.18 :** Karbon yapıları. a)yumuşak karbon, b)sert karbon, c)grafit [25].

Yumuşak karbonlar, 2000–3000 °C sıcaklıklarda ısı ilemele grafitte dönüştürülebilir. Bu işlem esnasında, karbon yapısındaki turbostratik düzensizlik giderilir ve

malzemedeki gerilme ortadan kalkar. Sert karbonlar, 3000 °C'de bile grafitize edilemez [15].

Günümüzde yapılan birçok araştırmada, grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesi birçok nedene dayanmaktadır. Grafitin yapısı, lityumun tabakalar arasına kolaylıkla girmesine ve buradan kolaylıkla ayrılmasına imkan sağlayan bir esnekliktedir. Grafitin kristal yapısı, 1924 yılında Bernal tarafından çözümlenmiştir. Tabakaları ABAB... molekül düzeninde olan grafit hekzagonal yapıdadır ve 2H grafit yapısı olarak ifade edilir. Grafitin ikinci bir polimorf yapısına da bohedral grafit adı verilir ve 3R grafit olarak tanımlanan bu yapı ABCABC şeklinde molekül düzenine sahiptir (Şekil 2.19). Bu iki ayrı yapı arasında enerji geçişleri çok düşüktür, bu nedenle birçok grafit malzeme, her iki yapıdan da içerir [26].

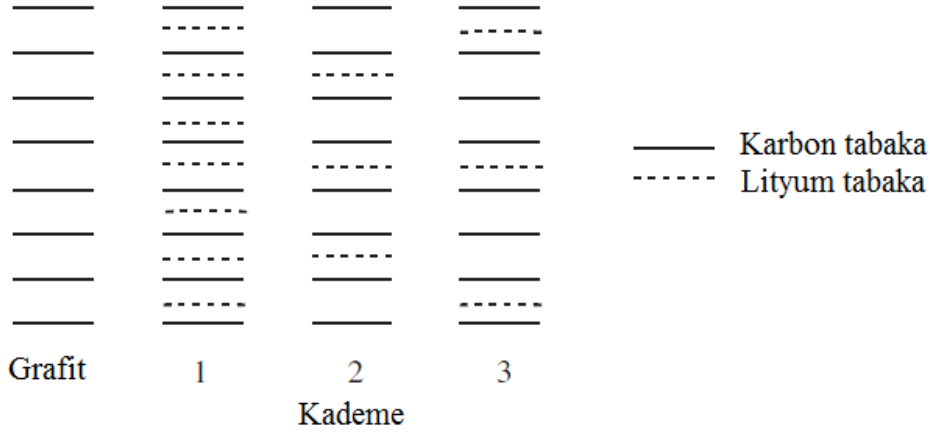


Şekil 2.19 : Hekzagonal (2H) ve bohedral (3R) grafit yapıları [15].

Lityum – grafit enterkalasyon reaksiyonu, ilk kez 1950'lerde Herold tarafından incelendi. Grafit, oda sıcaklığında ve ortam basıncında lityum ile tepkimeye girerek  $\text{LiC}_6$  bileşiğini oluşturur. Bu reaksiyon sonucunda 372 mAh/g'lık bir spesifik kapasite elde edilir. Enterkalasyon, öncelikle Şekil 2.19'da gösterilen düzlemin köşelerinde meydana gelir. Temel tabakada meydana gelen enterkalasyon, yapıda oluşan bozukluklar şeklinde kendini gösterir [26].

Lityum iyonlarının grafitik tabakalar arasına girmesiyle meydana gelen enterkalasyon prosesinde, ABAB hekzagonal grafit yapısı, AAAA yapısına dönüşür ve bu aşama keskin voltaj eğrileri şeklinde görülür. Enterkalasyon sırasında, düşük lityum içeriğine sahip birçok  $\text{Li}_x\text{C}_6$  fazı oluşur. Bu durum, genellikle kademelerle gösterilir ve kademeler, grafen tabakalar arasındaki her bir lityum tabakasını gösteren

1-3 rakamlarıyla ifade edilir (Şekil 2.20). 1. kademe,  $\text{LiC}_6$  fazını belirtir. Lityum enterkalasyonu, grafit ara tabakaları arasındaki boşluklar üzerinde etki gösterir.  $\text{LiC}_6$  fazı oluştuğunda, grafit tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık %10 oranında artar [26].



**Şekil 2.20 :** Grafit – lityum oluşum kademelerinin şematik gösterimi [15].

Karbon bazlı anot malzemeleri, günümüzde ticari lityum iyon pillerde en çok kullanılan anot malzemeleridir. Ancak, yapısal sorunlardan kaynaklanan çeşitli güvenlik problemleri dolayısıyla, güvenli batarya üretimi ve kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmakta ve fazla miktarda para harcanmaktadır. Lityumla tamamen birleşmiş grafit malzeme, metalik lityuma yakın voltaj değerlerine ulaşır.  $\text{LiC}_6$  yapısındaki lityumun, termodinamik açıdan, metalik lityum kadar reaktif olduğu söylenebilir. Güvenlik risklerinin yanısıra, lityum metalinin karbon yüzeyine yerleşmesi konusunda da birtakım riskler bulunmaktadır. Grafit – lityum elektrotlar üzerine, özellikle termal stabilite konusunda, birçok araştırma yapılmaya devam etmektedir [26].

### 2.3.5.3 Elektrolit

Elektrolitin elektrokimyasal sistemlerde birincil fonksiyonu, elektrotlar arasında iyonik bağlantıyı sağlamaktır. Elektrolit, normal koşullarda iyonlarına ayrılabilen bir ya da daha fazla solventten ve tuzdan oluşur. Lityum iyon bataryalarda kullanılan solventler suda çözünmezler. Elektrolit, pozitif ve negatif elektrotlarla, akım kollektörleriyle ve separatörle uyumlu olmalıdır. Kuvvetli oksidasyon/elektrot yüzeyi redüksiyonu işlemleri sırasında kararlı davranış göstermelidir [27].

Elektrolit, batarya elektrokimyasal performansını büyük ölçüde etkileyen önemli bir faktördür. Lityum iyon bataryalarda kullanılmak üzere çok sayıda elektrolit geliştirilmiştir. Elektrolit bileşimi, solventler, tuzlar ve kimi zaman bunlarla birlikte kullanılan katkı malzemelerinden oluşmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar, ana işlevi elektrotlar arasında direkt elektron alışverişini önlemek olan elektrolitin, bileşiminin değiştirilerek optimum etkinin elde edilmesini ve böylelikle, elektronların dış devre üzerinden düzenli ve kararlı bir şekilde geçişini sağlamak üzerine yoğunlaşmaktadır.

Şarj transferinin iyi olması için, elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalıdır. En önemlisi ise, elektrolitin, bataryanın tüm voltaj aralığı için tercihen geniş bir elektrokimyasal stabilite sağlamasıdır. Bu durum, elektrolitin, işlem süresince inert kalması anlamına gelir. Pratikte ise, elektrolit bileşenlerinin işlem koşulları altında termokimyasal olarak kararlı olmasıyla ya da elektrot yüzeylerinin pasifleştirilmesiyle elde edilebilir. Ancak, çoğu lityum iyon bataryada bu gereklilikler, elektrolit bileşenlerinin ayrışmasının önlenmesiyle sağlanır. Elektrolitlerde aranılan önemli kriterler, aşağıdaki gibi sıralanabilir [28]:

- Yüksek iyonik iletkenlik
- Batarya operasyon voltaj aralığında elektrokimyasal kararlılık
- Yüksek ıslatabilirlik
- Düşük viskozite (yüksek iyonik iletkenliğe bağlı olarak)
- Yüksek konsantrasyon değerlerinde dahi tuz çözebilme
- Termodinamik kararlılık
- Geniş sıcaklık aralığında kararlılık
- Düşük toksisite
- Düşük maliyet

Elektrokimyasal açıdan iyonik iletkenlik, batarya spesifik gücü ile doğrudan bağlantılı olduğu için çok önemlidir. İkili elektrolitin (tek bir tuzdan oluşan elektrolit) spesifik iletkenliği, mobilite ve çözücüdeki iyon sayısı ile bağlantılıdır. Çözücüdeki iyon sayısı, tuzun çözünme katsayısına bağlıdır. Stokes-Einstein denklemi, iyon mobilitesi ve çözücü viskozitesi arasındaki bağlantıyı verir (2.9).

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i} \quad (2.9)$$

Denklemden,  $\mu_i$  iyonik mobiliteyi,  $\eta$  çözücü viskozitesini,  $r_i$  ise iyon yarıçapını

gösterir. Düşük viskoziteli çözücülerin elektrolit formülasyonunda yer alması gerekir. Elektrolitteki katyonlar  $\text{Li}^+$  iyonları, her iki elektrotta da elektrokimyasal reaksiyona katılır. Lityum iyonlarının toplam iletkenliğe katkısı çok önemlidir [27].

Lityum iyon bataryalarda, sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olmak üzere dört farklı elektrolit türü kullanılır. Sıvı elektrolitler, organik bir çözücü içinde çözünen lityum tuzları (karbonatlar) olarak tanımlanır. Polimer elektrolit, bir tuzun yüksek molekül ağırlığa sahip bir polimerde çözünmesiyle iyonik iletken bir faz oluşturan sıvı ve çözücü içermeyen bir malzemedir. Jel elektrolit ise, bir tuz ve çözücünün yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimerde çözüldüğü ya da karıştığı bir iyonik iletken malzemedir. Seramik elektrolitler, iyonik iletkenliğe sahip, inorganik, katı malzemelerdir [5].

Lityum iyon bataryalarda kullanılan, en bilinen elektrolitler sıvı elektrolitlerdir. Lityum iyon tuzlarının suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünmesiyle oluşan sıvı elektrolitler için en çok kullanılan lityum tuzları  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  olarak sayılabilir (Çizelge 2.5) [21]. Ticari olarak kullanılmakta olan birçok lityum iyon bataryada, çözeltileri yüksek iletkenliğe sahip ve güvenilir olan  $\text{LiPF}_6$  kullanılır. Ancak,  $\text{LiPF}_6$  tuzu pahalı ve higroskopik olduğundan ve suyla reaksiyonu sonucu hidroflorik asit oluşumuna neden olduğundan, kuru atmosferde kullanılmalıdır. Suya daha dayanıklı olan organik tuzlar da her geçen gün geliştirilmektedir. Özellikle lityum bisperfloroetansülfonimid (BETI) de, çözeltileri yüksek iletkenlik sağladığı, suya dayanıklı olduğu, kolaylıkla kurutulabildiği ve lityum triflat gibi organik tuzların aksine, alüminyum korozyonuna neden olmadığı için dikkat çekmektedir.

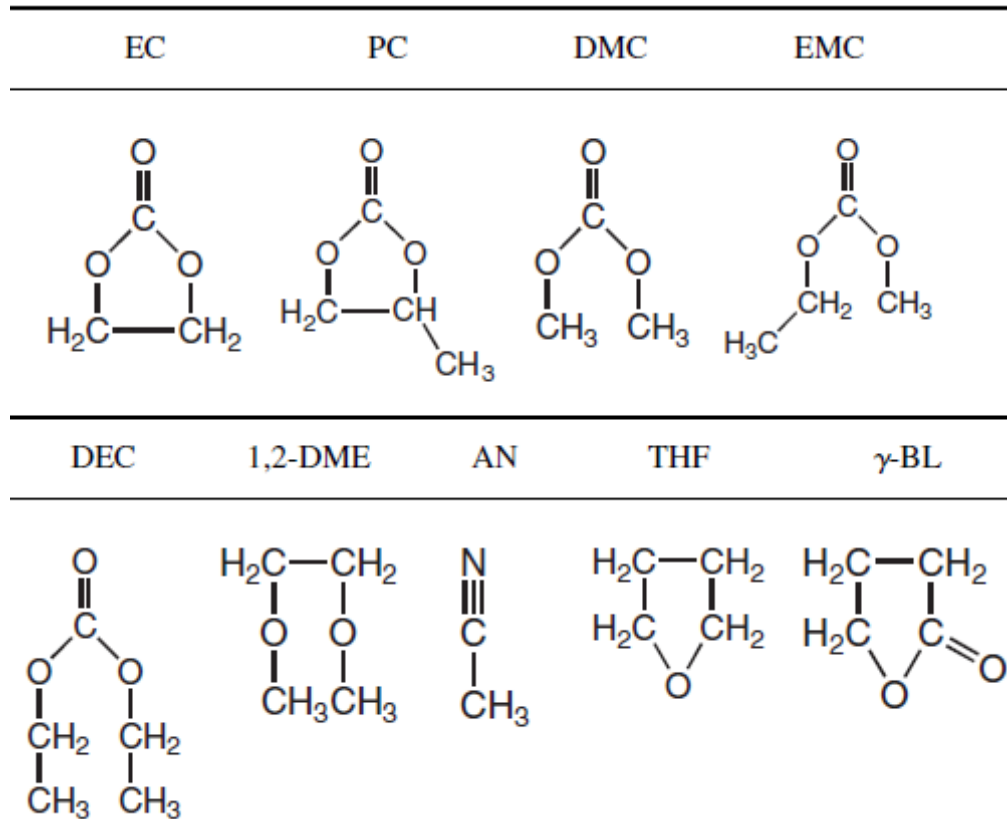
Karbonat, eter ve asetatlar gibi geniş çeşitlilikteki çözücüler, suda çözünmeyen elektrolitler için değerlendirilmektedir. Elektrolit endüstrisi, mükemmel stabiliteleri, iyi güvenlik özellikleri ve elektrotlarla uyumluluk gibi nedenlerden ötürü karbonatlar üzerine odaklanmıştır [15].



**Çizelge 2.5 :** Elektrolitlerde kullanılan tuzlar [15].

Elektrolit tuzları	Molekül formülleri	Molekül ağırlıkları (g/mol)	Özellikler
Lityum hekzaflorofosfat	LiPF <sub>6</sub>	151.9	En çok kullanılan elektrolit
Lityum tetrafloroborat	LiBF <sub>4</sub>	93.74	LiPF <sub>6</sub> 'dan daha düşük higroskop
Lityum perklorat	LiClO <sub>4</sub>	106.39	Kuruyken, alternatiflerine göre daha kararlı
Lityum hekzafloroarsenat	LiAsF <sub>6</sub>	195.85	Arsenik içerir
Lityum triflat	LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	156.01	2.8 V üzerinde Al korozyonu, suya dayanıklı
Lityum bisfloroetansülfonimid (BETI)	LiN(SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	387	4.4 V üzerinde Al korozyonu, suya dayanıklı

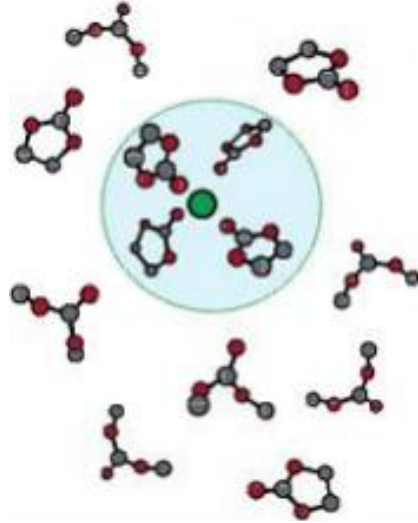
Şekil 2.21'de molekül yapıları gösterilen propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC) ve benzeri organik karbonatlar, iyi iletkenlikleri ve yüksek oksitleyici katoda karşı elektrokimyasal stabiliteyi nedeniyle, lityum iyon bataryalarda sıklıkla kullanılmaktadır [21].



**Şekil 2.21 :** Organik çözücüler [15].

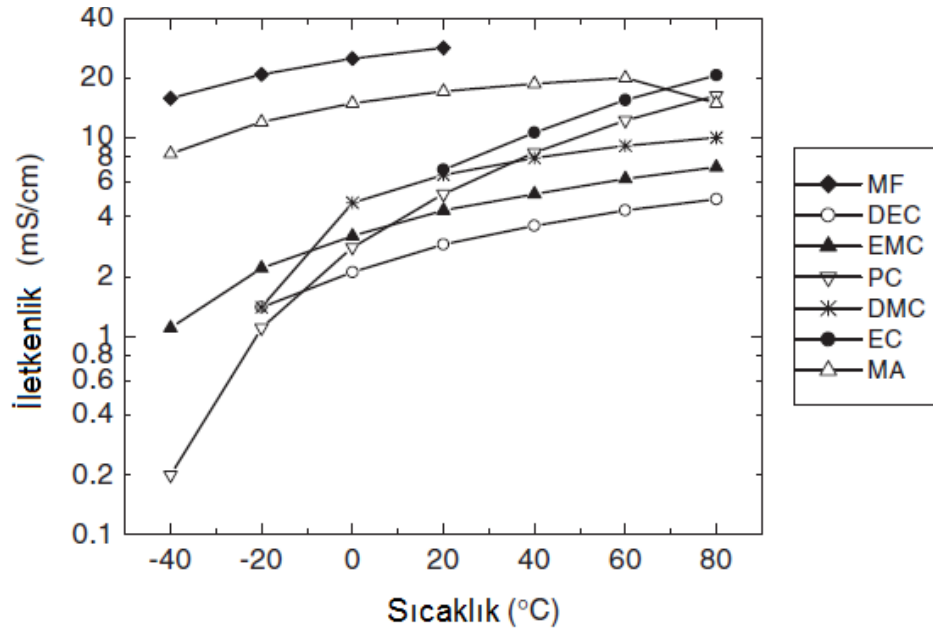
Ticari olarak mevcut olan birçok elektrolitin formülasyonu, çözücü olarak lineer ve siklik karbonat, pasifleştirici katkı malzemesi ve elektrolit tuzu olarak  $\text{LiPF}_6$ 'dan oluşur. Etilen karbonatın (EC) yüksek dielektrik sabiti ve düşük viskozitesi (diğer siklik karbonatlara oranla), elektrolit çözücü olarak iyi bir malzeme olmasını sağlar. En çok kullanılan lineer karbonat ise dimetil karbonattır (DMC) [27].

Günümüzde kullanılan birçok lityum iyon pilde elektrolit formülasyonlarında iki – dört adet çözücü kullanılmaktadır. Birden fazla çözücünün kullanılması ile, daha iyi pil performansı, daha yüksek iletkenlik ve tek bir çözücüden oluşan elektrolitin sağlayacağından daha geniş bir sıcaklık aralığı elde edilir (Şekil 2.22). Örneğin; etilen karbonat (EC), grafitik negatif elektrotlarda tek başına organik çözücü olarak kullanıldığında düşük kapasite gösterir ve oda sıcaklığında katı haldedir. EC ve diğer organik çözücülerin beraber kullanıldığı birçok çözücü formülasyonunda, donma noktasının ve karışım viskozitesinin, birlikte kullanılan diğer organik çözücüler tarafından düşürüldüğü görülmüştür [15].



**Şekil 2.22** :  $\text{Li}^+$  (yeşil) iyonunun, EC ve DMC'den oluşan bir elektrolitte dört adet EC molekülü ile birleşmesi [28].

Birçok lityum iyon batarya elektrolitinde kullanılan 1M  $\text{LiPF}_6$  çözeltisinin iletkenliği, - 40 ve 80°C arasındaki sıcaklık değerleri için Şekil 2.23'de gösterilen grafikte verilmiştir. Genel olarak, bu çözeltiler yüksek iletkenlik ( $10^{-2}$  S/cm) ve PC ve EMC gibi birkaç çözücüler düşük sıcaklıklarda ve yüksek kaynama noktalarında iyi iletkenlik sergilerler [15].



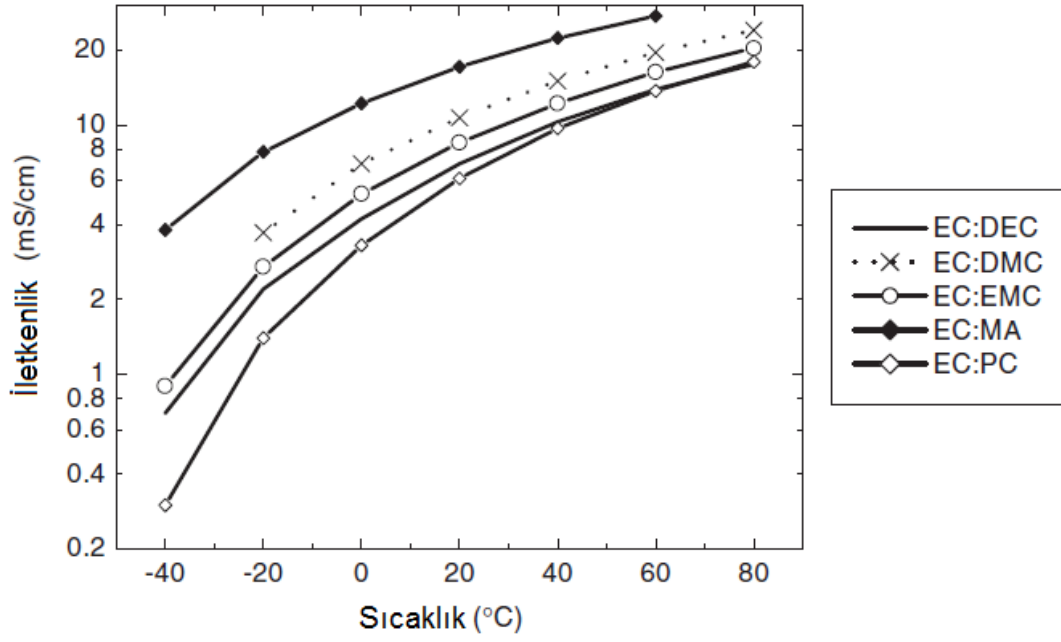
**Şekil 2.23 :** 1M LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli çözücülerde iletkenlik değerleri [15].

EC'nin 1:1 ikili karışımlarının kullanıldığı bilinen lityum iyon elektrolit çözücülerinin iletkenliği, belli bir tuz konsantrasyonunun ve sıcaklığının üzerindedir (Çizelge 2.6) . Birçok çözücü çiftinde, en yüksek iletkenlik 1 M LiPF<sub>6</sub> ile elde edilir ve bu formülasyonlar -40°C'den 80°C'ye kadar sıvı haldedir [15].

**Çizelge 2.6 :** Etilen karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri [29].

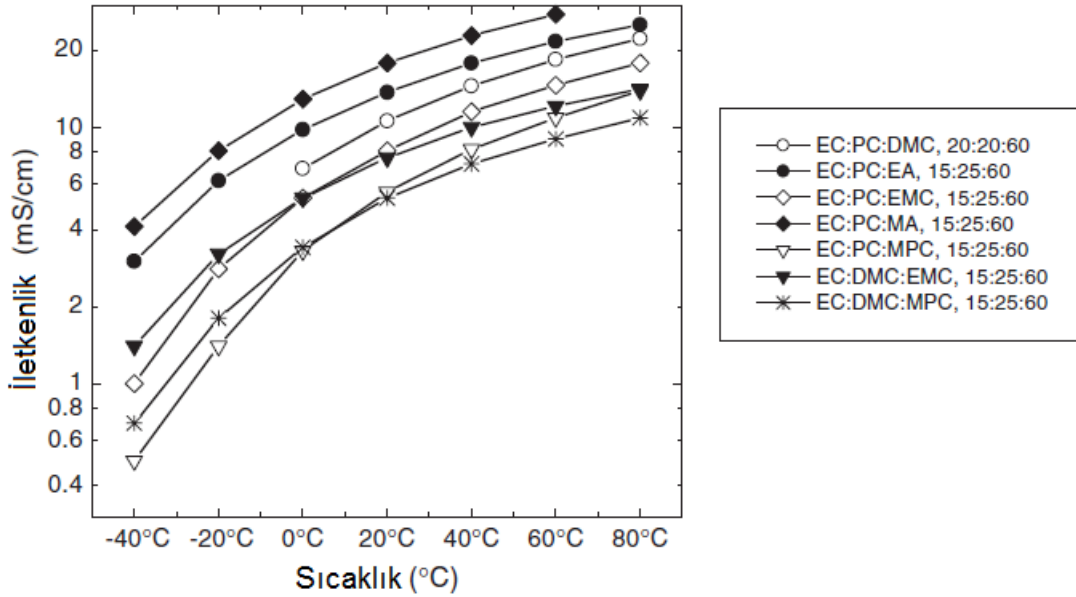
Elektrolit tuzu (mol/l)	EC + Çözücü (1:1)	Spesifik İletkenlik (mS/cm)
Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	DME	13,3
	DMC	9,2
	DEC	6,5
	MP	10,8
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	DME	8,3
	DMC	3,1
	DEC	2,1
	MP	3,7
LiPF <sub>6</sub>	DME	16,6
	DMC	11,2
	DEC	7,8
	MP	13,3

EC:MA çözeltilisi, Şekil 2.24'de gösterildiği gibi, en yüksek iletkenliğe sahiptir. EC:DEC, EC:DMC ve EC:EMC gibi diğer karışımlar, iyi iletkenlik gösterirler [15].



Şekil 2.24 : 1M LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli ikili çözücülerde, ağırlıkça 1:1 oranında iletkenlik değerleri (mS/cm) [15].

1M LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli üçlü çözücülerde gösterdiği iletkenlik Şekil 2.25’de verilmiştir. Bu karışımlar, bilinen lityum iyon batarya elektrolitlerinde olduğu gibi %33 oranında EC içerir ve buna rağmen, yine de yüksek iletkenlik ve geniş bir sıcaklık aralığı gösterir [15].



Şekil 2.25 : 1M LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinin çeşitli üçlü çözücülerde iletkenlik değerleri (mS/cm) [15].

### 2.3.6 Lityum iyon pil çalışma mekanizması

Bataryalar, elektrotlarda oluşan elektrokimyasal oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal hücrelerdir [15]. Bir bataryanın temel olarak, belli bir süre boyunca enerji sağlama ve sağlanan enerjiyi depolama olarak tanımlanabilecek iki fonksiyonu bulunur. Bu iki fonksiyondan ilki, reaksiyonların gerçekleştiği aşama olan ve enerji dönüşümü (kimyasal enerjiden elektrik enerjisine ya da tam tersi) aşaması olarak tanımlanan şarj/deşarj prosesi, diğeri ise reaksiyonların bitiminde enerjinin depolandığı depolama/durdurma prosesidir [3].

Bir elektrokimyasal hücrenin karakteristik özelliği, elektronların dış devrede hareketi sonucu oluşan, elektrotlarda elektrokimyasal proseslerle üretilen elektrik akımıdır. İyonlar ise, akımın tersi yönünde, pozitif elektrottan negatif elektrotta, elektrolit içinden geçerek hareket eder [6].

Şekil 2.26'da gösterildiği üzere, enerji dönüşümü prosesi, pozitif/negatif kutuplardan ve katot/anot ile elektrolit yüzeylerinden geçen iyonlar ve elektronların bileşiminden oluşan bir çok fazlı sistemdir. Arayüzler, her fazın yapısını belirtir. Ayrıca, bu arayüzler, bataryanın çalışmasıyla birlikte zaman geçtikçe değişime uğrar. Pil voltajı, reaksiyonların meydana geldiği elektrotlarla elektrolit çözeltisi arasındaki yüksek elektriksel alan ile desteklenir [3].

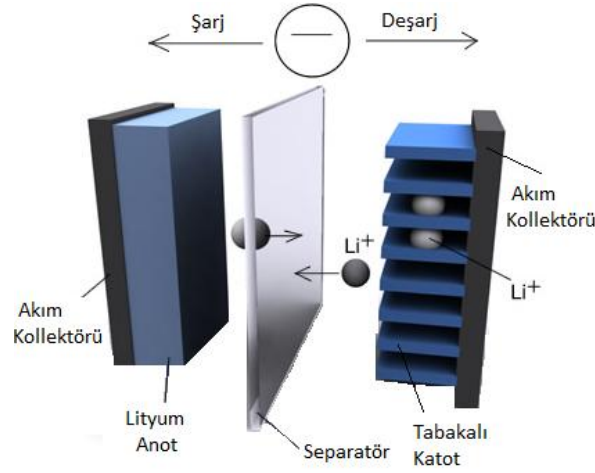
Faz (I)	Faz (II)	Faz (III)	Faz (IV)	Faz (V)
e-	↔ e- iyonu	↔ iyon	↔ e- iyonu	e-
Elektronik iletken	Metal elektrot	İyonik iletken	Katı matriks	Elektronik iletken
Negatif kutup	Anot	Elektrolit	Katot	Pozitif kutup

Şekil 2.26 : Beş faz ve dört arayüzden oluşan çok tabakalı sistem [3].

