

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BOR İÇEREN YENİ POLİOKZOMETALAT
FONKSİYONLAŞTIRILMIŞ GRAFEN KUANTUM
NOKTACIKLARININ SENTEZİ VE LİTYUM-İYON
PİLLERDE ANOT MALZEME OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR HOR

DENİZLİ, EKİM - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**BOR İÇEREN YENİ POLİOKZOMETALAT
FONKSİYONLAŞTIRILMIŞ GRAFEN KUANTUM
NOKTACIKLARININ SENTEZİ VE LİTYUM-İYON
PİLLERDE ANOT MALZEME OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR HOR

DENİZLİ, EKİM - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Özgür HOR

ÖZET

**BOR İÇEREN YENİ POLİOKZOMETALAT FONKSİYONLAŞTIRILMIŞ
GRAFEN KUANTUM NOKTACIKLARININ SENTEZİ VE LİTYUM-
İYON PİLLERDE ANOT MALZEME OLARAK KULLANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖZGÜR HOR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NECİP ATAR)

DENİZLİ, EKİM - 2021

Bu tez çalışmasında, bor içeren yeni poliokzometalat türevleri ile grafen kuantum noktacıklarını (GQDs) içeren nanokompoziti temelli anot malzeme geliştirilerek Li iyon pillerde kullanılması hedeflenmektedir. Bor ülkemizin sahip olduğu ancak yeterince değerlendirmediğimiz en önemli maden kaynaklarından birisidir. Uzun yıllardan bu yana ülkemizde bor ile çalışan tüm araştırmacıların üzerinde ittifak ettikleri husus; uç bor ürünlerine geçerek katma değeri yüksek ürünler üretmediğimiz; dolayısıyla bu kaynağımızdan yeterince yararlanamadığımız gerçeğidir. Bu noktadan hareketle bu tez çalışmasında lityum-iyon bataryalarda (LIBs) anot olarak kullanılacak yeni bor bileşiklerini içeren nanokompozitlerin üretilmesini ve bu malzemeleri kullanarak bir LIBs prototipinin geliştirilmesini amaçlamaktayız. Proje kapsamında anotta karbon malzeme olarak iletkenliği ve yüksek yüzey alanından dolayı GQDs, inorganik malzeme olarak bor ve serbest NH_2 uçları içeren poliokzometalat (POM) kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozitte GQDs ile bor poliokzometalat (BPOM) birbirine kovalent bağlanmış haldedir (GQDs/BPOM).

ANAHTAR KELİMELER: Grafen, Bor, Poliokzometalat, Lityum-iyon Pil

ABSTRACT

SYNTHESIS OF BORON CONTAINING NEW POLYOXOMETALATE FUNCTIONALIZED GRAPHEN QUANTUM DOTS AND THEIR USE AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

MSC THESIS

ÖZGÜR HOR

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY ENGINEERING**

(SUPERVISOR:PROF. DR. NECİP ATAR)

DENİZLİ, OCTOBER 2021

In this study, a nanocomposite-based anode material containing new boron-including polyoxometalate and graphene quantum dots (GQDs) is aimed to be developed and used for Li-ion batteries. Boron is one of the most important mineral resources that our country has but we cannot evaluate it enough. The point that all researchers working with boron in our country for many years have agreed on; we cannot produce products with high added value by switching to end boron products; Therefore, it is the fact that we cannot make use of this resource sufficiently. From this point of view, in this project, we aim to produce nanocomposites containing new boron compounds that can be used as anodes in lithium-ion batteries (LIBs) and to develop a LIBs prototype using these materials. Within the scope of the study, GQDs will be used as carbon material in the anode due to its conductivity and high surface area, and polyoxometalate (POM) containing boron and free NH_2 ends will be used as inorganic material. In the nanocomposite to be obtained, GQDs and boron polyoxometalate (BPOM) will be covalently bonded to each other (GQDs/BPOM).

KEYWORDS: Graphene, Boron, Polyoxometalate, Lithium-ion Battery

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	4
2.1 Konu ve Kapsam	4
3. YÖNTEM	23
3.1 Kullanılan Kimyasallar	23
3.2 Nanokompozitin ve Elektrotların Hazırlanması	26
3.3 Karakterizasyon ve Li-iyon Pil Çalışmaları	26
4. BULGULAR	28
4.1 Karakterizasyon Çalışmaları	28
4.2 Lityum İyon Pil Çalışmaları	32
5. KAYNAKLAR	35
6. ÖZGEÇMİŞ	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Şarj edilebilir Li-iyon hücresinde şarj/deşarj sırasında iyonların ve elektronların hücre içerisindeki hareketi.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 2.2: Karbon temelli anot elektrotların kullanıldığı Li-iyon hücrelerinde elektrolit katkı maddesi olarak kullanılacak bazı bileşiklerin moleküler yapıları.....	14
Şekil 2.3: (a) Grafen ve (b) Grafit yapıları	18
Şekil 3.1: Grafen oksit (GO) sentez aşamaları.....	24
Şekil 2.5: Grafen tabakalarından grafen kuantum noktalarının eldesi	24
Şekil 2.6: Grafitik karbon nitrür'ün yapısal bölümleri s-triazin (a) ve tri-s-triazin (b)	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 3.1: CPF'nin SWV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi (n = 6)	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 4.1: Sentezlenen (a) GO ve (b) GQDs 'nin TEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.2: (a) Grafit , (b) GO , (c) GQDs 'nin IR spektrumları.....	33
Şekil 4.3: (a) BPOM ve (b) GQDs/BPOM' nin SEM görüntüleri	30
Şekil 4.4: GQDs/BPOM nanomalzemenin EDX analizi	30
Şekil 4.5: GQDs/BPOM nanomalzemenin XPS spektrumu.....	31
Şekil 4.6: (a) BPOM ve (b) BPOM/GQDs anot elektrotlarının galvanostatik şarjdeşarj testleri.....	32
Şekil 4.7: BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının çevrim performansı. .	33
Şekil 4.8: BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının elektrokimyasal empedans testleri.	34

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Li-iyon pil elektroliti sisteminde kullanılan bazı tuzlar ve inorganik çözücülerin özellikleri.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Tablo 4.1: L olarak kullanılacak amin grubu içeren ligantlar	25

SEMBOL LİSTESİ

LIBs	:	Lityum-iyon batarya
GQDs	:	Grafen kuantum noktacıları
POM	:	Poliokzometalat
BPOM	:	Bor içeren poliokzometalat
M	:	Molar
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
KEY	:	Katı-elektrolit ara yüzeyi
nm	:	Nanometre
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskop
XPS	:	X-Işınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	:	X-ışınları difraksiyonu
TEM	:	Geçirgen Karbon Mikroskobu
EIS	:	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CV	:	Dönüşümlü voltametri
GCE	:	Camsı karbon elektrot

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmalarım süresince destek ve yol gösterici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Necip ATAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm süreç boyunca yanımda olup beni destekleyen eşime ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Özgür HOR

1. GİRİŞ

Bor ülkemizin sahip olduğu ancak yeterince değerlendirmediğimiz en önemli maden kaynaklarından birisidir. Uzun yıllardan bu yana ülkemizde bor ile çalışan tüm araştırmacıların üzerinde ittifak ettikleri husus; uç bor ürünlerine geçerek katma değeri yüksek ürünler üretmediğimiz; dolayısıyla bu kaynağımızdan yeterince yararlanamadığımız gerçeğidir. Bu noktadan hareketle bu projede lityum-iyon bataryalarda (LIBs) anot ve katot elektrot olarak kullanılabilir yeni bor bileşikleri içeren nanokompozitlerin üretilmesini ve bu malzemeleri kullanarak bir LIBs prototipinin geliştirilmesini amaçlamaktayız. LIBs depo edilebilir ve taşınabilir enerji kaynakları olarak pek çok kullanım alanı olan ticari öneme sahip malzemelerdir. Bu konu ile ilgili araştırmalar bu bataryaların daha uzun ömürlü ve daha çok enerji depolayabilen malzemeler olması üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu da ancak daha iyi katot ve anot malzemeler ile mümkün olmaktadır. Bu bataryalarda genelde anot olarak grafen, katot olarak ise LiCoO_2 kullanılmaktadır. Ancak her iki malzemede de problemler yaşanmaktadır. Bu problemler teorik kapasitelerinin pratikte yarısının kullanılabilmesi, şarj ve deşarj kapasitelerinin yetersizliği, çevrim sürelerinin azlığı olarak sayılabilir. Proje kapsamında anotta karbon malzeme olarak iletkenliği ve yüksek yüzey alanından dolayı GQDs, inorganik malzeme olarak bor ve serbest NH_2 uçları içeren poliokzometalat (POM) kullanılacaktır. Elde edilecek nanokompozitte GQDs ile bor poliokzometalat (BPOM) birbirine kovalent bağlanmış halde (GQDs/BPOM) olacaktır. Elde edilecek nanokompozitlerin elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilerek en iyi sonuçların alındığı malzemelerden bir LIBs prototipi geliştirilmeye çalışılacaktır. Buradaki amacımız mevcut LIBs'den daha yüksek performans gösterecek anot ve katot elektrotlar elde etmektir. Bor elementini POM içerisinde kullanmak istememizin sebebi borun en sevdiği elementin oksijen olmasından kaynaklanmaktadır. BPOM'ların en merkezinde tetrahedral BO_4 yapısı bulunmaktadır. Bu tetrahedral yapı POM yapısına ek bir kararlılık kazandırmaktadır. Böylece merkezinde bor olan POM sentezleyerek diğer POM'lardan daha kararlı POM elde etmiş olacağız. Dolayısıyla bor elementi sayesinde daha kararlı anot ve katot elektrotlar hazırlama imkânımız olacaktır. POM'un literatürü incelendiğinde LIB araştırmalarında çok az kullanıldığı, BPOM'un literatürüne bakıldığında ise endüstri için bu kadar önemli olan LIBs'nin yapımında BPOM'un hiç kullanılmadığı görülmektedir. O halde borik asitten yola

çıkılarak dolayısıyla bu bileşiğin tüketimini de artırarak özellikli BPOM içeren karbon nanokompozitlerin üretimi ve enerji olarak çok önemli ve pazar sorunu olmayan LIBs'de kullanım imkânlarının araştırılacak olması bu projenin özgünlüğünü artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında hem mevcut bor ürünlerine kullanım alanları oluşturulması hem yeni ve özellikli bor malzemeleri geliştirilmesi hem de pazar probleminin olmadığı bir alanda uygulama imkânlarının araştırılması hedeflenmektedir. Böylelikle ülkemizin önemli bir kaynağı olan bor elementine mevcut borik asitin tüketilmesi sureti ile yeni bir kullanım alanı kazandırılacaktır. Yeni ve özellikli katma değeri yüksek uç bor bileşikleri üretilecektir. Bu bileşikler milyarlarca dolarlık bir ticaret hacmi olan LIBs gibi önemli bir alanda kullanım imkânı bulacaktır. LIBs taşınabilir elektrokimyasal enerji kaynaklarıdır ve başta cep telefonu, lap top, elektrikli arabalar ve uçaklar olmak üzere pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu pillerde bulunan anot ve katot malzemenin deşarj ve şarj kapasiteleri, çevrim sayıları, kararlılıkları vd. özellikleri bu pillerin kalitesini belirlemektedir.

Poliokzometalatlar son 20 yılda malzeme biliminde çalışan araştırmacıların en çok kullandıkları kimyasallardandır. BPOMs ise POM toplumunun henüz en küçük ailesidir. Borik asitin kullanıldığı yeni BPOM esaslı nanokompozitler hazırlamak ve bunları hiç denemedikleri büyük ticari öneme sahip LIBs'da kullanmak böylece katma değeri yüksek uç bor ürünleri geliştirerek ülkemizin toplumsal refahına katkıda bulunulacak olması bu projenin özgün bir çalışma olduğunun göstergesidir. Bor elementi ülkemizin sahip olduğu en değerli madenlerden biridir. Büyük çoğunluğunun ülkemizde bulunması ve açık ocak işletmeciliği ile işleniyor olması da bu değeri artırmaktadır. Ancak ülkemizde 120 yılı aşkındır bu elementi içeren madenlerin üretimi yapılsa da bu madenlerden yeteri kadar faydalandığımız söylenemez. Son 10 yıldan bu yana dünya bor tüketiminin % 25 artmasına ve tedarikçi anlamında dünya lideri olmamıza karşın bu madenden hak ettiğimiz parayı kazandığımız da söylenemez. Bunun en önemli sebebi bor elementi üzerinde yeterince bilimsel araştırma yapılamamasıdır. Dolayısıyla yeni kullanım alanları oluşturulamaması ve tüketim miktarının artırılamamasıdır. Bir başka şekilde söyleyecek olursak katma değeri yüksek uç bor bileşiklerine geçilememesidir. Oysa dünya bu konuda bir hayli yol almış ve bizden çok uygun fiyatlarla aldıkları

hammadelerden katma değeri yüksek uç bor bileşiklerine geçerek bize ve diğer ülkelere cam elyafı, seramik, tarım, deterjan, ferrobör ve diğer kullanım alanlarında ara girdi malı olarak pazarlamışlar ve pazarlamaya da devam etmektedirler. Ülkemizin 2023 yılı ihracat hedefi olan 500 milyar dolarlık rakamı da düşünecek olursak bor elementini ve/veya bileşiklerini kullanarak katma değeri yüksek, yükte hafif pahlada ağır ürünleri üretmemiz, patentlerini almamız ve tüm dünyaya ihraç etmemiz gerekmektedir. Bu politika tüm sektörlerle uygulandığında ihracatımızı ithalatımızı geçecek ve üretimi tüketiminden çok olan bir toplum haline gelmiş olacağız.

1.1 Tezin Amacı

- Lityum-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanılmak üzere serbest NH_2 ve/veya NH grubu içeren organik katkılı iyonik BPOM bileşimini sentezlemek ve yapısını karakterize etmektir.
- Anot olarak kullanılacak bu bileşik ile GQDs'un birbirlerine KOVALENT olarak bağlanacağı GQDs/BPOM nanokompozitini elde etmektir.
- Ülkemizin önemli bir zenginliği olan bor elementini kullanarak katma değeri yüksek uç bor bileşiklerini elde etmek, bu bileşiklere LIBs'lerde kullanım alanı bulmak, böylelikle ülkemizin bu alandaki bilgi birikimini artırmak, teknolojik üretim kapasitesini geliştirmek ve ihracatının artmasına katkıda bulunmaktır.
- Mevcut LIBs'da anot olarak kullanılan grafenden daha kararlı daha yüksek deşarj kapasitesi (Grafinin gösterdiği 372 mAh/g'dan daha yüksek bir kapasiteye ulaşmak) ve daha yüksek çevrim sayısına sahip GQDs/BPOM nanokompozit anot elektrot elde etmektir.

