

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Merivan ŞAŞMAZ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

KASIM-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ
Arş. Gör. Merivan ŞAŞMAZ

Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Katıhal Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Ekim 2015

KASIM-2015

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN KATKILI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Merivan ŞAŞMAZ

092114201

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Ekim 2015

Tezin Savunulduğu Tarih: 11 Kasım 2015

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Fahrettin Yakuphanoglu (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü.)

Prof. Dr. Ali BAYRİ (İ.Ü.)

Doç. Dr. Murat SOYLU (B.Ü.)

Doç. Dr. Ş. Nevin BALO (F.Ü.)



KASIM-2015

ÖNSÖZ

Mevcut tez çalışmasından grafen katkılı nanokompozit malzemelerinin üretimi için ilk olarak toz haldeki grafitten Hummers metoduyla grafen oksit ve indirgeme yoluyla grafen elde edilmiştir. Daha sonra nanokompozit metal oksitler sentezlenerek, bunlarla grafenin belirli oranlarda birleşimleri sağlanmış ve grafen katkılı nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Bu tez çalışmasında ayrıca çift metal katkılı metal oksitlerin de grafenle birleşimi sağlanmış ve analizleri yapılmıştır.

Tez aşamam boyunca bana deneysel ve teorik açıdan her türlü desteği ve sabrı gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fahrettin Yakuphanoglu'na teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez sürecinde de bana güç veren babam Bekir Şaşmaz, annem Zeytin Şaşmaz ve kardeşlerime manevi desteklerinden dolayı en içten şükranlarımı sunarım.

Merivan ŞAŞMAZ

Elazığ, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Metal Oksit Malzemeler ve Uygulama Alanları	3
2.1.1. Piller ve Özellikleri	4
2.1.2. Lityum İyon Pilleri.....	8
2.2. Karbon Esaslı Metal Oksitler	8
2.3. Grafen	10
2.3.1. Karbon allotropları ve tanımı	10
2.3.2. Grafit	11
2.3.3. Grafenin Tarihçesi ve izolasyonu	12
2.3.4. Grafenin Yapısı	14
2.3.5. Grafenin Fiziksel Özellikleri.....	15
2.3.5.1. Elektronik özellikleri	15
2.3.5.2. Manyetik özellikleri	17
2.3.5.3. Optik özellikleri	18
2.3.5.4. Mekanik özellikleri	19
2.3.6. Grafenin üretim metotları	20
2.3.6.1. Mekaniksel ayrıştırma.....	20
2.3.6.2. Metal yüzeyler ve Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyütme	21
2.3.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	21
2.3.6.4. Kimyasal Sentez.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar	23
3.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar	24

3.3.	Grafenin sentezi	26
3.4.	Nanokompozit malzemelerin sentezi	27
4.	SONUÇLAR	30
4.1.	Fourier transform IR(FT-IR) spektroskopi sonuçları	30
4.1.1.	CoG serisi.....	30
4.1.2.	LiXO ₂ Serisi	34
4.1.3.	Limon Serisi	36
4.1.4.	LiCoM Serisi.....	43
4.1.5.	CoM serisi	46
4.2.	EDX Analizleri	50
4.2.1.	CoG Serisi	50
4.2.2.	LiXO ₂ Serisi	54
4.2.3.	Limon Serisi	56
4.2.4.	Mon Serisi	58
4.2.5.	LiCoM serisi	62
4.3.	SEM Görüntüleri.....	68
4.3.1.	CoG Serisi	68
4.3.2.	LiXO ₂ Serisi	71
4.3.3.	Limon Serisi	73
4.3.4.	Mon Serisi	75
4.3.5.	LiCoM Serisi.....	79
4.3.6.	CoM Serisi	81
4.4.	XRD Analiz Sonuçları	85
4.4.1.	CoG serisi.....	85
4.4.2.	LiXO ₂ Serisi XRD Analizleri	89
4.4.3.	Limon Serisi	92
4.4.4.	Mon Serisi	94
4.4.5.	LiCoM Serisi.....	97
4.4.6.	CoM Serisi	99
4.5.	TEM Sonuçları.....	102
4.5.1.	CoG Serisi	102
4.5.2.	LiXO ₂ Serisi	105
4.5.3.	Limon Serisi	107

4.5.4.	Mon Serisi	110
4.5.5.	LiCoM Serisi.....	114
4.5.6.	CoM serisi	116
5.	TARTIŞMA	121
5.1.	CoG Serisi	121
5.2.	LiXO ₂ Serisi	123
5.3.	Limon Serisi	126
5.4.	Mon Serisi	128
5.5.	LiCoM Serisi.....	132
5.6.	CoM Serisi	135
6.	GENEL SONUÇLAR	139
7.	ÖNERİLER	140
8.	TEZDEN ÜRETİLEN AKADEMİK ÇALIŞMALAR	141
8.1.	Yayınlar.....	141
8.2.	Kongre sunumları.....	141
	KAYNAKLAR	143
	ÖZGEÇMİŞ.....	149

ÖZET

Nanokompozit malzeme üretiminde metal oksitler, ticari ve teknolojik uygulamalar açısından oldukça gelecek vaader.

Bu tezde, yeni tip metal oksit nanokompozitler farklı grafen içeriği ile üretilmiş ve üretilen nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal parametreleri karakterize edilmiştir.

Mevcut tez çalışmasında, ilk olarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen elde edilmiştir. Ultrasonikasyon, kimyasal çöktürme, ısıtma işlem ve tavlama gibi birçok metot kullanarak metal ve metal oksit içerikli nanokompozit malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemeler çeşitli grafen oranları için CoG, LiXO₂, Limon, Mon, LiCoM ve CoM şeklinde kodlandırmıştır. Toplamda 6 seri nanokompozitten oluşan malzemeler, FT-IR, XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin yapısal ve kristal parametreleri elde edilmiştir. SEM ve TEM sonuçları hesaplanan parçacık ve kristal büyüklüklerine göre nanokompozitlerin nanomalzeme olduklarını göstermektedir. Nanokompozitlerde grafen içeriğiyle parçacıkların dağılımı değişmiştir. Malzemelerin kristal yapısı grafen katkısıyla değişmemiştir.

Elde edilen sonuçlar metal oksit temelli nanokompozitlerin nanoyapı özelliklerinin elektronik ve enerji uygulamalarında çeşitli grafen içeriği kullanılarak kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Grafen, metaloksit nanoyapılar, nanokompozitlerin fiziksel özellikleri

SUMMARY

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE DOPED NANOCOMPOSITE MATERIALS

Metal oxides in the production of nanocomposite materials are quite promising for the commercial and technological applications.

In this thesis, new type metal oxide nanocomposites have been fabricated with different graphene contents and the physical and chemical parameters of synthesized nanocomposites have been characterized.

In the present thesis, firstly graphene oxide and reduce graphene have been synthesized. Metal and metal oxide doped-nanocomposite materials have been synthesized using some methods such as ultrasonification, chemical precipitation, heat treatment and annealing. The synthesized materials are called as CoG, LiXO₂, Limon, Mon, LiCoM and CoM for various graphene ratios. The nanocomposites materials with total 6 series have been synthesized and characterized using FT-IR, XRD, SEM and TEM techniques. The structural and crystal structure parameters of the nanocomposites have been obtained. SEM and TEM results indicate that the synthesized nanocomposites are nanomaterials with the calculated particle and crystal sizes. The distribution of the particles in the nanocomposites have been changed with graphene contents. The graphene dopant did not change the crystal structure of the materials.

The obtained results indicates that the nanostructure properties of metal oxide based nanocomposites can be controlled using various graphene contents for electronic and energy applications.

Keywords: Graphene, metal oxide nanostructures, physical properties of nanocomposites.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir pilin elektrokimyasal çalışması (deşarj).....	6
Şekil 2.2. Bir pilin elektrokimyasal çalışması (şarj)	7
Şekil 2.3. Karbon allotropları	11
Şekil 2.4. Grafit Oksit yapısı	12
Şekil 2.5. Grafen yapısı	14
Şekil 2.6. Grafenin TEM görüntüsü	15
Şekil 2.7. Grafende Enerji bandı	17
Şekil 2.8. Grafen örneklerin manyetik histeris eğrisi	18
Şekil 2.9. Grafenin Optik Resmi	19
Şekil 2.10. Grafenin yapısı (sol) ve elektronik uygulamasındaki elastik davranışı (sağ) ..	19
Şekil 2.11. Grafen sentezlenme yolları	20
Şekil 2.12. Grafen sentezi yollarının şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Manyetik karıştırıcı, hassas terazi ve ultrasonik banyo	24
Şekil 3.2. Ultrasonik kalem, mikrodalga fırın ve santrifüj	24
Şekil 3.3. Kül Fırını ve etüv	24
Şekil 3.4. FT-IR ve SEM cihazları	25
Şekil 3.5. XRD ve TEM cihazları	25
Şekil 3.6. Süzgeç düzeneği.....	26
Şekil 4.1. CoG-0 malzemesine ait FT-IR analizi	30
Şekil 4.2. CoG-10 malzemesine ait FT-IR analizi	31
Şekil 4.3. CoG-20 malzemesine ait FT-IR analizi	31
Şekil 4.4. CoG-30 malzemesine ait FT-IR analizi	32
Şekil 4.5. CoG-40 malzemesine ait FT-IR analizi	33
Şekil 4.6. CoG-70 malzemesine ait FT-IR analizi	33
Şekil 4.7. LiNiO ₂ malzemesine ait FT-IR analizi	34
Şekil 4.8. LiMnO ₂ malzemesine ait FT-IR analizi	35
Şekil 4.9. LiCoO ₂ malzemesine ait FT-IR analizi.....	35
Şekil 4.10. LiCuO ₂ malzemesine ait FT-IR analizi.....	36
Şekil 4.11. Limon 1 malzemesine ait FT-IR analizi.....	37
Şekil 4.12. Limon 2 malzemesine ait FT-IR analizi.....	37
Şekil 4.13. Limon 3 malzemesine ait FT-IR analizi.....	38