#### 2.3.6.1 Pil elektrokimyası

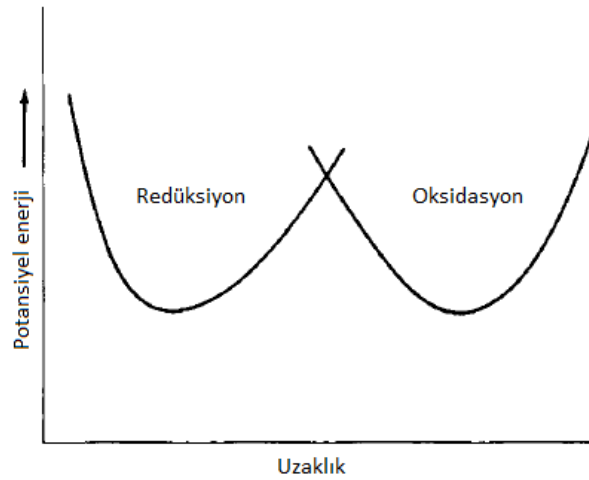
Elektrokimya, genellikle bir katı metal ya da bir yarı-iletken gibi bir elektrot ile elektrolit gibi bir iyonik iletken arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları inceleyen bilim dalıdır. Bu reaksiyonlar, elektrot ve elektrolit arasında hareket eden elektrik akımı ile meydana gelir. Bu nedenle, elektrokimya elektrik enerjisi ve

kimyasal değişim arasındaki bağlantı olarak tanımlanabilir. Elektrik akımı, bataryada olduğu gibi kendiliğinden oluşan bir kimyasal reaksiyonla üretiliyorsa, bu kimyasal reaksiyon elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır. Elektronların moleküller ve/veya atomlar arasında doğrudan taşındığı kimyasal reaksiyonlara, oksidasyon - redüksiyon ya da yükseltgenme - indirgenme (redoks) reaksiyonları denir (şekil 2.27). Elektrokimya, genel olarak yarı pil redoks reaksiyonlarının, dış devre akımı ve elektrolit ile bağlandığı toplam pil reaksiyonlarını kapsamaktadır [30].



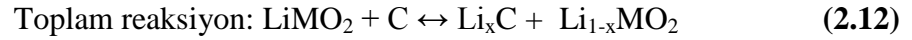
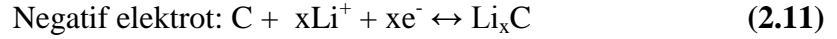
**şekil 2.27 :** Lityum iyon pil şarj-deşarj prosesi basit gösterimi [Url-4].

Lityum iyon piller, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ile üretilen enerji sayesinde elektrik akımı üreten elektrokimyasal hücrelerdir. Negatif elektrotta oksidasyon ile yükseltgenme meydana gelirken, pozitif elektrotta ise redüksiyon ile indirgenme meydana gelir (şekil 2.28). Diğer bir deyişle, lityum iyon bataryanın şarjı esnasında, pozitif materyal okside olur, negatif materyal ise indirgenir.



**şekil 2.28 :** Elektrotta meydana gelen redüksiyon-oksidasyon prosesi için potansiyel enerji diyagramı [15].

Lityum iyon pil, yarı hücre reaksiyonları (2.10) ve (2.11)'de, toplam pil reaksiyonu (2.12)'de aşağıda gösterilmiştir. Burada,  $\text{LiMO}_2$  pozitif elektrodu gösterir, M bir metali temsil eder.  $\text{LiCoO}_2$  buna örnek olarak verilebilir. C ile ise, grafit gibi karbon yapılı bir negatif malzeme temsil edilir [15].



$\text{Li}^+$  iyonlarının grafit yapısında enterkalasyon derecesine göre, negatif elektrot reaksiyonunda x: 0'dan 1'e gider. Ancak, lityum metal oksitler gibi bilinen katot malzemelerinde lityumun maksimum tersinir deenterkalasyonunun derecesi, yapısal kısıtlamalarla sınırlıdır ve  $x=1$ 'den daha düşüktür. Pil reaksiyonları için, sağ yöndeki ok pilin şarj prosesini, sol yöndeki ok ise deşarj prosesini gösterir [28].

Pilin toplam hücre reaksiyonunun süresi, büyük ölçüde elektrolit ve elektrotlar arasında hareket eden iyonlara bağlıdır. Şarj esnasında elektrotlara giren iyon miktarı, elektrik depolama kapasitesini verir. Sonuç olarak, iyon ve materyal tipi, depolanan elektrik enerjisinin miktarını etkileyen ana faktörlerdir [31].

Pil potansiyeli, potansiyometre adı verilen elektrik devresi kullanılarak ölçülen anot ve katot elektromotor kuvvetleri sayesinde hesaplanabilir (2.13) [32].

$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{ind}}(\text{katot}) - E^\circ_{\text{ind}}(\text{anot}) = E^\circ_{\text{ind}}(\text{katot}) + E^\circ_{\text{oks}}(\text{anot}) \quad (2.13)$$

Bir pildeki elektrotlarda üretilen ya da depolanan kimyasallarla iletilen maksimum elektrik enerjisi, elektrokimyasal serbest enerji değişimine,  $\Delta G$  bağlı olarak değişir. Elektrokimyasal pil reaksiyonu standart serbest enerji değişimi,  $\Delta G^\circ$ , (2.14)'de gösterildiği şekilde hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.14)$$

denklemler ile gösterilir. Denklemlerde, reaksiyona giren elektron sayısı n ile, Faraday sabiti (96,487 coulomb/mol) F ile, standart elektromotor kuvveti  $E^\circ$  ile gösterilir. Standart serbest enerji değişimi,  $\Delta G^\circ$ , dış devreden geçen elektrik enerjisinin aktarımını sağlayan bir itici güçtür. Elektromotor kuvveti ölçümü ile, aktivite katsayıları, denge sabitleri ve çözünebilirlik ile birlikte serbest enerji, entropi ve entalpi değişimi hakkında da bilgi edinilebilir.

Şartlar standart durumda değilse, pil voltajı E, Nernst denklemi (2.15) ile hesaplanır:

$$E=E^{\circ}-\frac{R}{nF}\ln K \quad (2.15)$$

Denklemden, K; denge sabitini, R; gaz sabitini, T ise sıcaklığı göstermektedir [15].

Anotta, elektrik akımı, I, ile malzeme kütlesi, m, arasında bir bağlantı bulunur. Faraday'ın ilk kanunu olarak bilinen bağıntıda, elektrotlarda kazanılan ürün kütlesi ile pile sağlanan akım, varolan akımın süresi ve analiz edilen malzemenin molar kütlesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Diğer bir ifadeyle, elektrolitik bir pilin her bir elektrodunda biriken madde miktarı, pilden geçen elektrik miktarıyla doğrudan orantılıdır. Faraday'ın ilk kanununa göre hesaplama (2.16)'da verilen denklem ile yapılır (m= aktif kütle, M= molar kütle, z= elektron sayısı, F= Faraday sabiti: 96485 C/mol = 26,8 Ah/mol, t=zaman) [30]:

$$m=\frac{M}{z \times F} \times I \times t \quad (2.16)$$

Lityum iyon pil kimyası, tüm ikincil piller gibi, belirtilen tüm elektrokimyasal değerlerle birlikte birçok farklı faktörden etkilenir. Bu faktörler arasında, gravimetrik enerji yoğunluğu (mWh/g), gravimetrik kapasite (mAh/g), volumetrik kapasite (mAh/cm<sup>3</sup>) ve kendiliğinden deşarj olma sayılabilir. Gravimetrik enerji yoğunluğu (GED) (2.17)'de gösterilen denklemle ifade edilir.

$$GED=E \times GC \quad (2.17)$$

Burada, operasyon voltajı (volt) E ile, gravimetrik kapasite (mAh/g) ise GC ile gösterilir. Gravimetrik kapasite, pil reaksiyonlarında kazanılan toplam şarj miktarını belirtir [26].

### 2.3.6.2 Pil termodinamiği

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılan teknik piller, kimyasal enerjinin ısı olarak açığa çıkmadan % 95'e ulaşan bir verimle elektriksel işe dönüştürülmesini sağlar.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta, bir pil içindeki tersinmez ekzotermik tepkime sırasında sistemden ortama akan maksimum elektriksel iş (2.18)'de gösterilen denklemle ifade edilebilir.

$$W_e = \Delta G = -nFE = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - q_{tr} \quad (2.18)$$



Bu eşitliğe göre, pil içinde tersinir olarak yürüyen bir kimyasal olay sırasında  $\Delta H$  tepkime entalpisine eşit olan kimyasal enerjisinin ancak  $\Delta G$  tepkime serbest entalpisine eşit olan kadarı elektriksel işe dönüşebilmekte, geri kalan kısmı ise sistemde  $q$  ısı olarak kalmakta ve  $q_{tr}/T = \Delta S$  entropi artışına neden olmaktadır.

Bir pil içindeki tepkimenin tersinir olarak yürütülebilmesi için dış devreden geçen akımın sifıra yaklaştırılması gerekir. Bir pilden elektrik elde edilmesi için de, dış devreden akım geçmesi gerekir. Dış devreden akım geçmeye başladığı zaman, dirençler üzerindeki  $RI$  gerilim düşmelerinden dolayı pilin kutupları arasındaki potansiyel fark elektromotor kuvvetinden daha küçük olacak ve dolayısıyla pilden alınan elektriksel iş, mutlak değerce tepkime serbest entalpisinden  $|W_{tz}| < |\Delta G|$  şeklinde daima küçük kalacaktır. Pilin çalışması sırasında elektrotlarda ortaya çıkan fiziksel değişimler tersinirlikten daha da uzaklaşılmasına yol açmaktadır. Dış dirençler yanında pilin iç dirençleri ve elektrotlardaki fiziksel olaylar pilin kutupları arasındaki gerilimin elektromotor kuvvetinden daima daha küçük kalmasına neden olmaktadır.

Tüm bu nedenler dolayısıyla, bir pilin  $\eta_i$  ideal verimi,  $\eta_g$  gerilim verimi,  $\eta$  gerçek verimi ve bunlar arasındaki ilişki, sırasıyla (2.19), (2.20) ve (2.21) eşitlikleriyle yazılabilir.

$$\eta_i = \frac{|W_e|}{|\Delta H|} = \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|} = \frac{nFE}{|\Delta H|} \quad (2.19)$$

$$\eta_g = \frac{\Delta\phi}{E} \quad (2.20)$$

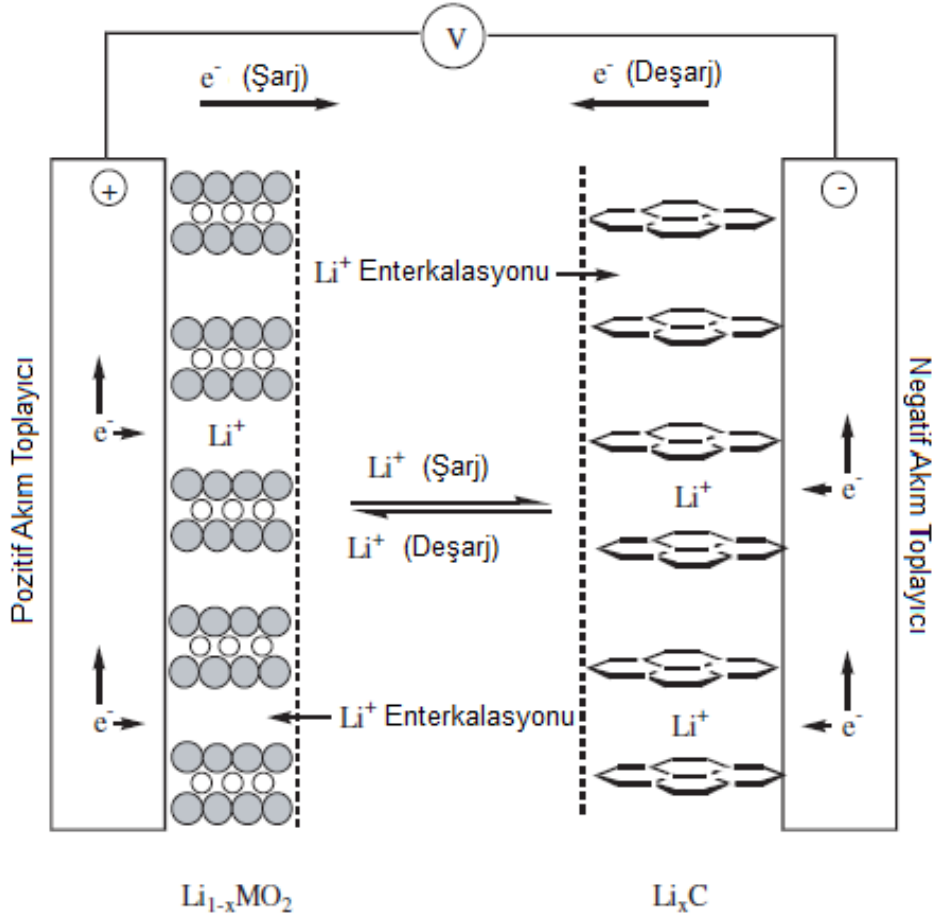
$$\eta = \eta_i \eta_g = \frac{nFE\Delta\phi}{E|\Delta H|} = \frac{nF\Delta\phi}{|\Delta H|} \quad (2.21)$$

Verimin yükseltilebilmesi için pilin iç direncinin küçültülmesi, bir başka deyişle pillerin hazırlanması sırasında iletkenliği yüksek elektrolit kullanılması ve elektrotlardaki fiziksel değişimlerin önlenmesi gerekmektedir [32].

### 2.3.6.3 Şarj – deşarj prosesi

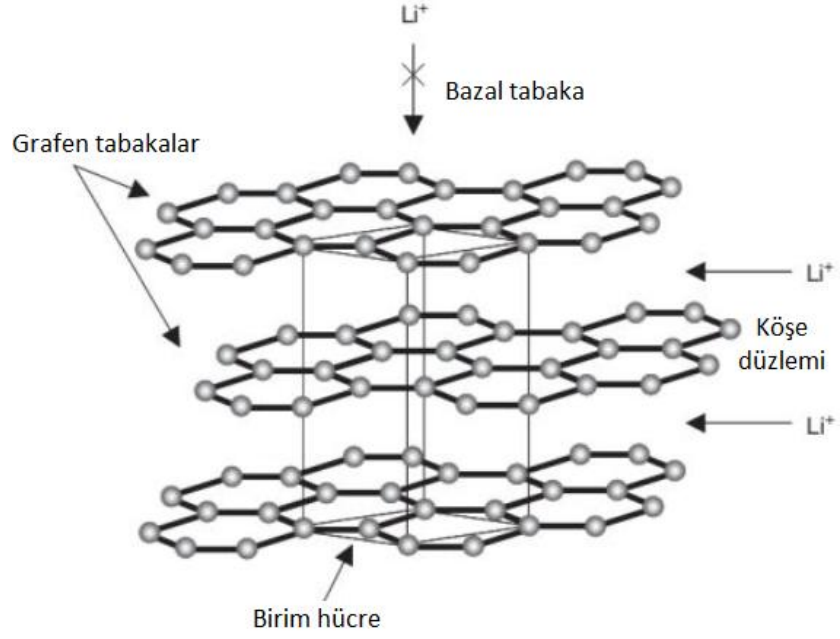
Yeniden şarj edilebilir bir batarya, anot ve katot arasında tekrarlanan şarj ve deşarj prosesleri ile karakterize edilir (Şekil 2.29). Lityum iyon pillerde şarj ve deşarj,  $Li^+$  iyonlarının pozitif ve negatif elektrotlar arasında gidip gelmesiyle meydana gelir.  $Li^+$

iyonlarının elektrotlara girdiği prosesler enterkalasyon, elektrotlardan ayrıldığı proses ise deenterkalasyon olarak adlandırılır. Bu prosesler, iyonların anot ya da katota tersinir olarak eklenmesini ve ayrılmasını kapsar. Proses mekanizmaları temel olarak anot ya da katotun kristal yapısına ve iyonların özelliklerine bağlı olarak değişir.



Şekil 2.29 : Lityum iyon pil şarj-deşarj süreci şematik gösterimi [15].

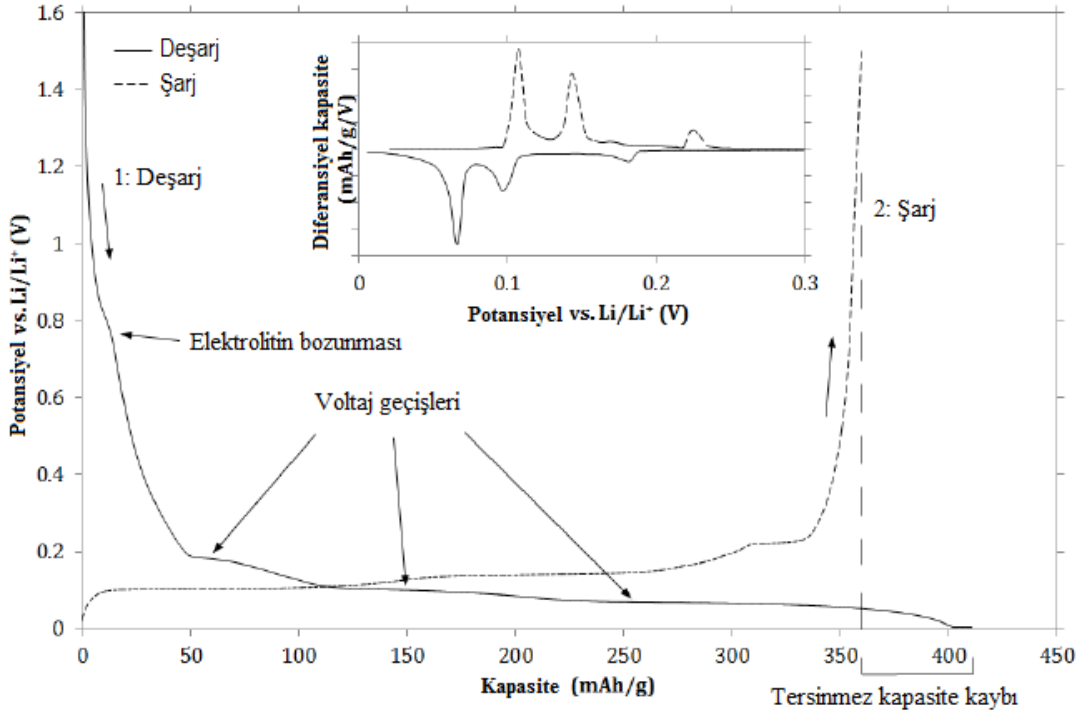
Elektrot yapısı, elektrolitin bir iyon geçiş ortamı olarak rol aldığı tüm bu, iyonların elektrotlar içine eklenme (enterkalasyon) ve ayrılma (deenterkalasyon) işlemleri boyunca korunmalıdır. Şekil 2.30'da lityum iyonlarının, bilinen bir anot materyali olan grafit içine enterkalasyonu mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir.  $Li^+$  iyonları grafitte, grafen tabakalar arasında, köşe düzlemlerden eklenmeli ve sonrasında Van-der-Waals kuvvetleriyle grafen tabakalara bağlanmalıdır [28].



**Şekil 2.30** :  $\text{Li}^+$  iyonlarının grafitte enterkalasyonu [28].

Şarj prosesi, tersinir elektrokimyasal reaksiyonları nedeniyle yalnızca ikincil pillerde gerçekleşir. Pil,  $\text{Li}^+$  iyonlarının grafit malzemeye eklenmesi ve yapısına difüze olması ile şarj olur. Enterkalasyon, sıralı bir şekilde ve birkaç fazda, grafit tamamen şarj olmadan önce yüksek miktarda  $\text{Li}^+$  elde edilmesiyle yavaş yavaş meydana gelir [28]. Şarj olan  $\text{Li}^+$  iyonları, iki faz arasındaki arayüzde birikir ve küçük bir değiş tokuş işleminde dahi yüksek bir elektriksel alan meydana getirir. Temas halindeki iki faz arasındaki geçiş bölgesi, her iki sınırdaki da olduğu için çift tabaka olarak adlandırılır. Tek tarafta depolanan şarj, diğer tarafta depolanan şarja miktar olarak eşit, yön olarak zıttır [27].

Voltaj – şarj eğrilerinde aşamalar, Şekil 2.31’de gösterildiği gibi üç ana aşamada gerçekleşen keskin voltaj geçişleri olarak görünür. Genel olarak,  $\text{Li}^+$  iyonlarının enterkalasyon aşamaları  $\text{Li}/\text{Li}^+$  deşarjında 0.2 V ve 0.05 V arasında, şarjda ise biraz daha yüksek voltajlarda oluşur. Aşamalı enterkalasyon prosesinin temel nedeni, grafen tabakalarının genişlemesinden kaynaklanan termodinamik etkilerdir. Genleşme enerjisi, enterkalasyon için gerekli boşlukların her iki tarafındaki komşu grafen tabakalarının sayısı ile artar. Sonuç olarak, enterkalasyon genellikle, enerjinin en düşük olduğu temel tabakaların yanında (temel tabaka sonuna bitişik boşluklarda) başlar. Grafit elektrot şarj edildiğinde, enterkalasyon, iç tabaka boşluklarına doğru ilerler [28].



**Şekil 2.31 :** Li/grafit yarı hücre deşarj – şarj çevrimi, voltaj – şarj eğrisi. [28].

Deşarj prosesi, şarj prosesinin tam tersine, genel olarak, elektronların anotta elektrokimyasal olarak aktif materyalin okside olması sonucu hareket etmesi ile gerçekleşir. Aynı zamanda, katodik malzeme de elektron alarak indirgenir. Elektronlar, dış devreden geçerek hareket eder [6]. Lityum iyon bataryalar, hücrede metalik lityum bulunmadığı için kimyasal olarak daha az reaktif, daha az güvenilirdir, ancak, negatif elektrot materyali olarak lityum metali kullanan yeniden şarj edilebilir lityum bataryalardan daha uzun çevrim ömrüne sahiptir [15].

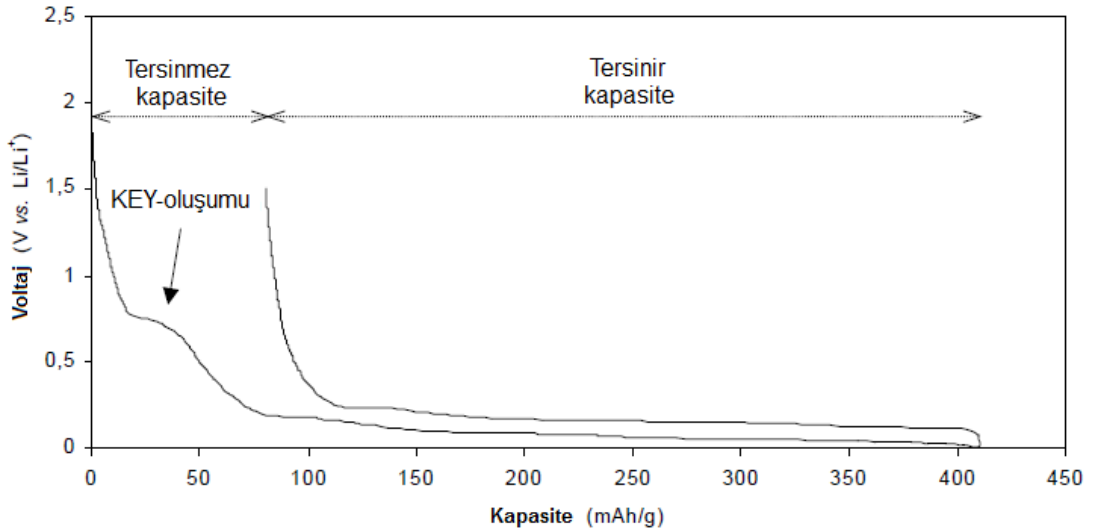
Şekil 2.31’de görüldüğü gibi, ilk çevrimde, tersinmez kapasite kaybı (ICL) boyunca farklı aşamalar görülür. Diğer grafikte ise, deşarj ve şarja göre üç temel enterkalasyon adımının diferansiyel kapasite – voltaj eksenlerinde oluşturduğu eğriler verilmiştir. Şarj ve deşarj proseslerinde voltaj geçişleri yüksek voltaj değerlerinde görülür.

#### 2.3.6.4 KEY tabakası

Lityum iyon pillerin performansını etkileyen en önemli özellik, KEY tabakasıdır. Elektrolitin ve içindeki katkı malzemelerinin bozunması sonucu oluşan bu tabaka, birçok batarya performans parametresini etkilediği için yıllardır birçok araştırmaya konu olmuştur. Ancak, bataryanın çalışmaya başlamasından sonra oluşan KEY

tabakasını oluşum anında analiz etmek zor olduğundan, bileşimi, yapısı ve genel özellikleri konusunda hala bir belirsizlik söz konusudur [28].

KEY tabakası, lityum iyon pil elektrokimyasal mekanizmasında kullanılan elektrolit ve katkı maddelerinin, ilk şarj çevrimi esnasında bozunması ve daha sonra anot materyal üzerinde birikmesiyle oluşur. Bu oluşum prosesi tersinmezdir ve bu nedenle, özellikle batarya ilk çevriminde kapasite kaybı olarak görülür (Şekil 2.32). Tersinmez kapasite, elektrolit ve elektrot malzemelerine, özellikle anotta kullanılan karbon tipine bağlıdır. Elektrolit, elektrot direnci, pil polarizasyonu ve görünür kapasite kaybı ile sonuçlanan elektrot yüzeyindeki çözünme reaksiyonları ile bozunur. Partikül yüzeyinde oluşan çözünme reaksiyonları nedeniyle düşük spesifik yüzey alanına sahip malzemeler genellikle düşük tersinmez kapasite gösterir [15].

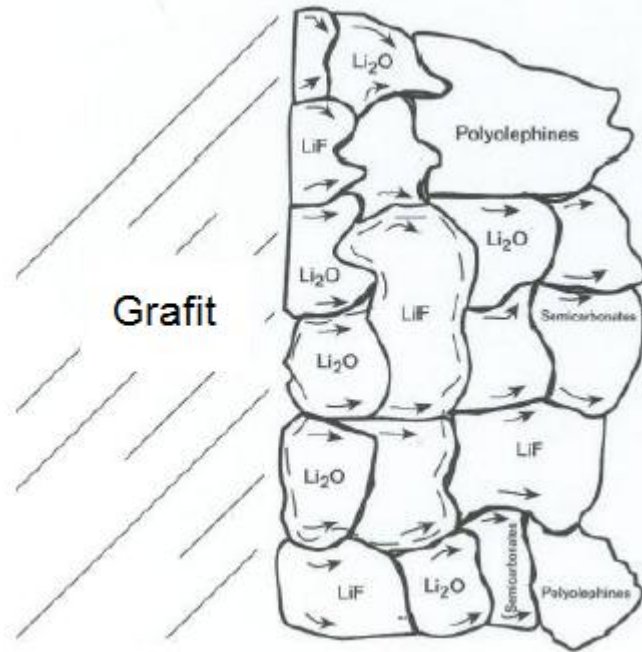


**Şekil 2.32 :** 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (2:1) elektrolit kullanılan grafit/lityum pil ilk çevrimi [26].

Şekil 2.32'de de görüldüğü gibi lityum enterkalasyona 0,2 V'larda başlar. İlk deşarj çevrimi sırasında 0,8 V'larda meydana gelen elektrolit redüksiyonundan dolayı grafit yüzeyinde KEY tabakası oluşur. Grafit yüzeyinde oluşan bu tabaka, pasifleştirici bir görev görür ve çözücü enterkalasyonunu önlerken lityum iyonlarının taşınmasına izin verir. Çözücünün lityumla birlikte grafit anota enterkalasyonu grafit tabakalarının eksfoliasyonuna neden olur ve lityumun daha fazla enterkale olmasını engelleyen zararlı bir etki gösterir. Tabaka ayrıca, elektrolitin çevrimler boyunca daha fazla indirgenmesini engelleyen elektronik bir yalıtkan işlevi görür.

KEY tabakasının oluşum prosesi tersinmezdir. Reaksiyonların oluşumu esnasında yüksek miktarda şarj tüketilir ve kullanılan grafit ve elektrolite bağlı olarak bu tarz reaksiyonun tersinmez kapasitesi yaklaşık % 20'dir [26].