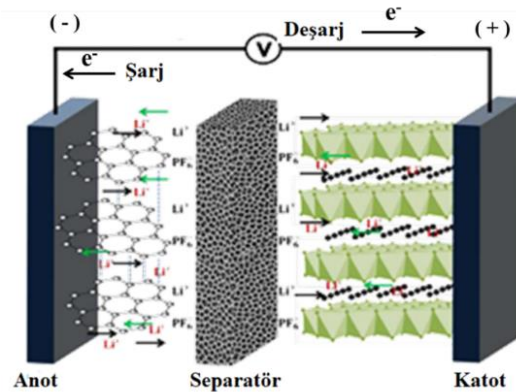
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Konu ve Kapsam

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve gelişmekte olan ülkelerde yaşam standartlarındaki iyileşmeye bağlı olarak sürekli artmakta olan küresel enerji talebi, büyük oranda petrol, kömür ve doğal gaz gibi rezervleri hızla tükenen, asit yağmurları ve küresel ısınma gibi çevre problemlerine neden olan fosil yakıtlar tarafından sağlanmaktadır (Dresselhaus ve Thomas, 2001; Larcher ve Tarascon, 2015; Arico vd., 2011). Bu nedenle, çevre dostu ekonomik çözümler geliştirmek için güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, dalga enerjisi ve rüzgar enerjisi gibi temiz ve verimli yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Larcher ve Tarascon, 2015; Dunn vd., 2011). Ancak, yenilenebilir enerji kaynakları kesintili olup, ihtiyaca yönelik üretilmediği için, bu kaynakların en verimli şekilde kullanılabilmesi için yüksek performanslı enerji depolama sistemleri ile entegre edilmesi gereklidir (Dunn vd., 2011; Chu ve Majumdar, 2012; Liu vd., 2013; Yang vd., 2011). Süperkapasitörler, yüksek performanslı şarj edilebilir lityum (Li) piller (Li-iyon, Li-S ve Li-hava piller), sodyum (Na) piller (Na-iyon, Na-S ve Na-hava piller), çinko (Zn)-hava pilleri ve vanadyum redoks akışlı piller, yüksek spesifik kapasite, enerji ve/veya güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü, mükemmel hız performansı ve tasarım esneklikleri nedeniyle en umut verici enerji depolama sistemleridir (Tarascon ve Armand, 2011; Liu vd., 2013; Yang vd., 2011). Piller, kimyasal özellik ve geometrik yapıda olan “hücre” adı verilen enerji depolama birimlerinden oluşan, kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama sistemlerinden biridir (Xu, 2014; Li vd., 2011). (i) şarj edilemeyen piller (birincil piller), (ii) şarj edilebilir piller (ikincil piller) ve (iii) rezerv pilleri olmak üzere üç farklı sınıfta incelenmektedir (Jeong vd., 2011). Birincil piller çoğunlukla, taşınabilir elektrikli cihazlar için uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve küçük boyutlara sahip, kolay kullanılabilen ucuz bir enerji depolama kaynağı olmasına rağmen sürdürülebilir ve çevre dostu olmaması gibi dezavantajlara sahiptir (Liv vd., 2011). Enerji yoğunluğu, birincil pillere kıyasla nispeten daha düşük olan ikincil piller ise, sahip olduğu yüksek deşarj hızı, yüksek

güç yoğunluğu özellikleri, sürdürülebilir oluşu ve düşük sıcaklıklarda dahi etkin performans gösterebilmesi ile öne çıkmaktadır (Jeong vd., 2011). Li-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama sistemlerine yönelik yapılan araştırmalar sonucu, bilenen en hafif ve elektronegatifliği en düşük alkali metal olan Li metali, sahip olduğu yüksek standart elektrot potansiyeli (-3.0- 4.0 V) ile pil teknolojilerinde en çok tercih edilen elementlerden biri olmuştur. Düşük elektronegatiflik ile yüksek nominal voltaj sağlarken, düşük molekül ağırlığı sayesinde ise yüksek enerji yoğunluğu ($\sim 180 \text{ Wh.kg}^{-1}$) sağlamaktadır (Jeong vd., 2011). Li-iyon hücreler, sahip olduğu 3.86 A.h.g-1 teorik spesifik enerji yoğunluğu ile diğer hücre teknolojilerine kıyasla daha geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Anotta, Li metali yerine karbon kullanılan ve tersinir özellik gösteren ilk ticari Li-iyon pil (LIP), 1991 yılında Sony tarafından üretilmiştir (Li vd., 2011; Liu vd., 2008; Candelaria vd., 2012). Ardından, gelişen LIP teknolojisi ile cep telefonları, video kameralar, dizüstü bilgisayarlar gibi pek çok elektronik cihazlarda kullanıma başlanmıştır. Bir Li-iyon hücresi, katot adı verilen pozitif elektrot, anot adı verilen negatif elektrot ve Li^+ iyonlarının geçişini sağlayan çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolit ile iki elektrotun birbiri ile temasını engelleyen separatörden (ayırıcı membran) oluşmaktadır (Şekil 1). Katot elektronegatif bir malzeme olup, pilin şarj sırasında, kristal yapısında bulunan aktif malzeme (Li^+ iyonları) ve serbest elektronlar katottan ayrılır ve iyonlar hücre içerisinden elektrolit yardımıyla, elektronlar ise hücre dışından dış bir iletken yardımıyla anota doğru göç eder. Anot elektropozitif bir malzeme olup, pilin şarj sırasında, katottan elektrolit içerisinde gelen iyonlarla (Li^+ iyonları), dış iletkenden gelen serbest elektronları yapısında toplar. Pilin deşarj sırasında ise tam tersi işlev görerek, iyonları tekrar elektrolit içerisinden iletirken, serbest elektronları ise dış iletken ile katoda iletir (Li vd., 2011; Tao vd., 2011). Dış iletkenden iletilen elektronlar bir elektronik cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlar. Elektrolit, hücre içerisinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan iyonların katot ve anot arasında hareketini sağlayan hücre bileşenidir (Tao vd., 2011; Taige vd., 2012). Bu hücre elemanlarının yanında elektronların katot ve anot malzemelerinden ayrılıp dış iletkene iletilmesini sağlayan akım toplayıcıları da hücre içerisinde mevcuttur. Akım toplayıcı olarak anotta genellikle bakır (Cu), katotta ise genellikle alüminyum (Al) kullanılmaktadır (Tao vd., 2011). Bir pilin performansını belirleyen spesifik enerji (Wh.kg^{-1}) ve enerji yoğunluğu (Wh.L^{-1}) değerlerinin yüksek olabilmesi için;

- Pilin depolayabildiği enerji miktarı olarak tanımlanan spesifik kapasitenin yüksek olması,
- Katodun yüksek, anodun ise düşük standart redoks potansiyeline sahip olması sonucu, yüksek hücre voltajına sahip olması,
- Yüksek döngü ömrüne sahip olabilmesi için katot ve anottaki elektrokimyasal reaksiyonların yüksek tersinirlikte olması gerekmektedir (Tao vd., 2011; Li vd., 2011). Elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon ürünlerinin elektrolitte çözünürlüğü de elektrot reaksiyonları ve pil performansı için önemli bir parametredir (Tao vd., 2011; Taige vd., 2012). Reaksiyon ürünü elektrolitte yüksek oranda çözünebilen bir malzeme ise, elektrot şarj boyunca bozunarak başlangıçtaki yapısını kaybedecek ve çözünen bileşenler elektrot yüzeyinde birikecektir. Bu durumda tekrar şarj edilebilirlik problemi ortaya çıkacaktır. Bu nedenle bir pil hücresi tasarlanırken, her bir pil bileşeni optimize edilmelidir.



Şekil 2.1: Şarj edilebilir Li-iyon hücresinde şarj/deşarj sırasında iyonların ve elektronların hücre içerisindeki hareketi

Li-iyon hücresi bileşenleri :

- Katot elektrot malzemesi; Li-iyon pillerde kullanılan katot malzemeleri yapılarına göre üç sınıfta toplanabilir; i) LiMO_2 (M= Co, Ni, Mn vb.) gibi tabakalı bileşikler; ii) LiM_2O_4 (M= Mn vb.) gibi spinel bileşikler; iii) LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Ni vb.) gibi olivin bileşikleridir (Nazri ve Pistoia, 2008; Tao vd., 2011; Li vd., 2011). En yaygın kullanılan katot malzemeleri ve özellikleri sunulmuştur. Kolay hazırlanma, yüksek çalışma voltajı, yüksek spesifik

kapasitesi ve döngü verimi, uzun döngü ömrü ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı 1997'ye kadar en yaygın olarak kullanılan katot LiCoO_2 olmuştur. Sahip olduğu tabakalı yapı, Li^+ iyonlarının kolayca yapıya giriş çıkışını sağlayabilmektedir (Tao vd., 2011). Ancak, Fe, Mn gibi elementlerin, Co'ya kıyasla doğada daha fazla bulunması, ucuz oluşu ve fizikokimyasal özellikleri sayesinde, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ve türevleri Co içerikli katot malzemelerine alternatif olarak kullanılmaktadır (Li vd., 2011). Bu bileşiklerden LiFePO_4 , düşük maliyet, toksik olmaması, yüksek termal kararlılık ve $\sim 170 \text{ mAh.g}^{-1}$ gibi yüksek spesifik kapasitesi sayesinde, günümüzde en çok kullanılan katot malzemeleri arasında yer almaktadır (Candelaria vd., 2012; Tao vd., 2011).

- Anot elektrot malzemesi; Li-iyon piller üzerine ilk yapılan çalışmalarda anot olarak, yüksek spesifik kapasitesi nedeniyle Li metali kullanılmıştır. Ancak, Li metalinin düşük ergime sıcaklığı ($\sim 180^\circ\text{C}$), elektrolitlere karşı yüksek aktifliği, şarj/deşarj sırasında Li elektrot yüzeyinde oluşan dendritik büyümeler sonucu elektrotların birbirine değerek kısa devre yapması gibi sorunlar nedeniyle hücrede patlama/yanma gibi güvenlik sorunları oluşturmuştur (Ward vd., 2006; Nazri ve Pistoia, 2008; Tao vd., 2011). Bu nedenle, araştırmacılar metalik Li anot yerine, yüksek spesifik kapasite sahip, kolay üretilebilir/bulunabilir, çevre dostu alternatif anot elektrot malzemeleri üzerine yoğunlaşmıştır (Ward vd., 2006; Nazri ve Pistoia, 2008). Ticari Li-iyon pillerde, anot malzemesi olarak, Li^+ iyonun interkalasyon yapabildiği, doğal veya sentetik grafit, grafen, karbon siyahı veya aktif karbon, karbon fiber gibi yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemeler veya kullanım alanına göre lityum-alaşım metalleri tercih edilmektedir (Hayner vd., 2012). Grafitik anota kıyasla, daha yüksek spesifik kapasite değerlerine ulaşılan Li-alaşım metali anotları (LiAl , Li_3Sb , Li_3As vb.) şarj/deşarj sırasında, hacim değişimine (genişleme/büzüşme) (Si için $\sim 300\%$) uğradıkları için kısa ömürlü ve düşük döngü verimine sahiptirler. Bu nedenle araştırmalar, yüksek döngü ömrüne sahip karbon temelli anot elektrotların geliştirilmesine yönelmiştir (Nazri ve Pistoia, 2008; Wang vd. 2018). Karbon temelli bir Li-iyon hücresinde, şarj sırasında Li^+ iyonlarının karbon tabakaları arasına yerleşmesine "interkalasyon";deşarj sırasında ise Li^+ iyonlarının tabakalar arasından ayrılarak katoda doğru ilerlemesine "de-interkalasyon" adı

verilmektedir. Elektrotta şarj/deşarj süresince yapısal bir değişiklik olmadığından, karbon temelli anotlar uzun döngü ömrüne sahiptir (Hayner vd., 2012). Anotta grafitin kullanıldığı bir Li-iyon hücresinde, grafit tabakaları ile Li⁺ iyonunun tersinir reaksiyonu sonucu lityum, LiC₆ bileşiğine dönüşmektedir. LiC₆'nın kimyasal potansiyeli metalik lityumunkinden daha düşük olduğundan güvenlik avantajı da sağlamaktadır (Liu vd., 2008; Candelaria vd. 2012). Li-iyon hücrede ilk şarj sırasında, elektrot yüzeyinde elektrolitin indirgenmesi sonucu pasivasyon tabakası olarak da adlandırılan katı-elektrolit ara yüzeyi (KEY tabakası) oluşmaktadır. Bu tabakanın yapısı ve kalınlığı kontrol edilemez ise, güç yoğunluğu ve hücre voltajında azalmaya neden olmakta ve şarj verimliliğini düşürerek pil performansını olumsuz etkilemektedir (Tarascon ve Armand, 2011; Wang vd., 2018). Kontrol edilebilir ve kararlı yapıdaki bir KEY tabakası, iyonik olarak iletken ama elektronik olan yalıtkan olduğundan, Li⁺ iyonlarının şarj-deşarj döngüsü sırasında geçişine izin verirken, elektron transferini kısıtlayarak elektrolitin daha fazla indirgenmesini engelleyebilmektedir. Böylece, kararlı kapasite sağlayarak elektrolitte birçok kez döngü gerçekleştirebilir. KEY tabakasının tasarımı ve kontrolü için, elektrot-elektrolit arayüzey kimyasının ve özelliklerinin tam olarak aydınlatılması gereklidir (Wang vd., 2018). Li-iyon hücresinin döngü ömrünü arttırmak, anot malzemesinin deformasyonunu yavaşlatmak/azaltmak amacıyla, yüksek yüzey alanına sahip, hacimsel değişimi tolere edebilecek olan, karbon nanotüp, karbon fiber ve grafen temelli anot malzemelerin kullanımı büyük önem kazanmıştır (Ward vd., 2006; Hayner vd., 2012; Wang vd., 2018).