Şekil 4.14. Limon 4 malzemesine ait FT-IR analizi.....	38
Şekil 4.15. Mon 1-50 malzemesine ait FT-IR analizi	39
Şekil 4.16. Mon 1-100 malzemesine ait FT-IR analizi	40
Şekil 4.17. Mon 2-50 malzemesine ait FT-IR analizi	40
Şekil 4.18. Mon 2-100 malzemesine ait FT-IR analizi	41
Şekil 4.19. Mon 3-50 malzemesine ait FT-IR analizi	41
Şekil 4.20. Mon 3-100 malzemesine ait FT-IR analizi	42
Şekil 4.21. Mon 4-50 malzemesine ait FT-IR analizi	42
Şekil 4.22. Mon 4-100 malzemesine ait FT-IR analizi	43
Şekil 4.23. LiCoM 1 malzemesine ait FT-IR analizi	44
Şekil 4.24. LiCoM 2 malzemesine ait FT-IR analizi	44
Şekil 4.25. LiCoM 3 malzemesine ait FT-IR analizi	45
Şekil 4.26. LiCoM 4 malzemesine ait FT-IR analizi	45
Şekil 4.27. CoM 1-50 malzemesine ait FT-IR analizi.....	46
Şekil 4.28. CoM 1-100 malzemesine ait FT-IR analizi.....	47
Şekil 4.29. CoM 2-50 malzemesine ait FT-IR analizi.....	47
Şekil 4.30. CoM 2-100 malzemesine ait FT-IR analizi.....	48
Şekil 4.31. CoM 3-50 malzemesine ait FT-IR analizi.....	48
Şekil 4.32. CoM 3-100 malzemesine ait FT-IR analizi.....	49
Şekil 4.33. CoM 4-50 malzemesine ait FT-IR analizi.....	49
Şekil 4.34. CoM 4-100 malzemesine ait FT-IR analizi.....	50
Şekil 4.35. CoG-0 malzemesine ait EDX analizi	51
Şekil 4.36. CoG-10 malzemesine ait EDX analizi	51
Şekil 4.37. CoG-20 malzemesine ait EDX analizi	52
Şekil 4.38. CoG-30 malzemesine ait EDX analizi	52
Şekil 4.39. CoG-40 malzemesine ait EDX analizi	53
Şekil 4.40. CoG-70 malzemesine ait EDX analizi	53
Şekil 4.41. LiNiO ₂ malzemesine ait EDX analizi	54
Şekil 4.42. LiMnO ₂ malzemesine ait EDX analizi.....	54
Şekil 4.43. LiCoO ₂ malzemesine ait EDX analizi	55
Şekil 4.44. LiCuO ₂ malzemesine ait EDX analizi	55
Şekil 4.45. Limon-1 malzemesine ait EDX analizi	56
Şekil 4.46. Limon-2 malzemesine ait EDX analizi	56

Şekil 4.47. Limon-3 malzemesine ait EDX analizi	57
Şekil 4.48. Limon-4 malzemesine ait EDX analizi	57
Şekil 4.49. Mon-1-50 malzemesine ait EDX analizi.....	58
Şekil 4.50. Mon-1-100 malzemesine ait EDX analizi.....	58
Şekil 4.51. Mon-2-50 malzemesine ait EDX analizi.....	59
Şekil 4.52. Mon-2-100 malzemesine ait EDX analizi.....	59
Şekil 4.53. Mon-3-50 malzemesine ait EDX analizi.....	60
Şekil 4.54. Mon-3-100 malzemesine ait EDX analizi.....	60
Şekil 4.55. Mon-4-50 malzemesine ait EDX analizi.....	61
Şekil 4.56. Mon-4-100 malzemesine ait EDX analizi.....	61
Şekil 4.57. LiCoM-1 malzemesine ait EDX analizi	62
Şekil 4.58. LiCoM-2 malzemesine ait EDX analizi	62
Şekil 4.59. LiCoM-3 malzemesine ait EDX analizi	63
Şekil 4.60. LiCoM-4 malzemesine ait EDX analizi	63
Şekil 4.61. CoM-1-50 malzemesine ait EDX analizi	64
Şekil 4.62. CoM-1-100 malzemesine ait EDX analizi	64
Şekil 4.63. CoM-2-50 malzemesine ait EDX analizi	65
Şekil 4.64. CoM-2-100 malzemesine ait EDX analizi	65
Şekil 4.65. CoM-3-50 malzemesine ait EDX analizi	66
Şekil 4.66. CoM-3-100 malzemesine ait EDX analizi	66
Şekil 4.67. CoM-4-50 malzemesine ait EDX analizi	67
Şekil 4.68. CoM-4-100 malzemesine ait EDX analizi	67
Şekil 4.69. CoG-0 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.70. CoG-10 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.71. CoG-20 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.72. CoG-30 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.73. CoG-40 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.74. CoG-70 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.75. LiNiO ₂ malzemesine ait SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.76. LiMnO ₂ malzemesine ait SEM görüntüsü	72
Şekil 4.77. LiCoO ₂ malzemesine ait SEM görüntüsü	72
Şekil 4.78. LiCuO ₂ malzemesine ait SEM görüntüsü	73
Şekil 4.79. Limon-1 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	73

Şekil 4.80. Limon-2 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.81. Limon-3 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.82. Limon-4 malzemesine ait SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.83. Mon-1-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	75
Şekil 4.84. Mon-1-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	76
Şekil 4.85. Mon-2-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	76
Şekil 4.86. Mon-2-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	77
Şekil 4.87. Mon-3-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	77
Şekil 4.88. Mon-3-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	78
Şekil 4.89. Mon-4-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	78
Şekil 4.90. Mon-4-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	79
Şekil 4.91. LiCoM-1 malzemesine ait SEM görüntüsü	79
Şekil 4.92. LiCoM-2 malzemesine ait SEM görüntüsü	80
Şekil 4.93. LiCoM-3 malzemesine ait SEM görüntüsü	80
Şekil 4.94. LiCoM-4 malzemesine ait SEM görüntüsü	81
Şekil 4.95. CoM 1-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	81
Şekil 4.96. CoM 1-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	82
Şekil 4.97. CoM 2-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	82
Şekil 4.98. CoM 2-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	83
Şekil 4.99. CoM 3-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	83
Şekil 4.100. CoM 3-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	84
Şekil 4.101. CoM 4-50 malzemesine ait SEM görüntüsü	84
Şekil 4.102. CoM 4-100 malzemesine ait SEM görüntüsü	85
Şekil 4.103. CoG-0 malzemesine ait XRD grafiği	86
Şekil 4.104. CoG-10 malzemesine ait XRD grafiği	86
Şekil 4.105. CoG-20 malzemesine ait XRD grafiği	87
Şekil 4.106. CoG-30 malzemesine ait XRD grafiği	88
Şekil 4.107. CoG-40 malzemesine ait XRD grafiği	88
Şekil 4.108. CoG-70 malzemesine ait XRD grafiği	89
Şekil 4.109. LiNiO ₂ malzemesine ait XRD grafiği	90
Şekil 4.110. LiMnO ₂ malzemesine ait XRD grafiği	90
Şekil 4.111. LiCoO ₂ malzemesine ait XRD grafiği	91
Şekil 4.112. LiCuO ₂ malzemesine ait XRD grafiği	92

Şekil 4.113. Limon-1 malzemesine ait XRD grafiği.....	92
Şekil 4.114. Limon-2 malzemesine ait XRD grafiği.....	93
Şekil 4.115. Limon-3 malzemesine ait XRD grafiği.....	93
Şekil 4.116. Limon-4 malzemesine ait XRD grafiği.....	93
Şekil 4.117. Mon 1-50 malzemesine ait XRD grafiği.....	94
Şekil 4.118. Mon 1-100 malzemesine ait XRD grafiği.....	94
Şekil 4.119. Mon 2-50 malzemesine ait XRD grafiği.....	95
Şekil 4.120. Mon 2-100 malzemesine ait XRD grafiği.....	95
Şekil 4.121. Mon 3-50 malzemesine ait XRD grafiği.....	95
Şekil 4.122. Mon 3-100 malzemesine ait XRD grafiği.....	96
Şekil 4.123. Mon 4-50 malzemesine ait XRD grafiği.....	96
Şekil 4.124. Mon 4-50 malzemesine ait XRD grafiği.....	96
Şekil 4.125. LiCoM-1 malzemesine ait XRD grafiği.....	97
Şekil 4.126. LiCoM-2 malzemesine ait XRD grafiği.....	97
Şekil 4.127. LiCoM-3 malzemesine ait XRD grafiği.....	98
Şekil 4.128. LiCoM-4 malzemesine ait XRD grafiği.....	98
Şekil 4.129. CoM 1-50 malzemesine ait XRD grafiği	99
Şekil 4.130. CoM 1-100 malzemesine ait XRD grafiği	99
Şekil 4.131. CoM 2-50 malzemesine ait XRD grafiği	100
Şekil 4.132. CoM 2-100 malzemesine ait XRD grafiği	100
Şekil 4.133. CoM 3-50 malzemesine ait XRD grafiği	100
Şekil 4.134. CoM 3-100 malzemesine ait XRD grafiği	101
Şekil 4.135. CoM 4-50 malzemesine ait XRD grafiği	101
Şekil 4.136. CoM 4-100 malzemesine ait XRD grafiği	101
Şekil 4.137. CoG-0 TEM Fotoğrafları	102
Şekil 4.138. CoG-10 TEM Fotoğrafları	103
Şekil 4.139. CoG-20 TEM Fotoğrafları	103
Şekil 4.140. CoG-30 TEM fotoğrafları	104
Şekil 4.141. CoG-40 TEM fotoğrafları	104
Şekil 4.142. CoG-70 TEM fotoğrafları	105
Şekil 4.143. LiNiO ₂ TEM fotoğrafları	105
Şekil 4.144. LiMnO ₂ TEM fotoğrafları.....	106
Şekil 4.145. LiCoO ₂ TEM fotoğrafları.....	106

Şekil 4.146. LiCuO ₂ TEM fotoğrafları.....	107
Şekil 4.147. Limon-1 TEM fotoğrafları	108
Şekil 4.148. Limon-2 TEM fotoğrafları	108
Şekil 4.149. Limon-3 TEM fotoğrafları	109
Şekil 4.150. Limon-4 TEM fotoğrafları	109
Şekil 4.151. Mon 1-50 TEM fotoğrafları	110
Şekil 4.152. Mon 1-100 TEM fotoğrafları	110
Şekil 4.153. Mon 2-50 TEM fotoğrafları	111
Şekil 4.154. Mon 2-100 TEM fotoğrafları	111
Şekil 4.155. Mon 3-50 TEM fotoğrafları	112
Şekil 4.156. Mon 3-100 TEM fotoğrafları	112
Şekil 4.157. Mon 4-50 TEM fotoğrafları	113
Şekil 4.158. Mon 4-100 TEM fotoğrafları	113
Şekil 4.159. LiCoM-1 TEM fotoğrafları	114
Şekil 4.160. LiCoM-2 TEM fotoğrafları	114
Şekil 4.161. LiCoM-3 TEM fotoğrafları	115
Şekil 4.162. LiCoM-4 TEM fotoğrafları	115
Şekil 4.163. CoM-1-50 TEM fotoğrafları	116
Şekil 4.164. CoM-1-100 TEM fotoğrafları	117
Şekil 4.165. CoM-2-50 TEM fotoğrafları	117
Şekil 4.166. CoM-2-100 TEM fotoğrafları	118
Şekil 4.167. CoM-3-50 TEM fotoğrafları	118
Şekil 4.168. CoM-3-100 TEM fotoğrafları	119
Şekil 4.169. CoM-4-50 TEM fotoğrafları	119
Şekil 4.170. CoM-4-100 TEM fotoğrafları	120
Şekil 5.1. CoG serisi FTIR spektrumları.....	121
Şekil 5.2. Limon Serisi FTIR spektrumları	126
Şekil 5.3. Limon Serisi XRD desenleri	128
Şekil 5.4. Mon-50 Serisi FTIR spektrumları.....	129
Şekil 5.5. Mon-100 Serisi FTIR spektrumları.....	129
Şekil 5.6. Mon 50 serisi XRD desenleri.....	131
Şekil 5.7. Mon 100 serisi XRD desenleri.....	131
Şekil 5.8. LiCoM Serisi FTIR spektrumları	133