KEY tabakasının yapısı ve bileşimi, birçok faktöre bağlı olarak değişir ancak, çok büyük oranda kullanılan elektrolitle ilgilidir. Genellikle, çok kompleks bir yapısı bulunan ve homojen olmayan bir düzende çeşitli inorganik ve organik maddeden oluşan tabaka için en bilinen bileşenler; lityum florür (LiF), lityum oksit ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), lityum karbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), lityum alkil karbonatlar ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) ve lityum alkoksitler (ROLi) olarak sayılabilir. Şekil 2.33'de farklı bileşenlerden oluşan bir KEY tabakası örneği gösterilmiştir [28].



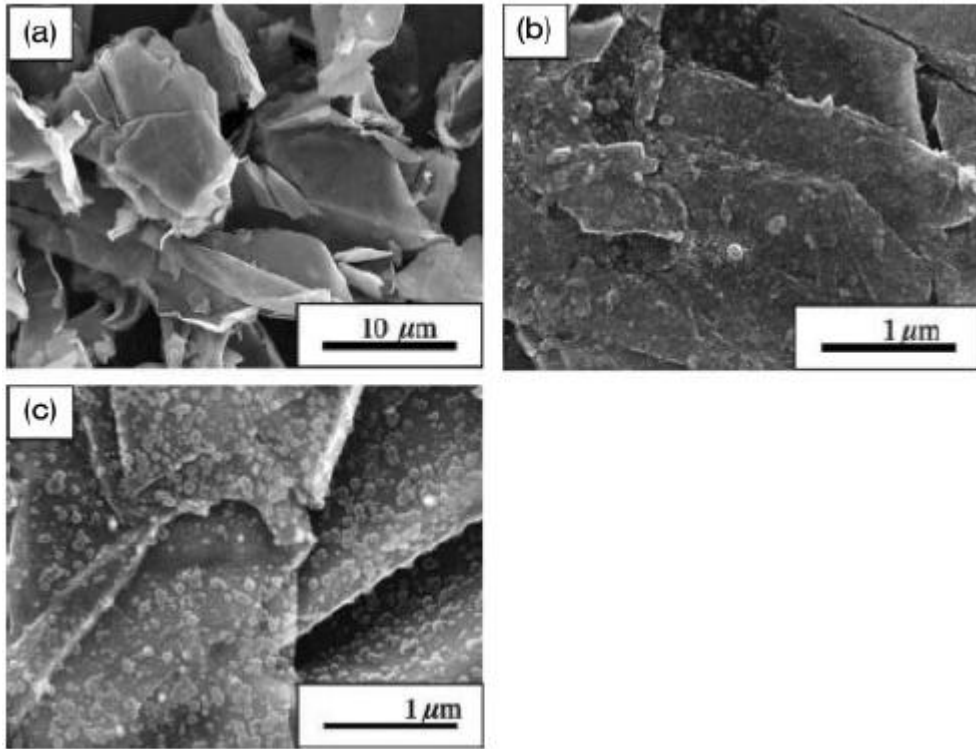
**Şekil 2.33 :** Mikrofazlardan oluşan bir KEY tabakası örneği [28].

Lityum iyon bataryalarda birçok farklı elektrolit kullanılmaktadır. Elektrolitte kullanılan çözücülerin, lityum iyon pil anodik ve katodik potansiyellerinde (0 – 4.2 V) kararlı olması gerekir. Pratikte, 0 V'da bu termodinamik kararlılığı sağlayabilen bir anot malzemesi yoktur ancak, birçoğu elektrot yüzeyinde bir film tabakası oluşturacak limit değerlere sahiptir. Bu nedenle, kararlı bir KEY tabakası, pil performansının arttırdığı gibi yıllar boyunca kullanılmasını sağlar [15].

Farklı elektrolitlerin varlığında grafit elektrot yüzeyinde oluşan KEY tabakası, şarj/deşarj çevrimleri sırasında gaz oluşumunu büyük oranda etkiler. Bu nedenle, KEY tabakasının oluşumunu kontrol etmek çok önemlidir. Şartlandırma olarak

adlandırılan bu kontrol prosesi, anota yapılan çeşitli modifikasyonlar ve katkılandırmalarla gerçekleştirilebilir. İyi tasarlanmış anot modifikasyonu ya da katkılandırılması ile uygulanan şarj hızı daha düşük tutulabilir. KEY tabakasının oluşumu için birkaç şarj/deşarj çevrimi bu hızda yapılabilir. Bu çevrimler tamamlandıktan sonra, piller şarj olmuş vaziyette, oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek KEY tabakası oluşumu gözlenebilir.

Şekil 2.34'te doğal grafit anot ve şarj işleminden sonraki grafit anot görüntüleri karşılaştırılmıştır. Biri katkı malzemesi içeren, diğeri ise içermeyen iki grafit anot, şarj olduktan sonraki görüntülerinde, oluşan KEY tabakasının homojen olmadığı açıkça görülmektedir. Yeterli miktarda oluşmuş bir tabaka, batarya performansı için kritik önem taşımaktadır [3].



**Şekil 2.34 :** SEM görüntüleri; (a) doğal grafit, (b) katkı içermeyen grafit, şarj sonrası, (c) katkı içeren grafit, şarj sonrası [3].

Grafit anot, KEY tabakası oluşum parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. KEY tabakası oluşumundan kaynaklanan tersinmez kapasite kaybı, grafit malzemesinin spesifik yüzey alanı arttıkça artar. Grafit partiküllerinin köşe düzlemlerinde meydana gelen bozunma reaksiyonları, temel tabakada meydana gelen reaksiyonlardan daha fazla kapasite kaybına yol açar. Bu bağlamda, temel tabakanın köşe tabakalarına oranı gibi kristalografik özelliklerinin de KEY tabakası ve bununla

birlikte lityum iyon tabaka üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilir. Yapılan birçok çalışma ile, temel olmayan yüzey alanı artışının, tersinmez kapasite kaybıyla doğru orantılı olduğu kanıtlanmıştır [28].



### **3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ**

#### **3.1 Elektrot Karakterizasyonu**

Elektrotların yüzey analizleri için birçok spektroskopik yöntem bulunur. Bu yöntemler, birkaç kategoride değerlendirilebilir:

- Yüzey şekillerinin spesifik olarak tanımlanmasını sağlayan teknikler (FTIR, RAMAN, XPS, XRD) ve daha az spesifik bilgi veren teknikler (SEM, TEM ve katı hal NMR tekniği)
- Oluştığı yerde elektrot karakterizasyonu yapabilen teknikler (FTIR, RAMAN, XRD, STM) ve dışarıda uygulanan metotlar (XPS, SEM ve katı hal NMR tekniği vs.)
- Elektrot yüzeyini bozarak işleyen ölçüm teknikleri (XPS, RAMAN, SEM) ve yüzeyi bozmayan teknikler (FTIR spektroskopisi)

Yüksek reaktiviteye sahip elektrot yüzeylerinin analizleri yapılırken, ince yüzey tabakalarının incelenmesi için özel olarak tasarlanmış cihazlar kullanılmalıdır. Oluştığı yerde yapılan ölçümlerde spektroeletrokimyasal pil hücrelerinin özel olarak tasarlanması gerekir. Oluştığı yerin dışında yapılan ölçümlerde de, elektronları elektrokimyasal hücrelerden spektrometrelere ya da mikroskoplara ileten transfer sistemleri gerekir. Lityum elektrotların yüzey kimyası ile ilgili çalışmalarda ultra-yüksek vakum sistemlerinin kullanımı büyük önem taşımaktadır [33].

##### **3.1.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)**

FTIR spektroskopisi, katı, sıvı veya gaz bir numunenin absorpsiyon, emisyon, foto iletkenlik veya Raman dağılımının kızılötesi spektrumlarının elde edilmesinde kullanılan bir tekniktir. FTIR spektrometresi, geniş bir spektral aralıkta kendiliğinden veri toplar. Bu özelliği ile dar bir dalgaboyu aralığında bile hassas ölçümle yapılabilir [34].

FTIR spektrometresi, yöntem olarak, ham datayı gerçek spektruma dönüştürmeye yarayan Fourier transformaya dayanır. Numune, tekrar tekrar taranarak ve elde edilen spektlerin ortalaması alınarak bir IR spektrumu elde edilir. Çok düşük konsantrasyona sahip aktif madde içeren numunelerin ölçümü bu şekilde yapılır. FTIR, yüzey yapısını bozmadığı için yüzeyle ilgili yapılan çalışmalarda kullanılmaya uygundur.

Elektrokimyada FTIR uygulamalarında, amaca uygun spesifik aksesuarlar kullanılır. Sıvı veya katıların analizi için en basit işlem modu, yayılma modudur. Bu şekilde, elektrotların yüzey özelliklerini analiz etmek mümkündür [33].

Yapılan tez çalışmasında, FTIR analizleri, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, POLMAG Araştırma Grubu Laboratuvarlarında, ATR-FTIR kızılötesi spektrum ölçüm cihazında yapılmıştır (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1** : ATR-FTIR kızılötesi spektrum ölçüm cihazı [Url-5].

Cihaz, 0,16 cm/s – 2,5 cm/s arasında değişen veri toplama hızına, 650-4000 cm<sup>-1</sup> tek yansıtıcı diamond ATR'a ve yüksek hassasiyete sahip dedektörlere sahiptir. Böylece, yüzey ve ince film ölçümlerinde yüksek performans gösterir [Url-6].

### **3.1.2 Raman spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, sistemin titreşimli, rotasyonel ve diğer düşük frekanslı modlarda çalıştırılarak incelenmesi için kullanılan bir tekniktir [5]. Raman etkisi, ışıkla malzemenin etkileşmesi sonucu meydana gelir. Foton, molekülün atomik koordinatlarını herhangi bir değişikliğe uğratmadan elastik olarak geri yansıdığı anda aynı enerji frekansına ve dolayısıyla dalga boyuna sahip olur. Bu proses, Rayleigh saçılımı olarak adlandırılır. Ancak, ışığın çok küçük bir bölümü (10<sup>7</sup> fotonda biri)

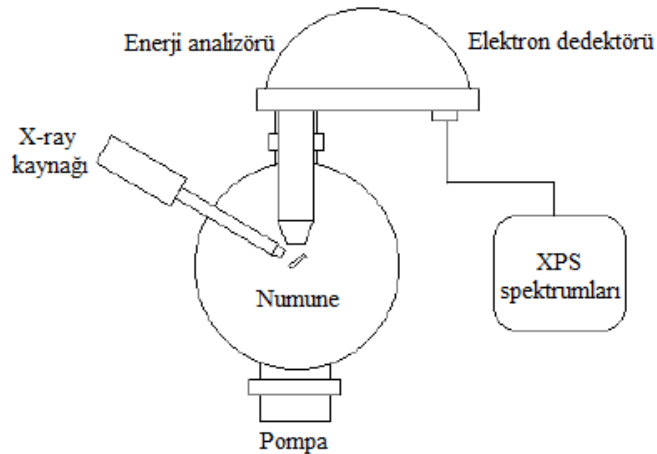
uyarılmış bir şekilde saçılarak atomik, titreşimli hareket oluşturur. Bu titreşimli hareket, Raman etkisini meydana getirir. Bu durumda, molekül ya enerji kaybeder ya da kazanır [3]. Bu tür saçılmada yayımlanan fotonların frekansları elastik saçılmada olduğundan genelde daha düşüktür ve algılanabilmeleri için çok özel dedektörler gerekir.

Raman saçılması kristal halindeki bir yapının karakterizasyonu için kullanılabilir. Uyarıcı foton ile kristal örgüsü üzerinde tetiklenen fononlar etkileşime girerek, uyarıcı fotondan bir fonon kadar düşük ya da yüksek enerjili bir foton açığa çıkararak saçılırlar [35].

### 3.1.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS, numune içerisinde bulunan elementlerin empirik formülünü ve elemental bileşimini ve valans durumunu belirlemeye yarayan bir ölçüm tekniğidir. XPS spektrumları, numune üzerine gönderilen X-ray ışınlarıyla, numunenin kinetik enerjisinin ve ayrılan elektron sayısının ölçülmesiyle elde edilir [36].

XPS tekniği, yüzeyin X-ray ışınları ile ışın saçmasından dolayı salınan elektronların enerjisinin analizine dayanarak geliştirilmiştir. Bu enerji, yüzeyde bulunan elementleri ve oksidasyon durumlarını yansıtır. Bu yöntem,  $10^{-9} - 10^{-10}$  mmHg basıncında vakum yapan bir vakum sistemi ile çalışır. Bu yöntem, dışarıda gerçekleştirilen bir yöntem olup, hassas elektrotlarla yapılan uygulamalar özel transfer düzenlemeleri gerektirir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : XPS şematik gösterimi [36].

XPS analizi ile oldukça spesifik, kalitatif ve kantitatif bilgiler elde edilir ve kapsamlı bir elementel analiz yapılır. Ancak, bu yöntem ile yüzeyde bozunmalar meydana

gelebilir. X-ray ışınları, elementlerin oksidasyon durumunu değiştirebilir ve yüzey reaksiyonlarına sebep olabilir [33].

Çalışmada gerçekleştirilen XPS analizleri, Koç Üniversitesi – KUYTAM Yüzey Analiz Laboratuvarlarındaki XPS cihazında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.3). Yüksek yüzey hassasiyetine sahip cihaz, lityumdan uranyuma çok geniş bir element yelpazesini analiz edebilir. Saptama derinliği yaklaşık 5 nm'dir. Silisyum gibi hafif elementleri ve %1'in altındaki toplam yüzey bileşimini saptayabilir [Url-7].



**Şekil 3.3** : KUYTAM Yüzey Analiz Laboratuvarları - XPS cihazı [Url-7].

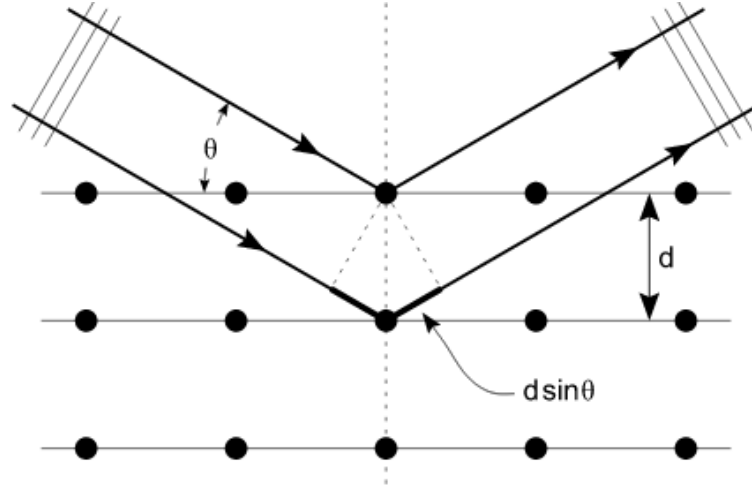
### 3.1.4 X-ışını difraksiyonu (XRD)

XRD, kristalografik yapıyı, örgü noktalarını, düzlemsel boşlukarı ve kristal büyüklüğünü karakterize etmek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Buna göre, malzemeye farklı açılarla X-ışınları gönderilir ve ışın yoğunluğu ölçülür [36].

Batarya teknolojisinde üç-boyutlu yapı, elektrokimyasal aktivite açısından oldukça önemlidir. XRD, monokromatik X-ışını yapısındadır. X-ışınlarının numuneye çarpıp farklı açılarda geri yansmasıyla çalışan mekanizması olduğu yerde ölçüm yapar. X-ışınları, 0.01 – 10 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik dalgalardır. Düşük dalgaboyları, iyi penetrasyon özelliğine sahiptir. Penetre olan dalgalar, kristaller gibi katı numunelerin ilk tabakası ile de etkileşir. Bu etkileşim sonucunda, dalganın kristal tabakadan  $\theta$  açısıyla yansması, Bragg kuralına göre (3.1) denkleminle ifade edilir (Şekil 3.4).

$$n\lambda=2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Burada,  $\lambda$  X-ışınlarının dalgaboyunu,  $n$  yansıma oranını,  $d$  ise iki kristal tabaka arasındaki uzaklığı ifade eder [37]. X-ışınların absorbe olmaması için, polietilen ve Mylar filmler gibi özel yapıda pencereci hücreler kullanılır [33].



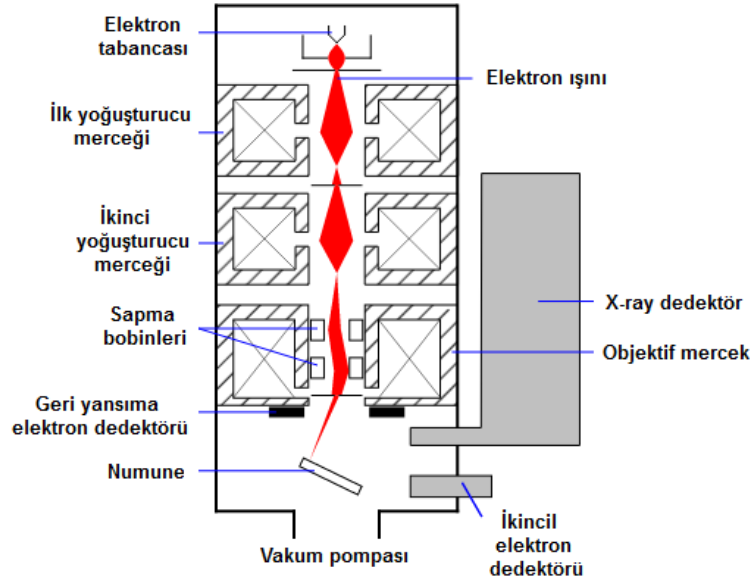
Şekil 3.4 : Kristal tabakalar arasında Bragg kırılmasının şematik gösterimi [38].

### 3.1.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizi, öncelikli olarak, elektrot yüzeyi fiziksel biçimini veya toz numunenin morfolojisini gözlemlemek için kullanılır [5]. SEM, elektronlar üzerinde odaklanarak tarama yapar ve bu şekilde görüntüler oluşturur. Atomlarla etkileşen elektronlar, çeşitli sinyaller oluşturarak saptanabilir. Bu sinyaller aynı zamanda, numunenin yüzey biçimi ve bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Ticari olarak kullanılan tipik bir SEM cihazında, elektron ışını bir elektron tabancasından ısı yük ile yansıtılır. Elektron ışını, bir ya da iki yoğunlaştırucu merceğe üzerine odaklanır. Elektron kolonunda sapma bobinleri arasından geçen ışınlar  $x$  ve  $y$  eksenlerinde dağılarak numune yüzeyini dikdörtgen biçiminde tarama yapar [39]. Bu şekilde, çeşitli ölçeklerde SEM görüntüleri elde edilir (Şekil 3.5).

SEM, diğer mikroskopi teknikleriyle elde edilemeyen birtakım özelliklere sahiptir. Bunlardan en önemlisi, çok geniş skalada yaklaşım uzaklaşabilen bir mercekle işlem yapabilmesidir. Diğer bir ifadeyle,  $1 \text{ mm}^2$  ile  $1 \mu\text{m}$  aralığında görüntü alınabilmesidir. SEM, farklı derinliklerdeki noktalara kendiliğinden odaklanabilir [40].



Şekil 3.5 : SEM şematik gösterimi [39].

Saf grafit ile modifiye edilmiş grafitin SEM görüntüleri İnci Akü Laboratuvarları'nda bulunan SEM cihazı ile elde edilmiştir (Şekil 3.6). Bu cihazda, elektron tabancası olarak tungsten ısıtılmalı katot kullanılmaktadır. Yüksek ve düşük vakum modunda çözünürlükler 30 kV'da 3 nm, 3 kV'da 8 nm ve 30 kV'da 3.5 nm'dir. Büyütme oranı ise, 3x - 1000000x arasında değişir [Url-8].

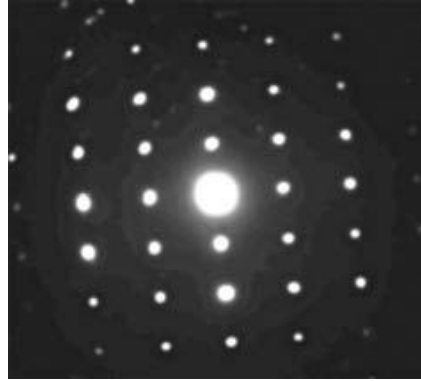


Şekil 3.6 : İnci Akü Laboratuvarları - SEM cihazı [Url-8].

### 3.1.6 Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

TEM analizinde, elektronlar numunenin içinden geçerek uygulanan dalgaboyunda görünürükleri araştırılır. Geçiş elektronları, XRD'de olduğu gibi, ilk numune tabakasıyla etkileşir ve elektronlar, dalga – partikül düalizmine göre ışın dalgaları olarak da düşünülebileceği için kırılmaya uğrarlar. Şekil 3.7'de, tek bir kristal

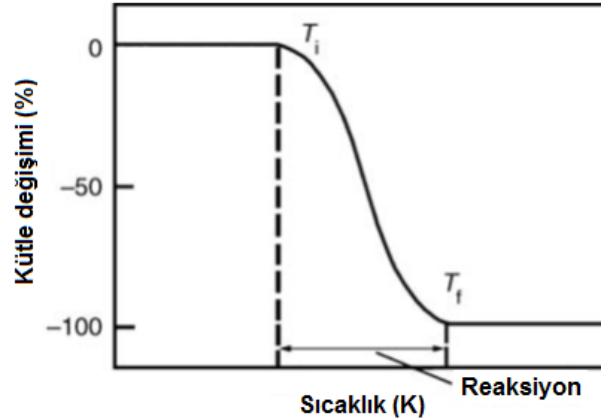
moleküle ait TEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde, yansıyan ışının kırılan ışından daha parlak olduğu görülmektedir [41].



Şekil 3.7 : Kristal bir moleküle ait TEM görüntüsü [42].

### 3.1.7 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, sıcaklıktaki değişime bağlı olarak numune ağırlıklarında meydana gelen değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir ölçüm yöntemidir (Şekil 3.8) [5]. TGA ile, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel ikincil faz geçişleri ile ilgili bilgi edinilebilir. Benzer şekilde, kemisorpsiyon, dehidrasyon ve katı – gaz reaksiyonları (oksidasyon ya da redüksiyon vb.) gibi kimyasal olaylar ile ilgili de bilgi edinilebilir.



Şekil 3.8 :  $T_i$  sıcaklığında başlayıp  $T_f$  sıcaklığında sona eren bozunma reaksiyonunun TGA ile analizi, grafiksel gösterimi [43].

TGA genellikle, bozunma, oksidasyon veya nem kaybından dolayı kütle kaybeden ya da kazanan malzemelerin istenilen karakteristiklerini belirlemek amacıyla kullanılır. TGA'nın genel uygulamaları; karakteristik bozunma ürünlerinin analizi ile malzeme karakterizasyonu, ayrışma mekanizmaları ve reaksiyon kinetikleri çalışmaları,

numunenin içerdiği organik ve inorganik (kül vb.) bileşen miktarının belirlenmesi şeklindedir [44].

Termogravimetrik ölçümler, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda termogravimetri analiz cihazında yapılmıştır (Şekil 3.9). Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500 °C olup sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır.

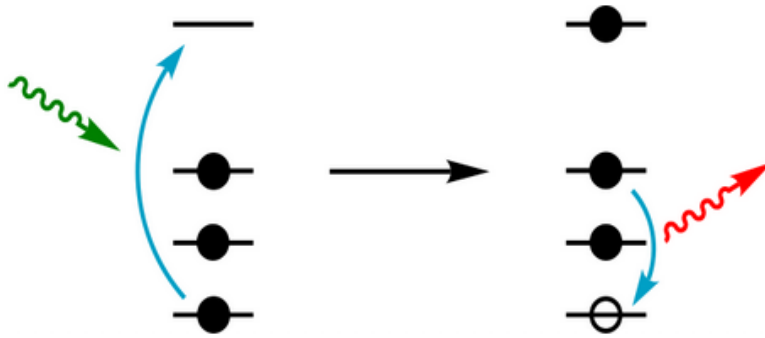


Şekil 3.9 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – TGA cihazı.

TGA cihazı, çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. En yüksek gaz hızı 50 ml/dk, en yüksek vakum basıncı ise 7 Pa 0,05 Torr'dur. Isıtma hızı 0,1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için kullanılacak madde miktarı en fazla 200 mg ve ağırlık hassasiyeti 0,1 mg'dır [45].

### 3.1.8 Florasan X-ışını yöntemi (XRF)

XRF yöntemi, malzemeden yayılan florasan X-ışınlarının karakteristik emisyonu yöntemidir. Malzemenin, yüksek enerjili X-ışını ya da gama ışını bombardımanına tutulmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 3.10). Yöntem, özellikle, metal, cam, sermik ve yapı malzemelerinin elementel ve kimyasal analizi için kullanılır [46].



Şekil 3.10 : XRF ışın dağılımı şematik gösterimi [46].



### **3.1.9 Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)**

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, numunenin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir yöntemdir. Numunenin ve bazı X-ışını uyarım kaynaklarının etkileşimi sistemine dayanan bir çalışma mekanizması bulunur. Karakterizasyon tespiti, her bir elementin kendine özgü atomik yapısının X-ışını emisyon spektrumunda, yine kendine özgü spektrum setleri oluşturması temeline dayanır.

EDS için gerekli dört temel bileşen; elektron ışını ya da X-ışını, X-ışını dedektörü, işleyici ve analizördür. Dedektör, X-ışını enerjisini voltaj sinyallerine dönüştürmek için kullanılır. Sinyaller işleyiciye gönderilir ve burada ölçülür. Daha sonra, elde edilen verilerin görüntülenmesi ve analizi için analizöre gönderilir [35].

## **3.2 Batarya Karakterizasyonu**

Batarya karakterizasyonunda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, dönüşümlü voltametri, galvanostatik şarj ve deşarj testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi olmak üzere üç grupta incelenebilir.

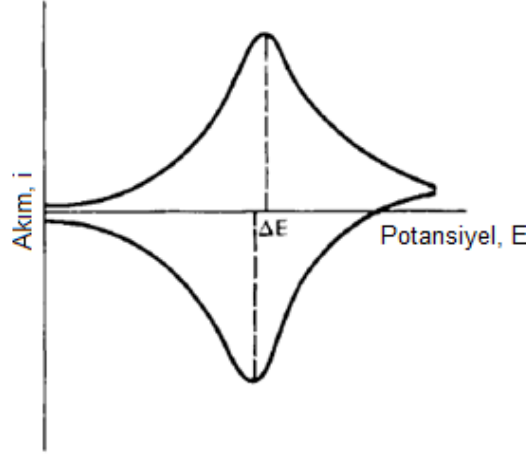
### **3.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)**

CV, malzemelerin kimyasal reaktivitesinin araştırılmasında kullanılan bir ölçüm yöntemidir. Çok geniş bir kullanıma sahip, çok amaçlı analitik bir teknik olan bu yöntem, elektro aktif malzemelerle ilgili kalitatif bilgi elde edilmesi amacıyla kullanılır [48].

Dönüşümlü voltametri yöntemi, redoks prosesinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ile ilgili bilgiler vererek voltaik bir pilin elektrokimyasal davranışı üzerine yorum yapılmasına imkan tanır. Voltametrik davranış ile ilgili elde edilen bilgi, başka bir yöntemle elde edilemediği için, yöntem bazı durumlarda elektrokimyasal spektroskopi olarak da adlandırılabilir [37].

CV analizinde, voltaik bir pilde çalışan elektrot ve referans elektrot arasında voltaj uygulanır. Bu iki elektrot arasındaki potansiyel, bir uyarı sinyali olarak düşünülebilir. Potansiyel, daha sonra verilen aralıkta, zamanın bir fonksiyonu olarak yayılır. Oluşan akım görüntülenir ve uyarı sinyaline yanıt sinyali olarak düşünülür. Bu işlem, uygulanan voltaj, verilen potansiyel değerine ulaşıldıktan sonra dönüştürüldüğü için

dönüşümlü voltmetri olarak adlandırılır. Sonuçta elde edilen voltaj – akım özellikleri, elektrokimyasal parmak izi olarak düşünülür [44, 56]. Şekil 3.11’de çözünmez bir film çökeltisinin elektro-redüksiyon ve re-oksidasyon işlemleri sırasında, uygulanan voltajda oluşan dönüşümlü voltammogramı gösterilmektedir [15].



**Şekil 3.11 :** Çözünmez bir film çökeltisinin elektro-redüksiyon ve re-oksidasyon işlemleri sırasında dönüşümlü voltammogramı [15].