- Separatör (Ayrıcı); Li-iyon hücrenin temel bileşenlerinden biri olan separatör, düşük maliyete sahip, Li⁺ iyonlarının elektrotlar arasında iletimini sağlayabilen, elektrotların temasından kaynaklanan kısa devreyi engelleyen, gözenekli yapıdaki membranlardır. En sık kullanılan separatör malzemeleri, Polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinilidenflorürdür (PVdF) (Ward vd., 2006).
- Elektrolit; çoğu araştırma, elektrot malzemelerinin tasarımına ve kimyasına odaklanmış olsa da, elektronların geçişini izole ederken iki elektrot arasında iyonik akımı ileten elektrolit, elektrotların tam performanslı çalışmasını etkileyen en önemli bileşen olarak kabul edilmektedir (Xu vd., 2014; Li vd.,

2020). Tarihsel olarak incelendiğinde, LIP'lerin ortaya çıkışını önemli ölçüde geciktiren nedenin, elektrolit formülasyonundaki ve arayüzey kimyasındaki bilgi eksikliği olduğu görülmektedir (Winter vd., 2018). Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitler; i) sıvı elektrolitler, ii) jel elektrolitler, iii) katı polimer elektrolitler olmak üzere üç ana başlıkta toplanabilir (Gray, 1997; Taige vd., 2012). Li-iyon pillerin çalışma voltaj aralığı (~3.0 - 4.0 V), suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için Li-iyon pillerde sulu elektrolitler kullanılamamaktadır. Bunun yerine, genellikle karbonatlardan oluşan aprotik organik bir çözücülerde çözülmüş Li tuzlarından oluşan sistemler tercih edilmektedir [24]. Polimer elektrolitler, yüksek molekül ağırlıklı polimerde Li tuzunun çözünmesi ile oluşturulmuş iyonik iletken faz olan çözücüsüz bir sistemdir. Jel elektrolitler ise, bir tuz ve çözücünün yüksek molekül ağırlıklı polimer ile karıştırıldığı iyonik iletkenliği olan sistemlerdir (Xu, 2014; Linden ve Reddy, 2002). Tercih edilecek elektrolit sistemi, kullanılan elektrotlara göre değişmekle birlikte, ideal bir elektrolitin genel tasarım hedefleri tüm teknolojilerde aynıdır. Kullanılacak çözücü, yüksek potansiyel aralığında dahi (> 4.5 V) elektrokimyasal olarak kararlı, Li tuzları için yüksek çözünürlükte, yüksek termal kararlılıkta, düşük buhar basıncı ve viskoziteye sahip, kolay elde edilebilir, çevre dostu ve ucuz olmalıdır. Bununla birlikte, kullanılacak lityum tuzu, yüksek iyon mobiliteye sahip, yüksek termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıkta ve çevre dostu olmalıdır (Xu, 2014; Linden ve Reddy, 2002). Ancak bu gereksinimlerin tümü karşılandığı zaman, önerilen elektrolit sistemi, yüksek performanslı şarj edilebilir Li-iyon pillerde kullanılan geleneksel elektrolitlerle rekabet edebilir hale gelir (Li vd., 2020). Geliştirilen elektrolit sisteminin özelliklerini inceleyebilmek amacıyla elektrot ve elektrolit arasında karşılaştırmalı testler uygulanması gerekmektedir. Sıvı elektrolit sistemlerinde kullanılması muhtemel aprotik çözücüler her ne kadar Li tuzlarını diğer çözücülere göre daha iyi çözebilecek olsa da, sahip oldukları protonlar, anot ve katot elektrotlar karşısında inert değildir. Lityum metaline karşı ~ 2.0 - 4.0 V potansiyel aralığında protonlar indirgenmekte ve anyonlar yükseltgenmektedir. Bu nedenle, mevcut Li-iyon pil teknolojisinde araştırmalar aprotik polar çözücülere, organik ester ve eterlere yönelmiştir. Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil

karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) ve etilmetil karbonat (EMC) yaygın kullanılan çözücüler arasındadır (Zhou, 2012; Li vd., 2020). Ester türevlerinden halkalı bir diester olan PC, dielektrik sabitinin yüksek oluşu ve farklı Li tuzlarını çözebilmesi nedeniyle, Sony tarafından üretilen ilk ticari Li-iyon pil de dahil olmak üzere, en çok kullanılan ve araştırılan çözücülerden biri olmuştur. Ancak, şarj/deşarj döngüsü sırasında düşük kararlılık ve dayanıklılık gibi dezavantajları nedeniyle alternatif çözücülerin arayışı devam etmiştir. Eterler, şarj-deşarj döngüsünde PC'ye kıyasla daha verimli olmalarına rağmen, uzun döngü sayılarında pil kapasitesinin düşmekte ve elektrot yüzeyinde PC'ye göre daha düşük kararlılık göstermektedir. 1980'li yıllarda anot olarak grafitin kullanılması ve PC'nin elektrot yüzeyinde 5.0 V'a kadar kararlı olması nedeniyle çözücülerle ilgili yapılan araştırmalar yeniden halkalı karbonik asit esterlere yönelmiştir. Yapılan araştırmalar sonucu, EC'nin elektrot yüzeyinde oluşturduğu KEY tabakasının, PC'nin oluşturduğu tabakaya kıyasla daha kararlı olduğu, sonraki şarj-deşarj döngülerinde elektrolitin daha fazla bozunmasını engellediği ve kapasiteyi koruduğu tespit edilmiştir. Ardından DMC gibi farklı çözücülerin, EC'ye eklenmesiyle kararlılığın ~5.0 V'a kadar artırılabilceği görülmüştür (Li vd., 2020). Yüksek performans gösteren elektrolit sistemleri halkalı ve doğrusal karbonatların farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilebileceği görülmüştür. Hiçbir çözücünün tek başına ideal davranış sergilememesi nedeniyle, mevcut teknolojide kullanılan Li-iyon pillerde de ikili veya üçlü çözücü kombinasyonlarının kullanıldığı elektrolit sistemleri tercih edilmektedir. Çoklu çözücü formülasyonları, tek çözücülü elektrolite kıyasla daha iyi pil performansı, daha yüksek iletkenlik, geniş sıcaklık aralığı ve çalışma voltaj aralığı gibi avantajlar sunmaktadır (Li vd., 2020). Li-iyon pillerin çalışma sıcaklık aralığı -20 °C - 60 °C olup, yüksek sıcaklıklarda pil bileşenleri bozunmaktadır. Son yıllarda ise yüksek voltajlı ve güvenli Li-iyon pillerde kullanılmak üzere nitril veya sülfolan temelli elektrolitlerin kullanımına yönelik yapılan çalışmalar da hız kazanmıştır (Zhou vd., 2012; Li vd., 2020). Şarj edilebilir Li-iyon pillerde kullanılan tuzlar, susuz ortamda tamamen çözünmeli ve çözünen iyonlar (özellikle Li+) ortamda yüksek mobilitelere sahip olmalıdır. Tuzun anyonu ise elektrolit çözücülerine, katyon, seperatör, elektrot yüzeyi ve pil ambalaj

malzemeleri gibi diğer pil bileşenlerine karşı inert olmalıdır (Linden ve Reddy, 2002). Ayrıca, katottaki oksidatif bozunmaya, elektrolit çözücülerini ve diğer pil bileşenleri ile sıcaklıkla gerçekleşen reaksiyonlara karşı yüksek kararlılıkta olmalıdır. Li-iyon hücrelerde en sık kullanılan tuzlardan LiPF₆'nın yanı sıra, LiClO₄, LiTFSI, LiTF, LBF₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃ ve LiN(SO₂CF₃)₃ en sık kullanılan lityum tuzlarıdır (Zhou, 2012). Çizelge 1.'de, Li-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan Li-tuzları ve bazı çözücü sistemlerinin özellikleri sunulmuştur. Bu elektrolit sistemlerinden en yaygın kullanılanı LiPF₆//EC/DMC karışımıdır.

Tablo 2.1: Li-iyon pil elektroliti sisteminde kullanılan bazı tuzlar ve inorganik çözücülerin özellikleri (Linden ve Reddy, 2002)

Tuz	Çözücü	İyonik iletkenlik/ s.cm ⁻¹	Özellikler
LiClO ₄	PC	5.6	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Yüksek çözücülük ve yüksek iletkenliğe, ➤ Yüksek anodik denge ve düşük direnç sahiptir. ➤ Ortam nemine ve suya karşı az tepki verir.
	EC/DMC	8.4	
LiAsF ₆	PC	5.7	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pil hücresi çalışırken anot ve katot ile dengededir. ➤ Toksikdir.
	EC/DMC	11.1	
LiBF ₄	PC	3.4	<ul style="list-style-type: none"> ➤ LiAsF₆'dan daha az toksik ve LiClO₄'ten daha güvenilirdir. ➤ Geniş sıcaklık aralığında çalışma imkanı sağlar. ➤ Orta seviyede iyonik iletkenliğe sahiptir.
	EC/DC	4.9	
LiPF ₆	PC	5.8	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nem ve çözücülere karşı hassastır. ➤ Yüksek sıcaklıkta termal dengesizliğe sahiptir. ➤ Saflaştırılması ve hazırlaması zordur. ➤ Diğerlerine göre en uyumlu tuzdur.
	EC/DMC	10.7	

Li-iyon pillerde karşılaşılan başlıca problemler aşağıdaki gibi özetlenebilir: Elektrolit bileşenlerinin 80 oC'den yüksek sıcaklıklarda bozunması.

- KEY tabakasının elektrolit çözücülerinde çözünmesi.
- Elektrolitteki eser miktardaki suyun Li tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan HF asidinin katot aktif materyallerini çözerek yapısal değişikliğe neden olması.
- Elektrot aktif malzemeleri ile elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyonlar (Nazri ve Pistoia, 2008; Tarascon ve Armand, 2011).

Elektrolitlerin özelliklerini geliştirmek ve pil performansını artırmak için en etkili ve ekonomik yöntemlerden biri de, elektrolit katkı maddeleri kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar, çeşitli elektrolit katkı maddelerinin, elektrot-elektrolit arayüzeyinde oluşan KEY tabakasının özelliklerini geliştirebildiğini, elektrolitin iyonik iletkenliğini, kullanılan Li tuzunun termal kararlılığını ve pilin güvenliğini artırdığını, elektrot malzemesinin indirgenme/çözünme ve aşırı şarjdan korunmasını sağladığını, ayrıca tersinmez kapasite ve gaz üretimini azalttığını ortaya koymuştur (Haregewoin vd., 2016). Her bir katkı maddesi farklı özellikte olup, kullanılacak elektrot malzemesine göre tercih edilmelidir.

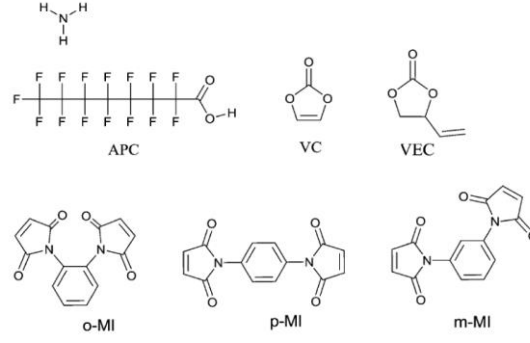
Karbon temelli anot elektrotlarda kullanılan katkı maddeleri Anot olarak karbon temelli elektrolitlerin kullanımında karşılaşılan başlıca sınırlamalar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Haregewoin vd., 2018):

- Karbon elektrot yüzeyinin elektrokatalizör gibi davranması sonucu, ~1.5 V'ten düşük potansiyelerde, elektrolit bileşenleri elektrot yüzeyinde indirgenerek ROCO_2Li , $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$, Li_2CO_3 gibi bileşikler oluşturmakta ve hücre içi basınca neden olan çeşitli gazlar açığa çıkarmaktadır. Böylece, ortamdaki Li^+ iyonlarının tüketilmesi sonucu hücrenin kapasitesi azalmaktadır.
- Elektrolitteki H_2O , O_2 , CO_2 gibi safsızlıklar, Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiO_2 ve LiOH gibi bileşiklerin oluşumuna neden olur. Özellikle ortamda suyun olması, LiPF_6 tuzunun kullanıldığı elektrolitlerde, reaksiyona girerek, elektrot yüzeyini bozan HF bileşiğini oluşturur. Bununla birlikte, Li^+ konsantrasyonunu azalttığı için performans ve kapasite düşüşüne yol açar.

- Grafit/grafen temelli anot elektrotlarla birlikte PC içerikli bir elektrolit sistemi kullanıldığında ise, PC'nin, Li⁺ ile birlikte grafit tabakaları arasında interkalasyonu sonucu, grafen tabakalar birbirinden ayrılır ve gaz açığa çıkar. Böylece, yalnızca elektrot yapısı bozulmakla kalmaz, hücre içi basınç artarak, çatlamalara ve elektrot yapısında bozulmaya neden olur.
- Grafit/grafen temelli anot elektrotlarla birlikte spinel yapıdaki (LiMn₂O₄ vb.) katot elektrotlar kullanıldığında ise, Mn'nin elektrolite çözünmesi sonucu oluşan Mn(II), anot elektrot üzerinde birikir ve gerçekleşecek redoks reaksiyonları sonucu grafit elektrotun yüzeyini bozar. Elektrolitin indirgenmesi/bozunması problemi, indirgenme potansiyeli elektrolit sisteminde kullanılan çözücülere kıyasla daha yüksek olan ve elektrot yüzeyinde KEY tabakası oluşturarak elektrolitin daha fazla indirgenmesini önleyen katkı maddeleri kullanılarak aşılabilir (Abe vd., 2004; Haregewoin vd., 2016). Kullanılacak katkı maddesi;
 - Yüksek indirgenme potansiyeline,
 - Yüksek anodik kararlılığa,
 - İyi katodik reaktiviteye,
 - İyi polimerleşebilme özelliğine,
 - Yüksek termal kararlılığa,
 - Li⁺ iyonlarına karşı düşük reaktiviteye,
 - Düşük solvasyon enerjisine sahip olmalıdır (Haregewoin vd., 2016).

Bunların yanı sıra, kararlı ve etkin bir pasivasyon tabakası oluşturmalı, yüzey direncini azaltmalı, KEY tabakasının iyonik iletkenliğini artırmalı ve yüksek dayanıma sahip olması için polimerik bileşiklerin oluşumunu desteklemelidir. Böylece, pil performansı iyileştirilebilir ve tersinir pil kapasitesi artırılabilir. Elektrolit katkı maddeleri tarafından oluşturulan KEY tabakası, kullanılan katkı maddesinin sahip olduğu fonksiyonel gruplara bağlıdır. Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip elektrolit katkı maddeleri, inorganik bileşikler, doymamış karbon bağları içeren organik bileşikler, kükürt, halojen ve diğer bileşenleri içerebilir (Haregewoin vd., 2016). Şekil 2.'de karbon temelli anotların kullanıldığı Li-iyon hücrelerde, elektrolit katkı maddesi olarak kullanılan vinil, halojen ve azot içerikli fonksiyonel gruplara sahip amonyum perfloro kaprilat (APC), vinilen karbonat (VC), vinil etilen karbonat (VEC), orto-maleimit (o-MI), para- maleimit (p-MI), meta- maleimit (m-MI)

bileşiklerinin moleküler yapıları sunulmuştur. Huang vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, APC tarafından oluşturulan KEY tabakasının, hem elektrolit çözücüsünün indirgenmesini önleyebileceği, hem de yük aktarım direncini en aza indirebileceği belirtilmiştir. Alkil karbonat çözücüler ile onların ayrışma ürünleri (alkoksit) arasında gerçekleşebilecek muhtemel reaksiyonlar sonucunda elektrolitin indirgenmesi, elektrolit ortamına az miktarda VC eklenmesi ile engellenebilmektedir. Ayrıca, VC kullanılması ile elektrot yüzeyinde çok ince polimerik bir KEY tabakası da oluşturulabilmektedir (Matsuoka vd., 2002; Sasaki vd., 2005; Chang vd., 2011). Organik polimerler, KEY tabakasının esnekliğini artırılarak Li⁺ iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon işlemleri sırasında anot malzemesinde gözlenen hacim değişikliklerine toleransı artırılabilir. Bununla birlikte, polimerik türler elektrotun yüzeyini pasifleştirerek çözücünün de interkalasyonunu engelleyebilmektedir (Haregewoin vd., 2016). Oldukça pahalı olmasına ve kararsız yapısına rağmen, bu katkı maddelerinden en başarılısı ve ticari pillerde de en fazla kullanılanı VC'dir. Kütlece %5'ten daha az olacak şekilde eklendiklerinde dahi döngü performansını ve dolayısıyla pilin ömrünü önemli ölçüde arttırabileceği görülmüştür. VC'ye alternatif olarak, VEC kullanımı ile de alkoksit oluşumu azalatılarak pil performansı artırılabilir. VEC'in indirgenmesi sonucu oluşan Li₂CO₃, ROCO₂Li ve bazı polimerik bileşikler sayesinde elektrolitte H₂O gibi eser miktardaki safsızlıkların neden olacağı problemlerin önüne geçilebilmektedir. Elektrolit ortamına VEC eklenmesi ile hem anot hem de katot elektrotta etkin bir KEY tabakası oluşturulabilir. Böylece, yüzey film özellikleri ve yapıları değiştirilerek pil performansı artırılabilir (Ergun vd., 2014). Katkı maddesinin içerdiği vinil grubu sayesinde polimerizasyonun vinil grubu tarafından başlatıldığı, polimerik KEY tabakası oluşturabilmektedir (Haregewoin vd., 2016). Wang vd. (2013) tarafından, polimerik film oluşturucu ajanlardan olan MI türevi katkı maddelerinin kullanımı ile pilin tersinir kapasitesini ve döngü performansını arttırılabileceği belirtilmiştir.