Şekil 5.9. LiCoM Serisi XRD desenleri	134
Şekil 5.10. CoM-50 Serisi FTIR spektrumları	135
Şekil 5.11. CoM-100 Serisi FTIR spektrumları	136
Şekil 5.12. CoM 50 Serisi XRD desenleri	137
Şekil 5.13. CoM 100 Serisi XRD desenleri	138

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	23
Tablo 3.2. Üretilen malzeme seri, kod, içerik ve grafen miktarları	27
Tablo 5.1. LiXO ₂ Serisi XRD parametreleri ve kristal büyüklükleri	125
Tablo 5.2. Limon Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	127
Tablo 5.3. Mon-50 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	130
Tablo 5.4. Mon-100 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	130
Tablo 5.5. LiCoM Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	133
Tablo 5.6. CoM-50 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	136
Tablo 5.7. CoM-100 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları	136

1. GİRİŞ

Son zamanlara metal oksit malzemeler biyouyumlu çalışmalar, yarıiletkenler, sensörler, fotokatalitikler gibi teknolojik ve çevresel uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin en çok kullanıldığı alanlardan biri de lityum iyon pilleridir. Metal oksitler elektronik iletim, morfolojik kararlılık ve elektrokimyasal aktivite performanslarından dolayı lityum iyon pillerinde oldukça kullanılmaktadırlar. LiCoO_2 , LiNiO_2 gibi geçiş metal oksitlerden oluşan malzemeler katıhal metodu veya kimyasal metotlarla kolayca sentezlenebilir ve mükemmel çevrim kararlılığına sahiptirler (Cai C., vd. 2009; Yang S., vd. 2015; Yu M., vd. 2013).

Ticari olarak kullanılabilen piller Lityum iyon, lityum iyon polimer, nikel kadmiyum (NiCd), nikel metal hibrit (NiMH), kurşun asit (Pb-asit), çinko hava (Zn-hava) pilleridir. Bunlar arasından en yüksek hücre voltajına lityum iyon pilleri sahiptir (3.4 V) (D. Linden vd, 2001). En hafif metal olan Lityum, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek iletkenlik ve voltaja sahiptir. Yüksek enerji yoğunluğu (spesifik ~ 200 Wh/kg) ve uzun ömürlü olması sebebiyle tekrar şarj edilebilirler ve ikincil piller arasında önemli yerdedirler. Bu nedenle, lityum iyon pilleri taşınabilir elektronik aletlerde, elektrikli ve yüksek güç hibrit elektrikli araçlarda kullanımı açısından çok ilgi çekmektedir. Lityum iyon pilleri ilk olarak 1960'lı yıllarda yapılmış olsa da 1990'lı yıllarda üretimleriyle ticari boyut kazanmıştır. Günümüzde daha yüksek güç gerektiren elektrikli aletlerin varlığı, yüksek kapasite, uzun ömürlü ve iyi oranda güç üreten lityum iyon pilleri için elektrot malzemelerin geliştirilmesi oldukça gerekli bir hal almıştır. Fakat elektrotların iç özelliklerinden dolayı lityum ekleme/çıkarma oranı, şarj-deşarj akımı ve enerji yoğunluğu sınırlıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için mevcut elektrotlar daha iyi malzemelerle üretilmiş ya da nanoyapılı malzemeler modifiye edilerek nanokompozit elektrotlar geliştirilmiştir (Patil A. vd., 2008; Scrosati B. vd, 2010; Rai A. K., vd., 2013).

Metal oksitlerin en fazla kullanıldığı Li iyon pillerinde nanoölçekli malzemeler kullanılmasının avantajlarına bakıldığında nanoboyuttaki Li iyon geçişlerinin metaloksit yapısına zarar vermediği, elektron taşınmasında artış, yüksek Li iyon akışı görülmüştür (Xia H., vd. 2012)

Kapasite, hacimsel değişim problemleri ve elektriksel iletkenliği artırmak için grafen temelli nanokompozitler farklı grafen katkılarıyla yapılmalıdır. Grafenin hangi metal oksit

malzeme ve katkı oranıyla en iyi performans sergilediğinin bulunması oldukça gereklidir. Tek atom kalınlığında karbonun bal peteği örgüsü hali olan grafen, üstün elektronik iletkenlik, yüksek yüzey alanlılığı (teorik değeri 2620 m²/g), büyük hacim oranı, iyi mekaniksel özellikler gibi ilgi çekici eşsiz özellikler sergiler. Bu yüzden, yüksek performans elektrot malzemesi tasarımı için grafen ideal bir karbon nanoyapısıdır. Grafen ilk olarak 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından yüksek derecede yönlendirilmiş grafitin mekanik ayrıştırma metoduyla elde edilmiş ve 2010 Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür. 1 g grafen ile çeyrek futbol sahası kadarlık bir alanın kaplanabilir olabilmesi grafenin ne kadar eşsiz olduğunun temel göstergelerindendir (Novoselov vd., 2004)

Bu tez çalışmasının konusu ve kapsamı, metal oksit ve grafen katkılı çift metal oksit nanokompozit malzemelerin üretilmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır. Mevcut tezde grafen oksit Hummers metoduyla üretilerek hidrazin ile grafene indirgenmiştir. Ultrasonikasyon, mikrodalga ile buharlaştırma, santrifüj v.b. çeşitli kimyasal metotları içeren yöntemler kullanılarak nanokompozit malzemeler yapılmış olup daha sonra bu malzemelere grafen eklenerek metal oksit nanokompozit malzemeler üretilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Lityum mangan oksite nikel ve kobalt eklenerek çift metal iyonlu yeni tip metaloksit nanokompozitleri üretilmiş ve bu nanokompozitlerin grafen ile birleşimi sağlanarak ve bunların hangi grafen oranı ile en iyi etkileşim gösterdiği belirlemek için karakterizasyonları yapılmıştır. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal analizleri FTIR, EDX, XRD, SEM ve TEM ile yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Metal Oksit Malzemeler ve Uygulama Alanları

Nanoboyutlu geçiş metal oksitler yüksek teorik kapasite, uzun çevrim ömrü ve yüksek oranda performans özelliklerinden dolayı lityum iyon pilleri (LİP) için anot malzemesi olarak gelecek vaadeder. Metal oksitlerin LiP' lerde kullanımı için kinetik avantajlarının esasları büyük yüzey alanı ve uzaysal sınırlamadır. Metal oksitler ayrıca spesifik kapasiteyi artırmak ve yüksek oran kapasite değerine ulaşmak için lityum iyon taşınması ve daha kısa yol uzunluğu ile elektronik kolaylaştırma gibi LiP'ler için ek reaktif bölgeler sunarlar. Geçiş metal oksitleri arasında nanokristal Co_3O_4 önemli bir antiferromanyetik katkısız p tipi yarıiletkenidir. Bu nanokristal formül başına 890 mAh/g tersinir kapasitenin yerini tutan 8'den fazla lityum atomu depolayabilir ($\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Co}^0$). Buna rağmen geçiş metal oksitlerin zayıf iletkenliği, şarj-deşarj sırasındaki büyük hacim değişimleri ve fiziksel dağılmalarından dolayı anot olarak uygulanabilirliği limitlidir. Kararsız katı elektrolit arayüz filmin tam ayrışması hızlı kapasite tüketimini oluşturur. Bu kararsız arayüz lityum eklenmesiyle (deşarj) ve geçiş metalinin lityum üzerinden çıkmasıyla (şarj) katalizinden oluşur. Bu durum LiP' ler için mevcut güvenlik problemi. Co_3O_4 temelli malzemelerde Li iyon taşınmasını geliştirmek ve yapısal kararlılıklarını artırmak için yapılar, Li iyon yayılma mesafelerinin düşmesini sağlamak için geliştirilmiştir. Bu yapılar nanotüp, nanoteller, nanoiğneler, nanoçubuklar, plakalar, nanodiskler ve nano/mikro kürecikleri içerir. Ancak, nanoyapılı malzemelerin sentezi için yüksek maliyet ve düşük kapasite hala gelecek ticari uygulamalar için ele alınması gereken konudur [Zhang M., vd. 2012].

Düşük maliyetli Fe_3O_4 ve genel formülü AFe_2O_4 (A=Zn, Ni, Co, Mn) olan ferrit gibi demir esaslı spinel metal oksitlerde anot malzemesi olarak aşırı çalışılmaktadır. İki metal elementleriyle oluşan spinel geçiş metal oksitler metal içeriğini değiştirerek çalışma voltajını ve enerji yoğunluğunu ayarlamak için imkan sağlar. Son zamanlarda kobalt ferritler (CoFe_2O_4), grafitin kapasitesinin iki katından daha yüksek teorik kapasitelerinden dolayı (916 mAh/g) büyük ilgi çekti. Ancak diğer geçiş metal oksitleri gibi CoFe_2O_4 ve şarj-deşarj sırasında oluşan büyük hacimsel değişimlerin sebep olduğu elektrot ezilmesinden dolayı

zayıf çevrim kararlılığı ve zayıf elektriksel iletimden muzdariptir (Xia H., vd. 2012; Zhang M., 2012).

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ile yapılan bir çalışmada bu malzemenin ideal anot olduğu görülmüş ve elektrolit indirgemesinden kaçınma ile yüksek Li ekleme platform voltajı (1.55 V Li^+/Li) ve güvenlik performansının artışı sağlanmıştır. Fakat elektronik iletimi düşük olup elektrokimyasal performansının geliştirilmesi gerekmektedir (Chengcheng Chen vd. 2014).

Metal oksitlerin uygulama alanları en fazla lityum iyon pillerinde olduğu için piller ve lityum iyon pillerinin teorisi alt başlıklar halinde verilmektedir.