### 3.2.2 Galvanostatik şarj ve deşarj testi (GCDT)

GCDT, batarya karakterizasyonunda kullanılan çift taraflı bir yöntemdir. GCDT testi sırasında, elektrota sabit bir akım uygulanır ve elde edilen voltaj görüntülenir. Bataryalarda ve kimyasal pillerde bu yöntem, farklı anot, katot ve elektrolit malzemelerinin kapasitelerini ve verimi hesaplamak için kullanılır [15].

Pil ölçüm işlemleri, İTÜ- Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan İnci Akü Laboratuvarı’nda ve İTÜ – Makina Fakültesi, TEMAG Laboratuvarı’nda yapılmıştır. Bu ölçümler için, Şekil 3.12’de gösterilen 8 kanallı analizör kullanılmıştır.



**Şekil 3.12 :** 8 kanallı analizör [Url-9].

Ölçüm koşulları belirlenirken, öncelikli olarak kullanılan anot aktif malzemenin ağırlığı göz önüne alınmıştır. İlk çevrimlerdeki tersinmez kapasiteyi incelemek için, şarj ve deşarj adımları sabit bir akımda gerçekleştirilmiştir. Bu değer, grafit spesifik kapasitesi olan 372 mAh/g'ın onda biri kadarlık (C/10) bir şarj/deşarj oranına denk gelmektedir. Bu değer seçilmesinin nedeni, lityum iyonlarının anota düzgün ve yavaş bir şekilde geçişini sağlamaktır. İlk deşarj adımından sonra, aynı hızda şarj uygulanmış ve daha sonra kapasite kayıplarını görmek için C/3 'lük bir şarj/deşarj oranıyla şarj ve deşarj yapılmıştır.

Şarj prosesi, diğer adıyla lityum enterkalasyonu, lityum katoda karşı 0,01 V olarak alınırken deşarj prosesi ise 4,5 V olarak seçilmiştir. Böylece 8 kanallı analizörün limitleri dahilinde bir ölçüm yapılabilmesi sağlanmıştır.

Şarj – deşarj döngülerinin sağlam bir şekilde gerçekleşebilmesi ve pil ömrünün ölçülebilmesi için, her bir düğme pil için 25 çevrim yapılması planlanmıştır.

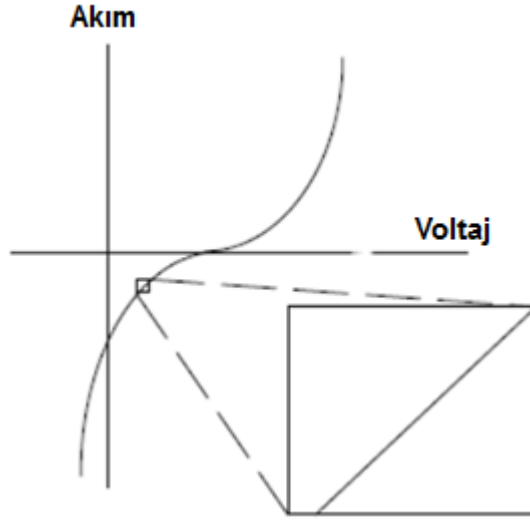
### **3.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)**

EIS, malzemelerin dielektrik ve taşınım özelliklerini ölçerek elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını araştıran etkili bir yöntemdir. Diğer bir ifadeyle, EIS, kimyasal bir prosesin elektrokimyasal ölçümlerini Faraday kanunundan yararlanarak gerçekleştiren bir karakterizasyon yöntemidir [49]. Yöntemle, gözenekli elektrotların ve pasif tabakalarının özellikleri analiz edilebilir.

Ohm kanunu, yalnızca ideal rezistörler için geçerlidir. İdeal bir rezistörün direnci, frekansa bağlıdır. Gerçek rezistörler ise, ideal rezistörlerin aksine daha karmaşık davranış gösterirler. Bu nedenle, direnç yerine empedans kavramı kullanılır. Empedans, elektrik akımına karşı bir direnç anlamına gelmesine rağmen, uygulanan AC sinyaline yanıt olarak akım ve voltaj arasında bir faz kaymasına da yol açar. Bu nedenle, empedans reel ve imajiner kısımlara sahiptir. Reel kısım enerjinin dağılımına, imajiner kısım ise enerjinin depolanmasına karşılık gelir.

EIS, lineer bir tekniktir ve elde edilen sonuçlar lineer sistem teorisi ile açıklanır. Ancak, elektrokimyasal piller lineer olmayan sistemlerdir; iki kat voltaj, iki kat akımla sonuçlanmaz. Ayrıca, akım, frekans dağılımı ahenkliliğini içerir. Bu nedenle, normal bir EIS'te pile küçük bir AC sinyali (1 – 10 mV) uygulanır. Bu kadar küçük bir dağılım sinyali ile, sistem pseudo-lineer olur ve karakterize etmek kolaylaşır.

Şekil 3.13'te lineer olmayan voltaj – akım özelliklerinin pseudo-lineer kısmı gösterilmiştir.



**Şekil 3.13** : Lineer olmayan voltaj – akım özelliklerinin pseudo-lineer kısmı [50].

Ölçüm sırasında, incelenen malzeme kararlı halde olmalıdır. Safsızlıkların adsorpsiyonu, oksit tabakasının büyümesi, reaksiyon ürünlerinin oluşumu, kaplamanın bozunması ve sıcaklık değişimleri gibi dış etkileşimler, malzemenin durumunu bozdukları için ölçümlerin sapmasına neden olabilir [50].

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

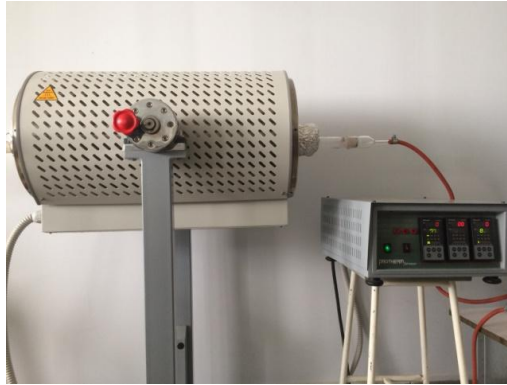
### 4.1 Anot Elektrot Malzemelerin Hazırlanması

Anot malzemesi olarak grafitik karbon kullanılan lityum iyon bataryalarda, grafit yüzeyinin morfolojisinin ve kimyasının, KEY oluşumu, tersinmez şarj kaybı ve tüm anot elektrokimyasal performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu görülür. Bu nedenle, grafit anot yapısında ve yüzeyinde yapılacak birtakım modifikasyonlarıyla pil performansını iyileştirmek mümkündür.

Tez çalışması için yapılan araştırmalar sonucunda, grafit anot malzeme üzerinde yapılacak modifikasyon işlemleri için en yüksek performans gösteren ve laboratuvar koşullarında uygulanabilirliği yüksek olan üç grup; oksijen, azot ve fosfor içeren yüzey grupları olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.1 Oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşturulması

Hitachi Chemicals SMG-N-20 grafit, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda bulunan, yüksek sıcaklıklarda çalışabilen bir boru fırın ve kuvarz bir reaktörden oluşan sistemde, dört farklı sıcaklıkta oksijen gazı ile muamele edilmiştir (Şekil 4.1). Sıcaklık, oda sıcaklığından sırasıyla 480°C, 520°C, 540°C ve 580°C'ye çıkarılarak grafit numunelere 3 °C/dk akış hızında oksijen gazı gönderilmiştir. Numuneler, bu sıcaklıklarda, oksijen gazı akışı altında 3 saat bekletildikten sonra, yine oksijen gazı akışı altında oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 4.1 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – boru fırın sistemi.

#### 4.1.2 Azot içeren fonksiyonel grupların oluşturulması

Azot ile modifikasyon için, düşük maliyetli ve bulunabilirliği yüksek bir azotlu malzeme olan melamin seçilmiştir. Melamin ile yapılan çalışmada, grafit ile melamin çeşitli oranlarda (1:3, 1:6 ve 1:9) karıştırıldıktan sonra öğütülerek homojen bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen toz karışım, argon atmosferindeki boru fırın içerisinde kuvarz reaktöre yerleştirilmiştir. Sıcaklık, 5 °C/dk akış hızında oda sıcaklığından 700°C'ye çıkarılmış ve numuneler, argon gazı akışı altında 700°C'de 1 saat bekletildikten sonra, yine argon gazı akışı altında oda sıcaklığına soğutulmuştur.

#### 4.1.3 Fosfor içeren fonksiyonel grupların oluşturulması

Fosfor içeren gruplar için iki ayrı malzeme kullanılmıştır. Bunlardan ilki, amonyumhekzaflorofosfat ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), diğeri ise, fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )'tir.

Amonyumhekzaflorofosfat ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) ile yapılan çalışmada, deiyonize suda çözüldürülen ağırlıkça % 5, % 3 ve % 1 oranlarında, farklı miktarlardaki  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , toz grafit ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen çamur kıvamındaki numuneler, istenmeyen ikincil tabaka oluşumunu önlemek için 100 °C'de 5 saat vakumlu fırında kurutulmuştur (Şekil 4.2). Kurutma işlemi sonunda elde edilen tozlar 400 °C'de argon gazı akışı altında, boru fırında sinterlenmiştir.



Şekil 4.2 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – vakumlu fırın sistemi.

Fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ile yapılan modifikasyon işleminde ise ağırlıkça % 0,5, % 1 ve % 3 oranlarındaki  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , grafit ile homojen bir şekilde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen viskoz numune, ikincil tabaka oluşumunu önlemek için 100 °C'de 5 saat vakumlu fırın içerisinde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen toz numune, argon gazı geçişi altında, boru fırında 800 °C'de, 2 saat sinterlenmiştir.

## 4.2 Düğme Pil Hazırlanması

Düğme pil üretimi, hazırlanan numunelerin pat kıvamına getirilerek bakır folyo üzerine kaplanması, kaplanmış numunelerin düğme pil boyutunda kesilmesi ve glove-box içerisinde düğme pil haline getirilmesinden meydana gelen üç temel aşamadan oluşur.

Anot malzemenin bakır folyo üzerine kaplanması işlemi, Şekil 4.3'te gösterilen kaplama cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama yapılacak numune; 10 g aktif maddeye karşı 0,44 g, 15 g ve 1,76 g oranlarında karbon siyahı, n-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü ve polivinil florid (PVdF) bağlayıcı malzeme ile karıştırılarak pat haline getirilmiştir.



**Şekil 4.3 :** Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – kaplama cihazı.

Kaplama cihazının yüzeyi NMP ile silindikten sonra, cihaz yüzeyinin vakum altında olması sağlanarak bakır folyo üzerine yayılmıştır. Yüzeydeki safsızlıkların uzaklaştırılması için bakır folyonun da NMP ile temizlenmesinin ardından, hazırlanan karışım bakır folyo üzerine yerleştirilmiş ve film kalınlığı 120 µm olacak şekilde ayarlanan, 3,3 mm/sn hızla ilerleyen silindir ile homojen bir şekilde yayılması sağlanmıştır (Şekil 4.4).



**Şekil 4.4 :** Anot malzemesi ile kaplanmış bakır folyo.

Vakum ortamında kurutma özelliği de bulunan kaplama cihazında önce, 70 °C’de 30 dakika süreyle kurutulan kaplanmış bakır folyolar, daha sonra vakumlu fırında 120 °C’de, 12 saat kurutulmuştur.

Bakır folyo üzerine kaplanmış modifiye grafit anot malzemeleri, düğme pil formuna dönüştürülmeden önce, Şekil 4.5’te gösterildiği şekilde, düğme pil boyutunda kesilmiştir. Kesme işlemi, Şekil 4.6’da gösterilen kesme cihazında yapılmıştır.



**Şekil 4.5 :** Düğme pil boyutunda kesilen numuneler



**Şekil 4.6 :** Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – kesme cihazı

Düğme pil, Şekil 4.7’de gösterilen glovebox içerisinde hazırlanmıştır. Glovebox sisteminde, 1,7 mbar basınçta ve argon ortamında < 1 ppm nem ve oksijen içerecek şekilde çalışmaktadır. Bu sayede, glovebox içine alınan malzeme ve numuneler, nemden korunmakta ve oksitlenmeleri önlenmektedir.

Düğme piller, elektrolit olarak, etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), etil metil karbonat (EMC) (1:1:1 hacim oranında) içinde çözülen 1M LiPF<sub>6</sub> tuzu, katot olarak saf lityum, anot olarak ise modifikasyon işlemi görmüş grafit numuneleri kullanılarak Şekil 4.8’de belirtilen sıralamaya göre hazırlanmıştır.





Şekil 4.7 : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı – glovebox.



Şekil 4.8 : Düğme pil bileşenleri [Url-10].

Ara halka üzerine yayılan lityum katot, pozitif muhafaza içine yerleştirildikten sonra, kısa devreyi önlemek amacıyla, üzerine elektrolitle iyice ıslatılan separatör yerleştirilmiştir. Separatör üzerine, modifiye edilmiş anot malzemesiyle kaplanmış bakır folyo diskleri yerleştirildikten sonra negatif muhafaza ile kapatılmıştır. Son olarak, pilin iyice kapanması ve içindeki elektrolitin sızdırmaması için, glovebox içerisinde bulunan hidrolik pres ile  $50 \text{ kg/cm}^2$  basınç uygulanmıştır (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9** : Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı - Hidrolik pres

## **5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME**

Lityum iyon piller, enerji üretiminin ve depolanmasının yüksek öneme sahip olduğu günümüz koşullarında, her geçen gün geliştirilmekte olan teknolojiyle ön plana çıkmaktadır.

Lityum iyon pillerle ilgili yapılmış çalışmalar, pil veriminin ve çevrim sayısının artırılması, oluşan KEY tabakasının kararlı hale getirilerek maksimum düzeyde spesifik kapasite elde edilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu çalışmalar, anot, katot ve elektrolit başta olmak üzere pil bileşenlerinin optimize edilmesi ve geliştirilmesinden, pil performansını etkileyen çeşitli parametrelerin değiştirilmesine kadar pek çok alanda yapılmaktadır.

Yapılan tez çalışması kapsamında, lityum iyon pil üretiminde anot malzemesi olarak kullanılan grafitin çeşitli fonksiyonel gruplar ile yüzeyi modifiye edilerek, pil veriminin ve spesifik kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. Grafit yüzeyine bağlanan fonksiyonel gruplar ile KEY tabakasındaki değişim incelenmiş ve bu değişimin pil performansına etkisi araştırılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, etkili yüzey gruplarının belirlenebilmesi amacıyla gelişmekte olan pil teknolojisi üzerine yapılan literatür çalışmaları araştırılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda grafit yüzeyine bağlanacak fonksiyonel gruplar ve yöntemler belirlenerek grafit anot hazırlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise, modifiye edilmiş grafit anot malzemeleri ile düğme pil hazırlanmış, test ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### **5.1 Anot Elektrot Malzeme Hazırlama Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Anot malzemesi olarak grafitik karbon kullanılan lityum iyon bataryalarda, grafit yüzeyinin morfolojisinin ve kimyasının, KEY oluşumu, tersinmez şarj kaybı ve tüm anot elektrokimyasal performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, grafit anot yapısında ve yüzeyinde yapılacak modifikasyonlar ile pil performansını iyileştirmek mümkündür. Tez çalışması

kapsamında grafit yüzeyine bağlanacak fonksiyonel gruplar; oksijen, azot ve fosfor içeren yüzey grupları olarak belirlenmiştir.

### **5.1.1 Oksijen grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi**

Grafitik karbonlar, temel tabaka ve temel tabaka üzerinde yer alan prizmatik tabaka olmak üzere iki farklı tabakadan oluşur. Temel tabaka, homojen ve düzgün bir tabaka olup, hata ve kirletici içermeyen tabakadır. Prizmatik yüzey tabakası ise, heterojen formdadır ve karbon haricinde genellikle oksijen içeren çeşitli gruplar içerir.

Lityum iyon bataryalarda, şarj/deşarj prosesi, daha çok grafitik yapının en üstte bulunan prizmatik yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle, grafit yüzeyine uygulanacak oksidatif modifikasyonlarla temel tabakanın daha inert olması sağlanarak, prizmatik yüzeylerin yapısı ve kimyasının ve dolayısıyla anot performansının değiştirilmesi mümkün olur. Oksidasyon prosesi, grafit yüzeylerin stabilizasyonunu sağlayarak Li<sup>+</sup> enterkalasyonunu artırır ve elektrolitin bozunmasını önler.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Placke ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada [51], grafitte çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanarak yüzeyde bulunan temel ve prizmatik tabaka değişimlerinin anot performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Grafit, O<sub>2</sub> ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş ve grafitin bu sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Sonuç olarak ilk döngü veriminin % 85 – 90 arasında arttığı gözlenmiştir.

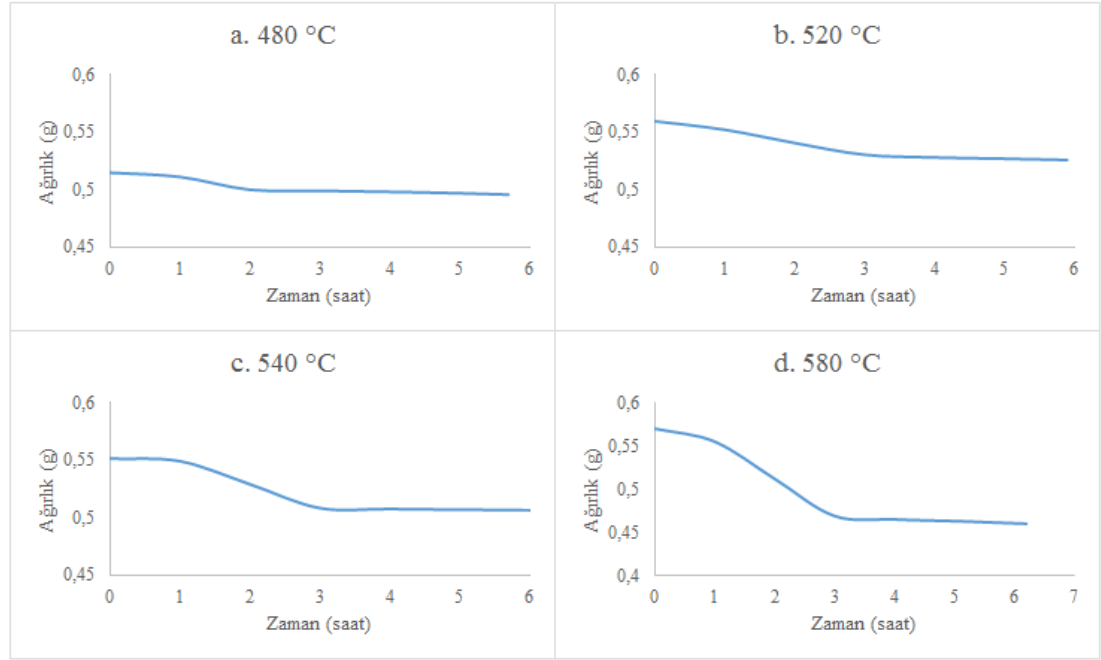
Benzer bir çalışmada, Shim ve çalışma arkadaşları [52] grafit yüzeyine 550°C'de ısıtma işlemi uygulayarak oksitlenme olmasını sağlamışlar ve böylelikle çevimdeki verimliliği artırmışlardır. Bu artışı oksit tabakasıyla birlikte, yapıdaki düzensiz boşlukların azalmasıyla elektrolitle lityumun fazla reaksiyonunun azaltılmasıyla açıklamışlardır.

Wu ve çalışma arkadaşları, tersinir kapasitesi 251 mAh/g olan bir grafit numunesine, 550 °C'de, bir tüp fırında, oksidant olarak hava kullanarak modifikasyon işlemi uygulamışlardır. Yüzey gruplarının değişimi incelendiğinde, yüzeyde gevşek bir şekilde absorbe olmuş oksijen atomlarının uzaklaştığı ve oksidasyonla gelen oksitlerin daha sıkı bir yapı oluşturdukları gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, ilkdeşarj kapasitesi 251 mAh/g'dan 321 mAh/g'a, ilk kolombik verim ise % 64'ten % 78'e yükselmiştir [53].

Çalışmada, literatürde yapılan araştırmalar göz önünde bulundurularak, grafit yüzeyinin farklı sıcaklıklarda oksijen ile muamele edilmesiyle yüzey özelliklerindeki ve KEY tabakasındaki değişimler incelenmiştir. Grafite oksijen grupları ekleme çalışmaları, boru fırına oksijen gazı (250 ml/dk) beslenerek 480, 520, 540 ve 580 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Seçilen bu sıcaklıklara 3 °C/dk ısıtma hızıyla ulaşılmış ve 3 saat süresince grafit oksijen gazı akımına maruz bırakılmıştır. Elde edilen numunelerin; TGA, SEM, XPS ve FTIR teknikleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

### 5.1.1.1 TGA sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı sıcaklıklardaki oksijen ile muamele sırasında grafit numune ağırlıklarının zamanla değişimi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 5.1 :** Farklı sıcaklıklardaki numunelerin ağırlıklarının zamanla değişimleri (a. 480 °C, b. 520 °C, c. 540 °C, d. 580 °C)

480, 520, 540 ve 580 °C sıcaklıklarda oksijen fonksiyonel grupları bağlanmış numunelerin ağırlık kaybı yüzdeleri sırasıyla % 3,7, % 6,0, % 8,1 ve % 19,5 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). 480 °C’de karbon oksidasyonunun daha düşük olması nedeniyle ağırlık kaybı, diğer sıcaklıklardaki ağırlık kayıplarından daha düşük bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça karbonun oksidasyonu da arttığından en yüksek ağırlık kaybı yüzdesi (% 19,5), 580°C’de elde edilmiştir.

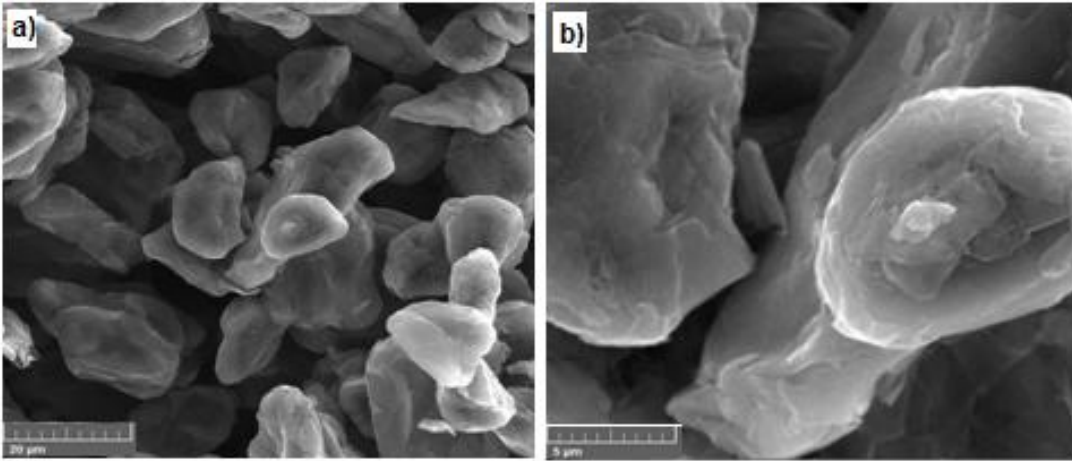
**Çizelge 5.1** : Oksijenle modifiye edilmiş grafit numunelerine ait ağırlık kayıpları (%)

Sıcaklık (°C)	Ağırlık kaybı (%)
480	3,7
520	6,0
540	8,1
580	19,5

Sonuçlar incelendiğinde, karbonun oksidasyonu nedeniyle yanma kaynaklı ağırlık kaybının seçilen sıcaklık aralığında % 20'nin altında kaldığı görülmektedir. Bu durum, grafitin oksijen ile düşük oranda yanma reaksiyonu gerçekleştirdiğini ve yüzeyde düzensiz bir şekilde tutunan oksijenin bu yanma reaksiyonlarıyla uzaklaştığını göstermektedir.

#### 5.1.1.2 SEM sonuçlarının değerlendirilmesi

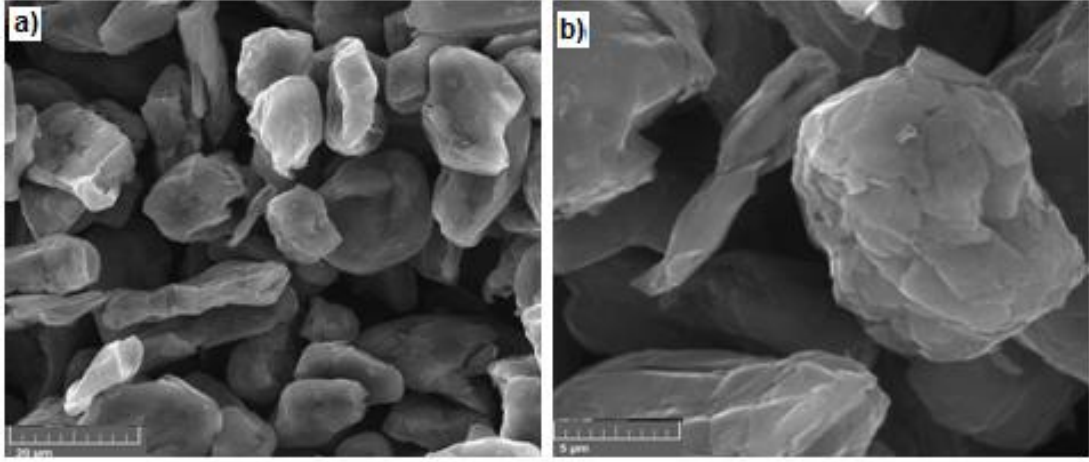
İşlem görmemiş grafit numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2 incelendiğinde, yaklaşık 16 µm partikül boyutuna sahip grafitin, prizmatik tabakalardan oluşan heterojen bir yüzeye sahip olduğu ve büyük oranda hata ve yüzey düzensizliği içerdiği görülmektedir.



**Şekil 5.2** : İşlem görmemiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 10000x)

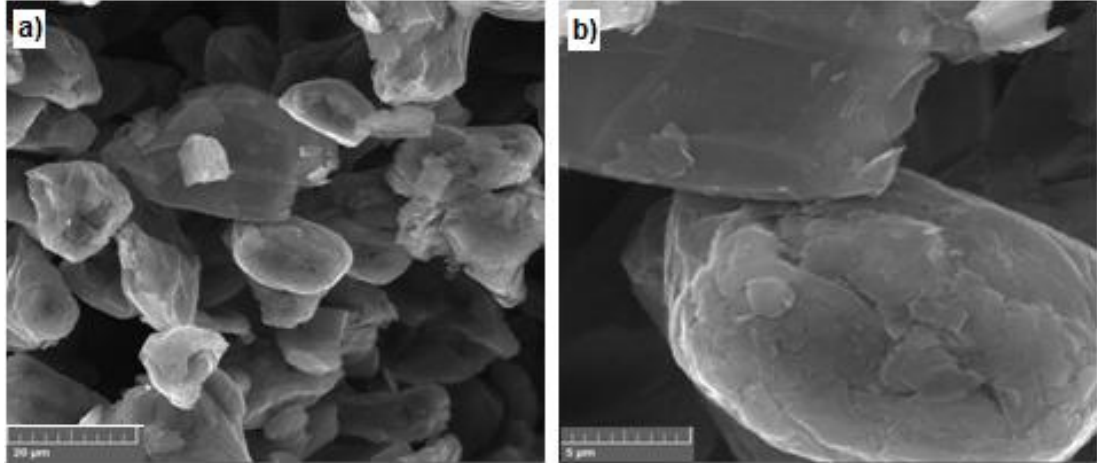
Oksijen ile 480 °C'de ısıtılmış grafit numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde, karbon oksidasyonu nedeniyle grafitin yapısındaki değişim açıkça görülmektedir. İşlem görmemiş grafitin kıvrımlı yapısının yerine, temel tabaka yüzeylerine göre, daha keskin köşelerle ayrılmış

hatalar görülmektedir. Bu durum, oksidasyonun temel olarak prizmatik yüzeylerin dış köşelerinde meydana geldiğini göstermektedir.