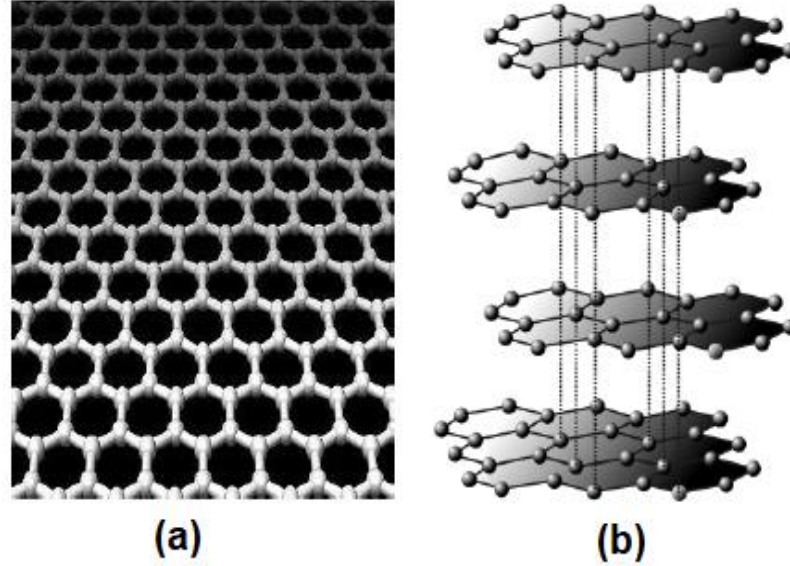
Şekil 2.2: Karbon temelli anot elektrotların kullanıldığı Li-iyon hücrelerinde elektrolit katkı maddesi olarak kullanılabilecek bazı bileşiklerin moleküler yapıları

Jeon vd. (2012), grafit anot elektrotun kullanıldığı Li-iyon pillerde, metil grubu içeren farklı glikolid türevlerinin anot katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmış ve VC ile karşılaştırmıştır. Elde edilen bulgular, metil grubunun sayısının ve konfigürasyonun oluşan KEY tabakasının özelliklerini doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Metil grubunun sayısının artması ile elektron yoğunluğu arttığından sterik engel sonucu pil performansının düştüğü tespit edilmiştir. 3-metil glikolid (GL) kullanımı ile yüksek anodik ve termal kararlılık, üstün döngü ömrü değerlerine ulaşılmış ve pratik uygulamalar için en iyi KEY tabakası oluşturan katkı maddesi olduğu belirtilmiştir (Jeon vd., 2012). Poli-eter modifiyeli siloksanların kullanılmasıyla, karbon temelli anotlar da dahil olmak üzere çeşitli anotlarda elektrolitin indirgenmesi engellenerek yüksek döngü performansına ulaşılmıştır (Inose vd., 2006). Bunun yanı sıra, elektrolitte bulunan eser miktardaki su moleküllerinin olumsuz etkileri, dimetil asetamid (DMAc) gibi Lewis bazı katkı maddelerinin ilavesi ile inhibe edilebilmektedir. LiPF₆ tuzunun kullanıldığı elektrolit sisteminde DMAc, Lewis asidik PF₅ ile karalı bir kompleks oluşturarak, eser miktardaki suyun LiPF₆ ile reaksiyonunu sonucu HF oluşumunu engelleyebilmektedir (Dalavi vd., 2011). İyi bir su tutucu olarak bilinen 2,2-dimetoksi-propanın da, karbon temelli anot elektrotlarda etkin bir KEY tabakası oluşturabilen katkı maddesi olduğu bildirilmiştir (Chang vd., 2007). Bütirolakton türevleri, iyonik sıvılar, vinil, alil, kükürt, oksalat fonksiyonel grupları içeren katkı maddeleri de karbon anot elektrot kullanılan Li-iyon hücrede etkin bir KEY tabakası oluşturabildikleri bilinmektedir (Haregewoin vd., 2016). Abe vd. (2004), PC temelli elektrolit sistemlerinin kullanıldığı LIP'lerin performansını arttırmak amacı ile vinil asetat, divinil adipat ve alil metil karbonat gibi olefinik bileşiklerin elektrolit katkı

maddeleri olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Matsuo vd. (2003) grafit anotun eksfoliasyonunu ve PC'nin interkalasyonunu önlemek için bütirolakton türevlerinin katkı maddesi olarak kullanılabilirliğini sistematik olarak incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlar ile, katkı maddesinin solvasyon davranışının pilin performansını büyük ölçüde etkilediği ve elektrolit katkı maddesi seçimi sırasında bir parametre olarak kabul edilebileceğini kanıtlamıştır. Bir diğer yaklaşım da elektrolit ortamına iyonik sıvı eklemektir. Yapılan araştırmalar sonucu, %20 PC ile kuaterner iyonik sıvı olan trimetilheksilamonyum bis (triflorometan sülfonil)imid (THMATFSI) karıştırıldığında, Li⁺ iyonlarının PC molekülleri tarafından çözünmesinin ve PC'nin interkalasyonunun önlenebileceği gösterilmiştir (Haregewoin vd., 2016). İyonik sıvı kullanımı ile ayrıca PC'nin elektrot yüzeyinde indirgenmesi minimize edilerek etkili bir KEY tabakası oluşturulabilmektedir. Aynı zamanda iyonik sıvılar, uçucu ve yanıcı olmamaları nedeniyle organik elektrolitlerin güvenliğini de arttırmaktır. Sülfür içeren bileşiklerin, elektrot yüzeyinde PC interkalasyonunu engelleyen pasivasyon tabakası oluşturabileceği bilinmektedir (Haregewoin vd., 2016). Etilen sülfid (ES), propilen sülfid (PyS), 1,3-propan sülfon (PS), butil sülfon (BS), vinil etilen sülfid (VES) ve prop-1-en-1,3-sülfon (PES) gibi sülfür içeren katkı maddeleri bulunmaktadır. Bu katkı maddelerinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile, KEY tabakasının iyonik iletkenliğini artırdığı kanıtlanan Li₂SO₃ ve (RSO₃Li)₂ bileşikleri oluşmaktadır (Zhang vd., 2015). Allilsiyanür (AC), akrilik asit nitril (AAN), etil izosiyanat (EtNCO), 3-Floro-1,3-propan sülfon (FPS) gibi elektron çekici fonksiyonel gruplar (-CN, Cl ve F vb.) içeren katkı maddeleri, bileşiği daha elektrofilik hale getirerek indirgenmeyi kolaylaştırmakta ve polimerik içerikli KEY tabakasının oluşmasına neden olmaktadır (Santner vd., 2003; Korepp vd., 2007; Jung vd., 2013). Elektrokimyasal özellikleri iyileştirmek için, halojenlerle anot/katod elektrotun yüzey modifikasyonu da son yıllarda sıkça araştırılan konular arasındadır. Elektrot yüzeyinin flor ile modifikasyonu sonucu elektrolitin elektriksel iletkenliğinin ve kararlılığının artırılabilceği, oksidatif bozunmanın azaltılabilceği, Li⁺ iyonlarının düzgün bir şekilde iletimini sağlayabilceği bilinmektedir (Nakajima ve Groult, 2005). Kloro-etilen karbonat (Cl-EC) ve floro-etilen karbonat (FEC) gibi çözücülerin elektrolit ortamına eklenmesi ile pilin döngü ömrünün artırıldığı ve tersinmez kapasitenin azaltıldığı gösterilmiştir (Shu vd., 1995; McMillan vd., 1999). Tetrakloroetilen (TCE), elektrolit ortamına ~%3 oranında eklendiğinde dahi PC interkalasyonu baskılandığı ve hücre performansını artırdığı görülmüştür. TCE'nin

bozunma ürünlerinin grafit elektrot yüzeyinde etkin bir KEY tabakası oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca, elektrot potansiyelinin ~ 4.5 V (Li/Li⁺'ya karşı) olduğundan, 4.0 V'luk katotların kullanımını mümkün kıldığı belirtilmiştir (Hu vd., 2005). Triallil fosfat (TAP), trietil fosfat (TEP), trimetil fosfat (TMP) tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP), Tris(trimetilsilil) fosfat, trifenil fosfat (TPP) gibi fosfor içeren katkı maddelerinin pil performansını iyileştirmelerinin yanı sıra özellikle pil güvenliğini de arttırmaları açısından öneme sahiptirler (Haregewoin vd., 2016). Karbon anot elektrotlar, spinel (LiMn₂O₄ gibi) katotlar ile kullanıldığında, manganın elektrolitte çözünmesi, anot elektrot bozunmasına neden olmaktadır (Haregewoin vd., 2016). NaCl, NaClO₄ gibi sodyum tuzlarının varlığı, film tabakasındaki kinetik sınırlamaları azaltarak homojen, pürüzsüz bir KEY tabakası oluşturabildiklerinden pil performansını arttırabilecekleri gösterilmiştir (Wu vd., 2013; Komaba vd., 2013a). LiI, LiBr ve NH₄I gibi inorganik katkı maddelerinin de karbon anotlarının bozunmasını engellemek için kullanılabilir etkin katkı maddeleri olduğu bildirilmiştir (Komaba vd., 2013b). Yapılan tüm çalışmalar, karmaşık bir KEY tabakasının oluşumu ve KEY tabakası/elektrolit arayüzeyinin kesin olarak tanımlanamıyor olması KEY tabakasının analizini de zorlaştırdığını göstermiştir. Bu nedenle, film tabakasının morfolojik karakterizasyonunun, nükleer manyetik rezonans (NMR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman, Auger elektron spektroskopisi (AES), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kütle spektroskopisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve tarama elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilmesi de önem taşımaktadır (Haregewoin vd., 2016). Özetle, Li-iyon hücrenin performansını arttırmak ve şarj edilebilirliği sağlamak üzere elektrolit katkı maddelerinin geliştirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmış olmasına rağmen pratikte uygulanabilir bir sistem henüz önerilememiştir. Farklı araştırma grupları tarafından gerçekleştirilen çalışmalar temel alınarak, kullanılan elektrolit katkı maddelerinin pil performansına ve şarj edilebilirliğe etkisinin doğrudan karşılaştırılması zordur. Çünkü katkı maddelerinin etkisi, çalışma koşullarına ve pil bileşenlerine bağlı olarak değişmektedir. Her ne kadar çeşitli elektrot malzemeleri ve farklı uygulamalar için çok sayıda katkı maddesi rapor edilmiş olsa da, sadece birkaçı ticarileştirilebilmiştir. Bu nedenle, gelecekteki uygulamalar için katkı maddelerinin geliştirilmesine yönelik araştırmaların sürdürülmesi gerekmektedir. Grafen; bal peteği kristal örgüsü şeklinde düzenlenmiş

sp²-karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki düzlemsel yapısına sahiptir. Grafen yapısındaki karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 Å'dur. Grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe ise yaklaşık 3.35 Å'dur (Şekil 3.3). Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Grafen yüksek mekanik dayanıklılık, düşük yoğunluk, sıfır bant enerjili yarıiletken gibi özelliklere sahip bir malzeme olarak da değerlendirilmektedir (Rao vd., 2009). Bunun yanısıra iki boyutlu yapısı nedeniyle geniş bir yüzey alanına sahip saydam bir malzemedir. Doğada iki boyutlu tek malzeme olma özelliğini taşıyan grafende elektronlar karbon tabakası içerisinde bilinen en iyi yarıiletken olan silisyumdan 100 kat daha hızlı hareket ederler. Elektronların hızlı hareket edebiliyor olması grafeni entegre devreler için ciddi bir alternatif malzeme haline getirmiştir. Pek çok uygulama için hafif ve maliyeti düşük, yüksek performanslı kompozit malzemelerin üretilmesinde yeni bir boyut açmıştır (Soldano vd., 2010).