2.1.1. Piller ve Özellikleri

Bir pil elektrokimyasal oksidasyon-indirgeme reaksiyonu (redox) vasıtasıyla kimyasal enerjiyi aktif malzemelerde elektrik enerjisine çeviren alettir. Tekrar şarj edilebilir sistem halinde, pil yeniden şarj edilir. Bu tip reaksiyon elektrik devresi boyunca bir malzemeden diğerine elektronların taşınmasını gerektirir. Yanma ya da paslanma gibi elektrokimyasal olmayan redox tepkimesinde, elektronların taşınması direkt olarak gerçekleşir ve ısı gerektirir. Piller elektrokimyasal dönüştürücüler olarak termodinamiğin ikinci yasası olan Carnot çevrimi ile sınırlandırılır. Bu yüzden piller yüksek enerji dönüşüm verimine sahiptirler ve günlük hayatta hemen her cihazda kullanılırlar. Bir pil hücresinin anod (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), elektrolit ve seperatör (ayırıcı) olmak üzere dört bileşeni vardır. Anot dış devreye elektronları vererek elektrokimyasal reaksiyon boyunca oksitlenir ve yükseltgenir. Katot dış devreden elektronları alarak oksitleyicidir ve indirgenir. Elektrolit anot ve katot arasındaki iyon transferini sağlayan sıvı, jel veya katı ortam olup elektronik olarak yalıtkandır. Anot ve katot elektrotlar dahili kısa devreyi önlemek için elektrolitle çevrilerek pil içinde elektronik olarak izole edilirler. Seperatör ise elektrotları ayıran, elektriksel olarak yalıtkan olan tabakadır.

Anot ve katot malzemelerinin en avantajlı kombinasyonları en hafif ve yüksek voltaj kapasitesinde olmalıdır. Pratik sistemlerde anot, indirgen madde, yüksek kolombik çıkış (Ah/g), iyi iletkenlik, kararlılık, kolay üretim ve düşük maliyet özelliklerinde olmalıdır. Hidrojen anot malzemesi olarak caziptir fakat bazı durumlarda elektrokimyasallığı düşmektedir. Metaller başlıca anot malzemeleridir. Çinko elverişli özelliklerinden dolayı baskın anottur. Lityum en hafif metal olup elektrokimyasal denkliği yüksek olduğundan anot malzemesi olarak uygun ve elektrolitlerle uyumludur.

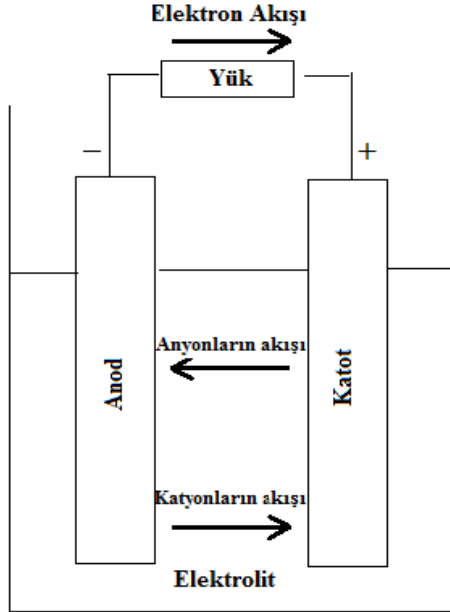
Katot etkili bir oksitleyici madde, elektrolitle kontakta kararlı ve kullanışlı çalışma voltajında olmalıdır. Oksijen, çinko/hava pilinde olduğu gibi hava ortamından pil içine direkt olarak kullanılabilir. Ancak yaygın katot malzemelerinin çoğu metal oksitlerdir. Halojenler, oksihalidler, sülfür ve oksitleri gibi diğer katot malzemeler özel pil sistemlerinde kullanılmaktadır.

Elektrolitin iyonik iletkenliği iyi olmalı fakat dahili kısa devreye sebep olacak elektronik iletkenliği olmamalıdır. Diğer önemli özellikleri; elektrot malzemeleriyle aktifleşmemeli, sıcaklık değişiminde küçük değişim sergilemeli, güvenli kullanımlı ve düşük maliyetli olmalıdır. Çoğu elektrolitler sulu çözeltilerdir fakat termal ve lityum anot pillerinde elektrolitin anotla reaksiyonunu önlemek için ergimiş tuz ve susuz elektrolitler kullanılmaktadır.

Bir pil hücresi silindirik, yuvarlak, düz ve prizmatik gibi pek çok şekillerde yapılabilir ve pil hücresinin bileşenleri özel bir hücre şeklini sağlayarak tasarlanabilir. Kuruma ve sızıntıyı önlemek için pil hücreleri kapatılır. Bazı piller havalandırma cihazları ya da biriken gaz çıkışını sağlayan diğer araçlarla temin edilir.

Piller şarj edilip edilmemelerine göre birincil (primer veya şarj edilmez) ve ikincil (sekonder veya şarj edilir) piller olarak ikiye ayrılırlar. Birincil piller düşük maliyetli, uzun raf ömürlü, yüksek enerji yoğunluklu ve hafif ambalajlı güç kaynağı olup taşınabilir aletlerde ve oyuncaklarda çokça kullanılmaktadır. İkincil pillerin şarj edilebilmeleri ve üretim maliyetlerindeki ucuzlama kullanım alanları giderek arttırmaktadır. İkincil piller elektrik enerjisini depolama aygıtları oldukları için depolama pilleri ya da akümülatörler olarak bilinirler. Bu pillerin uygulamaları iki kategoriye bölünür. İlkinde ikincil piller enerji depolama aleti olarak kullanılır ve esas enerji kaynağıdır. Otomotiv, uçak sistemleri, hibrit elektrikli aletler ve sabit enerji depolama sistemlerinde bu piller kullanılmaktadır. İkinci kategorideki ikincil piller deşarj edilir ya da atılmadan şarj edilerek birincil pil olarak kullanılır. Bu piller taşınabilir elektronik aletler, elektrikli araçlarda maliyet tasarrufu için ve birincil pillerin ötesinde güç gerektiren durumlarda kullanılırlar. İkincil piller ortalama olarak en az 1000 defa şarj edilebilir olmalarından dolayı çevre dostudurlar. Günümüzde ticari olarak kullanılabilen piller Lityum iyon, lityum iyon polimer, nikel kadmiyum (NiCd) nikel metal hibrit (NiMH), kurşun asit (Pb-asit), çinko hava (Zn-hava) pilleridir. Bunlar arasından en yüksek hücre voltajına lityum iyon pilleri sahiptir (3.4 V) (Linden, D. ve Reddy, T. B., 2001).

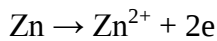
Şekil 2.1’de deşarj sırasında bir pil hücresinin çalışması gösterilmektedir. Pil hücresine bir dış yük bağlandığında elektronlar anottan (oksidlenir) katota doğru dış yük aracılığıyla akarlar ve katot elektronları alarak indirgenir. Elektrik devresi, sırasıyla anot ve katota anyonların (negatif iyonlar) ve katyonların (pozitif iyonlar) akışıyla elektrolit içinde tamamlanır.



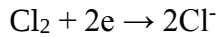
Şekil 2.1. Bir pilin elektrokimyasal çalışması (deşarj)

Anot malzemesi bir metal ve katot malzemesi klorin olarak farzedilerek deşarj reaksiyonu şu şekilde yazılabilir:

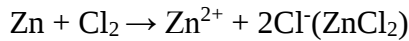
Negatif elektrot: anodik reaksiyon (oksidasyon, elektron kaybı)



Pozitif elektrot: katodik reaksiyon (indirgeme, elektron kazanımı)



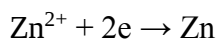
Tüm reaksiyon (deşarj):



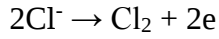
Şekil 2.2’de gösterildiği gibi şarj edilebilir ya da depolama pillerinde şarj sırasında akım tersine akar ve pozitif elektrotta oksidasyon, negatif elektrotta ise indirgeme gerçekleşir. Anotta oksidasyon meydana gelir ve katotta indirgeme yer değiştirir. Burada pozitif elektrot anot ve negatif elektrot katot olur.

Örnek olarak Zn/Cl₂ pil hücresi alınırsa şarj reaksiyonu şu şekilde gerçekleşir:

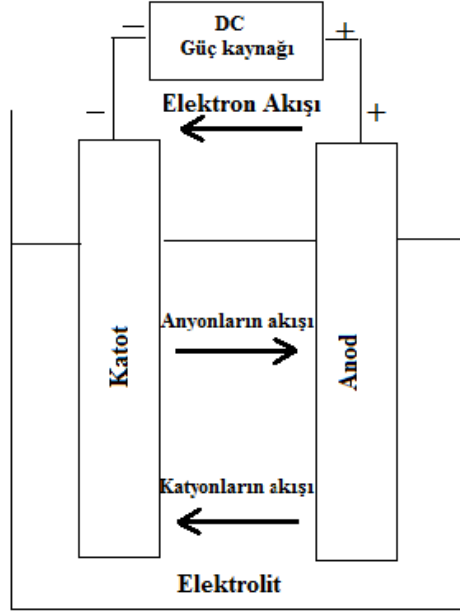
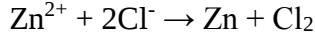
Negatif elektrot: katodik reaksiyon (indirgeme, elektron kazanımı)



Pozitif elektrot: anodik reaksiyon (oksidasyon, elektron kaybı)



Tüm reaksiyon (şarj):

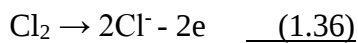
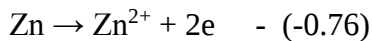


Şekil 2.2. Bir pilin elektrokimyasal çalışması (şarj)

Pil hücresinde pil hücresinin potansiyeli aktif malzemelerin tipiyle belirlenir. Serbest enerji datasından hesaplanır ya da deneysel olarak elde edilir. Hücre voltajı ayrıca sıcaklık ve konsantrasyon gibi diğer faktörlere de bağlıdır. Elektrot potansiyellerinden şöyle hesaplanır:

Anod (oksidasyon potansiyeli) - katot (indirgeme potansiyeli) = standart potansiyel

Örneğin $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$ reaksiyonundaki standart hücre potansiyeli;



$$E^0 = 2.12 \text{ V}$$

Bir pilin teorik kapasitesi aktif malzemenin miktarıyla belirlenir. Teorik kapasite elektrokimyasal reaksiyondaki toplam elektrik akımı olarak ifade edilir ve birimi coulomb ya da amper-saattir (Ah). Pilin Ah kapasitesi malzemelerin elektrik akımının miktarı ile bağlantılıdır. Elektrokimyasal pil hücresinin teorik kapasitesi reaktörlerin ağırlıklarından hesaplanır. Örneğin Zn/Cl_2 pilinin teorik kapasitesi 0.394 Ah/g 'dır.