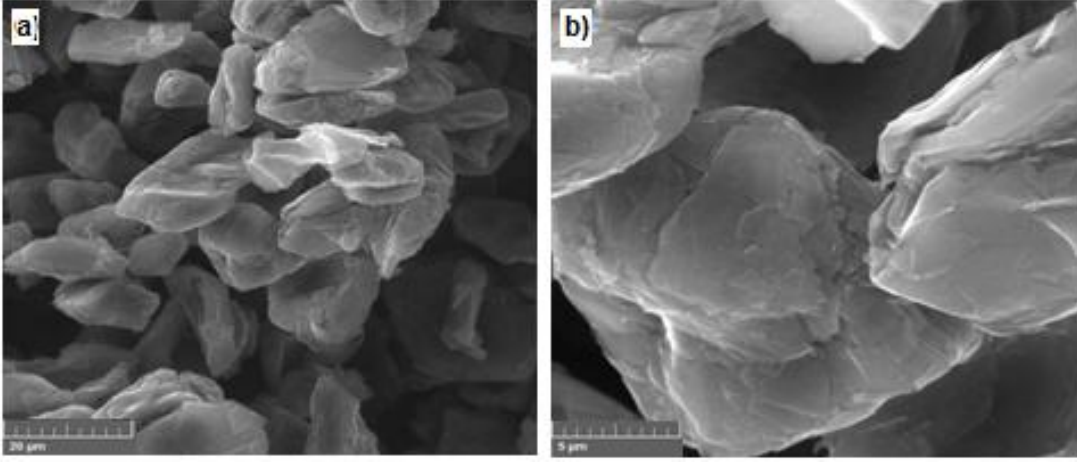
**Şekil 5.3 :** 480°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 9800x)

Oksijen ile 520 °C’de ısıl işlem görmüş grafit numunesine ait görüntüler Şekil 5.4’te verilmiştir. Şekil 5.4 incelendiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte, ağırlık kayıpları da göz önünde bulundurulduğunda, yüzeyden uzaklaşan oksijen atomlarının yerine gelen daha sıkı oksitler ile temel tabakanın daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı ve hataların azalmaya başladığı görülmektedir.



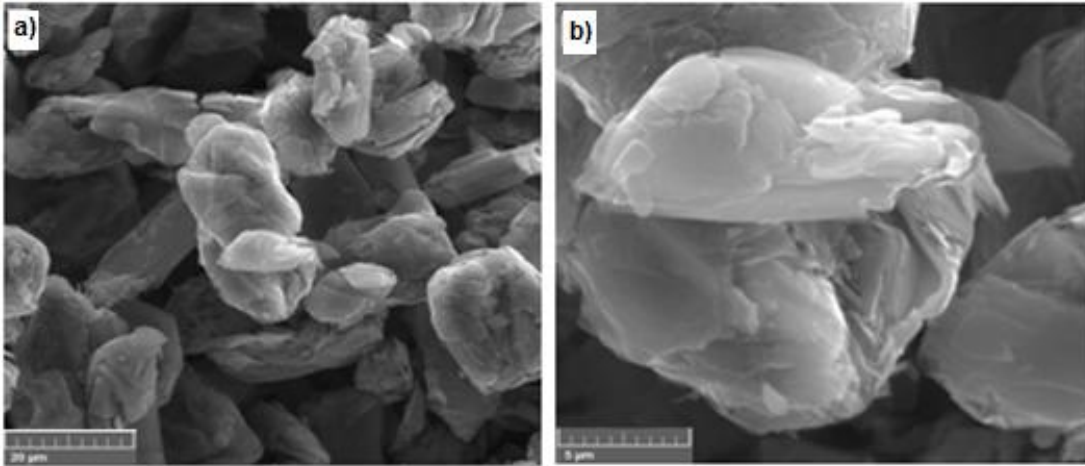
**Şekil 5.4 :** 520°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 10100x)

Oksijen ile 540 °C’de ısıl işlem görmüş grafit numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 5.5’te verilmiştir. Şekil 5.5 incelendiğinde, daha düzgün yüzeylerin ve belirgin pürüzsüz tabakaların oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 5.5 :** 540°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları: a. 2500x, b. 9980x)

Oksijen ile 580 °C’de ısıtılmış grafit numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekil 5.6 incelendiğinde, diğer ısıtılmalara göre yüksek oranda okside olan grafitin mikroyapısında daha kapsamlı değişiklikler olduğu açıkça görülmektedir. Temel tabaka yüzeyinde, pürüzsüz ve hatalardan temizlenmiş bir görüntü elde edilmiştir.



**Şekil 5.6 :** 580°C’de modifiye edilmiş grafitte ait SEM görüntüleri (büyütme oranları; a. 2500x, b. 10200x)

Oksijen ile farklı sıcaklıklarda ısıtılmış grafitin SEM analiz sonuçları gözönünde bulundurulduğunda, işlem görmemiş grafitte lityum iyon pil veriminin düşmesine neden olan prizmatik yüzeyin daha fazla olduğu ve oksijen ile ısıtılmış grafitte yüzeydeki pürüzlülüğünün azaldığı sonucu çıkarılabilir.



### 5.1.1.3 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi

İşlem görmemiş grafit ve oksijenle modifiye edilmiş grafit numunelerine ait XPS analizleri sonucunda elde edilen karbon, oksijen ve azot yüzdeleri, Çizelge 5.2’de verilmiştir.

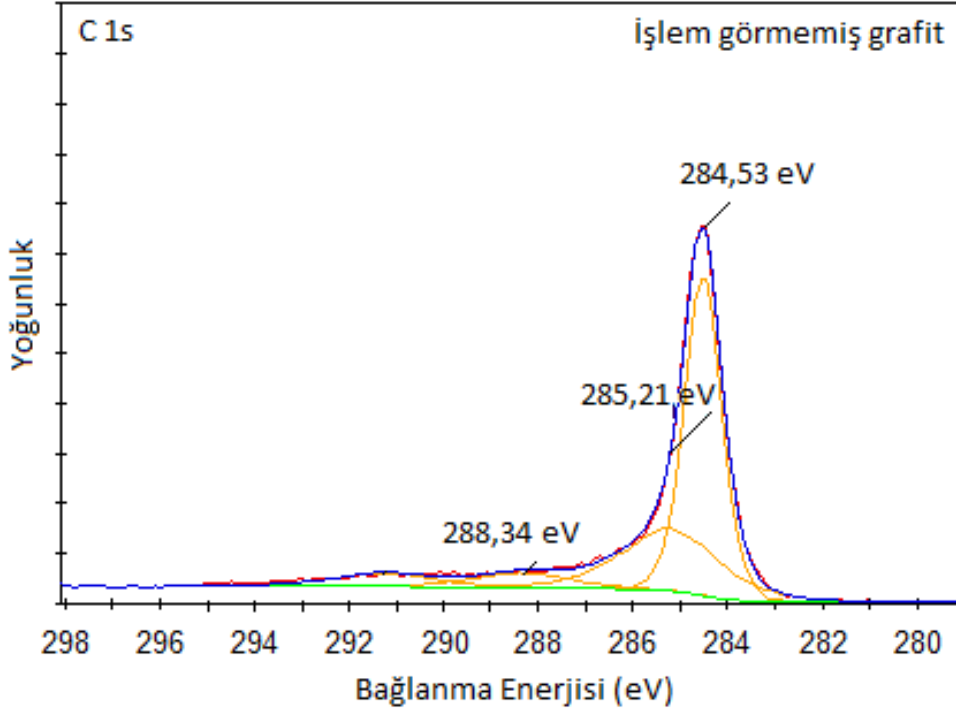
**Çizelge 5.2 :** Numunelerin XPS ölçümleri sonucu elde edilen bileşimleri (% ağı.)

Numune	C (%)	O (%)	N (%)
İşlem görmemiş grafit	97,42	1,84	0,74
480°C’de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	98,16	1,84	-
520°C’de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	98,69	1,31	-
540°C’de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	98,36	1,64	-
580°C’de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	98,34	1,66	-

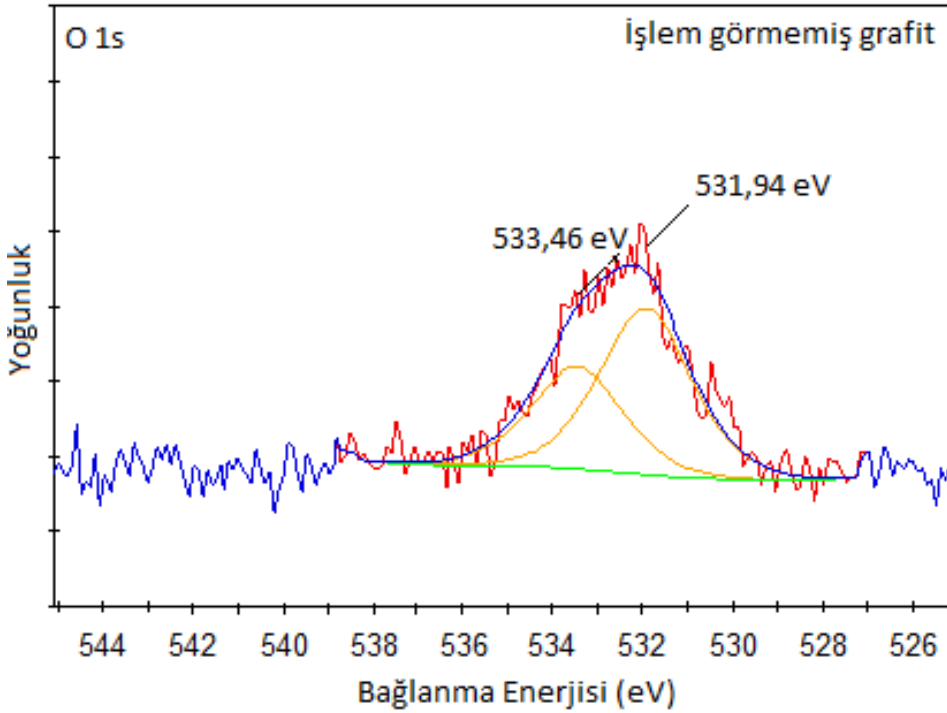
Çizelge 5.2’de verilen bileşim değerleri incelendiğinde, yüzeyde gevşek biçimde tutunmuş olan ve safsızlık oluşturarak yüzey pürüzlülüğüne neden olan oksijen miktarında, sıcaklık artışıyla birlikte düşüş meydana geldiği görülmektedir. İşlem görmemiş grafit bileşiminde, çok düşük miktarda bulunan azotun, ısıl işlemler sonucunda yüzeyden tamamen uzaklaştığı gözlenmektedir.

İşlem görmemiş grafitte ait XPS analizinde, en yüksek bağlanma enerjisi spektrumu olan 284,53 eV bağlanma enerjisindeki spektrum, grafit yapısındaki sp<sup>2</sup> C atomlarının meydana getirdiği hidrokarbon yapılarını göstermektedir. Bu durum, grafit yapısındaki çoğu karbon atomunun sp<sup>2</sup> hibritleşmesi gösterdiğini kanıtlamaktadır. 285,21 eV bağlanma enerjisindeki spektrum ise sp<sup>3</sup> hibritleşmesini göstermektedir (Şekil 5.7).

İşlem görmemiş grafit XPS analizi sonucunda elde edilen oksijen spektrumlarına ait grafik Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, oksijen spektrumlarının 531,94 eV ile 533,46 eV bağlanma enerjilerinde olduğu görülmektedir. Bu değerler, yapıda birden fazla farklı karbonil grubu olduğunu göstermektedir.



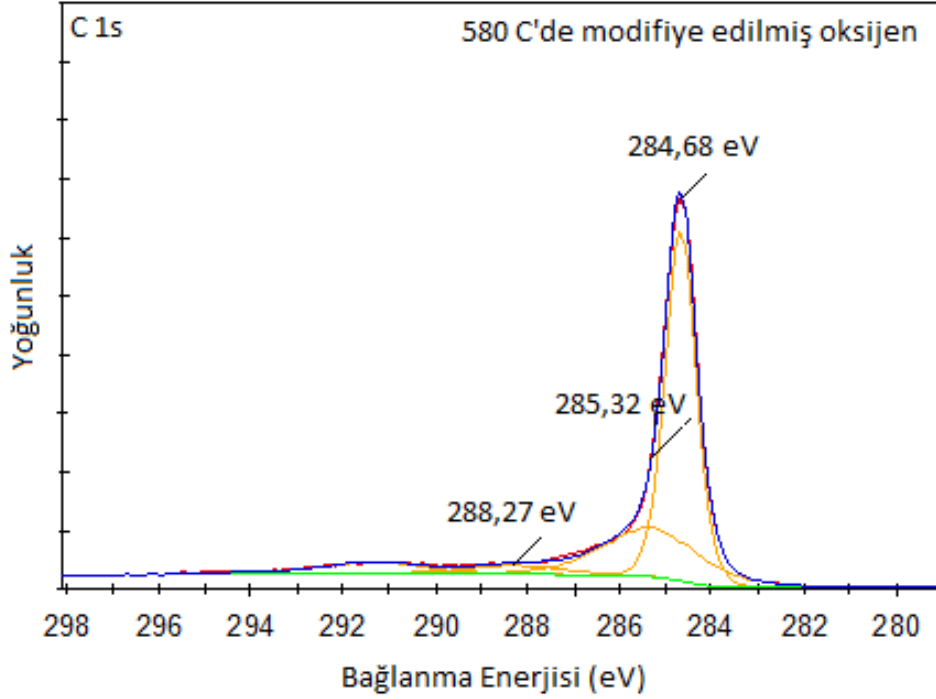
Şekil 5.7 : XPS ile elde edilen işlem görmemiş grafit karbon spektrumları



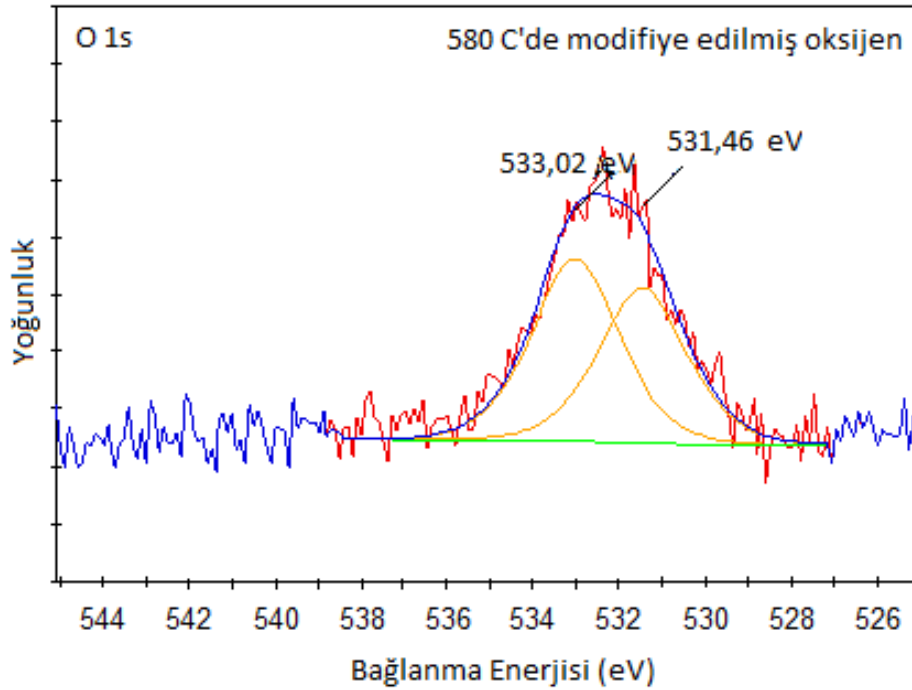
Şekil 5.8 : XPS ile elde edilen işlem görmemiş grafit oksijen spektrumları

Oksijen ile 580 °C'de ısıtılmış grafit numunesine ait grafikler Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Karbon spektrumlarını gösteren Şekil 5.9 incelendiğinde ve işlem görmemiş grafit karbon spektrumları ile kıyaslandığında, oksidasyon işlemi ile karbon yapısında düşük miktarda değişim gözlenmesi nedeniyle bağlanma

enerjilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Şekil 5.10 ile 580 °C'de ısıl işlem görmüş grafitte ait oksijen spektrumları görülmektedir. Grafik incelendiğinde, saf grafitte göre az bir farkla daha düşük bağlanma enerjileri elde edildiği görülmektedir.



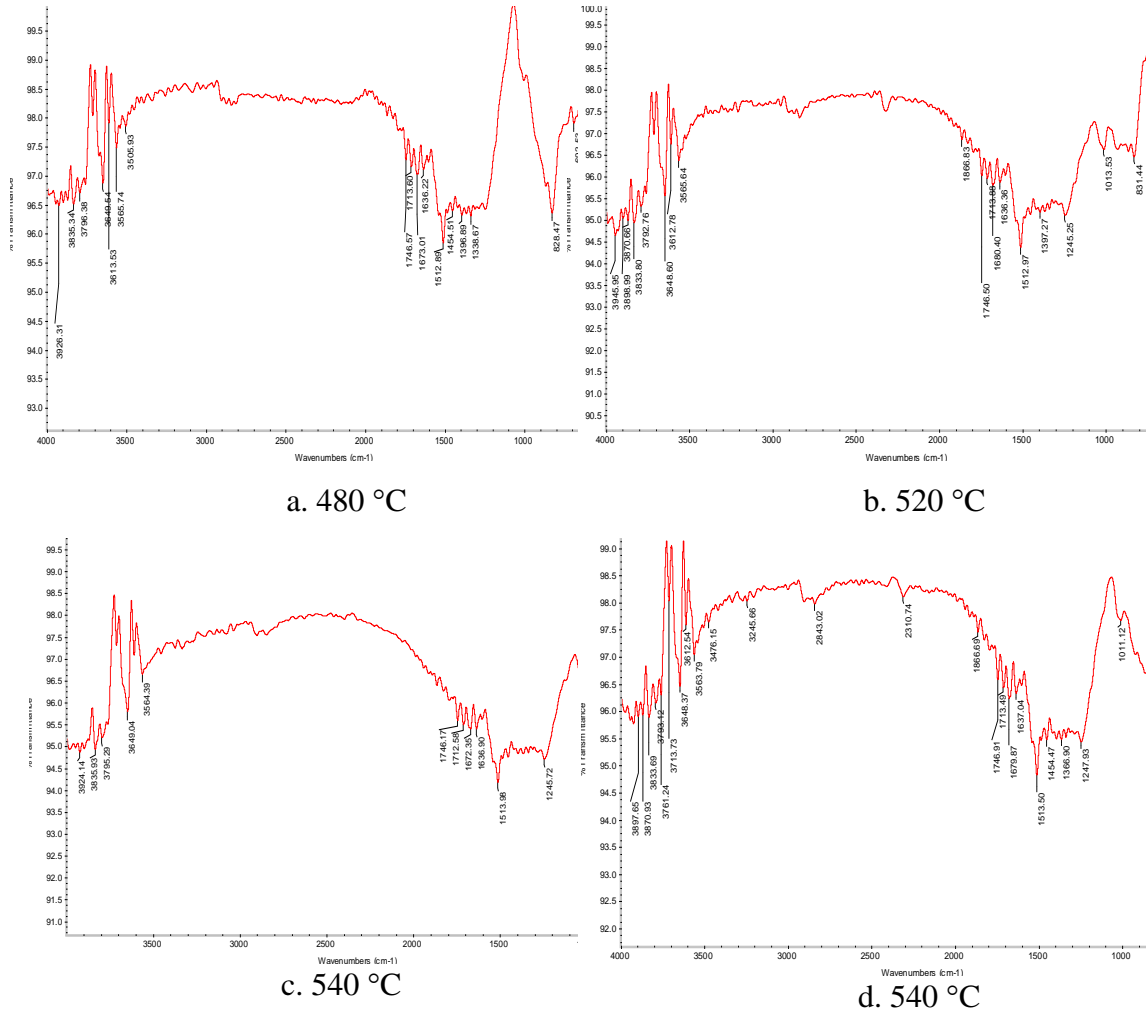
Şekil 5.9 : XPS ile elde edilen 580 °C'de ısıl işlem görmüş grafit karbon spektrumları



Şekil 5.10 : XPS ile elde edilen 580 °C'de ısıl işlem görmüş grafit oksijen spektrumları

### 5.1.1.4 FTIR sonuçlarının değerlendirilmesi

FTIR sonuçları incelendiğinde,  $1700\text{ cm}^{-1}$  bandında görülen spektrumlar C=O bağ yapısını ifade etmektedir; keton, aldehit, ester ve karboksilik asitler bu tip bağ yapısına sahip oksijen içeren organik gruplardır ve bu spektrumlar tüm sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerde görülmektedir. Ayrıca,  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  bant aralığında hidroksil (O-H) gruplarının varlığını gösteren spektrumlar tüm numunelerde mevcuttur (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 : Oksijen ile modifiye edilmiş grafitte ait FTIR analizleri (a. 480 °C, b. 520 °C, c. 540 °C, d. 580 °C)

### 5.1.2 Azot fonksiyonel grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi

Yüksek miktarda azot içeren grafitik tabakalar, tersinir kapasitenin geliştirilerek lityum iyon pil performansının artırılmasını sağlar. Karbondan daha güçlü elektronegatifliğe sahip olan azot sayesinde, iki boyutlu, düzenli olmayan yüzey yapısı geliştirilir.

Literatürde, Cai ve çalışma arkadaşları, saf grafit levhalara melamin ekleyerek anot malzemesi elde etmiş ve bu malzemeyi pil yapımı için kullanmışlardır. Sonuç olarak, % 7.04 azot içeren grafit levhalar ile 500 mA/g akım yoğunluğunda 1123 mAh/g kapasite elde edilmiştir [54].

Wu ve çalışma arkadaşları ise [53], grafit numunesini 60°C'de, %63'lük konsantre nitrik asit çözeltisinin içine daldırmak suretiyle yüzey modifikasyonu gerçekleştirmişler ve ilk döngü kapasitesinin 251 mAh/g'dan 335 mAh/g'a, ilk kolombik verimin ise % 64'ten % 88'e yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Nitrik asitle yapılan modifikasyonun, oksijen ile yapılan modifikasyona göre daha verimli olmasının nedeninin, sıvı – katı etkileşiminde, gaz – katı etkileşimine göre daha yüksek homojenite elde edilmesi olduğunu savunmuşlardır.

Lai ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışma [55] ile oksijen içeren grupların etkisini azaltmak için grafit oksite azot (NMEG) ilave etmişler ve bu numuneler üzerinde, farklı ağırlık oranlarında Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri büyütürük, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ağırlık oranlarının ilk döngü verimine ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NMEG kompozit performansına etkisini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, % 70 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanılan kompozit malzeme ile en yüksek ilk çevrim verimi (%77,3 ± 1,3) ve 100 çevrim sonunda 910 mAh/g'lık en yüksek kapasite elde edilmiştir.

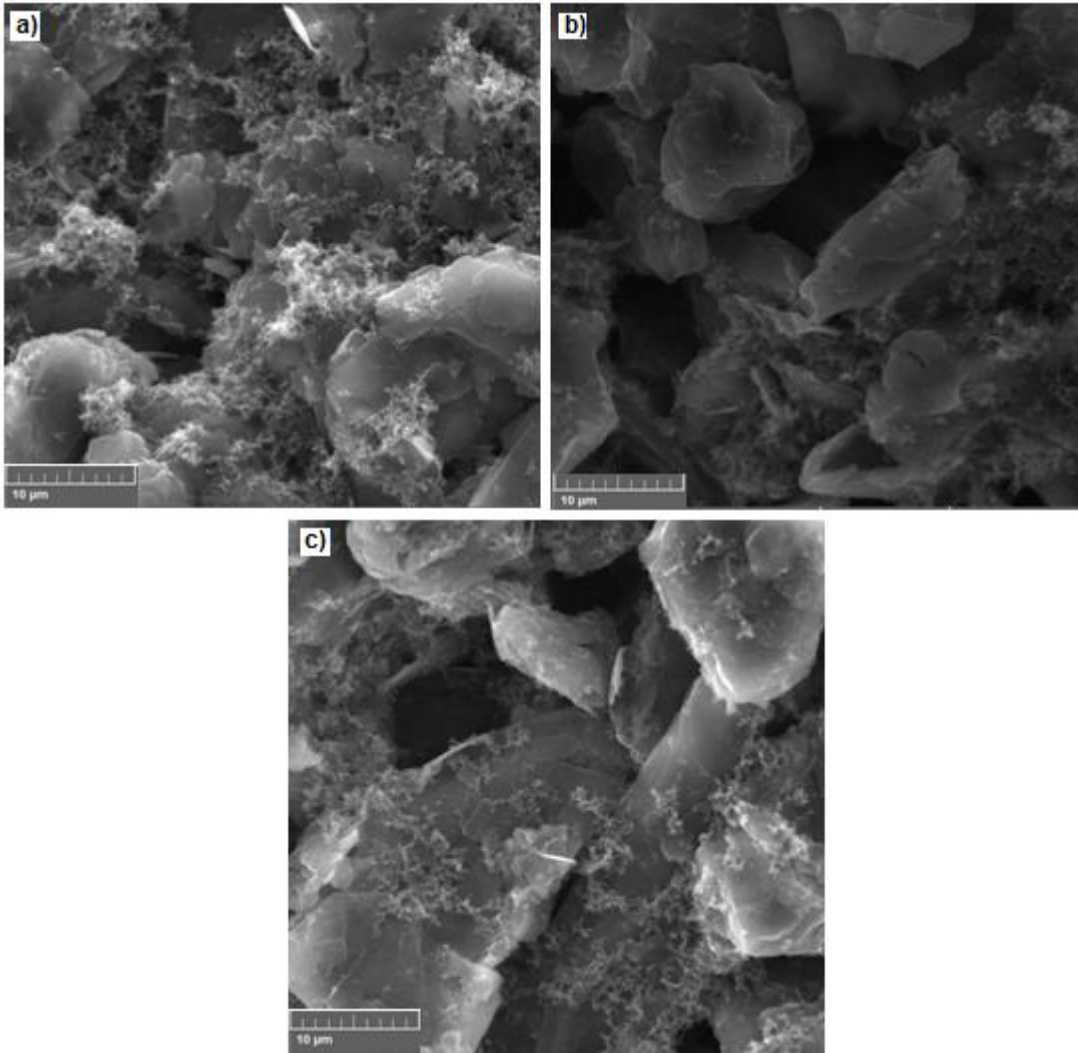
Tez çalışması kapsamında azot ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemi için grafit, toz melamin ile muamele edilerek ısıtılarak azotun grafit yüzeyine tutunması sağlanmıştır. Elde edilen numunelere ait SEM ve XPS sonuçları karşılaştırılarak incelenmiştir.

#### **5.1.2.1 SEM sonuçlarının değerlendirilmesi**

Farklı miktarlarda melamin ile ısıtılarak uygulanarak modifiye edilmiş grafit numuneleri, bakır folyo üzerine kaplanmış ve bu şekilde SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12'de verilen, melamin ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait SEM görüntülerinde, toz anot malzemesinin kaplamaya uygun hale getirilmesinde kullanılan karbon siyahı ve bağlayıcı malzemenin, grafit malzeme yapısına tamamen katıldığı görülmektedir. Grafit üzerinde oluşan tabaka ile taneciklerin birbirine sıkıca tutunarak bakır folyo üzerine kaplamaya uygun hale getirilmesi sağlanmıştır. Karbon siyahı ve bağlayıcının oluşturduğu bu tabaka altında

kalan azot ile modifiye edilmiş grafitin, saf grafit ile karşılaştırıldığında daha pürüzsüz bir yapıda olduğu görülmüştür.

Şekil 5.12 incelendiğinde, kullanılan melamin miktarı arttıkça yüzeye tutunan azot grupları sayesinde yüzey pürüzlülüğünün gözle görülür bir oranda azaldığı ve böylece, kaplama yapılmak üzere grafit yapısına eklenen bağlayıcı ve karbon siyahının da yüzey üzerine daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Temel tabakaya tutunan azot grupları ile ısıl işlem sonucunda pürüzsüzleşen grafit tabakalarında hataların da büyük oranda azaldığı görülmektedir.