Şekil 2.3: (a) Grafen ve (b) Grafit yapıları

Özellikle grafen tabakasının farklı şekillerde katlanmasıyla elde edilen sıfır (fullerenler) ve bir (nanotüpler) boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler. Karbonun üç boyutlu allotropu olan grafitin kristal yapısı grafen tabakalarından

oluşmakta olup bu tabakalar arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır. Kurşun kalemi kağıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kağıda yayılan grafen tabakaları yazı izlerini oluşturmaktadır. Fakat grafen deneysel olarak ilk defa A. Geim ve K. Novoselov tarafından izole edilmiş olup (Novoselov vd., 2004; Castro vd., 2009) bu buluşları ile “2010 Nobel Fizik” ödülünü almaya hak kazanmışlardır. Polioksometalatlar (POMs) en basit ifade ile metal oksit kümeleridir. POMs’ın genel formülü $[A_xB_yO_z](t-)$ şeklindedir (A = hetero atom; B, Al, Si, Ge ve P, As), (B = Oksijen atomları ile heteroatomlara bağlanan atomlar (Mo, W, V, Ta, Nb, Os) ve (t = polianyonun yükü) [1-2]. POM’lar polihedral metal oksitlerin birleşmesi sonucu elde edilirler. Bu bileşiklerin önemi; sahip oldukları hidrofilik yüzey sayesinde, çeşitli gruplarla farklı fiziksel ve kimyasal etkileşime girebilme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. POMs Van der Waals (özellikle hidrojen bağı) veya güçlü elektrostatik etkileşimlerle hidrofilik ve hidrofobik maddelerle etkileşime girebilmekte ayrıca değişik fonksiyonel gruplarla kovalent bağlar oluşturarak 1D, 2D veya 3D (MOFs), polimerik malzemeler oluşturabilmektedir. İşte bu etkileşimler sayesinde ki; polioksometalatlar, homojen/heterojen katalizör eldesinde, manyetik-optik-fotoluminesans özellikleri ile elektronik aygıt yapımında, nano yapılar için yapı taşları olarak nanokompozit malzeme biliminde ayrıca fotoindirgeme ve fotokatalitik çalışmalarında ve sıfır boyutlu tanecik ve misel, bir boyutlu tüp ve tel yapılar, iki boyutlu ince film yapıların oluşturulması gibi pek çok uygulama alanlarında kullanım sahaları oluşturulmaya çalışılan bileşiklerdir. Bor içeren polioksometalat bileşiklerinin yüksek fotokatalitik özellikleri yeni nesil nanokompozitlerin “green chemistry” olarak üretilmesine imkan sağlamaktadır. Bu nanokompozitlerin en önemli avantajları, yüksek spesifik yüzey alanı, sorpsiyon konumları, kısa parçacık içi difüzyon aralığı, yüksek iletkenlikleri, tekrar kullanılabilirlikleri ve kontrol edilebilir gözenek boyutu özelliği imkanı sunmalarıdır. Nanokompozitlerin bu özellikleri Li iyon pillerinde anot malzeme olarak kullanımına mümkün kılmaktadır [1-6]. Bu proje ile tamamen yeni bor ürünlerini, yenilikçi yaklaşımla sentezleyip Li-ion batarya gibi özel kullanım amacına yönelik olarak kullanımını araştırmak olacaktır. Sentezleyeceğimiz bileşiklerin kaba formülleri $ML_x[BW_{12}O_{40}] \cdot yH_2O$ şeklinde olacaktır (M = Metal, L = Ligant, x = 4 veya 6) Özgün değeri = Literatürde POMs’ın her türevinden bolca bulunmasına rağmen BOR içeren poliksometalatlar (BPOMs) yok denecek kadar azdır. Üstelik yukarıda bahsedilen uygulama alanlarında denemeleri yapılanların sayısı daha da azdır.

Ancak diğ er POM türevlerinde oldu ğ u gibi önümüzdeki 10 yıl içerisinde Bor iç eren POM türevlerinin sentezleri ve uygulama sahalarında da yoğun bir ç alışma olacağı aş ikardır. Proje kapsamında literatürde olmayan BPOMs bileşikleri elde edilecektir. Bu bileşikler elde edilirken Li-ion bataryanın verimini artıracak yapılar olmasına dikkat edilecektir. Bu proje, Vizyon 2023 hedefine uygun ÷ lke öncelikleri arasında belirtilen, nonanoteknoloji alanında gereksinim duyulan nanomalzemelerin daha kontrollü sentezlenmesine imkân sağ layacak ve temiz enerji konusunda ÷ lkemizin dış a bağımlılığını azaltacaktır. Proje BTYK'nun belirlediğ i öncelikli alanlar kapsamında “Enerji” alanında, “Güç ve Depolama Teknolojileri” alt alanına yönelik özgün bir ç alışmadır. Günümüzde üretilen malzemelerden bir değ il pek çok özelliğ ini aynı anda göstermesini beklemekteyiz. Bu da arzuladığ ımız özelliklere ulaş mak için bir maddeyi değ il de birkaç maddenin karışımı olan hibrit malzemeleri üretmemiz gerçeğ ini karışımıza ç ıkarmaktadır. Hibrit malzemelerin endüstrideki karışılığ ı kompozit kelimesidir. Kompozit malzemeler hafiflik, düşük yoğunlukta yüksek rijitlik ve mukavemete, yüksek enerji absorpsiyon davranışına, mükemmel bir yorulma performansına ve yüksek korozyon dayanımı gibi rekabetç i birçok özelliğ inden dolayı alanlardaki kullanımı gittikçe yaygınlaşmıştır. Bunun için proje kapsamında karbon-azot malzemelerden ve gösterdikleri olağ anüstü fiziksel/kimyasal özelliklerinden dolayı grafen kuantum noktalarından elde edilecek kompozit yapılar oluşturulacaktır ki, bunların oluşturacağ ı hibrit/kompozit yapı beklentilerimizi karışılayabilsin. 100 nm'den daha küçük grafen tabakalarına “grafen kuantum noktacıkları” denilmektedir. Özellikle sıfır bant enerjili yarıiletken olan grafenin elektronik ve optoelektronik uygulamaları daha kısıtlıdır. Yarıiletken amaçlı kullanılabilmesi için bir yasak enerji aralığ ına sahip olması gereklidir. Grafenin, grafitik karbon nitrit ile olan kompozitinin yaklaşık 70 meV'luk bir band aralığ ına sahip olduğ u önerilmiştir. Fakat bu band aralığ ı katalitik uygulamalar için oldukça küçüktür. Grafen oksit ile elde edilen kompozitin band aralığ ı ise 1.0 eV olarak bulunmuştur. Buna karışın grafen kuantum noktacıklarının grafitik karbon nitrit ile olan kompozitinin ise parçacık boyutunun ve istiflenen tabaka sayısının değ işmesiyle 2.5 eV'luk bir band enerji aralığ ı elde edilmiş ve daha yüksek bir kataliz etkisi gözlemlenmiştir. Bundan dolayı elektronik, optik ve biyomedikal uygulamalarda grafen kuantum noktacıklarının kullanılması son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir. Bunun yanısıra grafen kuantum noktacıklarının sahip olduğ u kuantum sınırlaması ve kenar etkileri ç eşitli elektronik özelliklere, yüksek yüzey alanına ve

iletkenliğe neden olmaktadır. Bunun yanısıra nano boyuttaki grafitin tek atomik tabakasından oluşan bu noktacıklar π - π konjugasyonu, elektrostatik etkileşim ve çeşitli yüzey gruplarını kullanarak daha büyük boyutta yüzeylerin elde edilmesinde de kullanılır. Proje kapsamında karbon malzemelerden, organik bileşiklerden, metallere, bor elementinden ve gösterdikleri olağanüstü fiziksel özelliklerinden dolayı basitçe metal-oksit kümeleri olarak bilinen ve araştırmacıların her alanda kullanım imkânlarını araştırdıkları POM'lardan elde edilecek nanokompozit yapılar oluşturulacaktır. POM bir elektron süngeri vazifesi görmektedir. Pil reaksiyonlarının katı-hal elektrokimyası çok yüksek indirgenmiş türlerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu elektron sünger davranışı POM'lar için ortaya konan yeni bir özelliktir ve yüksek performanslı şarj edilebilir piller için KATOT aktif maddelerin elde edilmesinde umut olduğunu göstermektedir. LIBs taşınabilir elektrokimyasal enerji kaynaklarıdır ve başta cep telefonu, lap top, elektrikli arabalar ve uçaklar olmak üzere pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu pillerde bulunan anot ve katot malzemenin deşarj ve şarj kapasiteleri, çevrim sayıları, kararlılıkları vd. özellikleri bu pillerin kalitesini belirlemektedir. O halde mevcut anot grafinin gösterdiği 372 mAh/g'dan daha yüksek ve mevcut katot LiCoO₂'nin gösterdiği 148 mAh/g'dan daha yüksek bir kapasiteye ulaşan ve bunlardan daha kararlı ve daha yüksek çevrim sayılarına sahip elektrotlar geliştirdiğimiz takdirde mevcutlardan daha iyi bir LIB üretebiliriz. Üretilecek bu ürünleri tüm dünyaya ihraç edebiliriz. Üstelik te bu malzemelerin üretiminde elektrotların kararlılığını artıran BOR elementi kullanılacağından öz kaynağımıza yeni kullanım alanları oluşturabiliriz. Poliozometalatlar son 20 yılda malzeme biliminde çalışan araştırmacıların en çok kullandıkları kimyasallardandır. BPOM'lar ise POM toplumunun henüz en küçük ailesidir. Literatürde binlerce POM bileşiği varken, BPOM'un sayısı bu proje yazıldığı sırada sadece 18 makalede 31 maddeden ibarettir. LIBs'da kullanılan POM sayısı 9 makalede 11'dir. LIBs'da kullanılan bir BPOM makalesi ise henüz bulunmamaktadır. Bu veriler ışığında elde edilecek malzemeler proje özgünlüğünü artırmaktadır. Borik asitin kullanıldığı yeni BPOM esaslı nanokompozitler hazırlamak ve bunları hiç denenmedikleri büyük ticari öneme sahip LIBs'da kullanmak böylece katma değeri yüksek uç bor ürünleri geliştirerek ülkemizin toplumsal refahına katkıda bulunulacak olması bu projenin özgün bir çalışma olduğunun göstergesidir. Bor elementi ülkemizin sahip olduğu en değerli madenlerden biridir. Büyük çoğunluğunun ülkemizde bulunması ve açık ocak işletmeciliği ile işleniyor olması da bu değeri artırmaktadır. Ancak ülkemizde 120

yılı aşkındır bu elementi içeren madenlerin üretimi yapılırsa da bu madenlerden yeteri kadar faydalandığımız söylenemez. Son 10 yıldan bu yana dünya bor tüketiminin % 25 artmasına ve tedarikçi anlamında dünya lideri olmamıza karşın bu madenden hak ettiğimiz parayı kazandığımız da söylenemez. Bunun en önemli sebebi bor elementi üzerinde yeterince bilimsel araştırma yapılamamasıdır. Dolayısıyla yeni kullanım alanları oluşturulamaması ve tüketim miktarının artırılmamasıdır. Bir başka şekilde söyleyecek olursak katma değeri yüksek uç bor bileşiklerine geçilememesidir. Oysa dünya bu konuda bir hayli yol almış ve bizden çok uygun fiyatlarla aldıkları hammaddelerden katma değerli ve ileri teknoloji uç bor bileşiklerine geçerek bize ve diğer ülkelere cam elyafı, seramik, tarım, deterjan, ferrobör ve diğer kullanım alanlarında ara girdi malı olarak pazarlamışlar ve pazarlamaya da devam etmektedirler. Zararın neresinden dönülse kârdır anlayışından hareketle, ülkemizin 2023 yılı ihracat hedefi olan 500 milyar dolarlık rakamı da düşünecek olursak bor elementini ve/veya bileşiklerini kullanarak katma değerli ve ileri teknoloji ürünü, yükte hafif pahada ağır ürünleri üretmemiz, patentlerini almamız ve tüm dünyaya ihraç etmemiz gerekmektedir. Bu politika tüm sektörlere uygulandığında ihracatımız ithalatımızı geçecek ve üretimi tüketiminden çok olan bir toplum haline gelmiş olacağız. Hidrotermal işlem normal şartlar altında çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Hidrotermal teknik sadece homojen nano partiküllerin işlenmesinde değil, aynı zamanda nano-kompozit malzemelerin işlenmesinde de büyük rol oynamaktadır. Son yıllarda bilim adamları insan sağlığına ve çevreye daha az zararlı kimya sektörünün gelişimi için önemli çalışmalar yapmaktadır. Bu yeni yaklaşım Yeşil Kimya (green chemistry) ve Temiz Kimya gibi birçok isim altında ilgi görmüştür. Hidrotermal koşullarda yapılan sentezler Yeşil Kimya için ideale yakın sentezlerdir. Çünkü hidrotermal yöntemde atık oluşumu olmamaktadır. Yöntemde işlenecek veya temizlenecek atık bırakmamak üzere, tamamen etkin, çok az veya zararsız kimyasal sentezler tasarlanmaktadır. Kapalı sistemde gerçekleşmesi açısından insan sağlığına ve çevreye hiç bir zararı olmayan işlemlerdir. Son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği yüksek verimli sentezlerdir. Kimyasal tepkimeleri uygun ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirerek enerji etkinliğini arttırmaktadır. Kolay sentez basamakları sayesinde kaza potansiyelini en aza indirgeyerek, patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi etkileri yoktur.

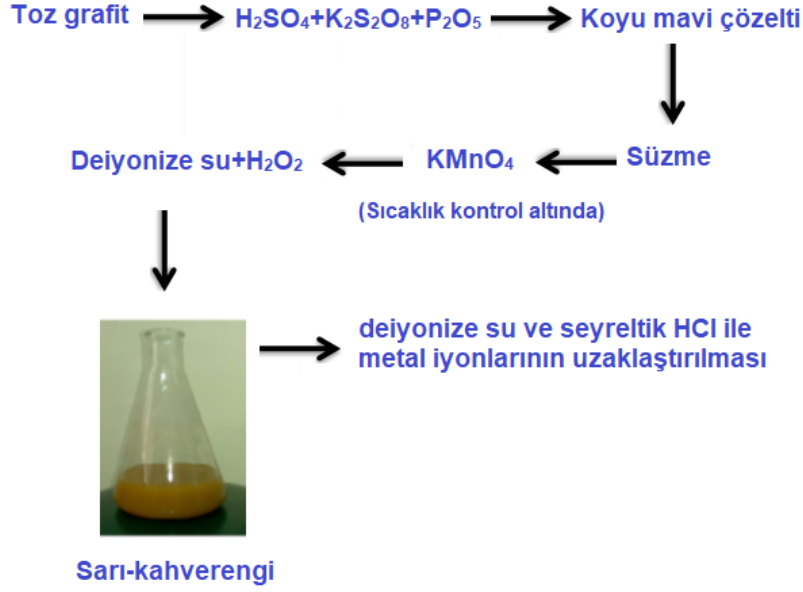
3. YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasallar Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir.