Bir pil hücresinin enerjisi içinden geçen elektrik miktarı ve voltajla hesaplanır. Teorik enerji değeri elektrokimyasal sistemin getirisini olan maksimum değerdir.

$$\text{Wattsaat (Wh)} = \text{Voltaj (V)} \times \text{Ampersaat (Ah)}$$

Örneğin Zn/Cl₂ pilinin standart potansiyeli 2.12 V olarak alınırsa gram başına teorik enerjisi:

Enerji (Wattsaat/g) = 2.12 V × 0.394 Ah/g = 0.835 Wh/g ya da 835 Wh/kg olarak hesaplanır.

Bir pilin enerjisi ağırlık ya da büyüklüğüyle ifade edilir. Spesifik enerji için ağırlık başına Wattsaat/kilogram, enerji yoğunluğu için ise hacim başına Wattsaat/litre (Wh/L) kullanılır (Linden, D. ve Reddy, T. B., 2001).

2.1.2. Lityum İyon Pilleri

En hafif metal olan Lityum, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek iletkenlik ve voltaja sahiptir. Yüksek enerji yoğunluğu (spesifik ~ 200 Wh/kg) ve uzun ömürlü olması sebebiyle tekrar şarj edilebilirler ve ikincil piller arasında önemli yerdedirler. Bu nedenle, lityum iyon pilleri taşınabilir elektronik aletlerde, elektrikli ve yüksek güç hibrit elektrikli araçlarda kullanımı çok ilgi çekmektedirler. Lityum iyon pilleri ilk olarak 1960'lı yıllarda yapılmış olsa da 1990'lı yıllarda üretimleri ticari boyut kazanmıştır. Günümüzde yüksek güç gerektiren elektrikli aletlerin varlığı, yüksek kapasite, uzun ömürlü ve iyi oranda güç üreten lityum iyon pilleri için elektrot malzemelerin geliştirilmesi oldukça gerekli bir hal almıştır. Fakat elektrotların iç özelliklerinden dolayı lityum ekleme/çıkarma oranı, şarj-deşarj akımı ve enerji yoğunluğu sınırlıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için mevcut elektrotlar daha iyi malzemelerle üretilmiş ya da nanoyapılı malzemeler modifiye edilerek nanokompozit elektrotlar geliştirilmiştir (Patil A., vd., 2008; Scrosati B. ve Garche J., 2010; Rai A. vd., 2013; Nitta N., vd. 2014).

2.2. Karbon Esaslı Metal Oksitler

Metal oksitlerin en fazla kullanıldığı Li iyon pillerinde nanoölçekli malzemeler kullanılmasının avantajları şu şekilde sıralanabilir: mikro boyutlarda metaloksit yapısına zarar veren Li iyon geçişleri nanoboyutta zarar vermeden tersinir reaksiyonlar gerçekleştirir, elektron taşınması tane boyutunun küçülmesiyle artar, elektrolit ile temas alanı artarak yüksek Li iyon akışı sağlanır, tane boyutundaki küçülmeye taneler arası Li iyon geçişinde

artma gözlenir ve elektronların ve Li iyonlarının kimyasal potansiyelleri gelişme gösterir (Xia H., vd. 2012)

Rapor edilmiş nanoyapılar arasından karbon temelli nanokompozitler elektrot malzemesi olarak gelecek vadeder çünkü karbon sadece nanoparçacıkları (kümelenmeden büyük parçacıklara) önlemekle kalmayıp ayrıca kendi iyi elektronik iletkenliğinden dolayı kompozitlerin iletkenliğini de artırır. Karbon periyodik tabloda sıfırdan üç boyuta kadar aynı atom sayısında farklı şekilleri (izomer) olan tek elementtir. Tek atom kalınlığında karbonun bal peteği örgüsü hali olan grafen, üstün elektronik iletkenlik, yüksek yüzey alanlılığı (teorik değeri $2620 \text{ m}^2/\text{g}$), büyük hacim oranı, iyi mekaniksel özellikler gibi ilgi çekici eşsiz özellikler sergiler. Bu yüzden, yüksek performans elektrot malzemesi tasarımı için grafen ideal bir karbon nanoyapısıdır. Grafen ilk olarak 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından yüksek derecede yönlendirilmiş grafitin mekanik ayrıştırma metoduyla elde edilmiş ve 2010 Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür. 1 g grafen ile çeyrek futbol sahası kadarlık bir alanın kaplanabilir olabilmesi grafenin ne kadar eşsiz olduğunun temel göstergelerindendir (Novoselov vd., 2004). Grafenin mekanik ayrışma, kimyasal, buhar çöktürme, termal bozunma yöntemi ile hazırlanması mümkündür. Grafenin Hummers, Staudenmaier, Brodie gibi kimyasal yöntemlerle hazırlanması daha fazla oranda grafen eldesini sağlar (Erickson K. vd., 2010). Bu kimyasal yöntemlerde grafit asit ve yükseltgenlerle grafen oksite (GO) yükseltgenerek grafen oksitin sulu çözeltisi ultrasonik banyo ile grafen oksit tabakalarına ayrılır. Bu grafen oksit tabakasından belli indirgeyiciler, sıcaklık ve süre kullanılarak oksijenin uzaklaştırılmasıyla grafen elde edilmiş olur (Marcano D.C. vd., 2010).

Şimdiye kadar grafen temelli elektrot malzemelerin dizaynı ve sentezinde önemli aşamalar kaydedilmiştir. Örneğin, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2/\text{grafen}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{grafen}$, $\text{TiO}_2/\text{grafen}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{grafen}$ gibi çeşitli metal oksit/grafen nanokompozitler lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak araştırılmıştır (Yang Liu vd. 2014). Qui ve ekibinin yaptığı çalışmada $\text{TiO}_2/\text{grafen}$ nanokompoziti hidrotermal yöntemle sentezlenerek 5000 mA/g akım yoğunluğunda 141.7 mA/g yüksek deşarj kapasitesine ve uzun çevrim performansına ulaşılmıştır (Qui J., vd., 2014). Bir başka çalışmada, Lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak TiP_2O_7 - grafen (ağırlıkça % 10) nanokompoziti ve saf TiP_2O_7 nanoparçacığı kullanılmış ve TiP_2O_7 - grafen için 15. çevrimde spesifik 248 mA/g kapasiteye ulaşılmıştır. Fakat lityum ile titanyum birleşimi sırasında şarj/deşarj durumunda büyük hacimsel genişleme ve kötü kapasite tutma görülmektedir (Rai A. K., vd., 2012). Bir başka çalışmada $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{grafen}$ nanokompozitini sentezleyip lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak

kullanılmış ve 764.4 mA/g tersinir kapasite değerine ulaşılmıştır. Grafensiz MgFe_2O_4 nanokompoziti için bu kapasite oldukça iyidir (Rai A. K., vd., 2014). WO_3 nanotel/grafen nanokompozitiyle hidrotermal metotla hazırlanan elektrot ise 656 mA/g tersinir lityum depolama kapasitesi gözlenmiştir. WO_3 önemli bir yarıiletken olarak enerji dönüştürme sistemlerinde, fotokatalizlerde ve kimyasal sensör uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek teorik kapasitesi (~ 700 mA/g), düşük maliyet, yüksek erime noktası ve mekaniksel kararlılıktan dolayı gelişmiş güvenlik özellikleri anot malzemesi olarak lityum iyon pillerinde kullanımını sağlamıştır. Fakat deşarj sırasında kapasitenin 100 çevrim sonrasında oldukça azaldığı görülmüştür (Yu M., vd., 2013).

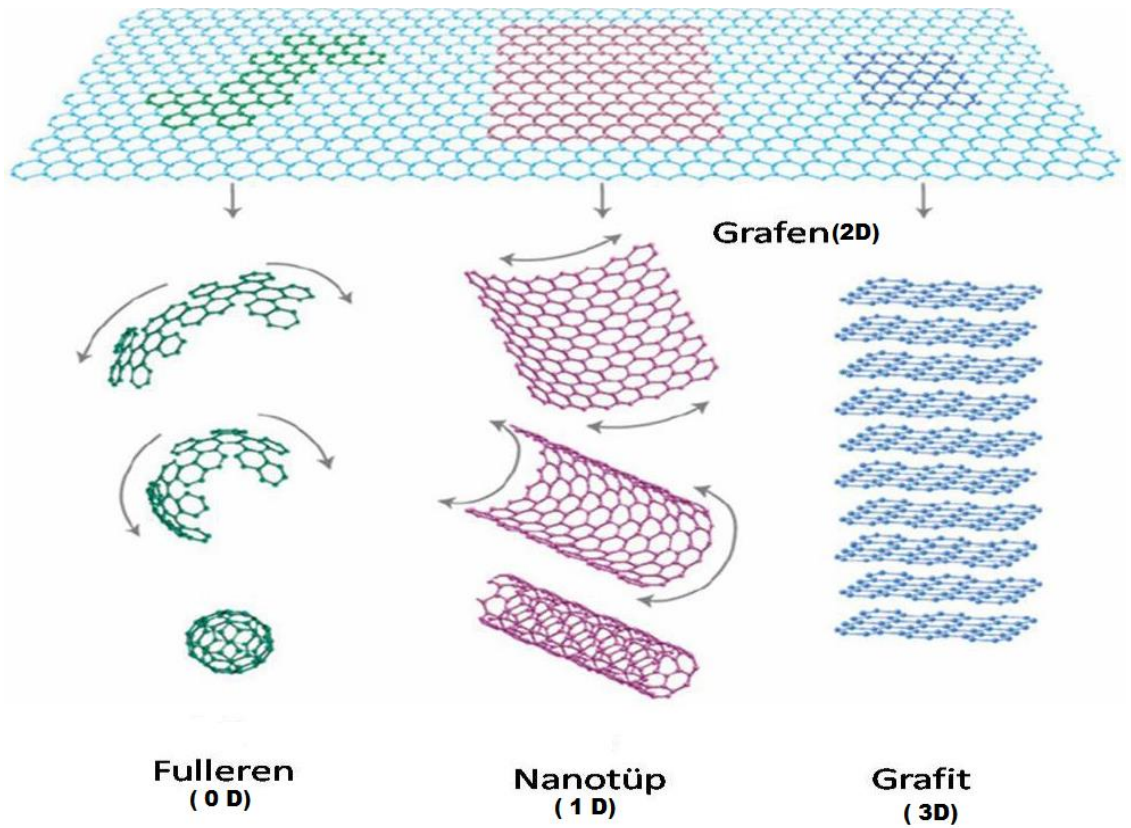
Bu tür metal oksit içeren nanokompozitlerde, nanoparçacıkların kümelenmesini belli bir ölçüde önlemek için grafen tabakaları bariyer olarak kullanılmasına rağmen büyük parçacıklar grafen tabakası üzerinde bile kümelenme eğiliminde gözlenmiştir (Lian P. vd., 2014). Ayrıca elektrolit ile aktif malzemenin direkt kontağıyla oluşan nanoparçacıkların katalitik aktivitesi elektrolit bozunmasını içeren reaksiyonlara sebep olabilir. Bu yüzden hazır yapı dizaynıyla grafen bazlı metal oksit malzemelerin geliştirilmesi önemlidir (Kucinskis G., vd. 2013).