**Şekil 5.12 :** Melamin ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 75 melamin, b. % 85 melamin, c. % 90 melamin) (büyütme oranları; x5000)

#### **5.1.2.2 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi**

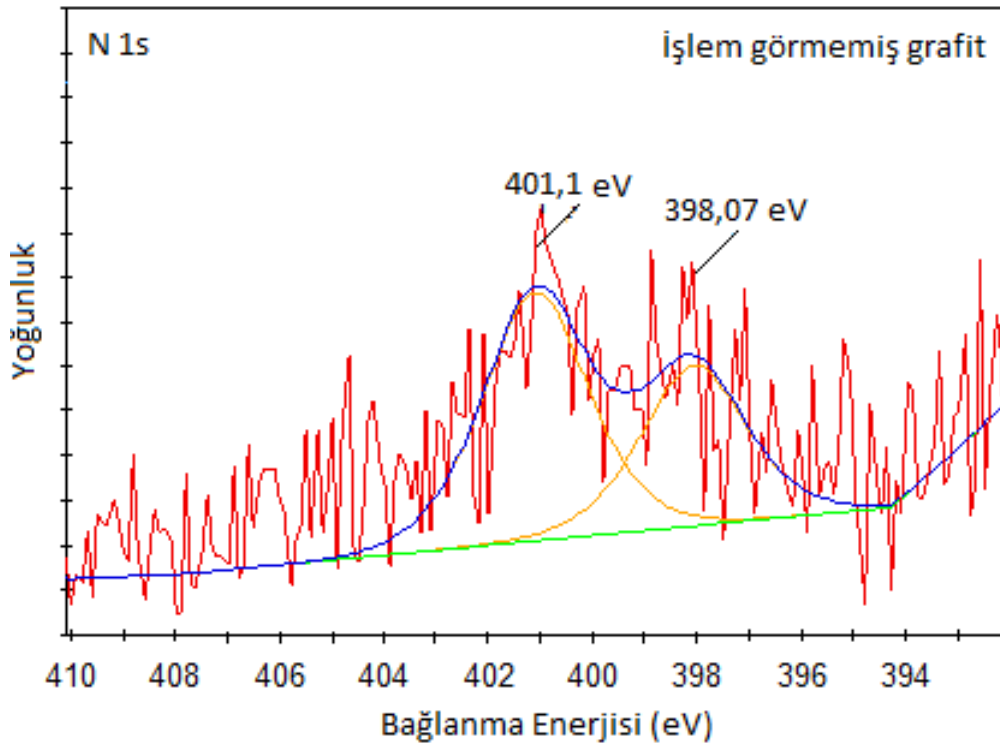
Melamin kullanılarak ısıl işleme tabi tutulan grafit numunelerinin XPS analizi sonucunda elde edilen elementel bileşimleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

**Çizelge 5.3 : Melamin içeren numunelerin XPS ölçüm sonuçları (% ağı.)**

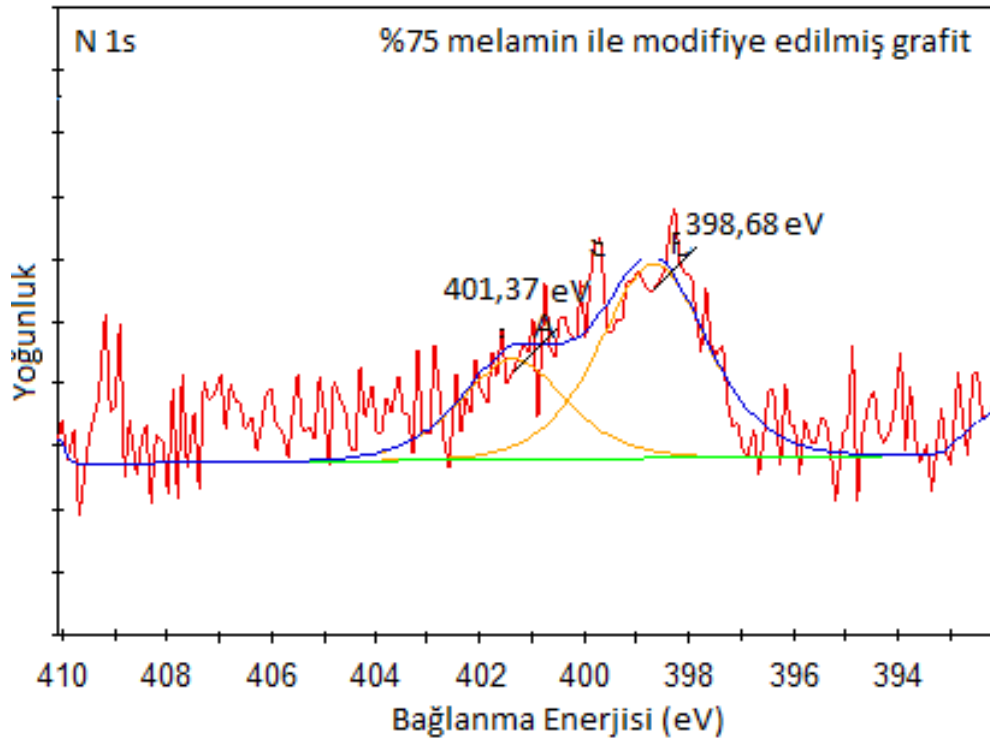
Numune	C (%)	O (%)	N (%)
İşlem görmemiş grafit	97,42	1,84	0,74
% 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit	95,68	2,12	2,2
% 85 melamin ile modifiye edilmiş grafit	95,47	2,88	1,65
% 90 melamin ile modifiye edilmiş grafit	95,07	2,91	2,02

Çizelge 5.3 incelendiğinde, saf grafitte % 0,74 oranında bulunan azot atomlarının, melaminle modifikasyon işlemleri sonucunda arttığı (% 75, % 85 ve % 90 oranında melamin içeren grafit numuneleri için sırasıyla % 2,2, % 1,65 ve % 2,02) görülmektedir. Bunun yanında, ısı işlem etkisi ile yapıdan bir kısım azotun da uzaklaştığı tespit edilmiştir.

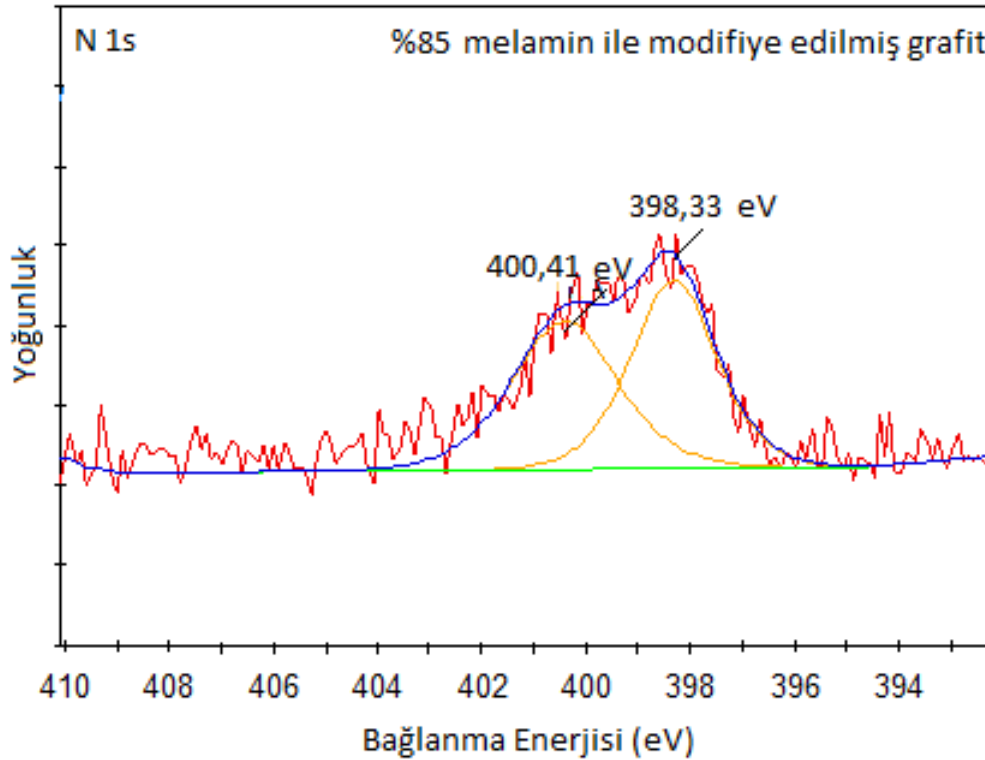
İşlem görmemiş grafitte ait azot spektrumları Şekil 5.13'te verilen grafikte gösterilmiştir. % 75, % 85 ve % 90 melamin ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait azot spektrumları ise sırasıyla Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



**Şekil 5.13 : İşlem görmemiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları**

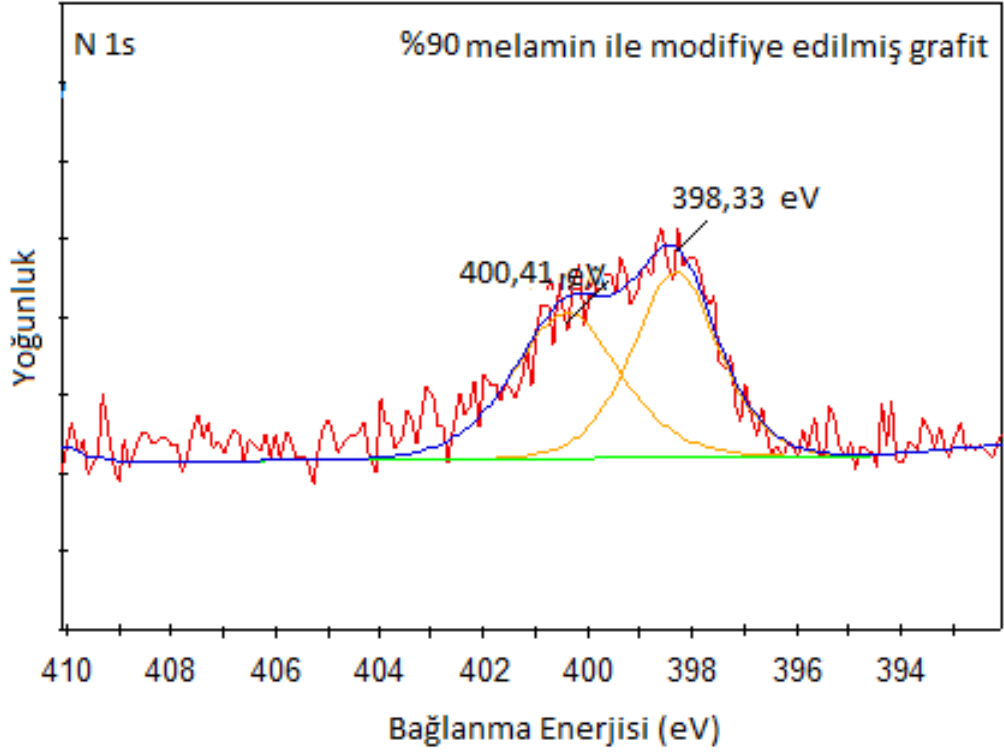


Şekil 5.14 : % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları



Şekil 5.15 : % 85 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları





**Şekil 5.16 :** % 90 melamin ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen azot spektrumları

Grafiklerden elde edilen veriler incelendiğinde, azot gruplarına ait spektrumların 400-401 eV ve 398 eV değerindeki bağlanma enerjilerinde meydana geldiği görülmektedir. Bu spektrumlar, ağırlıkça % 75, % 85 ve %90 melamin içeren üç ayrı numunede de hemen hemen aynı bağlanma enerjilerinde görüldüğünden, bu üç numunede de en çok, piridin ve grafitik azot gruplarının oluştuğu anlaşılmaktadır.

### 5.1.3 Fosfor grupları içeren grafit anot sonuçlarının değerlendirilmesi

Grafit yüzeyi, çeşitli kimyasal işlemlerle verimli bir tabaka haline getirilebilir. Yüzeyde C-N ve/veya C-P bağları oluşumu ile sonuçlanan kimyasal işlemler, enerjinin etkin depolanmasını sağlar. Grafit anota bağlanan fosfor grupları ile şarj – deşarj döngüleri sırasında daha kararlı ve sağlam bir KEY tabakasının oluşması ve pil veriminin artırılması mümkündür.

Literatürde, fosfor grupları ilave edilerek anot malzemesi geliştirilmesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Park ve çalışma arkadaşları [65], grafitte  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ekleyerek daha kararlı bir katı elektrolit ara yüzeyi oluşturmuş ve böylelikle çevrim verimi % 94.9'a yükseltmişlerdir. Bu yöntemle grafitin yapısal ve elektrokimyasal kararlılığı herhangi bir katkı maddesi ilave edilmeden artırılabilmiştir.

Yine Park ve çalışma arkadaşları [57], grafit yüzeyinde daha kararlı bir KEY tabakası elde etmek için fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ile yüzey modifikasyonu yapmışlardır. Deiyonize su ile seyreltilmiş % 85'lik fosforik asit, doğal grafit tozu ile homojen olarak karıştırılmış ve elde edilen çamur, vakumlu fırın içinde kurutulmuştur. Oluşan toz, ısıtılarak ikincil tabaka oluşumu önlenmiştir. Elde edilen numune ile hazırlanan pillerin, çeşitli analizler sonucunda ulaşılan verilere göre 381,1 mAh/g'lık (doğal grafit: 373 mAh/g) spesifik kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, fosfor bileşikleriyle muamele edilen grafitin, çevrim esnasında grafit yüzeyinde oluşan KEY tabakası için  $Li^+$  tüketimini hızlandırdığı ve böylece daha kararlı bir KEY tabakası elde edildiği gözlenmiştir.

Marino ve çalışma arkadaşları [58], teorik spesifik kapasitesi 2596 mAh/g olan kırmızı allotropik fosforu,  $P_x/C_y$  formunda kullanarak farklı x ve y oranlarında kompozit anot malzemeleri elde etmişlerdir. 15 dk bir havanda öğütülen kompozitler, ardından havası alınmış, kapalı bir silika tüpte, 400 °C'de, 1 gün boyunca ısıtılma maruz bırakılmıştır. Bu yolla karbonun yüzeyindeki pürüzlerin içine dolan fosfor sayesinde, daha pürüzsüz bir tabaka elde edilmiş ve  $P_1/C_1$  numunesinin 20 döngü sonunda 900 mAh/g'lık yüksek bir kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir.

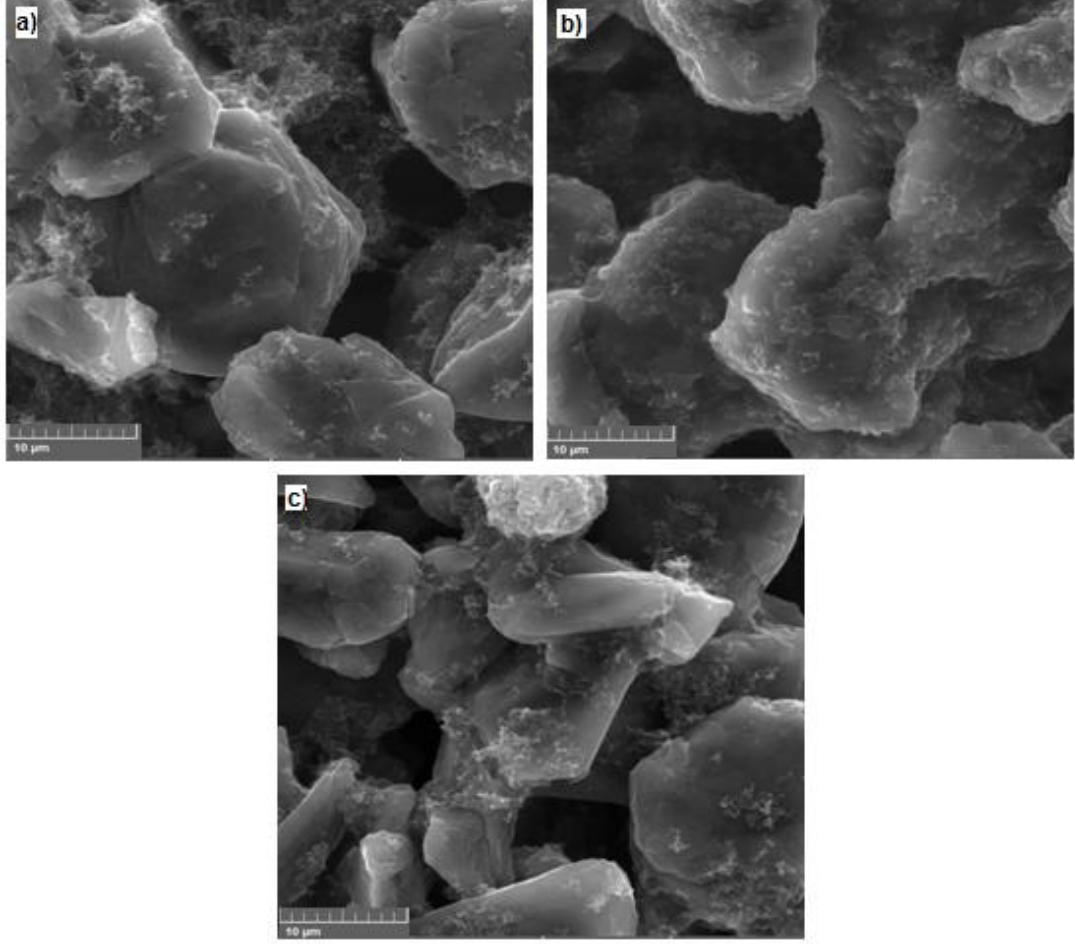
Tez çalışması kapsamında, fosfor grupları ilave etmek amacıyla grafit,  $NH_4PF_6$  ve  $H_3PO_4$  ile muamele edilerek ısıtılma işlemiyle azotun grafit yüzeyine tutunması sağlanmıştır. Elde edilen numunelerin SEM ve XPS ölçüm teknikleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

### **5.1.3.1 $NH_4PF_6$ ile modifiye edilmiş grafit numuneleri**

#### **SEM sonuçlarının değerlendirilmesi**

Farklı miktarlarda (ağırlıkça % 1, % 3 ve % 5)  $NH_4PF_6$  ile ısıtılma işlemi uygulanarak modifiye edilmiş grafit numuneleri, bakır folyo üzerine kaplanmış ve SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.17'de verilen  $NH_4PF_6$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait SEM görüntülerinde, yüzeydeki birtakım safsızlıklara ve hatalara rağmen, prizmatik olmayan temel tabakanın daha düzgünleştiği ve fosfor atomlarının yüzeye daha rahat tutunduğu görülmektedir.

Şekil 5.17’de gösterilen SEM görüntüleri, Park ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada [58],  $\text{NH}_4\text{F}$  için verilen görüntüler ile karşılaştırıldığında, fosforun etkisi ile daha iyi bir tutunma sağlandığı anlaşılmıştır.



**Şekil 5.17 :**  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 1  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , b. % 3  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , c. % 5  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) (büyütme oranları; x5000)

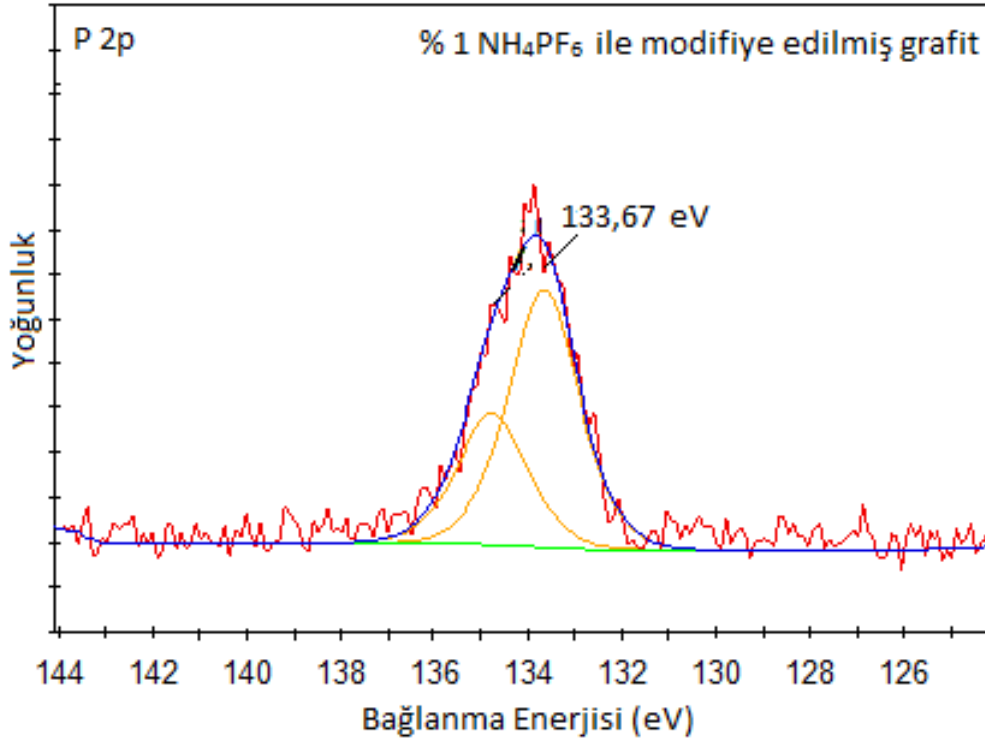
### **XPS sonuçlarının değerlendirilmesi**

$\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS analiz sonuçları Çizelge 5.4’te verilmiştir. Çizelge 5.4 incelendiğinde, ilave edilen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  yüzdesindeki artışa bağlı olarak grafit numunelerindeki fosfor miktarının da arttığı görülmektedir. Ayrıca, yapıdaki azotun ısı işlemler sonucu uzaklaştığı ve % 5 (ağ.)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilen grafitte, ısı işlem sonucu azotun yapıda hiç kalmadığı belirlenmiştir. İşlem görmemiş grafit yapısında hiç bulunmayan fosforun, ağırlıkça % 5  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  içeren numunede % 2,97’e yükseldiği, bununla beraber % 97,42 oranındaki karbon içeriğinin % 81,19’a düştüğü görülmüştür.

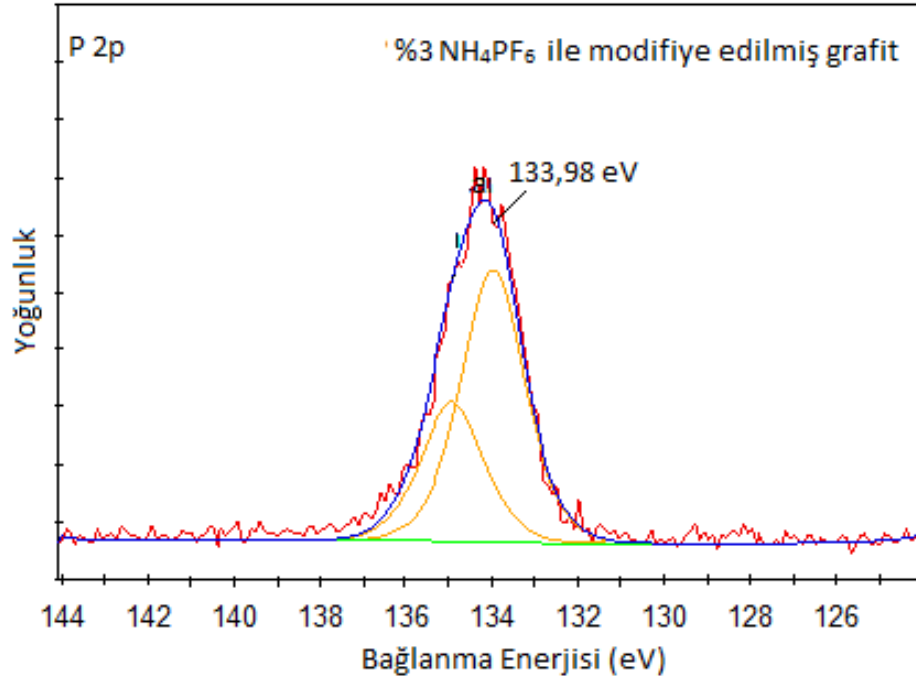
**Çizelge 5.4 :**  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS sonuçları (%ağ)

Numune	C (%)	O (%)	N (%)	P (%)
İşlem görmemiş grafit	97,42	1,84	0,74	-
% 1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	90,87	7,24	0,77	1,11
% 3 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	83,14	14,33	0,81	2,72
% 5 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	81,19	15,84	-	2,97

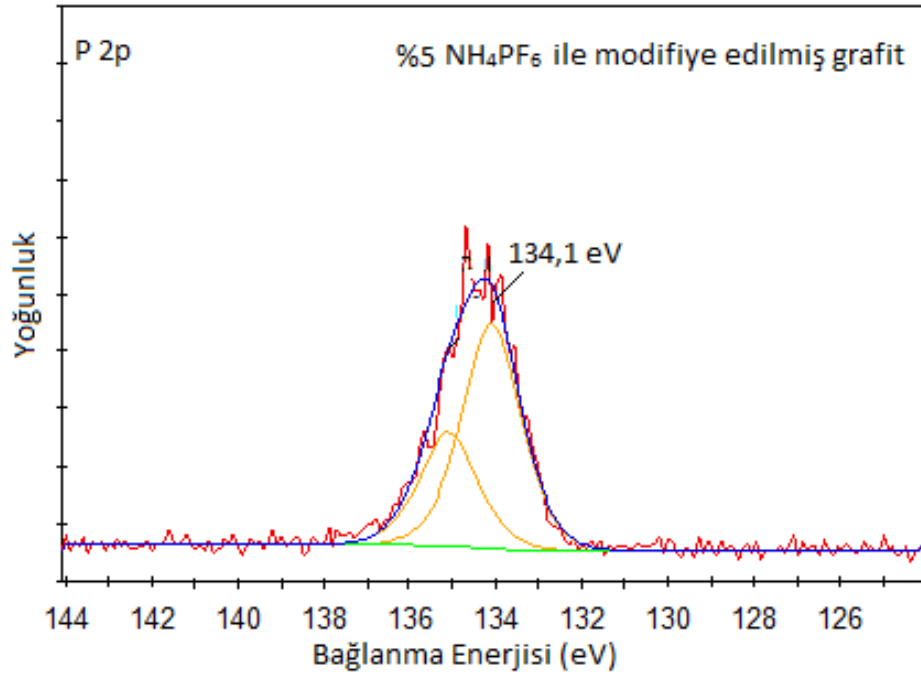
% 1, % 3 ve % 5 (ağ.)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait fosfor spektrumları, sırasıyla Şekil 5.18, 5.19 ve 5.20’de gösterilmiştir. 133 eV bağlanma enerjisine sahip spektrumlar, yapıda fosfat bulunduğunu göstermektedir.



**Şekil 5.18 :** % 1 (ağ.)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları



Şekil 5.19 : % 3 (ağ.)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları



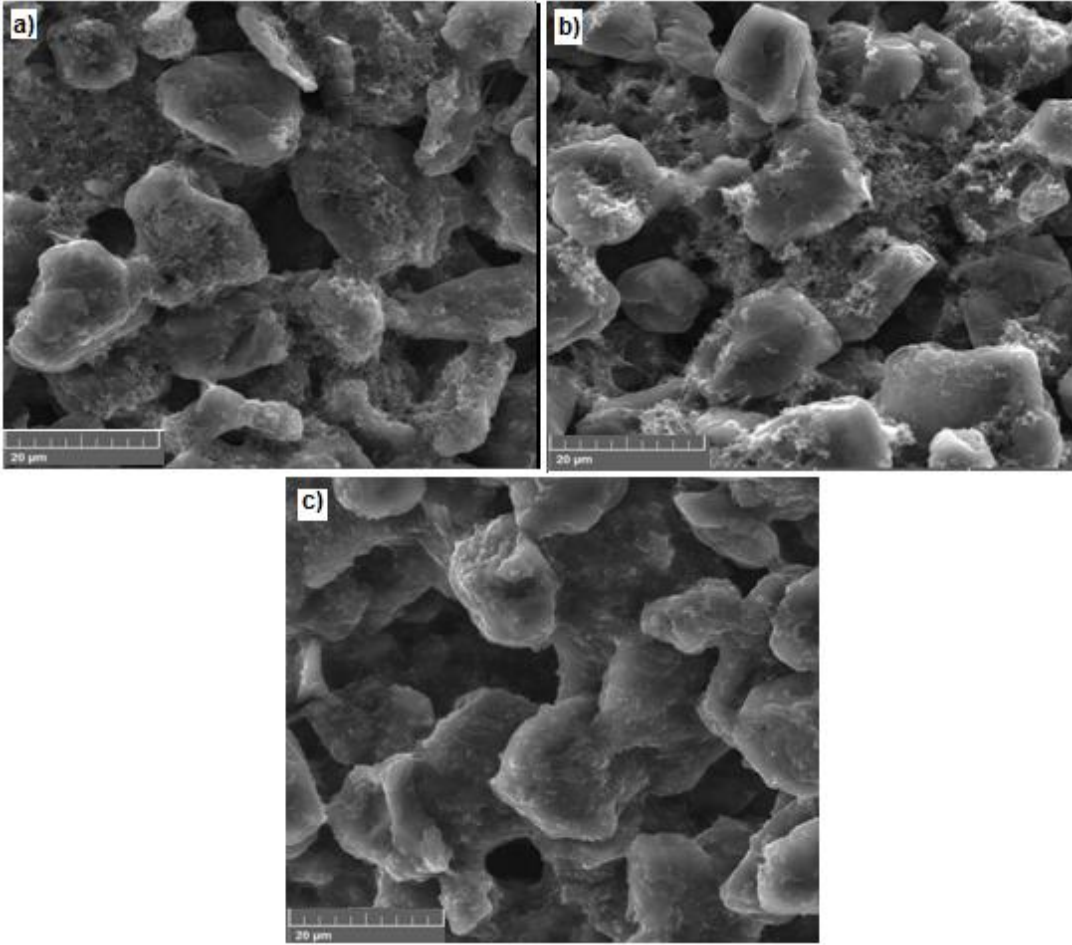
Şekil 5.20 : % 5 (ağ.)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları

### 5.1.3.2 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit numuneleri

#### SEM sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı derişimlerde  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile ısıl işlem uygulanarak modifiye edilmiş grafit numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.21’de gösterilmiştir. Şekil 5.21

incelendiğinde, yüzeye bağlanan fosfor miktarı arttıkça yüzeyin pürüzlülük oranında azalma görülmektedir. % 3  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş grafitte, % 0,5 ve % 1  $H_3PO_4$  içeren numunelere oranla hataların daha az olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.2’de verilen saf grafitin SEM görüntüleri ile kıyaslandığında, küresel şekillerde olduğu gözlenen grafit taneciklerinin, modifiye edildikten sonra büyük farklılığa sahip olmadığı gözlenmiştir. Bu durumda, fosforik asitten gelen fosfor miktarının çok yüksek olmadığı düşünülmektedir.