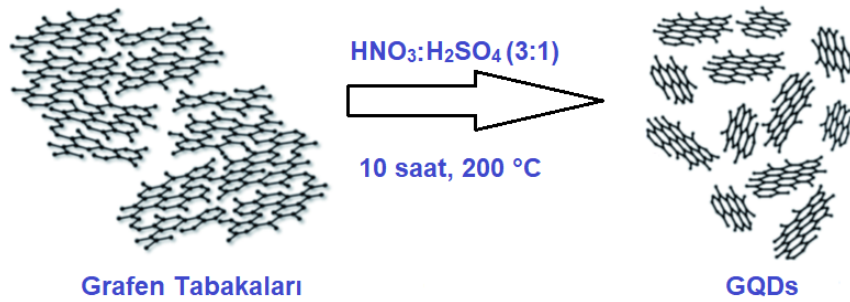
3.2 Nanokompozitin ve elektrotların hazırlanması

Grafen oksit (GO), kimyasal sentez basamakları içeren bir yöntemle (Hummers) sentezlenir. Sentez işleminin ilk aşamasında bir erlen içerisine sülfürik asit (H₂SO₄, 25 mL, %98), potasyum persülfat (K₂S₂O₈, 5.0 g), fosfor pentoksit (P₂O₅, 5.0 g) ve toz grafit (5.0 g) ilave edilir ve 6 saat boyunca 80 °C’de karıştırılır (Koyu mavi renkli çözelti). Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım buz banyosu içerisine konulup sıcaklığın 20 °C’ye düşürülmesi sağlanır. Bu sıcaklıkta yapılan süzme ve seyreltme işlemlerinden sonra karışıma potasyum permanganat (KMnO₄, 30 g) yavaşça eklenir. Bu ekleme işlemi süresince sıcaklığın 5 °C’nin altında olmasına dikkat edilir. Karışım buz banyosundan çıkartılıp 2 saat karıştırılır. Bu işlemler esnasında karışım sıcaklığının 35-40 °C aralığında olması sağlanır. Sentez işleminin ikinci aşamasında karışıma yavaşça 500 mL deiyonize su eklenip 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Karışıma hidrojen peroksit (H₂O₂, 40 mL %30), sıcaklığın 40 °C’yi geçmeyecek şekilde eklenip 2 saat karıştırılır. Bu aşamada karışımın renginin sarı-kahverengine dönüştüğü gözlenir. Daha sonra karışım deiyonize su ve metal iyonlarının uzaklaştırılması için seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanıp, filtreleme işlemi gerçekleştirilir. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme 50 °C’de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra toz halinde GO elde edilir (Şekil 4) (Yola vd., 2015).



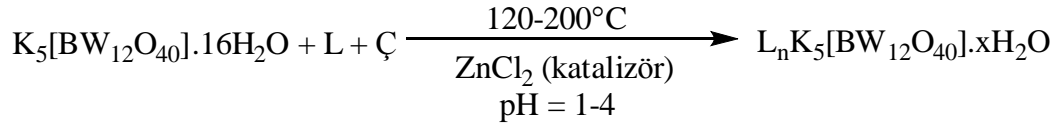
Şekil 3.1: Grafen oksit (GO) sentez aşamaları

GQDs eldesi, kimyasal sentez yoluyla hazırlanan grafen oksitin hidrotermal işleme maruz bırakılmasıyla gerçekleşir. Grafen oksit tabakaları, 2 saat boyunca 250 oC'de hidrotermal işleme maruz bırakılarak (Isıtma hızı 5 oC/dakika) mikro-metre boyutunda grafen tabakaları elde edilir. Bu işlemde sonra elde edilen grafen tabakaları (0.05 g), derişik H₂SO₄ (10 mL)+HNO₃ (30 mL) karışımı içerisinde 20 saat boyunca ultra-sonikasyon işlemi ile oksidasyon işlemine maruz bırakılır. Oksitlenmiş grafen tabakaları mikrogözenekli membran ile süzülür. Deiyonize su ile süspansiyon haline tekrar getirildikten sonra Na₂CO₃ çözeltisiyle süspansiyon pH 8.0'e ayarlanır. pH 8.0'e ayarlanmış süspansiyon 10 saat boyunca 200 oC'de ısıtıldıktan sonra elde edilen siyah renkli süspansiyon mikrogözenekli membran ile tekrar süzülür ve kahverengi bir çözelti elde edilir (Şekil 5). En sonunda çözelti vakum ortamında kurutularak toz halinde GQDs elde edilir (Çolak vd., 2016).



Şekil 3.2: Grafen tabakalarından grafen kuantum noktalarının eldesi

BPOM hazırlamak için, borik asit (H₃BO₃) çözeltisine Na₂WO₄·2H₂O sürekli karıştırılarak eklenir. Daha sonra pH=6.0'ya ayarlanır. Bu çözelti 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Çöken ürün Na₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·nH₂O olup süzülerek ayrılır. Süzüntüye HCl ilave edilerek pH=2.0'a ayarlanacak ve 30 dakika daha geri soğutucu altında kaynatılarak ortama KCl eklenir. Çöken ürün süzülerek ayrılır ve suda çözülerek ortamın pH'ı yeniden 6.0'a ayarlanır. Süzülen çözelti kristallenmeye bırakılır (Fletcher vd., 2001). Buradaki amacımız serbest NH₂ uçları içerecek BPOM'lar elde etmektir. Bu amaçla başlangıç maddesinin üzerine -NH₂ grupları içeren güçlü ligantlar eklenecektir. Literatür incelendiğinde bu deneylerin yüksek sıcaklıklarda hidrotermal yöntemlerle elde edildiği görülmektedir. Reaksiyon denklemi ve beklenen ürün aşağıda verilmiştir. Başlangıç maddesi, ligant ve çözücü reaktörün kabına konulacak ve 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkarılır. Yüksek sıcaklıkta 1-7 gün tutulan çözelti kademeli olarak 1-2 gün içerisinde soğutulur.



Ç = su, etanol, metanol, asetonitril veya karışımları

L olarak kullanılacak güçlü NH ve/veya NH₂ içeren ligantlar : Bu ligantlar BPOM'm GQDs'e bağlanması için özellikle seçilmişlerdir. Bu ligantların hem fiyatları çok uygundur, hem bol NH ve NH₂ içermektedirler hem de çok güçlü Lewis bazları olarak davranırlar.

Tablo 3.1: L olarak kullanılacak amin grubu içeren ligantlar

Dietilentriamin	1,2-diaminopropan	1,4-diaminobütan
Tetraethylenepentamin	N-metil-1,3-propandiamin	1,3-diaminopropan

GQDs/BPOM eldesi için, öncelikle farklı oranlarda (1.0, 5.0 ve 10.0 mg) GQDs'nin 5 mL deiyonize su içinde ultrasonik banyoda süspansiyonları hazırlanır. Serbest -NH₂ uçları içeren BPOM, kovalent etkileşimle GQDs' e fonksiyonlaşması sağlanır. Bunun için öncelikle, GQDs' in karboksilli asit grupları N-(3-dimethylaminopropyl)-

N'-ethylcarbodiimidehydrochloride (EDC) ile aktifleştirilir. Daha sonra serbest -NH₂ grubu içeren BPOM ile aktif GQD etkileştirilerek, GQDs/BPOM elde edilir. Öncelikle farklı oranlarda (1.0, 5.0 ve 10.0 mg) GQDs'nın 5 mL deiyonize su içinde ultrasonik banyoda süspansiyonları hazırlanır. GQDs/BPOM hazırlamak için, serbest -NH₂ uçları içeren BPOM, kovalent etkileşimle GQDs' e fonksiyonlaşması sağlanır. Bunun için öncelikle, GQDs' in karboksilli asit grupları N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidehydrochloride (EDC) ile aktifleştirilir. Daha sonra serbest -NH₂ grubu içeren BPOM ile aktif GQDs etkileştirilerek, GQDs/BPOM elde edilir.

Li-iyon hücresinin anot elektrotunu hazırlamak için, %80 aktif madde (GQDs/BPOM), %10 bağlayıcı (PVdF) ve %10 iletkenlik arttırıcı (Carbon Black) içeren karışım, N-metilpirolidon (NMP) çözücüsünde, homojen, viskoz karışım elde edilene kadar karıştırılarak çözülür. Ardından, hazırlanan bu anot çamuru, vakumlu otomatik kaplama yöntemi ile 25 µm kalınlığındaki bakır folyo üzerine anot aktif malzeme miktarı 3-5 mg/cm² aralığında olacak kalınlıkta ayarlanarak kaplanır. Anot çamuru ile kaplanmış olan elektrotlar, NMP'nin uzaklaştırılması için vakum etüvde 60 °C'de kurutulur. Elektrolit tasarımının pil performansına etkisinin incelenebilmesi için, ve anot (GQDs/BPOM) elektrotların ve elektrolitte kullanılacak olan Li tuzun (LiPF₆) sabit tutulacağı, farklı çözücüler ve katkı maddelerin kullanılacağı, farklı konfigürasyondaki elektrolit sistemlerinin kullanıldığı Li-iyon tam hücreler oluşturulur. Tüm elektrolit sistemlerinde lityum tuzu olarak 1.0 M LiPF₆ kullanılacaktır. Standart (STD) elektrolit olarak, hacimce 1:1 oranında EC/DMC çözücü sistemi kullanılacaktır.

3.3 Karakterizasyon ve Li-iyon Pil Çalışmaları

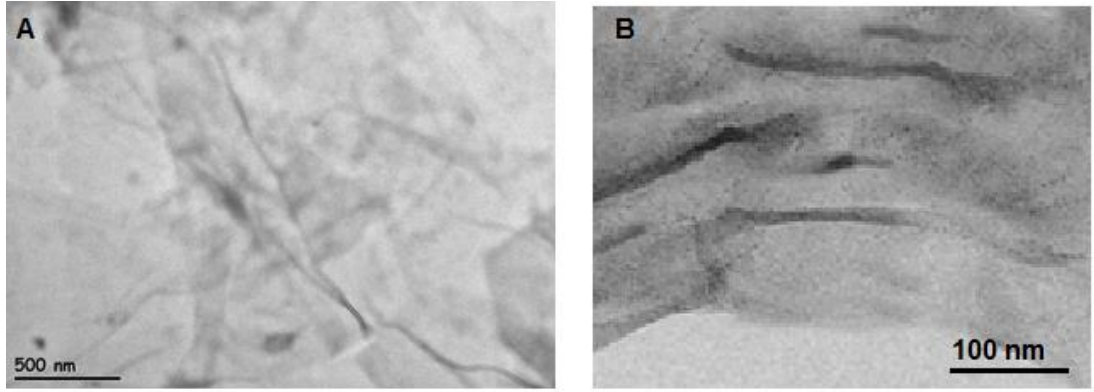
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, Gamry (Reference 3000) potansiyostat / galvonostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Li-iyon hücrelerinin performans testleri oda sıcaklığında (~25 °C), Neware marka, CT-4008,5V6A-S1 model 8-kanallı Li-iyon analizörü (Neware, Shenzhen) kullanılarak belirlenecektir. Şarj/deşarj kapasiteleri, 2.0-4.0 V potansiyel aralığında, 0.1, 0.5 ve 1.0 A.g-1 akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj tekniği ile belirlenmiştir. Döngü performansı, toplam 500 döngüde değerlendirilecektir. Hücrelerin

kendiliğinden deşarj özelliklerinin test edilmesi amacı ile 7 gün süreyle Li-ion hücre açık devre potansiyelinde bekletilerek potansiyel değişimi incelenmiştir. Ayrıca, aynı elektrolit bileşimine sahip ticari grafitin anot olarak kullanıldığı Li-iyon tam hücreleri hazırlanacak ve elde edilen sonuçlar karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Li-iyon hücrelerinin performans testleri oda sıcaklığında (~25 °C), Neware marka, CT-4008,5V6A-S1 model 8-kanallı Li-iyon analizörü (Neware, Shenzhen) kullanılarak belirlenecektir. Şarj/deşarj kapasiteleri, 2.0-4.0 V potansiyel aralığında, 0.1, 0.5 ve 1.0 A.g⁻¹ akım yoğunluklarında galvanostatik şarj-deşarj tekniği ile belirlenecektir. Hücrelerin kendiliğinden deşarj özelliklerinin test edilmesi amacı ile 7 gün süreyle Li-ion hücre açık devre potansiyelinde bekletilerek potansiyel değişimi incelenmiştir. Hazırlanan elektrot çamuru ile kaplanmış olan anot ve katot elektrotlar, kontrollü Argon atmosferi kabininde, hassas disk kesme aparatı ile ~1.77 cm²'lik (15 mm çapında) parçalar halinde kesilmiştir. Her bir Li-iyon hücre konfigürasyonundan en az 3'er adet hazırlanarak elektrokimyasal karakterizasyon testleri yapılmıştır. Değerlendirmede en az 3 hücreden elde edilen sonuçların ortalaması kullanılmıştır.

4. BULGULAR

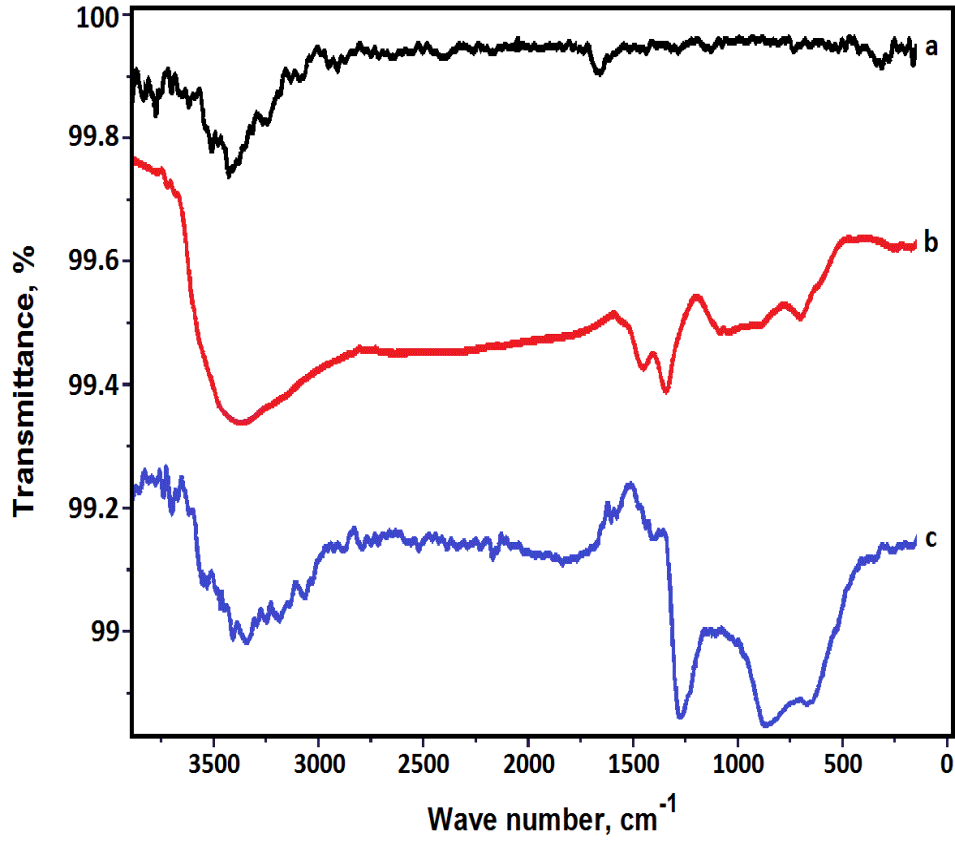
4.1 Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen GO ve GQDs yapılarını aydınlatmak amacıyla TEM ve IR analizleri yapılmıştır. Morfolojik olarak karakterize etmek amacıyla JEOL 2100 TEM cihazı 200 keV' lik ivmelendirme voltajı kullanılarak TEM görüntüsü elde edilmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1' de görüldüğü gibi GO' in karakteristik özelliği, şeffaf ve kırışık olarak birkaç tabakadan oluşan düzlemsel bir yapıdadır.