2.3. Grafen

2.3.1. Karbon allotropları ve tanımı

Karbon yer kabuğunda en bol bulunan 15. elementtir ve hidrojen, helyum ve oksijenden sonra kütlece evrende bol miktarda bulunan 4. elementtir. Günlük hayatta tüm yaşam formlarında bulunan karbon insan vücudunda oksijenden sonra kütlece en fazla bulunan ($\approx 18.5\%$) 2. elementtir. Karbonun birçok katı hal formu vardır bunlardan en iyi bilineni grafit ve elmas olup karbonun karışık bağlanması grafit ve elmasta amorf karbon, elmas benzeri karbon, fullerenler, karbon nanotüpler gibi diğer formlarını da mümkün kılar. Şekil 2.3’de karbon allotroplarının şematik hali verilmiştir. Amorf form karbon atomlarının kristal olmayan, düzensiz, camsı durumdaki çeşididir. Toz halinde bulunur ve kömürün temel bileşenidir. Yüksek basınçlardaki karbon daha sıkı allotropu olan elması oluşturur ve grafitin yoğunluğunun iki katıdır. Elmas Si ve Ge elementleri ile aynı kübik yapıda olup karbon atomları tetrahedral olarak (sp^3) bağlanarak elması izotropik yapar. Elmas normal şartlar altında kararsızdır ve grafitte dönüşür fakat yüksek aktivasyon enerji bariyerinden

dolayı bu dönüşüm oda sıcaklığında fark edilemeyecek kadar yavaştır. Grafit karbonun en kararlı formu olup tabakalı yapıya sahiptir. Her bir tabaka da karbon atomları 0.142 nm' lik hekzagonal örgüde ve tabakalar arası mesafe 0.335 nm olacak şekilde düzenlenmiştir. Tabakada karbon atomları arası bağlanma (sp^2 hibritleşme) kovalenttir ve bu yüzden çok güçlüdür. Fakat tabakalar arası bağlanma Van der Waals'tir ve bu yüzden çok zayıftır. Grafitteki tek tabakalı hekzagonal dizilmiş karbon atomları grafen olarak adlandırılır. Fullerenler ve karbon nanotüpler grafitin türevleridir (Jariwala D., vd., 2011). Şekil 3.1.'de karbon allotroplarının şematik hali verilmiştir (Geim A.K. ve Novoselov K.S., 2007).



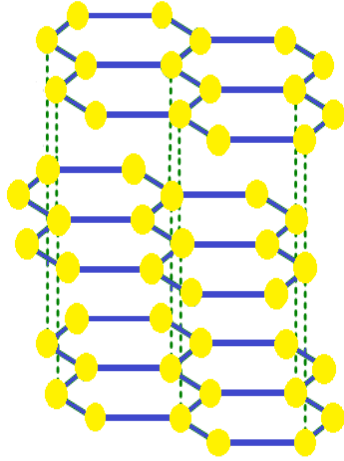
Şekil 2.3. Karbon allotropları

2.3.2. Grafit

Karbon allotroplarından grafit, düşük yoğunluklu ve ucuz olup yıllardır kurşun kalemlerde kullandığımız malzemedir. Yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olan grafitin iletkenliği yapısına bağlıdır. Tek kristal grafit, zayıf metalin iletkenliğiyle aynı olan $4-6 \times 10^{-5}$ ohm değerinde elektriksel direnç gösterir. Ancak polikristal grafit kristal sınırlarından dolayı daha yüksek dirence sahiptir. Grafit her bir katı altıgen örgü dizilimli

çok katlı yapıdadır. Şekil 2.4’ de gösterilen grafit yapısındaki her bir sarı küre karbon atomunu, mavi çizgiler karbon atomları arasındaki kovalent bağı ve kesikli çizgilerde paralel altıgen halkalar arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetini temsil etmektedir.

Pul, damar tipi ve mikrokristalin olmak üzere üç çeşit doğal grafit bulunur. Pul tipi kimyasal reaksiyonlarda kullanılan en yaygın olarak kullanılan grafitir. Heteroatomik kirleri temizlemek için doğal mineraldir. Damar tipi grafit yüksek kristallığından dolayı yüksek elektriksel iletkenliktedir. Mikrokristalin grafit amorf olarak ta adlandırılır kurşun kalemde kullanılan grafit çeşididir. Doğal grafitin yanında birçok yapay grafitte vardır. Grafit eşsiz özelliklerinden dolayı karbon fırçaları, ısıya dayanıklı malzeme, yağlar, sürtünme malzemeleri ve çinko karbon ve lityum iyon pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4. Grafit Oksit yapısı

2.3.3. Grafenin Tarihçesi ve izolasyonu

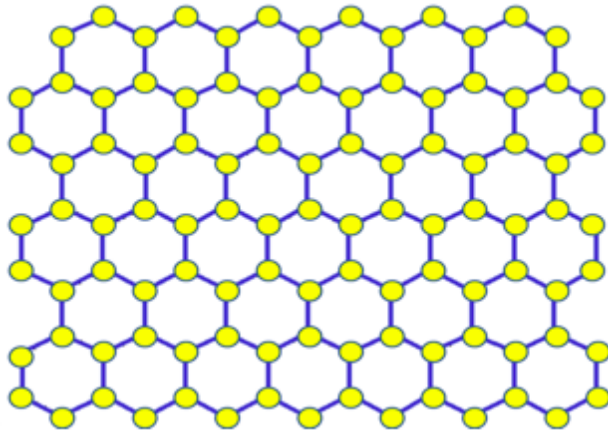
Karbon allotroplarının düzlemsel geometriğe sahip olan tek bileşiği olan grafen ilk olarak 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından yüksek derecede yönlendirilmiş grafitin mekanik ayrıştırma metoduyla elde edilmiş ve 2010 Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür. Fullerenler Kroto ve ekibi tarafından 1985’ te, karbon nanotüpler Liijima tarafından 1991 yılında keşfedildiğinden beri karbon nanomalzemeleri izole edilmiştir. Grafen tüm farklı izotopların temeli olmasına rağmen 1564 yılında keşfedilen kurşun kalem (grafit) icatından 440 yıl sonra izole edilmiştir (Novoselov A.K. vd., 2004; Neto A.H.C. vd. 2009; Sur U.K., 2012).

Teorik olarak Grafen ya da iki boyutlu grafit son 60 yıldır çalışılmaktadır. Ancak grafenin serbest olarak bulunmadığı ve termodinamik olarak kararsız oldukları varsayılıyordu. 70 yıldan daha fazla zaman önce Landau ve Peielrs iki boyutlu kristallerin termodinamik olarak kararsız olduğunu ve doğada bulunamadıklarını iddia ettiler. Bu yüzden grafenin tek kristaller üzerinde epitaksiyel büyütülmüş üç boyutlu yapılardan daha büyük tamamlayıcı bir parçası olduğuna inanılırdı. 2004 yılında Novoselov ve ekibinin tesadüfen grafeni deneysel olarak keşfetmelerine kadar üç boyutlu bir temel olmaksızın iki boyutlu malzemenin olamayacağı düşünülüyordu. Mekanik olarak pullanmış tek tabaka grafen mikromekaniksel ayrılma diye adlandırılan bir teknik kullanılarak geliştirilmiştir. Tipik olarak grafit pullarından grafen tabakalarını soyamak için selofan bant kullanılır. Alt tabakaya karşı da aynı anda bant yapıştırılır. Bandı üzerine çıkarmadan tek tabaka grafen elde edilir. Bu metot İskoç bandı veya kabuğunu soyma diye adlandırılır. Bu keşfin takibindeki deneyler grafenin kütsüz Dirac fermionlarından olan yük taşıyıcılarından meydana geldiğini ispat etti. Daha sonra, tek katmanlı boron nitrit gibi diğer serbest duran iki boyutlu atomik kristaller kristal olmayan altkatmanlar üzerinde elde edildi. Tek tabakalı grafen ve boron nitritte iki boyutlu kristallerin sadece sürekli olmadığı aynı zamanda yüksek kristal kalitesi sergilediği de bulundu (Novoselov A.K. vd., 2004; Neto A.H.C. vd., 2009; Sur U.K., 2012).

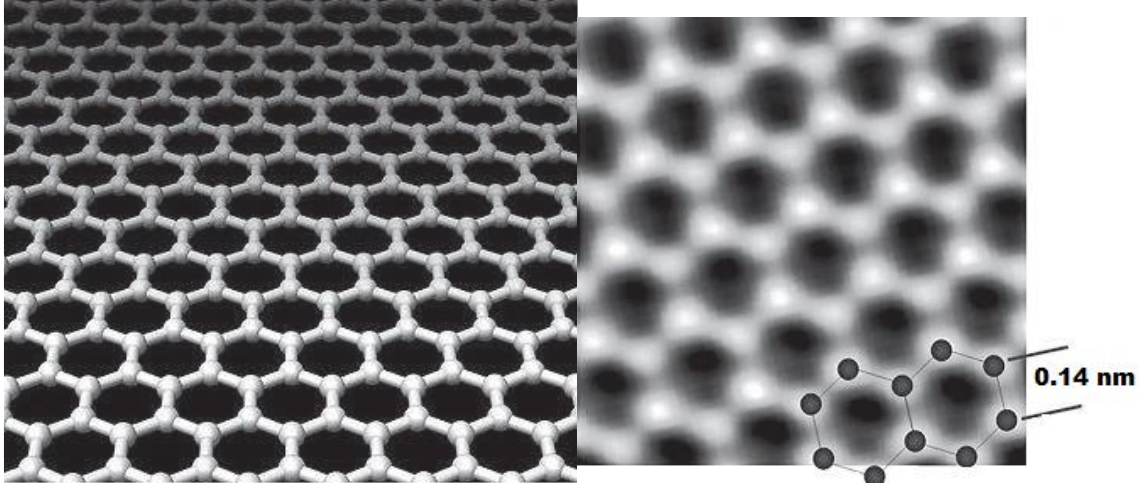
Grafenin seçilmiş özellikleri ve sentetik yönleri tartışılmadan önce iki boyutlu kristalleri tanımlamak önemlidir. Yüzden fazla tabakalar üç boyutlu kristalin ince filmi olarak düşünölmekteyken, genel olarak, tek atomik düzlem iki boyutlu bir kristaldir. Elektronik spektrumlar iki ve üç boyutlu kristalleri ayırt etmek için kullanılabilir. Sadece grafen ve iki tabakalısının basit bir elektronik spektrumu vardır. Bunlar elektron ve boşluklu sıfır bant aralıklı yarıiletken olarak düşünölür. İki ya da daha fazla tabaka için, elektronik spektrum doğada, valans ve iletim bantlarının üst üste gelmesi ve birçok yük taşıyıcılarının belirmesiyle giderek karmaşık hale gelmektedir. Elektronik spektrumdan 10 ve daha fazla tabakalar için üç boyut sınırına yaklaşılabilirlik görölmüştür. Kaliteli grafit levha eksikliğinde çoğu deneysel araştırma grupları bulk grafitin mikromekaniksel ayrılmasıyla elde edilmiş numuneleri kullanmaktadır. Ancak, yüksek kalite grafenin eldesi için birçok problem vardır. Sadece yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafit (HOPG) silikon alt katın üzerinden selefön bant kullanılarak defalarca soyulabilir. Ancak grafenin verimi çok düşüktür ve grafen kristalleri altkat üzerinde çok nadir ayrılır ve çok katmanlı grafit plakalarının içine gizlenmektedir. (Sur U.K., 2012).