**Şekil 5.21** :  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş grafit numuneleri (a. % 0,5  $H_3PO_4$ , b. % 1  $H_3PO_4$ , c. % 3  $H_3PO_4$ ) (büyütme oranları; x3000)

### **XPS sonuçlarının değerlendirilmesi**

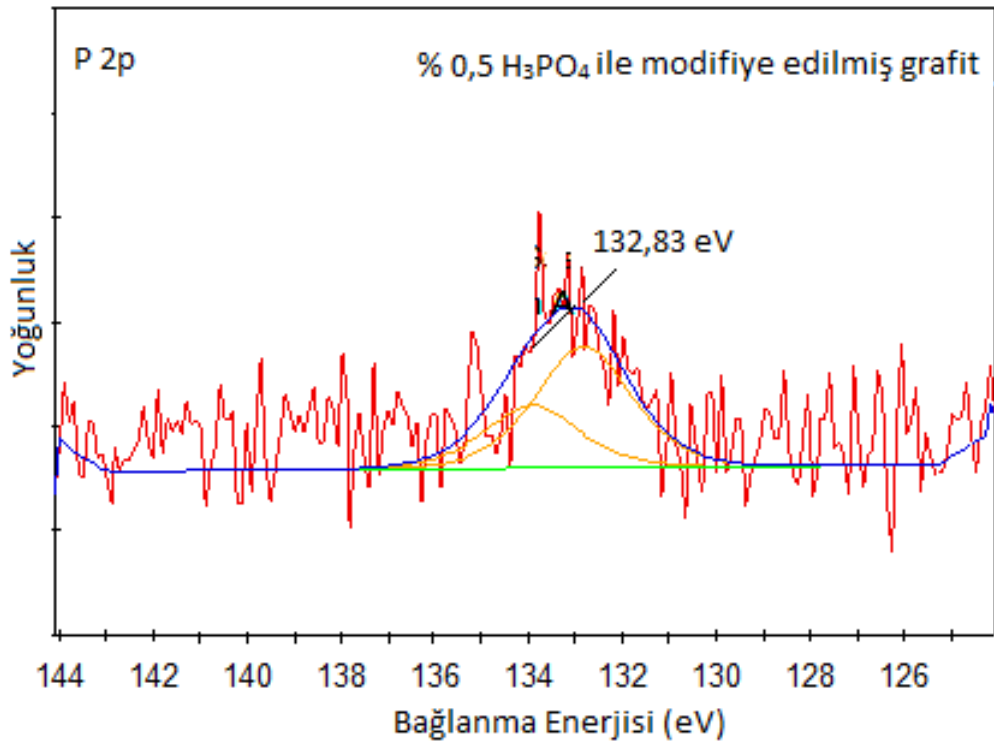
$H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS analiz sonuçları Çizelge 5.5’te verilmiştir. Çizelge 5.5 incelendiğinde,  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş grafit numunelerindeki fosfor miktarının çok yüksek oranlarda olmadığı görülmektedir. Ağırlıkça % 3  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş grafitte, XPS sonuçlarına göre yapıdaki

azotun uzaklaşmasıyla birlikte, yüzey tabakalarında, diğer numunelere oranla daha düzgün bir yüzey elde edilmiştir.

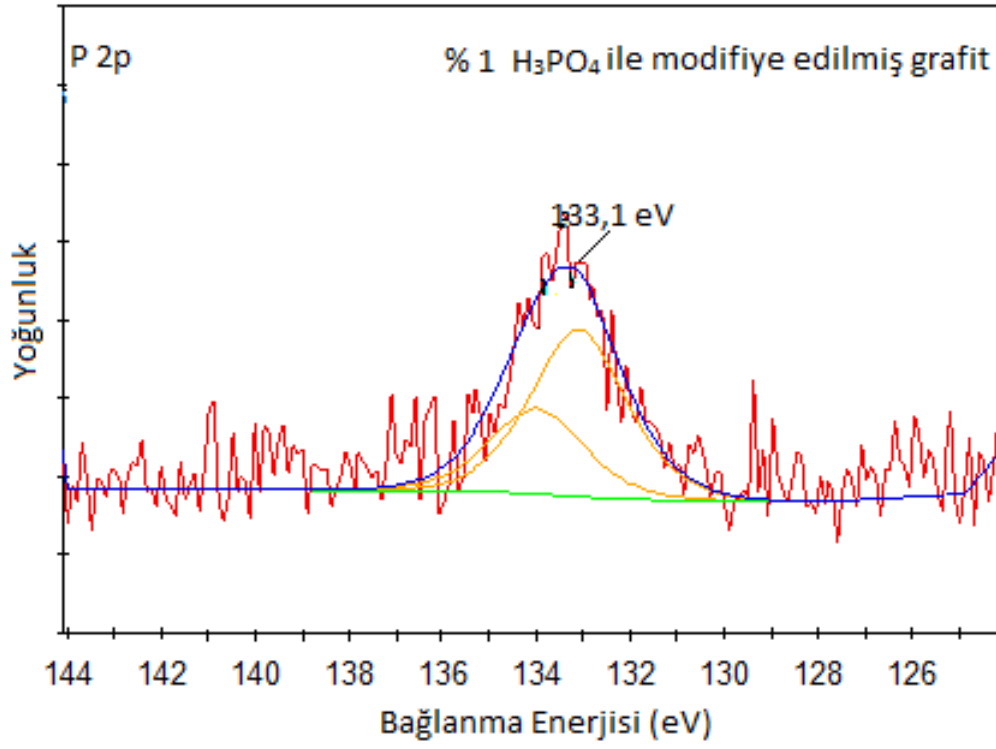
**Çizelge 5.5 :** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit numunelerinin XPS ölçüm sonuçları (% ağı.)

Numune	C (%)	O (%)	N (%)	P (%)
İşlem görmemiş grafit	97,42	1,84	0,74	-
% 0,5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit	97,19	2,28	0,42	0,10
% 1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit	94,32	4,68	0,70	0,29
% 3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit	96,26	3,45	-	0,29

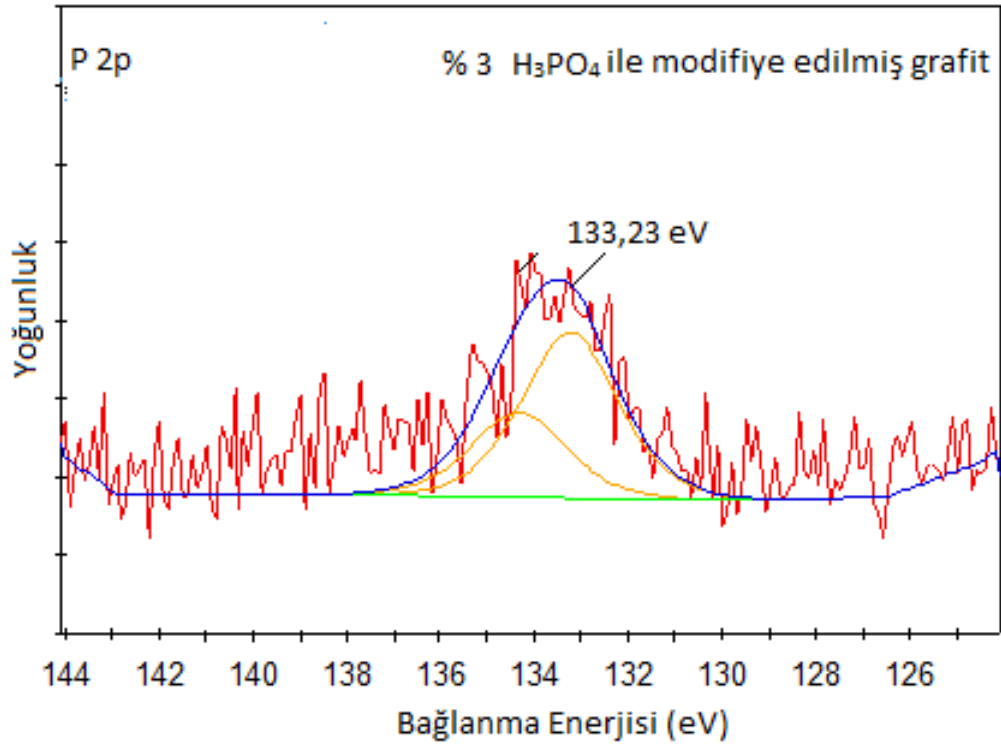
Farklı derişimlerdeki (% 0,5, % 1, % 3) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait fosfor spektrumları Şekil 5.22, 5.23 ve Şekil 5.24'te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, tüm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> derişimleri için bağ enerjilerinin birbirine benzediği görülmektedir.



**Şekil 5.22 :** % 0,5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları



Şekil 5.23 : % 1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları



Şekil 5.24 : % 3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafitin XPS analizi ile elde edilen fosfor spektrumları

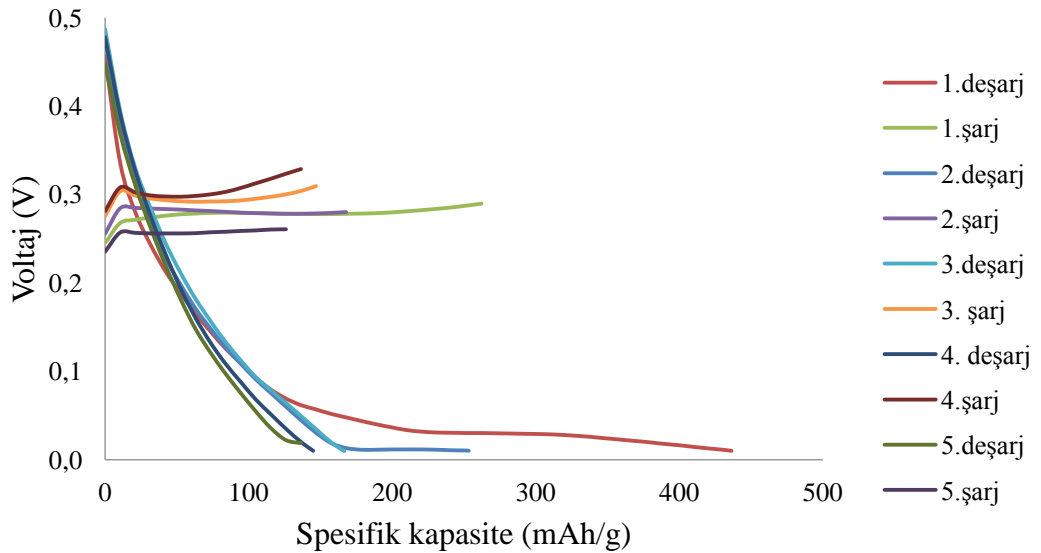


## 5.2 Dügme Pil Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İTÜ Enerji Enstitüsü - Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda, çeşitli yöntemler kullanılarak üretilen modifiye edilmiş grafit anot malzemeleri, yine aynı laboratuvarda bulunan glovebox'ta düğme pil formuna dönüştürülmüş ve 8 kanallı analizörde pil performansları ölçülmüştür.

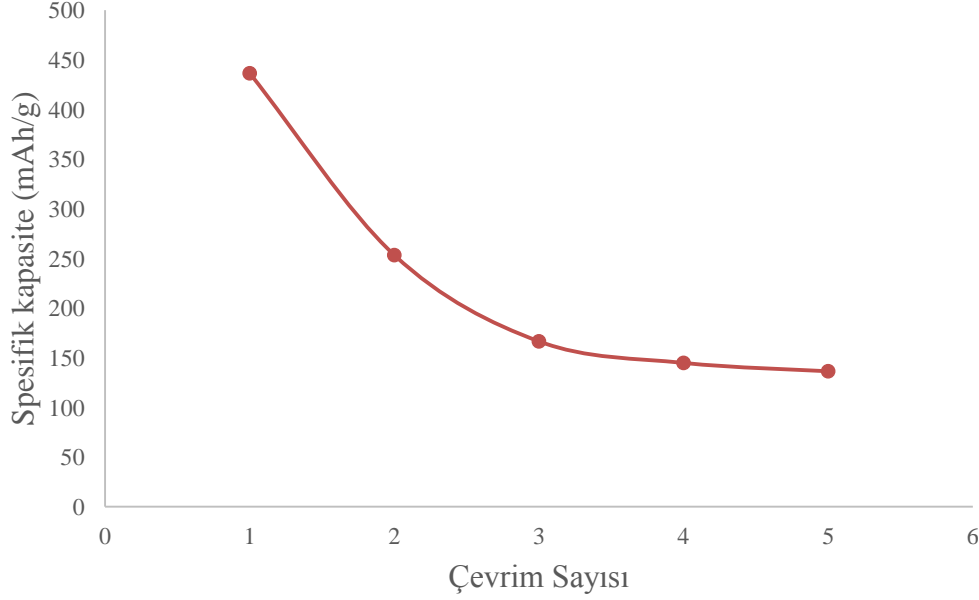
Ölçüm koşulları belirlenirken, öncelikli olarak kullanılan anot aktif malzemenin ağırlığı göz önüne alınmıştır. Tüm numunelerin yaklaşık olarak 0,01 g'dır. Saf grafit spesifik kapasite değeri olan 372 mAh/g olduğu için deşarj/şarj adımları  $C/10 = 0,372$  mAh (yaklaşık 0,38 mAh) olarak belirlenmiştir. Bu değer seçilmesinin nedeni, lityum iyonlarının anota düzgün ve yavaş bir şekilde enterkale olmasını sağlamaktır. Kapasite kayıplarını belirlemek için ise  $C/3$  oranı seçilmiş ve ölçümler 25 çevrim için 0,01 V şarj - 4,5 V deşarj aralığında gerçekleştirilmiştir.

Pil ölçümleri gerçekleştirilen tüm düğme pillerin sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla, işlem görmemiş grafit için pil hazırlanmış ve ölçümü yapılmıştır. İşlem görmemiş grafit ile hazırlanan düğme pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği Şekil 5.25'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde, ilk deşarj adımı sonucunda 0,01 V voltaj değerine karşılık 436 mAh/g'lık spesifik kapasite elde edildiği, ancak oluşan KEY tabakası nedeniyle ilk çevrimde spesifik kapasitede düşüş meydana geldiği görülmüştür.



**Şekil 5.25 :** İşlem görmemiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

İlk 5 çevrim için spesifik kapasite değerlerindeki değişim Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, spesifik kapasite değerlerinin ilk çevrim sonunda 253 mAh/g'a düştüğü ve diğer çevrimlerde de düşüşün devam ettiği görülmektedir.



**Şekil 5.26 :** İşlem görmemiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği

Ölçüm sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde, ilk çevrim verimi % 58 iken 5. çevrim sonunda bu değer % 94'e yükseldiği görülmüştür.

### 5.2.1 Oksijen grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi

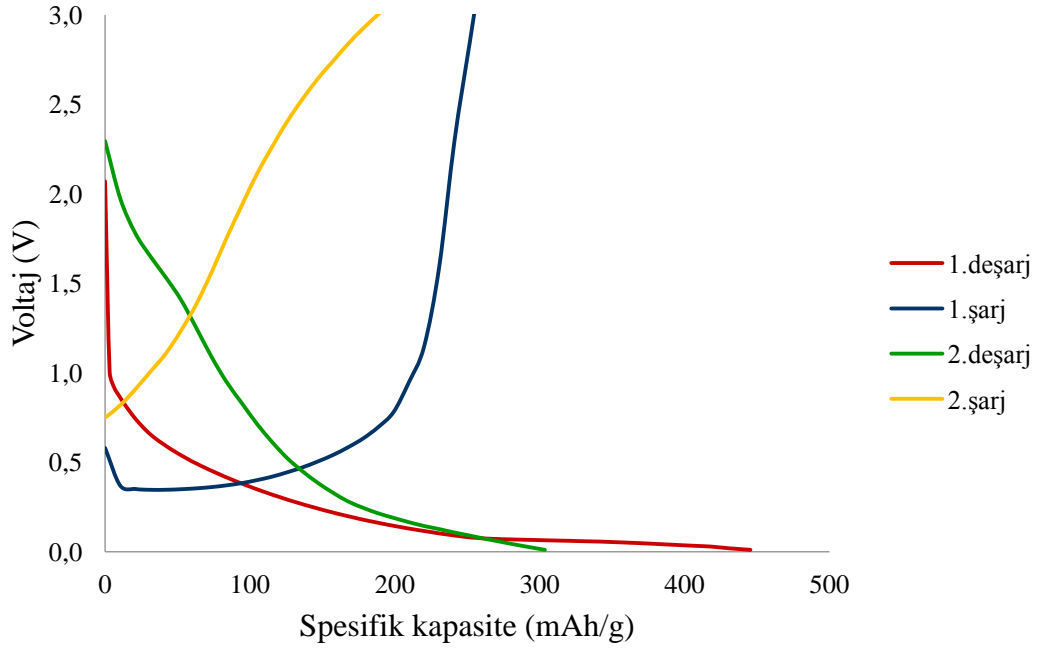
Oksijen fonksiyonel grupları oluşturmak üzere farklı sıcaklıklarda işlem görmüş grafit numunelerinin, düğme pile dönüştürüldükten sonra şarj – deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.6'da dört farklı sıcaklıkta oksijen ile işlem görmüş grafit anot malzemelerinin pil ölçümleri sonucunda elde edilen ilk deşarj kapasiteleri verilmiştir.

**Çizelge 5.6 :** Oksijen ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g)

Pil	İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)
İşlem görmemiş grafit	436
480°C'de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	367
520°C'de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	396
540°C'de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	445
580°C'de O <sub>2</sub> ile modifiye edilmiş grafit	-

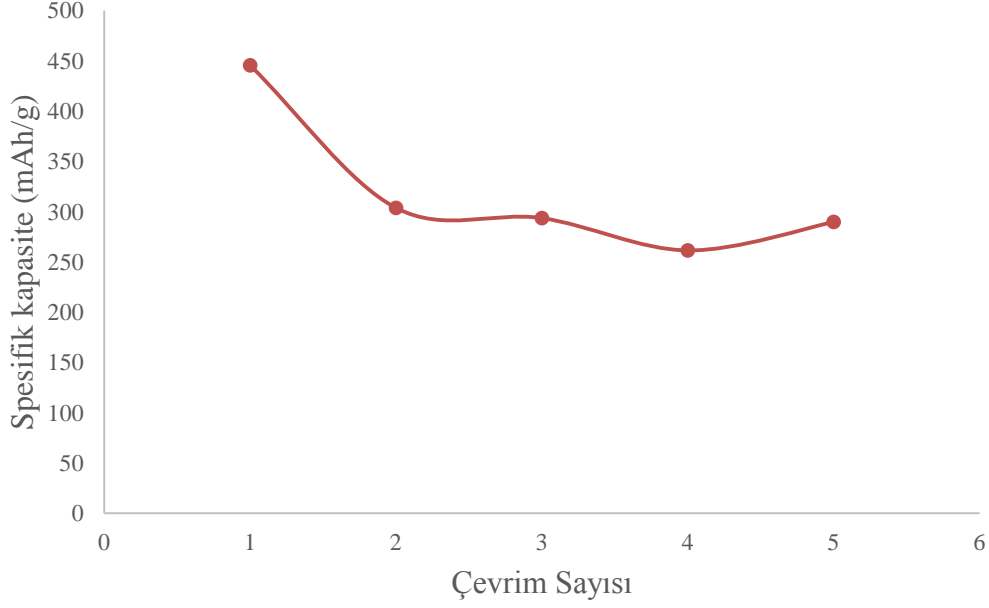
Elde edilen ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, en yüksek ilk deşarj kapasitesinin 540 °C’de uygulanan modifikasyon işlemiyle elde edildiği görülmüştür. 480 °C ve 520 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafitte ait pillerde ise ilk deşarj kapasitesi düşük kalmıştır. 580 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafitle üretilen pillerde ise, pil içerisinden akım geçmemesi nedeniyle ölçüm alınamamıştır. Bunun sebebinin, pilin yapımı esnasında kullanılan lityum katotun yapısındaki bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot ile hazırlanan pilin ölçüm sonuçları Şekil 5.27’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, ilk deşarj kapasitesinin 436 mAh/g’den 445 mAh/g’a yükseldiği görülmüştür. İlk çevrim verimi % 68 olarak belirlenmiş olup işlem görmemiş grafitte göre verimindeki artış % 17’dir.



**Şekil 5.27 :** 540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

Çevrim sayısına karşı spesifik kapasite grafiği Şekil 5.28’de verilmiştir. Şekil 5.28 incelendiğinde, ilk çevrim sonunda kapasitede meydana gelen düşüş diğer çevrimlerde benzer şekilde gerçekleşmiştir.



**Şekil 5.28 :** 540 °C’de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği

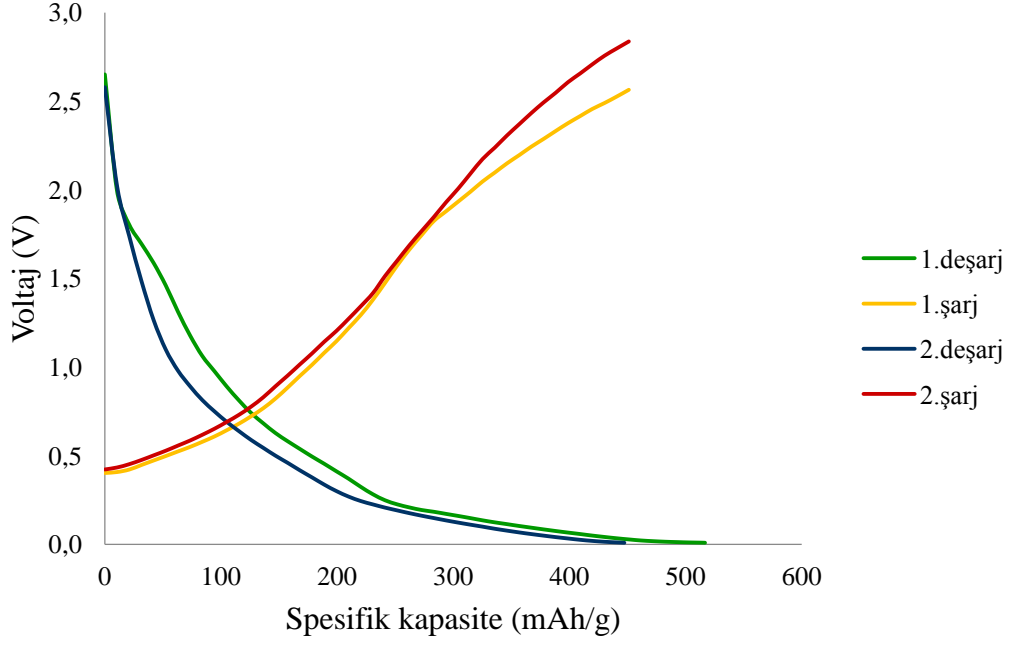
### 5.2.2 Azot grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi

Anot grupları oluşturmak amacıyla melamin ile modifiye edilmiş grafit anot pil ölçümleri 8 kanallı analizörde gerçekleştirilmiştir. Bu pillere ait ilk deşarj kapasiteleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

**Çizelge 5.7 :** Azot ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g)

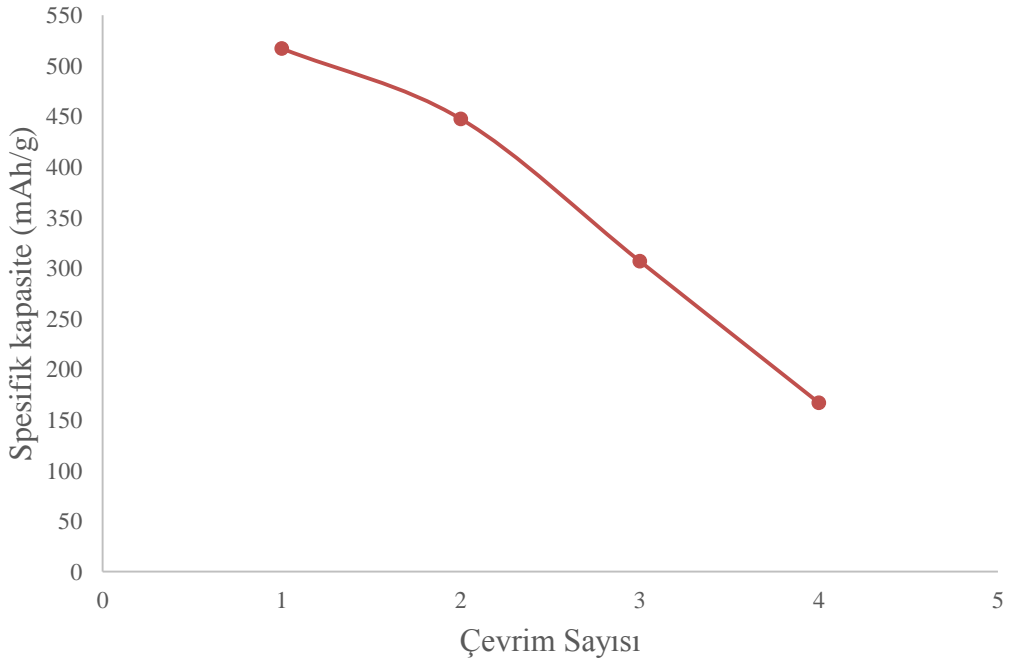
Pil	İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)
İşlem görmemiş grafit	436
% 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit	517
% 85 melamin ile modifiye edilmiş grafit	488
% 90 melamin ile modifiye edilmiş grafit	442

% 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot pil ölçüm sonuçları incelendiğinde, saf grafit için 436 mAh/g olarak tespit edilen ilk deşarj kapasitesinin 517 mAh/g’a yükseldiği görülmüştür (Şekil 5.29). İlk çevrim verimi % 86 olup, saf grafitte göre ilk çevrim verimi % 48 artmıştır.



**Şekil 5.29 :** % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

Şekil 5.30'da verilmiş olan çevrim sayısı - spesifik kapasite grafiğine göre, pilin ilk çevrim verimi yüksek olmasına karşın diğer çevrimlerde spesifik kapasitenin büyük oranda düştüğü görülmektedir. Bu durumun, ilk çevrimden sonra elektrolitin bozunmaya devam etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 5.30 :** % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği

### 5.2.3 Fosfor grupları ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi

Yapılan tez çalışmasında, fosfor grupları oluşturmak için  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmıştır. Fosfor grupları içeren grafit anot pil ölçümleri, 8 kanallı analizör ile gerçekleştirilmiştir.