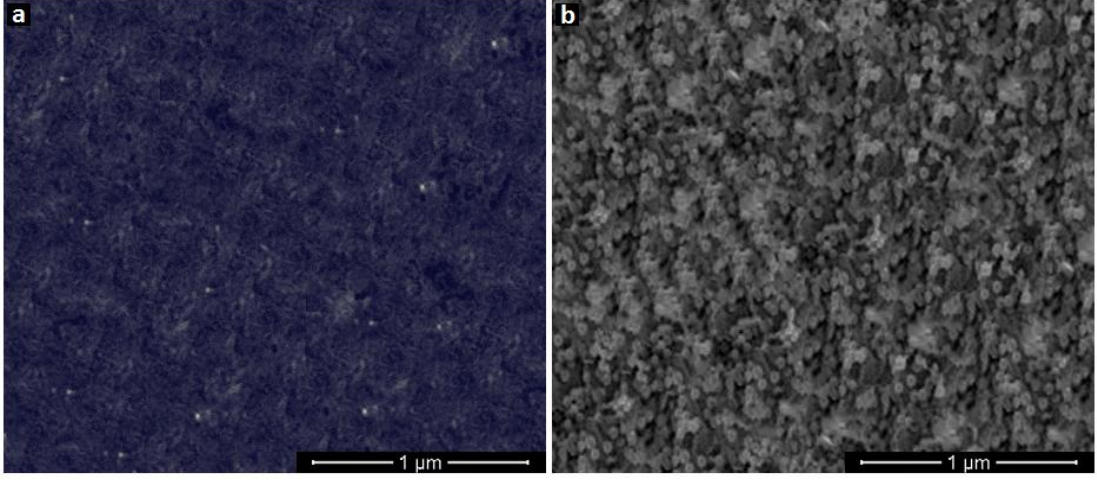
Şekil 4.1: Sentezlenen (a) GO ve (b) GQDs 'nin TEM görüntüleri

Grafit, GO ve GQDs yapılarını incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2a' da Grafit'in IR spektrumları görünmektedir. Şekil 4.2b'de 3400, 1700, 1600, 1300, 1200 ve 1000 cm^{-1} dalga boylarında görünen pikler GO'ye aittir. Bunlar sırasıyla $-\text{OH}$ gerilme titreşimleri, COOH gruplarına ait C-O gerilmeleri, oksitlenmemiş grafitte ait iskelet titreşimleri, C-OH gruplarına ait O-H deformasyonları, epoksi simetrik halka titreşimleri ve C-O gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Şekil 4.2c'de görünen GQDs yapısına ait olan IR spektrumunda ise GO'ye ait olan 1000, 1200, 1300 ve 1700 cm^{-1} dalga boyundaki pikler zayıflamaktadır. Bunun dışında, 1200 cm^{-1} dalga boyunda görünen şiddetli pik C-OH gerilmelerine aittir.



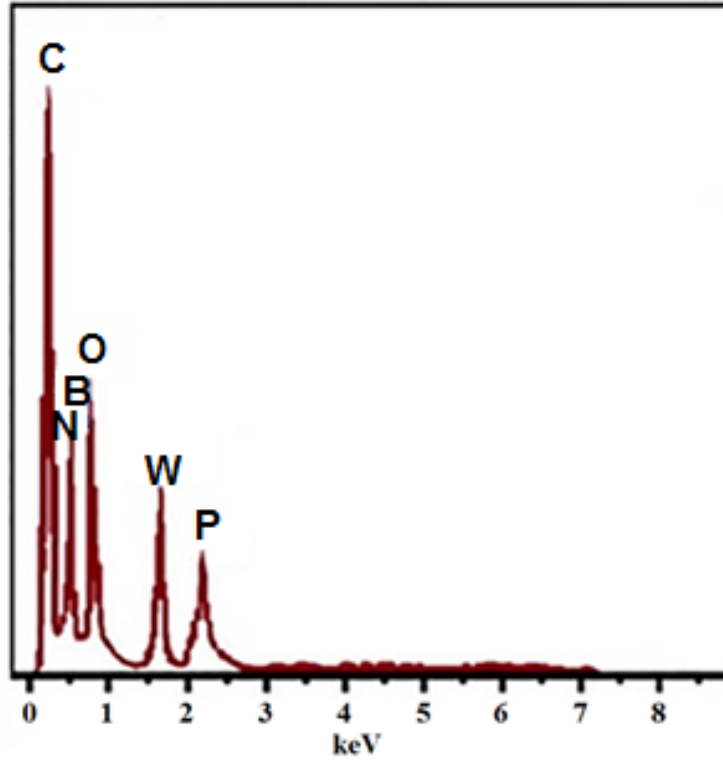
Şekil 4.2: (a) Grafit , (b) GO , (c) GQDs 'nin IR spektrumları

Şekil 4.3a, BPOM' un hidrotermal yöntemle hazırlandıktan sonraki kütleli (bulk) tabakalı yapısını göstermektedir. GQDs/BPOM görülmektedir. Şekil 4.3b' de ise GQDs/BPOM nanomalzemenin BPOM' a göre daha fazla gözenekli yüzeyin elde edildiği ve böylece yüzeyde nano boşlukların başarılı bir şekilde oluşturulduğu anlaşılmaktadır.



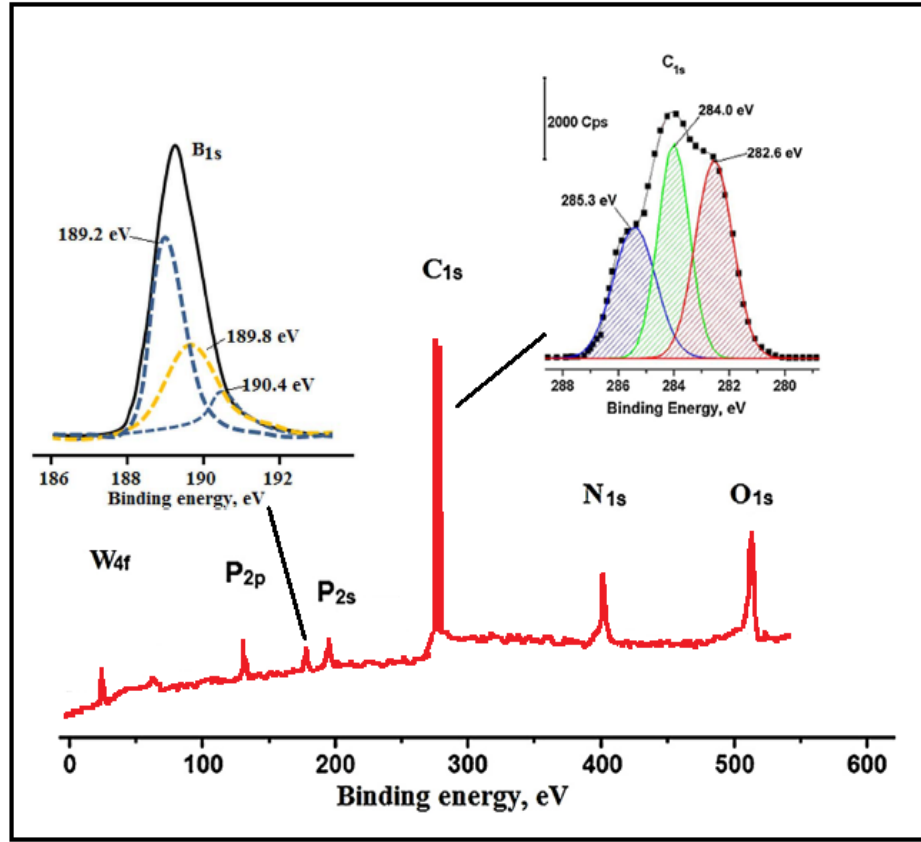
Şekil 4.3: (a) BPOM ve (b) GQDs/BPOM nanomalzemelerin SEM görüntüleri

Ayrıca enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) tekniği kullanılarak yapılan element analizi GQDs/BPOM nanomalzemesinde bulunan B, W, P, N ve C varlığını kanıtlamıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: GQDs/BPOM nanomalzemenin EDX analizi

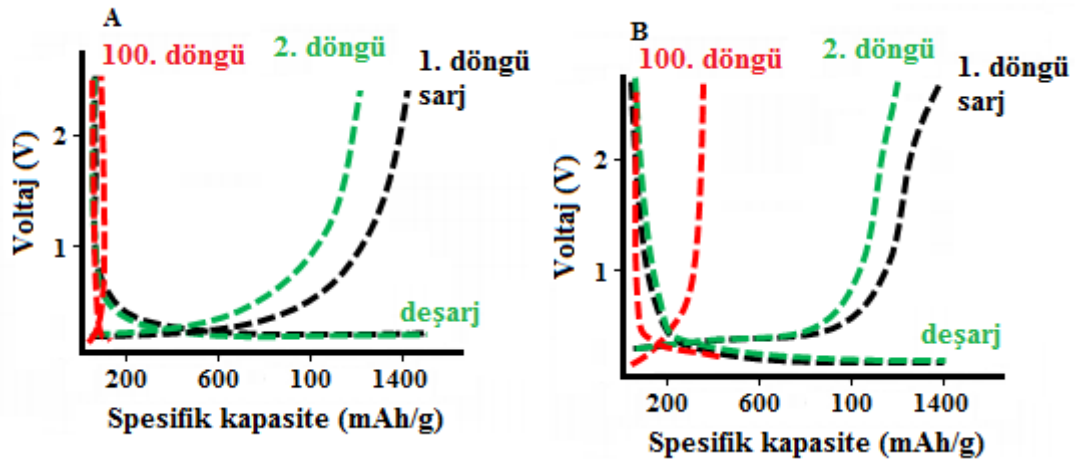
Sentezlenen GQDs/BPOM nanomalzemenin oluşumunu kanıtlamak için XPS karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.5’de GQDs/BPOM nanomalzemeye ait C1s ve B1s, S2p XPS spektrumları verilmiştir. C1s’e ait spektrumda 282,6 eV, 284 eV ve 285,3 eV bağlanma enerjilerinde görünen pikler sırasıyla CH, CN ve CONH gruplarına ait piklerdir. B1s’e ait spektrumda 189,2 eV, 189,8 eV ve 190,4 eV bağlanma enerjisinde görünen pik GQDs/BPOM nanomalzemenin yapısındaki bor elementinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.5: GQDs/BPOM nanomalzemenin XPS spektrumu

4.2 Lityum İyon Pil Çalışmaları

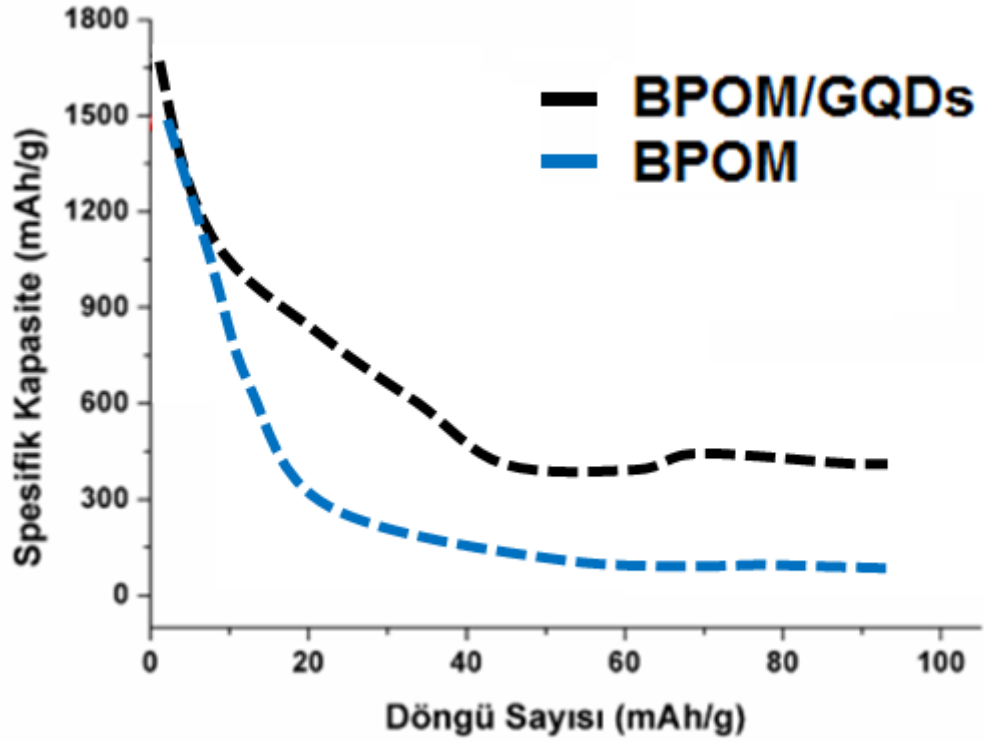
BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere SnO ve BPOM/GQDs anot elektrotlarından ilk döngü sonunda sırasıyla 1.447 mAh g⁻¹ ve 1.664 mAh g⁻¹ 'lik birdeşarj kapasite değerleri elde edilmiştir. BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının voltaj profilleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 0,25 V platosunda düz bir çizgiye yakın bir eğim sergilenmiştir. Özellikle BPOM/GQDs elektrotlarından elde edilmiş eğriler incelendiğinde söz konusu eğimin daha uzun olduğu görülebilir. BPOM/GQDs anot elektrotlarının söz konusu niteliği BPOM yüzeylerinin daha iletken olan GQDs ile fonksiyonlaşmasından ileri gelmektedir. Aktif anot partiküllerinin yüzeylerinin GQDs ile fonksiyonlaşması şarj vedeşarj işlemleri boyunca lityum iyonlarının daha iletken bir yüzey üzerinde daha kolay hareket edebilme kabiliyeti kazanması ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra, normal şartlar altında aşırı derecede yalıtkan olan BPOM yüzeylerinin iletken bir karbon ile kaplanması şarj vedeşarj işlemleri boyunca meydana gelebilecek polarizasyonların engellenmesine yönelik ciddi oranda katkılar sağlamaktadır.