2.3.4. Grafenin Yapısı

Grafen karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesindeki tek tabakasını içeren iki boyutlu nanomalzemedir. İki boyutlu olmasından dolayı grafenin her atomu yüzey atomu olarak düşünülebilir. 1 g grafen ile çeyrek futbol sahası kadarlık bir alanın kaplanabilir olabilmesi grafenin ne kadar eşsiz olduğunun temel göstergelerindendir (Novoselov K.S., 2004). Grafeni diğer karbon yapılarından (karbon nanotüpler, fullerenler) daha özel yapan karbon atomlarının bal peteği (hekzagonal) yapısında bağlanmalarıdır. Karbon atomunun elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde olduğundan karbon bağları grafende sp^2 hibritleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri sıradışı özellikler kazandırır. İki tane iç içe geçmiş üçgen yapılı alt örgüden oluşan bu hekzagonal yapıdan dolayı grafenin birim hücresi iki tane karbon atomu içerir ve 120° 'lik ters simetri sahibidir. Herbir karbon atomu bir tane s üç tane p orbitaline sahiptir. Bir s ve düzlemde iki p orbitali grafenin güçlü kovalent bağını oluşturur ve iletme katkı sağlamazlar. Geriye kalan p orbitali moleküler düzleme diktir ve π (valans) ve π^* (iletim) bantlarını oluşturmak için hibritleşir. İdeal grafen yüksek safsızlık derecesinde olup karbon dışında yabancı atom içermemektedir. Şekil 2.5' de grafen yapısı verilmektedir. Sarı noktalar karbon atomlarını mavi çizgiler ise iki karbon atomu arasındaki bağı temsil etmektedir. Grafende C-C arası bağ uzunluğu yaklaşık 0.142 nm' dir. Şekil 2.6' da grafende iki boyutlu karbon atomlarının balpeteği yapısı yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri verilmiştir. TEM fotoğraflarından karbon atomları arası mesafenin 0.14 nm olduğu açıkça görülmektedir. (Chen Y., 2012; Sur U.K., 2012; Geim A.K. and MacDonald A.H., 2007).



Şekil 2.5. Grafen yapısı



Şekil 2.6. Grafenin TEM görüntüsü

2.3.5. Grafenin Fiziksel Özellikleri

Grafenin düzlemsel olarak bağlanmasıyla yüksek yüzey alanı özelliğinin ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) yanında yüksek Young modülü ($\sim 1,100 \text{ GPa}$), iyi termal iletkenlik ($\sim 5.000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), yüksek kırılma direnci (125 GPa), mükemmel yük taşıma ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{S}^{-1}$) gibi sıradışı elektronik ve mekanik özelliklerinin de olması grafeni eşsiz kılmaktadır. Ayrıca grafenin kuantum Hall etkisi, ayarlanabilen bant aralığı, ambipolar elektrik alan etkisi ve yüksek elastisite gibi özelliklerinden dolayı enerji depolama malzemelerinde, mekaniksel rezonatörlerde ve sıvı kristal cihazlarda kullanımı oldukça gelecek vadedilmektedir (Chen Y., 2012; Sur U.K., 2012).

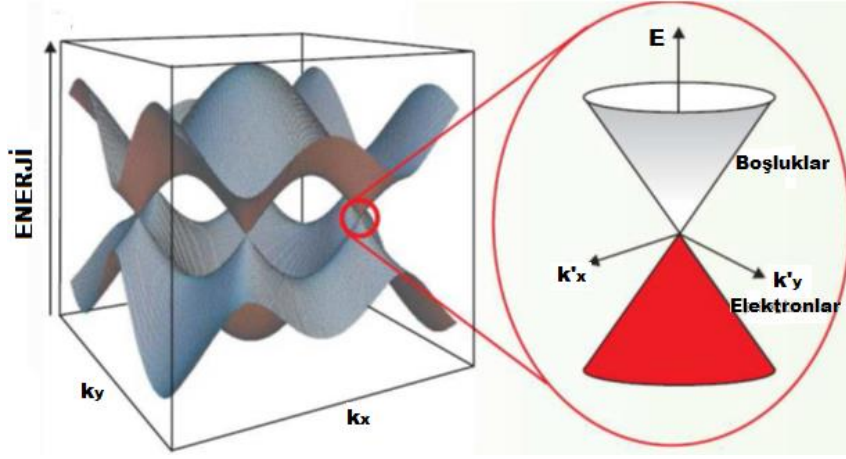
2.3.5.1. Elektronik özellikleri

Grafen yüksek elektriksel iletkenliğe ve birkaç tabaka grafen levha (kalınlık $< 3 \text{ nm}$) oda sıcaklığında yaklaşık $400 \Omega/\text{sq}$ tabaka direncine sahiptir. İndirgemenin amacı grafenin yüksek iletkenliğini onarmak olduğundan beri indirgenmiş grafen oksit (rGO) elektriksel iletkenliği farklı indirgeme metotlarıyla bağlantılı olabilir. RGO' in elektriksel iletkenliği, tek bir rGO tabakasının (R_{s-is}), rGO tabakalarından monte edilmiş ince bir filmin (R_{s-f}), toz ve bulk iletkenliğinin direnci gibi çeşitli yollarla tanımlanabilir. Tabaka direnci (R_s) bir tabakanın kalınlığından bağımsız olarak bir tabakanın elektrik direncinin ölçüsüdür. Bu durum denklem 1' de verilen bulk iletkenliği ile ilgilidir. Denklemde σ bulk iletkenliği ve t örnek kalınlığıdır (Pei S. ve Cheng H.M., 2011)

$$R_s = \frac{1}{\sigma t} \quad (1)$$

Grafenin elektronik özelliklerinde yapısal esnekliği yansıtılır. Bir s ve iki p orbitali arasındaki sp^2 hibritleşmesi 1.42 Å mesafeli karbon atomları arasında σ bağı oluşumlu üçlü düzlemsel yapı bir yapıya yol açar. σ bağı karbonun tüm allotroplarından tüm örgülerin kuvvetliliğinden sorumludur. Pauli prensibinden dolayı bu bantlar doymuş bir kabuğa sahiptir ve bu yüzden derin bir valans bandı oluştururlar. Düzlemsel yapıya dik olan doğal p orbitali π bandı oluşumuna yol açan komşu karbon atomlarıyla kovalent olarak bağlanabilir. Herbir p orbitali ekstra elektrona sahip olduğunda π bandı yarı doludur (Neto A.H.C. vd., 2009).

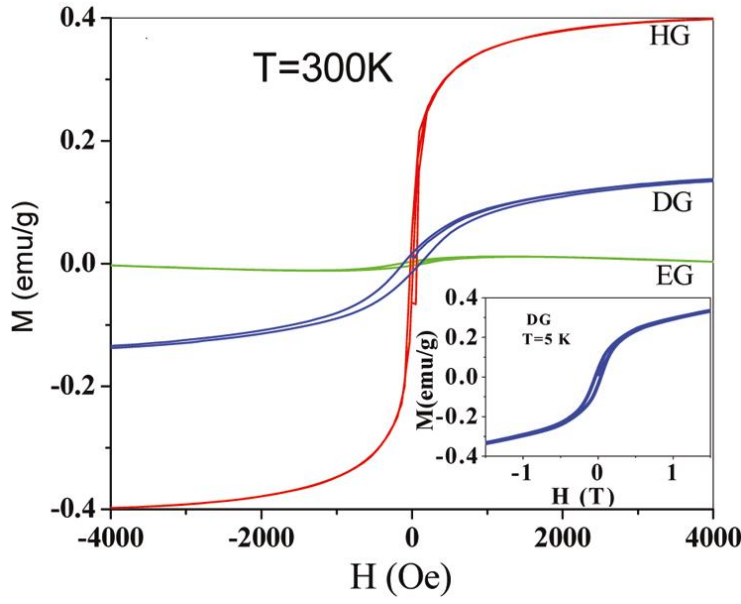
Grafenin en ilginç yönlerinden biri düşük enerji uyarımları kütlesiz, kiral, Dirac fermi iyonları olmasıdır. Birinci Brillouin bölgesinin K ve K' noktalarında metalik özellik gösteren grafen diğer kısımlarda yasak bant aralığına sahiptir ve normal metalin uyduğu bant-enerji aralıklarında değildir. Grafendeki elektronlar ve holler BB bölgesinde K ve K' Dirac noktalarında lineer dağılım bağıntısına uyar ve elektronlar kütlesiz parçacık olarak davranırlar. Grafenin elektronik özelliklerindeki zigzag yapısı iletimini güçlü şekilde etkiler ve vadi şeklindeki bu yapılarla da yüklerin yanında elektronlarda kontrol altına alınarak grafende fermionların kiral Dirac doğasından uygulamalarda yararlanılabilir. Bu durum Şekil 2.7' de gösterilmektedir. Yarıiletkenlerde valans ve iletim bandı birbirinden ayrıdır ve elektronların örgü ile etkileşimleri etkin kütleye dayandırılır. Enerji $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ formüldeki gibi momentumun karesine bağlıdır. Grafende ise bantlar lineer olarak azalıp koni (Dirac konisi) oluşturmaktadır. Bu bantların birbirlerine yaklaşmasıyla enerjilerinin davranışları doğrusallaşır ve bu durum enerji-momentum arasındaki bağıntıyı ($E = \hbar k / v_f$, v_f fermi hızı $= c/300$) destekler. Elektronlar elbette kütlesiz değildir ve etkin kütle uygulanan kuvvetlere belli bir dalga vektörüne sahip elektronun nasıl cevap verdiğini gösteren parametredir. Bu parametrenin kayboluşu grafen üzerine hapsolmuş elektronların hızlarının sabit kalması demektir. Elektronların taşıyıcılık özellikleri fotonlar gibi kütlesiz parçacıklarınkine daha benzer olur (Neto A.H.C. vd., 2009; Wilson M., 2006).