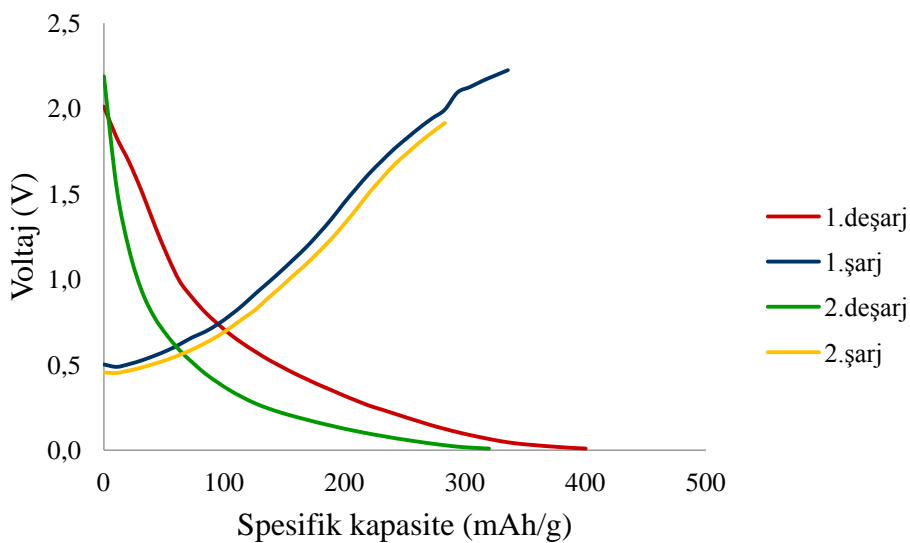
#### 5.2.3.1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı derişimlerde  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  kullanılarak modifiye edilen grafit numuneleri ile üretilen pillere ait ilk deşarj kapasiteleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.

**Çizelge 5.8 :**  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g)

Pil	İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)
İşlem görmemiş grafit	436
% 1 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	400
% 3 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	1083
% 5 $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ile modifiye edilmiş grafit	1126

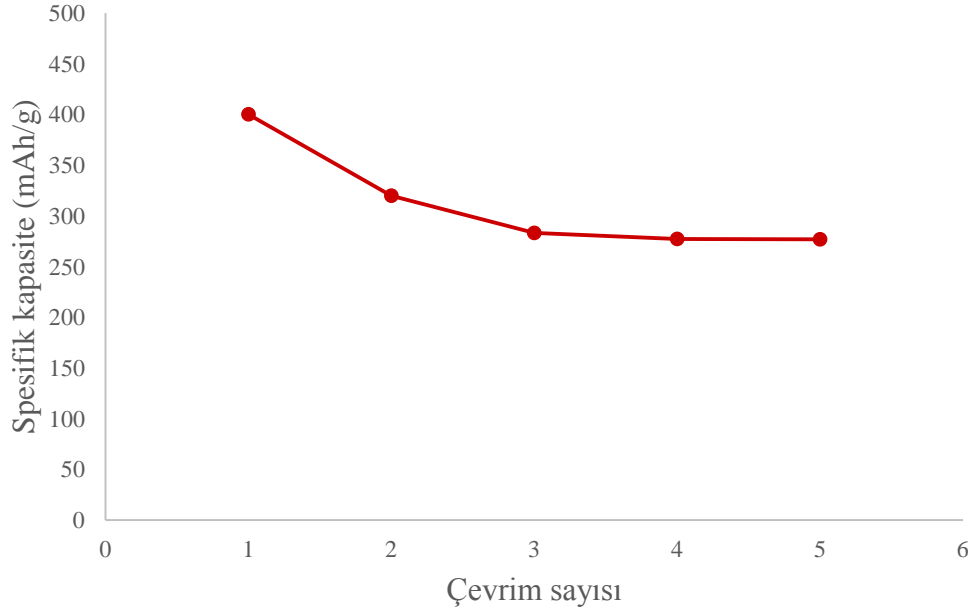
Çizelge 5.8 incelendiğinde, lk deşarj kapasiteleri değerlerinin oldukça değişken olduğu görülmektedir. % 3 ve % 5  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilen numunelere ait ölçümlerde ilk deşarj kapasiteleri, 1000 mAh/g’ın üzerindedir. Ancak, iki pilin ölçümlerinde hata olması sebebi ile bu değerler gerçek pil performans değerlerini yansıtmamaktadır. % 1  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit anota ait pil ölçüm sonuçları Şekil 5.31’de verilmiştir.



**Şekil 5.31 :** % 1  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

Şekil 5.31 incelendiğinde, ilk deşarj kapasitesi 400 mAh/g iken 2. çevrimde KEY tabakasının etkisi ile bu değer 319 mAh/g'a düşmüştür. İlk çevrim verimi % 80'dir. Ancak, pil performansı düşüktür.

Şekil 5.32'de ise, ilk 5 çevrime ait spesifik kapasite değerleri verilmiştir. Şekil 5.32 incelendiğinde, KEY tabakası etkisi ile en büyük fark ilk çevrimde oluşmuştur. Daha sonraki çevrimlerde spesifik kapasiteler birbirine yakındır.



**Şekil 5.32 :** % 1  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği

### 5.2.3.2 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş pil sonuçlarının değerlendirilmesi

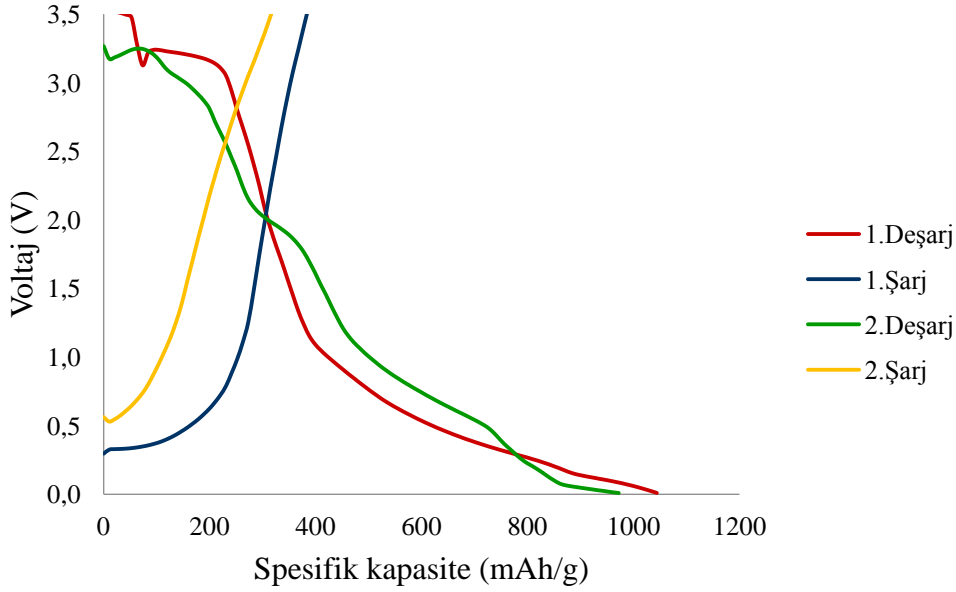
$\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılarak modifiye edilen grafit numuneleri ile üretilen pillere ait ilk deşarj kapasiteleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

**Çizelge 5.9 :**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş grafit anotlardan üretilen pillerin ilk deşarj kapasiteleri (mAh/g)

Pil	İlk deşarj kapasitesi (mAh/g)
İşlem görmemiş grafit	436
% 0,5 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit	558
% 1 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit	852
% 3 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ile modifiye edilmiş grafit	1043

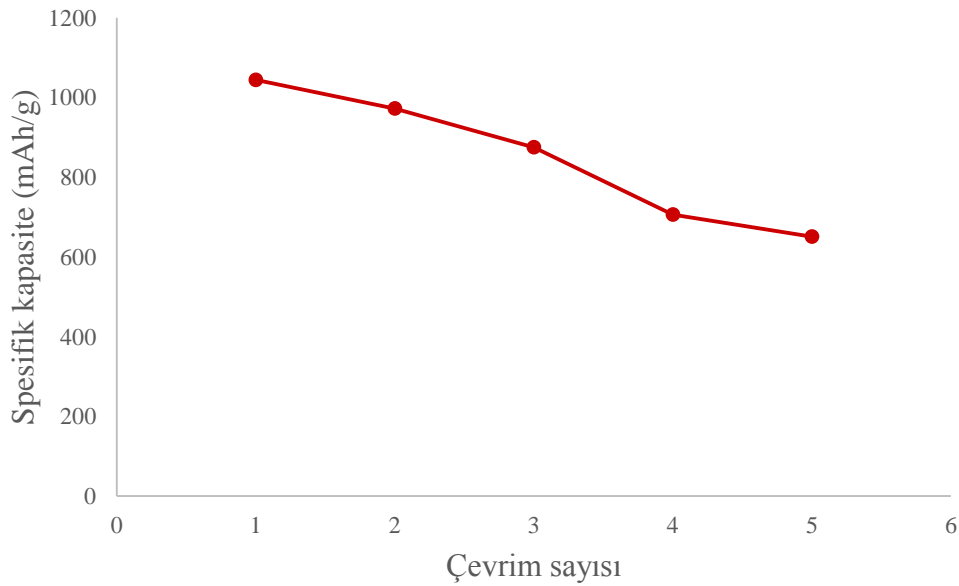
Çizelge 5.9 incelendiğinde, en yüksek ilk deşarj kapasitesinin % 3  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılan pil ile elde edilmiştir. % 3  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye

edilmiş grafit anota ait pil ölçüm sonuçları ise Şekil 5.33'de verilmiştir. Şekil 5.33 incelendiğinde, ilk çevrim verimi % 93 olup, saf grafitte göre % 60 artış göstermiştir.



**Şekil 5.33 :** % 3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait voltaj – spesifik kapasite grafiği

Şekil 5.34'de ise, ilk 5 çevrime ait spesifik kapasite değerleri verilmiştir. Şekil 5.34 incelendiğinde, çevrim sayısı arttıkça spesifik kapasite değerlerinde düşüş görülmektedir.



**Şekil 5.34 :** % 3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit anot kullanılarak üretilmiş pile ait spesifik kapasite – çevrim sayısı grafiği



### 5.3 Genel Sonuçlar

Tez alışması kapsamında, anot malzemesi olarak kullanılan grafitte, oksijen, azot ve fosfor grupları bağlanarak yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Elde edilen malzemeler, SEM ve XPS ile karakterize edilmişlerdir. Yüzey zellikleri geliştirilen bu malzemeler ile lityum iyon düğme pil üretimi gerçekleştirilerek pil performansına etkileri incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Anot aktif malzeme olarak seçilen saf grafit, oksijen, azot ve fosfor içeren farklı gruplarla modifiye edilmiş ve her birine ayrı ayrı ısıl işlem uygulanmıştır.
2. Grafit anot malzemesine oksijen grupları ekleme çalışmaları için, grafit bir boru fırında sırasıyla 480 C, 520 C, 540 C ve 580 C sıcaklıklardaki oksijen gazı ile muamele edilmiş ve elde edilen numunelerin TGA, SEM, XPS ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.
3. Oksijen grupları ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait TGA sonuçları değerlendirildiğinde, ağırlık kaybı yüzdelerinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı ve 480C, 520C, 540C ve 580C sıcaklıklar için sırasıyla % 3,7, % 6,0, % 8,1 ve % 19,5 değerlerine ulaştığı görülmektedir. % 20'nin altında kalan ağırlık kaybının yüzeyde düzensiz tutunan oksijenin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
4. Oksijen grupları ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait SEM analizi görüntüleri değerlendirildiğinde, farklı sıcaklıklardaki oksijen gazı ile işlem görmüş grafit numunelerinin, işlem görmemiş grafit numunesine kıyasla daha az hataya sahip olduğu ve prizmatik tabakanın sıcaklık artışıyla birlikte yerini temel ve pürüzsüz tabakaya bıraktığı grlmştir. Bu durumda, saf grafit yüzeyinde düzensiz olarak tutunmuş olan oksijenin, ağırlık kaybı değerlerinden de grldğu gibi, yanarak uzaklaştığı ve yerine gelen oksijenin yüzeye tutunarak daha düzgün bir yapı meydana getirdiği anlaşılmıştır.
5. Oksijen grupları ile modifiye edilmiş grafit numunelerine ait XPS sonuçları değerlendirildiğinde, bağlanma enerjilerine bakılarak oksijenin grafit yapısına dahil olduğu ve 531,94 eV ile 533,46 eV bağlanma enerjilerindeki oksijen spektrumlarının karbonil gruplarına dnştğu grlmştir.
6. FTIR sonuçlarında, 1700 cm<sup>-1</sup> bandında görülen C=O bağlarının oksijen içeren organik grupları, 3200-3600 cm<sup>-1</sup> bandında görülen O-H bağlarının hidroksil

- grupları ifade ettiği görülmektedir. XPS sonuçları ile karşılaştırıldığında, karbon spektrumlarının bağlanma enerjileri bu bilgileri doğrulamıştır.
7. Azot içeren fonksiyonel gruplarla yapılan çalışmalar, toz melamin malzeme kullanılarak gerçekleştirilmiş ve numunelere ait SEM ve XPS analizleri yapılmıştır.
  8. Bakır folyo üzerine kaplama yapmak için kıvamlı hale getirilen numune, kaplama yapıp kurutulduktan sonra SEM analizine gönderildiğinden, SEM görüntülerinde birtakım farklılıklar görülmüştür. Bu farklılıkların yapıya dahil olan karbon siyahı ve bağlayıcı maddeden kaynaklandığı görülmüş ve yüzey tabakaları bu bilgi doğrultusunda değerlendirilmiştir.
  9. Melamin miktarı arttıkça yüzeydeki pürüzlülük ve hatalar azalmıştır. Bu durum, yüzeye eklenen fonksiyonel grupların daha sıkı tutunmasını sağlamıştır. XPS sonuçlarına bakıldığında yüzeydeki azot miktarının % 0,74'ten % 2'lere çıktığı görülmüştür.
  10. Melamin ile modifiye edilen grafit numunelerine ait XPS grafikleri incelendiğinde, yapıda yüksek oranda 400 - 401 eV ve 398 eV değerinde bağlanma enerjilerine sahip piridin ve grafitik azot gruplarının oluştuğu görülmüştür. Bu durum, azotlu grupların, grafit yapısına nasıl dahil olduğunu anlamak açısından yol gösterici olmuştur.
  11. Fosfor içeren fonksiyonel gruplarla yapılan çalışmalar,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ve fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) malzeme kullanılarak gerçekleştirilmiş ve numunelere ait SEM ve XPS analizleri yapılmıştır.
  12. Ağırlıkça % 1, % 3 ve % 5  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ile ısıtılarak modifiye edilmiş grafit numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, daha önceden yapılmış olan çalışmalardan elde edilen görüntülerle karşılaştırılarak fosforun etkisiyle yüzeyde daha düzgün bir tabaka elde edildiği görülmektedir.
  13.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  için XPS sonuçları incelendiğinde, saf grafitte hiç bulunmayan fosforun, ağırlıkça % 1, % 3 ve % 5  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  içeren numunelerde sırasıyla % 1,11, % 2,72 ve % 2,97'ye yükseldiği görülmüştür. Bu durum, fosforun grafit yapısına katıldığını göstermektedir. 133 eV'de görülen bağlanma enerjileri de yapıda fosfat gruplarının oluştuğunu kanıtlamaktadır.
  14. Farklı derişimlerde (% 0,5, % 1 ve % 3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilen grafit numunelerine ait SEM görüntülerinde, saf grafitte oranla çok büyük farklılıklar görülemediği. Bu durum, XPS analizlerinde fosfor yüzdesinde meydana gelen

yalnızca % 0,1 - % 0,2'lik farktan da anlaşılmıştır. Fosforik asitin grafit yapısında beklenen değişimi göstermemesinin en temel nedeninin, grafitin ortam koşulları nedeniyle beklenenden fazla oksitlenmesi ve bu nedenle ısıl işlemin yeterli verimde gerçekleşmemesi olduğu düşünülmektedir.

15. Üretilen modifiye edilmiş anot numunelerinin, pil verimlerine etkisinin ölçülmesi için işlem görmemiş grafit numunesi ile birlikte tüm numuneler, 8 kanallı analizör cihazında ölçüme alınmıştır. Ölçüm için gerekli olan voltaj ve kapasite değerleri, literatür çalışmalarından yararlanılarak belirlenmiş ve tüm numuneler eşit koşullarda test edilmiştir.
16. 540 °C'de oksijen ile modifiye edilmiş grafit anot ile hazırlanan pilin, ilk deşarj kapasitesi 436 mAh/g'dan 445 mAh/g'a yükselmiştir. İlk çevrim verimi ise % 68 olarak belirlenmiş olup saf grafitte göre verimdeki artış % 17'dir. İlk çevrimde KEY tabakasının etkisiyle spesifik kapasitede düşüş görülmektedir.
17. % 75 melamin ile modifiye edilmiş grafit anot pilin ilk deşarj kapasitesi 517 mAh/g'dır. İlk çevrim verimi % 86 olup, saf grafitte göre ilk çevrim verimi % 48 artmıştır.
18. % 1 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ile modifiye edilmiş grafit anota ait pilin, ilk deşarj kapasitesi 400 mAh/g iken 2. çevrimde KEY tabakasının etkisi ile bu değer 319 mAh/g'a düşmüştür. İlk çevrim verimi ise % 80'dir.
19. % 3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş grafit anota ait pilin, ilk çevrim verimi % 93 olup, saf grafitte göre % 60 artış göstermiştir.
20. Pil sonuçları değerlendirildiğinde, farklı yüzey gruplarının grafit anot malzemeler üzerinde farklı etkilerinin bulunduğu ve bahsedilen etkilerin en belirgin olduğu kriterin, ilk çevrim esnasında elektrolitin bozularak anot yüzeyinde birikmesi sonucu oluşan KEY tabakasının kararlılık derecesi olduğu görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Arna, S.** (2009). Atık Pillerin Yönetimi, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 172, 32-34.
- [2] **Alessandro Volta.** (t.y.) *Wikipedia*. Alındığı tarih: 13.09.2014, adres: [http://tr.wikipedia.org/wiki/Alessandro\\_Volta](http://tr.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta)
- [3] **Ozawa, K.** (2009). *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [4] **Yesibolati, N.** (2013). *Modification of SnO<sub>2</sub> Anodes by Atomic Layer Deposition for High Performance Lithium Ion Batteries* (yüksek lisans tezi), King Abdullah University of Science and Technology.
- [5] **Zhong, C.** (2010). *Development of new electrode materials for lithium ion batteries* (master tezi), University of Wollongong.
- [6] **Daniel, C. ve Besenhard, J. O.** (2011). *Handbook of Battery Materials – Volume1*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [7] **Yang, M. C.** (2012). *Strategies to Improve the Electrochemical Performance of Electrodes for Li-Ion Batteries* (doktora tezi), University of Florida.
- [8] **Battery (electricity)** (t.y.) *Wikipedia*. Alındığı tarih: 15.09.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/Battery\\_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))
- [9] **Patey, T. J.** (2009). *Oxide Nanoparticles for Electrodes in Lithium-Ion Batteries* (doktora tezi), ETH Zürich.
- [10] **Lange, J.G.** (2012). *Improving Lithium-Ion Battery Power And Energy Densities Using Novel Cathode Architectures And Materials* (yüksek lisans tezi), University of Illinois.
- [11] **Volumetric and gravimetric energy density comparison of various battery technologies** (t.y.). Alındığı tarih: 14.02.2015, adres: <http://electrodesandmore.blogspot.com/2013/04/volumetric-and-gravimetric-energy.html>
- [12] **Batarya Teknolojileri** (t.y.) *Aim Enerji* . Alındığı tarih: 28.09.2014, adres: <http://www.aimenerji.com/arge-projeleri>
- [13] **Lithium** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 16.09.2014, adres: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium>
- [14] **Elektrokimya** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 28.09.2014, adres: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektrokimya>
- [15] **Linden, D. ve Reddy, T. B.** (2002). *Handbook of Batteries – Third Edition*. Mc-Graw Hill Companies, Inc., United States of America.

- [16] **Kiehne, H. A.** (2003). *Battery Technology Handbook – Second Edition*. Marcel Dekker, Inc., Breckerfeld, Germany.
- [17] **Charging lithium ion** (t.y.). Battery University. Alındığı tarih: 20.11.2014, adres:[http://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_lithium\\_ion\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries)
- [18] **Simpson, C.** (2011). Characteristics of Rechargeable Batteries. *Texas Instruments*. Alındığı tarih: 20.11.2014, adres: <http://www.ti.com/lit/an/snva533/snva533.pdf>
- [19] **Linden, D. ve Reddy, T. B.** (t.y.). A short battery primer. *Handbook of Batteries*. Alındığı tarih: 21.11.2014, adres: <http://web.mit.edu/2.009/www/resources/mediaAndArticles/batteriesPrimer.pdf>
- [20] **Park, J.** (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [21] **Zao, M.** (2001). *Electrochemical Studies of Lithium-Ion Battery Anode Materials in Lithium-Ion Battery Electrolytes* (doktora tezi), Ohio University.
- [22] **Polat, B. D. ve Keleş, Ö.** (2012). Lityum iyon pil teknolojisi. *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji Mühendisleri Odası*, 42-48.
- [23] **Courtney, I. A.** (1992). The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Dissertation*, 11-14.
- [24] **Beaulieu, L. Y., Eberman, K. W., Tumer, R. L., Krause, L. J. ve Dahn, J.R.**, (2001). Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, 9, A137-A140.
- [25] **Nishi, Y.**, (2001). Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and The Future, *Journal of Power Sources*, 100, 101-106.
- [26] **Fransson, L.** (2002). *Design and Characterisation of new Anode Materials for Lithium-Ion Batteries* (doktora tezi), Uppsala University, Uppsala.
- [27] **Mantia, F.** (2008). *Characterization of Electrodes for Lithium-Ion Batteries through Electrochemical Impedance Spectroscopy and Mass Spectrometry* (doktora tezi), ETH Zürich.
- [28] **Gullbrekken, Ø.** (2012). *Thermal characterisation of anode materials for Li-ion batteries* (yüksek lisans tezi), Norwegian University of Science and Technology.
- [29] **Kılıç, F.** (2008). *Bazı lityum metal vanadat içerme bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi* (yüksek lisans tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [30] **Electrochemistry** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 01.11.2014, adres: <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrochemistry>
- [31] **Park, J.** (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.

- [32] **Sarıkaya Y.** (2008). *Fizikokimya – Genişletilmiş 9. Baskı*. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- [33] **Balbuena, P. B. ve Wang, Y.** (2004), *Lithium-Ion Batteries – Solid Electrolyte Interphase*. Imperial College Press, London.
- [34] **Fourier transform infrared spectroscopy** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 03.12.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier\\_transform\\_infrared\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy)
- [35] **Raman saçılması** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 08.11.2014, adres: [http://tr.wikipedia.org/wiki/Raman\\_saçılması](http://tr.wikipedia.org/wiki/Raman_sacilmasi)
- [36] **Paravasthu, R.** (2012). *Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Cathode Materials In The System  $(1-x-y)LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2 \cdot xLi_2MnO_3 \cdot yLiCoO_2$*  (yüksek lisans tezi), Colorado State University, Colorado.
- [37] **Patey, T. J.** (2009). *Oxide Nanoparticles for Electrodes In Lithium-ion Batteries*. ETH Zürich.
- [38] **X-ray crystallography** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 12.11.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_crystallography](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography)
- [39] **Scanning electron microscope** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 15.11.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)
- [40] **Czichos, H., Saito, T. and Smith, L.** (2006). *Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer Science & Business Media.
- [41] **Knoll, M., Ruska, E.** (1932). Das Elektronenmikroskop, *Zeitschrift für Physik, Volume 78, Issue 5-6*, 318-339.
- [42] **Leng, Y.** (2009) *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons.
- [43] **Ardenne, M.** (1938), Das Elektronen-Rastermikroskop, *Zeitschrift für Physik, Volume 109, Issue 9-10*, 553-572.
- [44] **Thermogravimetric analysis** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 18.11.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric\\_analysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis)
- [45] **Yuca, N.** (2010). *Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **X-ray fluorescence** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 20.11.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_fluorescence](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence)
- [47] **Energy dispersive X-ray spectroscopy** (t.y.). *Wikipedia*. Alındığı tarih: 22.11.2014, adres: [http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy)
- [48] **Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R.** (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60 (9), 702, DOI: 10.1021/ed060p702.
- [49] **Reece, C.** (2008). An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy, *presentation slides from 3rd International Workshop on Thin films and New Ideas for pushing the limits of RF Superconductivity at Jefferson Lab*, Newport News, VA.

- [50] **Breitkopf, C.** (2012). *Impedance Spectroscopy, lecture notes from the Lecture Series at Fritz-Haber-Institute, Berlin.*
- [51] **Placke, T., Siozios, V., Schmitz, R., Lux, S. F., Bieker, P., Colle, C.,** ve diğ. (2012). Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources, 200,* 83-91.
- [52] **Shim, J. ve Striebel, A.K.** (2007). Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources, 164,* 862–867.
- [53] **Wu, Y. P., Jiang, C., Wan, C. ve Holze, R.** (2003). Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite, *Solid State Ionics, 156,* 283– 290.
- [54] **Cai, D., Wang, S., Lian, P., Zhu, X., Li, D., Yang, W. ve Wang, H.** (2013). Superhigh capacity and rate capability of high-level nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta, 90,* 492-497.
- [55] **Laia, L., Zhu, J., Li, Z., Yu, D., Jiang, S., Cai, X., Yan, Q. ve Lam, Y. M.** (2013). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/nitrogen modified graphene electrode as Li-ion battery anode with high reversible capacity and improved initial cycle performance, *Nano Energy* (In Press).
- [56] **Park, M.-S., Kim, J.-H., Jo, Y.-N., Oh, S.-H., Kim, H. ve Kim, Y.-J.** (2011). Incorporation of phosphorus into the surface of natural graphite anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry. 21,* 17960-17966.
- [57] **Park, M.-S., Lee J., Lee, J.-W., Ki J. K., Jo, Y.-N., Woo, S.-G. ve Kim, Y.-J.** (2013). Tuning the surface chemistry of natural graphite anode by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> treatments for improving electrochemical and thermal properties. *Carbon, 62,* 278-287.
- [58] **Marino, C., Debenedetti, A., Fraise, B., Favier, F. ve Monconduit, L.** (2011). Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications, 13,* 346 – 349.
- Url-1** <<https://www.nkfu.com/alessandro-volta-kimdir/>>, alındığı tarih: 14.02.2015.
- Url-2** <<http://atanesa.atauni.edu.tr/NesneGor.aspx?NesneId=8706>>, alındığı tarih: 05.08.2014.
- Url-3** <<http://www.esrf.eu/news/general/lithium-surprises>>, alındığı tarih: 20.09.2014.
- Url-4** <<http://forum.mekatronikmuhendisligi.com/Konu-Lityum-iyon-piller.html>>, alındığı tarih: 05.11.2014.
- Url-5** <<http://polmag.itu.edu.tr/endustri.html>>, alındığı tarih: 07.11.2014.
- Url-6** <<http://www.unh.edu/research/sites/unh.edu.research/files/images/uic/iS10FTIR>>, alındığı tarih: 07.11.2014.
- Url-7** <<http://kuytam.ku.edu.tr/Facilities>>, alındığı tarih: 10.11.2014.



**Url-8** <<http://www.tescan.com/en/products/vega-sem/vega3-sb>>, alındığı tarih: 15.11.2014.

**Url-9** <<http://www.mtixtl.com/8ChannelsBatteryAnalyzer-BST8-WA.aspx>>, alındığı tarih: 07.12.2014.

**Url-10** <<http://www.mtixtl.com/304StainlessSteelSpacerforCR20XXCell15.8mmDiamx0.5mm.aspx>>, alındığı tarih: 08.02.2015.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Nergis Akın  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 11.12.1988, Üsküdar  
**E-posta** : nergis\_akin@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Ağustos 2014 – ... 3M Türkiye Sanayi ve Ticaret A.Ş.  
Mart 2012 – Ağustos 2014 CHT Tekstil Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Akın, N. ve Yavuz, N. (2014). Lityum iyon pillerde anot malzemesi geliştirme. *İTÜ Enerji Enstitüsü – Seminer Sunumu*, Mayıs 8, 2014, İstanbul.