Şekil 4.6: (a) BPOM ve (b) BPOM/GQDs anot elektrotlarının galvanostatik şarjdeşarj testleri

Şekil 4.7'de ise saf BPOM ve BPOM/GQDs kompozit elektrotlarının pil performansı değerleri görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 100 döngü sonunda saf BPOM toplam pil kapasitesinin yaklaşık olarak % 90'nını kaybederken,

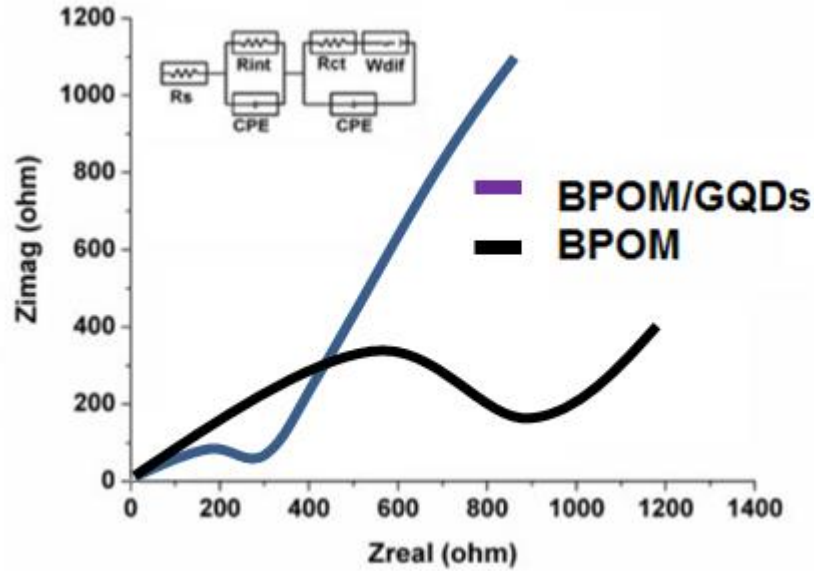
BPOM/GQDs kompozit elektrotlarının 100 döngü sonundaki pil kapasitesinin %30'unu korumuştur. 100 döngü sonunda kompozit elektrotlarından elde edilmiş olan 396 mAh g⁻¹ 'lık spesifik kapasite değeri karbonun teorik kapasite değerinden de daha yüksektir. Sonuçlardan da görülebileceği üzere en iyi sonuçlar BPOM/GQDs hibrit kompozitlerinden elde edilmiştir. Elde edilmiş yüksek kapasite değerlerinin en önemli nedeni GQDs nanomalzemeye BPOM' un fonksiyonlaşmasından ileri gelmektedir. Bu durum yüzey üzerinde pasivasyon tabakasının oluşumunu geciktirerek çevrimsel kararlılığını geliştirmiştir.



Şekil 4.7: BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının çevrim performansı

Elektrot ve elektrolit çözeltileri arasındaki ara yüzey reaksiyonlarının araştırılması amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri de gerçekleştirilmiş ve Nyquist eğrileri ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Yarım daire şeklinde görülen eğrinin yüksek ve orta frekanslı bölgesi elektrot yüzeyinde oluşan pasivasyon tabakasından Li⁺ iyonlarının difüzyonunu ifade etmektedir. Daha düşük frekanslardaki eğimli çizgi ise elektrotlar arasındaki lityum iyon difüzyonunu gösteren Warburg empedansını ifade etmektedir. Elde edilmiş Nyquist eğrileri ise Şekil 4.8'in içerisindeki empedans devresine fit edilmiştir. Empedans devresindeki R_s

bileşeni Elektrolit ve ohmik direncine, R_{ct} ise şarj transfer direncini, CPE sabit faz bileşenini ve W_s ise Li^+ iyonlarının kütsel difüzyon direnci olan Warburg empedansını ifade etmektedir. Genel olarak, empedans devresindeki R_{ct} bileşeni kompozit anot elektrotlarında partiküller arası teması ifade etmektedir . Ancak, şarj ve deşarj işlemleri boyunca anot elektrotunda yüksek oranda hacimsel genişlemelere bağlı olarak hasarların ve tozlaşmaların meydana gelmesi ile partiküller arası temas direncinde artış görülür. Bunun yanı sıra, partikül hasarları ve tozlaşmaları yeni elektrot/elektrolit ara yüzeylerinin oluşmasına neden olarak yeni pasivasyon tabakalarının oluşmasına ve buna bağlı olarak ise R_{ct} değerinin artışına neden olmaktadır. Oluşan pasivasyon tabakalarının kararlı olması halinde pasivasyon tabakasının daha da büyümesi ya da elektrolitin sürekli olarak bozulmasının da önüne geçilebilir. Bu çalışmada BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının şarj transfer dirençleri (R_{ct}) sırasıyla 889 ohm ve 304 ohm olarak bulunmuştur. Elde edilmiş olan sonuçlar çekirdek/kabuk modelinde sentezlenmiş olan BPOM/GQDs anot elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirildiği görülmektedir.



Şekil 4.8: BPOM ve BPOM/GQDs anot elektrotlarının elektrokimyasal empedans testleri

5. KAYNAKLAR

Abe, K., Yoshitake, H., Kitakura, T., Hattori, T., Wang, H., Yoshio, M. 2004. "Additives-containing functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries." *Electrochimica acta*, 49(26), 4613-4622.

Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., Van Schalkwijk, W. 2011. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices." In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, 148-159.

Candelaria, S.L., Shao, Y., Zhou, W., Li, X., Xiao, J., Zhang, J.G., Wang, Y., Liu, J., Li, J., Cao, G. 2012. "Nanostructured carbon for energy storage and conversion." *Nano Energy*, 1(2), 195-220.

Chang, C.C., Her, L.J., Chen, L.C., Lee, Y.Y., Liu, S.J., Tien, H.J. 2007. "2, 2-Dimethoxy-propane as electrolyte additive for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, 163(2), 1059-1063.

Chang, C.C., Hsu, S.H., Jung, Y.F., Yang, C.H. 2011. "Vinylene carbonate and vinylene trithiocarbonate as electrolyte additives for lithium ion battery." *Journal of Power Sources*, 196(22), 9605-9611.

Chu, S., Majumdar, A. 2012. "Opportunities and challenges for a sustainable energy future." *Nature*, 488(7411), 294-303.

Dalavi, S., Xu, M., Knight, B., Lucht, B.L. 2011. "Effect of added LiBOB on high voltage (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) spinel cathodes." *Electrochemical and Solid State Letters*, 15(2), A28.

Dresselhaus, M.S., Thomas, I.L. 2001. "Alternative energy technologies." *Nature*, 414(6861), 332-337.

Dunn, B., Kamath, H., Tarascon, J.M. 2011. "Electrical energy storage for the grid: a battery of choices." *Science*, 334(6058), 928-935.

Ergun, S., Elliott, C.F., Kaur, A.P., Parkin, S.R., Odom, S.A., 2014. "Controlling oxidation potentials in redox shuttle candidates for lithium-ion batteries." *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(27), 14824-14832.

Gray, F.M. 1997. "Polymer electrolytes." Royal Society of Chemistry.

Haregewoin, A.M., Wotango, A.S., Hwang, B.J. 2016. "Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives." *Energy & Environmental Science*, 9(6), 1955-1988.

Hayner, C.M., Zhao, X., Kung, H.H. 2012. "Materials for rechargeable lithium-ion batteries." *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 3, 445-471.

Hu, Y., Kong, W., Wang, Z., Huang, X., Chen, L. 2005. "Tetrachloroethylene as new film-forming additive to propylene carbonate-based electrolytes for lithium ion batteries with graphitic anode." *Solid State Ionics*, 176(1-2), 53-56.

Huang, Q., Wang, T., Yan, M., Jiang, Z. 2006. "Ammonium perfluorocaprylate: An electrolyte additive for lithium-ion batteries with carbonaceous anodes." *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), A2363.

Inose, T., Tada, S., Morimoto, H., Tobishima, S.I. 2006. "Poly-ether modified siloxanes as electrolyte additives for rechargeable lithium cells." *Journal of Power Sources*, 161(1), 550-559.

Jeon, J., Yoon, S., Park, T., Cho, J.J., Kang, S., Han, Y.K., Lee, H. 2012. "Tuning glycolide as an SEI-forming additive for thermally robust Li-ion batteries." *Journal of Materials Chemistry*, 22(39), 21003-21008.

Jeong, G., Kim, Y.U., Kim, H., Kim, Y.J., Sohn, H.J. 2011. "Prospective materials and applications for Li secondary batteries." *Energy & Environmental Science*, 4(6), 1986-2002.

Ji, L., Meduri, P., Agubra, V., Xiao, X., Alcoutlabi, M., 2016. "Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage." *Advanced Energy Materials*, 6(16), 1502159.

Jung, H.M., Park, S.H., Jeon, J., Choi, Y., Yoon, S., Cho, J.J., Oh, S., Kang, S., Han, Y.K., Lee, H. 2013." Fluoropropane sultone as an SEI-forming additive that outperforms vinylene carbonate." *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), 11975-11981.

Komaba, S., Itabashi, T., Kaplan, B., Groult, H., Kumagai, N. 2003. "Enhancement of Li-ion battery performance of graphite anode by sodium ion as an electrolyte additive." *Electrochemistry Communications*, 5(11), 962-966.

Komaba, S., Kaplan, B., Ohtsuka, T., Kataoka, Y., Kumagai, N., Groult, H. 2003. "Inorganic electrolyte additives to suppress the degradation of graphite anodes by dissolved Mn (II) for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, 119, 378-382.

Korepp, C., Kern, W., Lanzer, E.A., Raimann, P.R., Besenhard, J.O., Yang, M., Möller, K.C., Shieh, D.T., Winter, M. 2007. "Ethyl isocyanate—An electrolyte additive from the large family of isocyanates for PC-based electrolytes in lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, 174(2), 628-631.

Larcher, D. Tarascon, J.M. 2015. "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage." *Nature Chemistry*, 7(1),19-29.

Li, J., Daniel, C. Wood III, D.L., 2011.sayfa 939-960. Cathode Manufacturing for Lithium-Ion Batteries. *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley.

Li, M., Wang, C., Chen, Z., Xu, K. and Lu, J., 2020. New Concepts in Electrolytes. *Chemical Reviews*.

Linden, D., Reddy, T.B. 2002. *Handbook of Batteries*. McGraw Hill.

Liu, J., Cao, G., Yang, Z., Wang, D., Dubois, D., Zhou, X., Graff, G.L., Pederson, L.R., Zhang, J.G. 2008. "Oriented nanostructures for energy conversion and storage." *ChemSusChem*, 1(8-9), 676-697.

Liu, J., Zhang, J.G., Yang, Z., Lemmon, J.P., Imhoff, C., Graff, G.L., Li, L., Hu, J., Wang, C., Xiao, J., Xia, G. 2013. "Materials science and materials chemistry for large scale electrochemical energy storage: from transportation to electrical grid." *Advanced Functional Materials*, 23(8), 929-946.

Liu, L., Gu, S., Wang, S., Zhang, X., Chen, S. 2020. "A $\text{LiPO}_2\text{F}_2/\text{LiPF}_6$ dual-salt electrolyte enabled stable cycling performance of nickel-rich lithium ion batteries." *RSC Advances*, 10(3), 1704-1710.

Matsuo, Y., Fumita, K., Fukutsuka, T., Sugie, Y., Koyama, H., Inoue, K. 2003. "Butyrolactone derivatives as electrolyte additives for lithium-ion batteries with graphite anodes." *Journal of Power Sources*, 119, 373-377.

Matsuoka, O., Hiwara, A., Omi, T., Toriida, M., Hayashi, T., Tanaka, C., Saito, Y., Ishida, T., Tan, H., Ono, S.S., Yamamoto, S. 2002. "Ultra-thin passivating film induced by vinylene carbonate on highly oriented pyrolytic graphite negative electrode in lithium-ion cell." *Journal of Power Sources*, 108(1-2), 128-138.

McMillan, R., Slegr, H., Shu, Z.X., Wang, W. 1999. "Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes." *Journal of Power Sources*, 81, 20-26.

Nakajima, T. and Groult, H. eds. 2005. *Fluorinated materials for energy conversion*. Amsterdam: Elsevier.

Nazri, G.A. and Pistoia, G. eds., 2008. *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media.

Santner, H.J., Möller, K.C., Ivančo, J., Ramsey, M.G., Netzer, F.P., Yamaguchi, S., Besenhard, J.O., Winter, M. 2003. "Acrylic acid nitrile, a film-forming electrolyte component for lithium-ion batteries, which belongs to the family of additives containing vinyl groups." *Journal of Power Sources*, 119, 368-372.

Sasaki, T., Abe, T., Iriyama, Y., Inaba, M., Ogumi, Z. 2005. "Suppression of an alkyl dicarbonate formation in Li-ion cells." *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10), A2046.

Shu, Z.X., McMillan, R.S., Murray, J.J., Davidson, I.J. 1995. "Use of chloroethylene carbonate as an electrolyte solvent for a lithium ion battery containing a graphitic anode." *Journal of the Electrochemical Society*, 142(9), L161.

Song, W., Qin, Z., Duan, B., Hong, B., Liu, Y., Hong, S. 2019. "LiPO₂F₂ as a LiPF₆ Stabilizer Additive to Improve the high-temperature Performance of the NCM811/SiO_x@C Battery." *Int. J. Electrochem. Sci*, 14, 9069-9079.

Taige, M., Hilbert, D., Schubert, T.J. 2012. "Mixtures of ionic liquids as possible electrolytes for lithium ion batteries." *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 226(2), 129-139.

Tao, H., Feng, Z., Liu, H., Kan, X., Chen, P. 2011. "Reality and future of rechargeable lithium batteries." *The Open Materials Science Journal*, 5(1).

Tarascon, J.M., Armand, M. 2011. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries." *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. 171-179.

The Electrochemical Society. "Exploding Hoverboards Explained- Anatomy of Li-ion cells" <https://www.electrochem.org/exploding-hoverboards-explained> 09 Temmuz 2020.

Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., Qi, Y. 2018. "Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries." *npj Computational Materials*, 4(1), 1-26.

Wang, F.M., Yu, M.H., Cheng, C.S., Pradanawati, S.A., Lo, S.C., Rick, J. 2013. "Phenylenedimaleimide positional isomers used as lithium ion battery electrolyte additives: Relating physical and electrochemical characterization to battery performance." *Journal of Power Sources*, 231, 18-22.

Ward, I.M., Hubbard, H.V.S.A., Wellings, S.C., Thompson, G.P., Kaschmitter, J., Wang, H. 2006. "Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes." *Journal of Power Sources*, 162(2), 818-822.

Winter, M., Barnett, B., Xu, K. 2018. "Before Li ion batteries." *Chemical Reviews*, 118(23), 11433-11456.

Wu, Y.P., Rahm, E., Holze, R. 2003. "Carbon anode materials for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources*, 114(2), 228-236.

Wu, B., Ren, Y., Mu, D., Zhang, C., Liu, X., Yang, G., Wu, F. 2013. "Effect of sodium chloride as electrolyte additive on the performance of mesocarbon microbeads electrode." *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 670-677.

Xu, K. 2014. "Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond." *Chemical Reviews*, 114(23), 11503-11618.

Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P., Liu, J., 2011. "Electrochemical energy storage for green grid." *Chemical Reviews*, 111(5), 3577-3613.

Zhang, B., Metzger, M., Solchenbach, S., Payne, M., Meini, S., Gasteiger, H.A., Garsuch, A., Lucht, B.L. 2015. "Role of 1, 3-propane sultone and vinylene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation." *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21), 11337-11348.

Zhou, S. 2012. *Nanonet-Based Materials for Advanced Energy Storage*. Doktora Tezi, Boston College, Fen Edebiyat Enstitüsü, Boston, ABD.