Şekil 2.7. Grafende Enerji bandı

2.3.5.2. Manyetik özellikleri

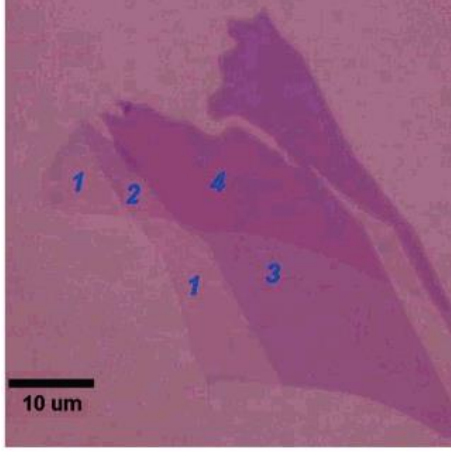
Grafit katkılı malzemelerde yüksek sıcaklık ferromanyetizmanın var oluşu grafenin manyetik özellikleri açısından önemli bir gelişmedir. Yazyev ve ekibi boşluk kusurlarıyla ya da hidrojenin kimyasal emiliyle grafende manyetizmanın indüklenebilirliğini rapor etmişlerdir. Araştırmaların çoğu grafenin manyetik özelliklerinden zigzag kenarların sorumlu olduğunu önermektedir. Nanografen levhaların homojen olmayan ferromanyetik dağılımı 20 K sıcaklığın altında gözlenmiştir. Wang ve ekibi hidrazinle indirgenmiş grafende oda sıcaklığında ferromanyetizmayı rapor ettiler. Rao ve ekibinin yaptığı çalışmalarla da grafenin oda sıcaklığındaki ferromanyetik davranışı rapor edilmiştir. Şekil 2.8' de grafitin pul pul dökülmesi (EG), hidrojenle grafitin pul pul dökülmesi (HG) ve nanoelmas dönüşümüyle (DG) hazırlanmış grafen örneklerinin oda sıcaklığındaki manyetik histeresis eğrisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi grafen örnekleri oda sıcaklığında manyetik histeresis göstermekte ve saturasyon (doyma) manyetizasyonu sıcaklık artışıyla artmaktadır. En iyi histeresis özelliği ve saturasyon değerinin HG ile hazırlanan grafen örneği göstermektedir (Rao C. N. R., vd., 2010, Rao C. N. R. vd., 2013).



Şekil 2.8. Grafen örneklerin manyetik histeris eğrisi

2.3.5.3. Optik özellikleri

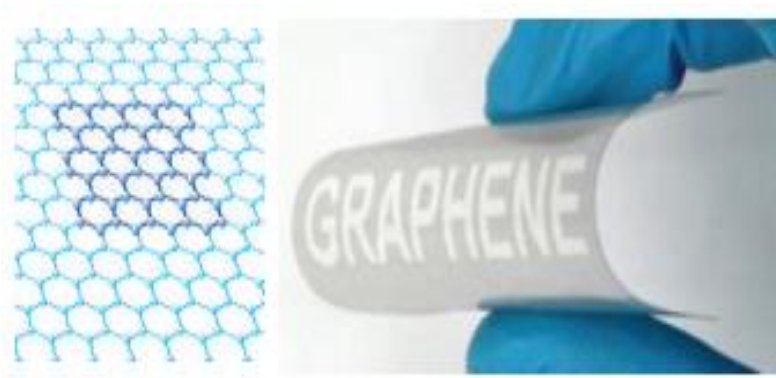
Grafenin eşsiz özelliklerinden biri de yüksek geçirgenliğe sahip oluşudur. Tek tabakalı hali mükemmel geçirgenlikteyken tabaka sayısı arttıkça geçirgenlik oranı düşmektedir. Grafenin farklı tabakalarının çıplak gözle görülebilmesi optik mikroskop yoluyla mümkündür. Birçok çalışmada altkat kullanılarak grafenin geçirgenliği test edilmiştir. Ni ve ekibi beyaz ışık altında SiO₂/Si altkat üzerinde grafenin görünürlüğünü rapor etmişlerdir. Şekil 2.9’ da SiO₂/Si altkat üzerindeki grafenin optik resmi verilmiştir. Bu resimden de görüldüğü gibi grafen 4 katlı yapısına göre 4 farklı kontrast sergilemektedir. Tabaka miktarı arttıkça renk koyulaşmakta ve geçirgenlik azalmaktadır. Çıplak gözle optik mikroskop kullanılarak yapılan birçok çalışmaya göre grafenin görünebilirliği laboratuardan laboratuara ve kullanılan alttaş ve ışık rengine göre değişmektedir (Blake P., vd., 2007; Ni Z.H.,2007).



Şekil 2.9. Grafenin Optik Resmi

2.3.5.4. Mekanik özellikleri

Grafendeki mekanik dayanıklılıkta onun en önemli özelliklerindendir. Uygulanan kuvvete bağlı olarak malzemenin elastisitesinin bir ölçüsü olan Young modülü grafen için yaklaşık olarak 1,100 GPa ve direnci 130 GPa ve kırılma direnci 42 N/m olarak bilinmektedir. Bu durumun keşfiyle kompozit malzemelerin mekaniksel özellikleri grafen eklenerek iyileştirilmeye başlamıştır. Karbon nanotüplerden sonra en yüksek elastisite modülü grafende rapor edilmiştir. Hatta karbon nanotüplü ve grafenli kompozitler karşılaştırıldığında grafenli olanların Young modüllerinde çok daha fazla artış görülmüştür. Özellikle silikon teknolojisinde grafenin elastisitesi elektronik uygulamalarda kullanımı açısından oldukça uygundur. Şekil 2.10' da grafenin transistörler için kullanım uygunluğu şematik olarak verilmektedir (Parrish K.N., 2010 Rao C. N. R. vd., 2013).

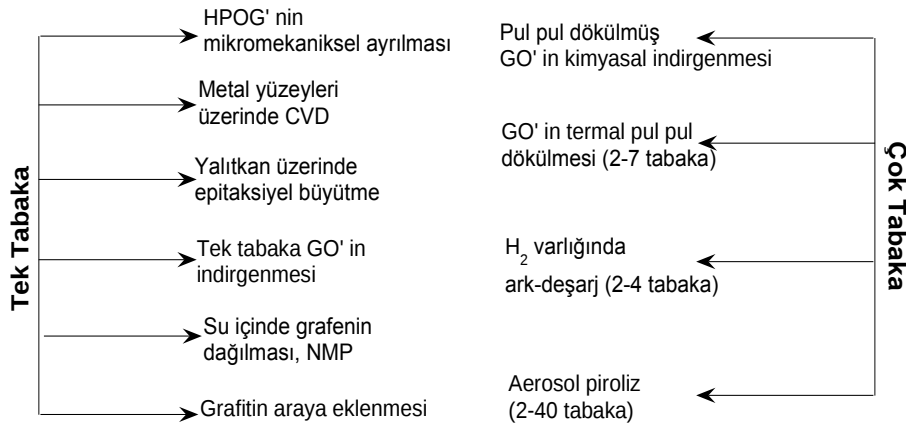


Şekil 2.10. Grafenin yapısı (sol) ve elektronik uygulamasındaki elastik davranışı (sağ)

2.3.6. Grafenin üretim metotları

Grafenin mekanik ayrışma, kimyasal, buhar çöktürme, termal bozunma yöntemi ile hazırlanması mümkündür. Grafenin Hummers, Staudenmaier, Brodie gibi kimyasal yöntemlerle hazırlanması daha fazla oranda grafen eldesini sağlar (Erickson K. vd., 2010). Bu kimyasal yöntemlerde grafit asit ve yükseltgenlerle grafen oksite (GO) yükseltgenerek grafen oksitin sulu çözeltisi ultrasonik banyo ile grafen oksit tabakalarına ayrılır. Bu grafen oksit tabakasından belli indirgeyiciler, sıcaklık ve süre kullanılarak oksijenin uzaklaştırılmasıyla grafen elde edilmiş olur (Marcano D.C. vd., 2010).

Grafenin tabaka sayısına göre değişen sentezlenme yolları rapor edilmiştir. Şekil 2.11’ de bu sentez yöntemleri şematik olarak verilmektedir. Bu sentezlenme süreçleri pul pul dökülme (mekanik ayrıştırma), metal üzerinde epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), karbitler üzerinde epitaksiyel büyütme (SiC) ve grafen oksitin (GO) indirgenmesi olarak geniş bir çerçeveye sınıflandırılabilir (Rao C. N. R. vd., 2013).



Şekil 2.11. Grafen sentezlenme yolları

2.3.6.1. Mekaniksel ayrıştırma

Grafitte tabakaların istifi tabaka düzlemine dik olan kısmen dolu p_z ya da π orbitalinin (van der Wals kuvvetini içeren) üstüste gelmesinin bir sonucudur. Ayrışma ise istiflenmenin tersidir ve grafitin ayrışmasıyla grafen levhaları oluşur. Farklı kalınlıktaki grafen levhalar mekaniksel ayrıştırma yolu ya da tek kristal grafit, doğal grafit ve yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) gibi grafitik malzemelerden tabakaların soyulmasıyla elde edilebilir. Novoselov ve Geim bu yolla İskoç bandını 12 kez kullanarak HOPG’ den

grafeni elde etmeyi başarmışlardır. Bu yöntemde bu yüzden İskoç tipi veya Selo Bant yöntemi de denmektedir. Bu metot yüksek kalite grafenin üretimi için en ucuz yoldur. Şekil 2.12 a' da mekaniksel ayrıştırmanın şematik gösterimi verilmektedir.

2.3.6.2. Metal yüzeyler ve Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyütme

Ultraince grafitik filmlerin metal yüzeyler üzerinde epitaksiyel olarak büyütülmesiyle bu yöntemde bazı metallerde tek tabaka grafen filmler kullanılmıştır. Bu metallerin çoğu yüksek sıcaklıkta hidrokarbon ayrışması için katalitik aktiflik gösterir. Büyütme karbonun ayrılması prensibiyle meydana gelir. Kontrollü büyütme için, metal tek kristal metal örgüde karbonun çözünürlüğünün iyi olduğu yüksek vakum altında yüksek sıcaklıklara yükseltilir. Daha sonra metal kristal soğutulur ve grafen film içinde büyüyen karbon ayrılması yüzünden çözünürlük keskin şekilde düşer. Bu durum Şekil 2.12 b' de gösterilmektedir.

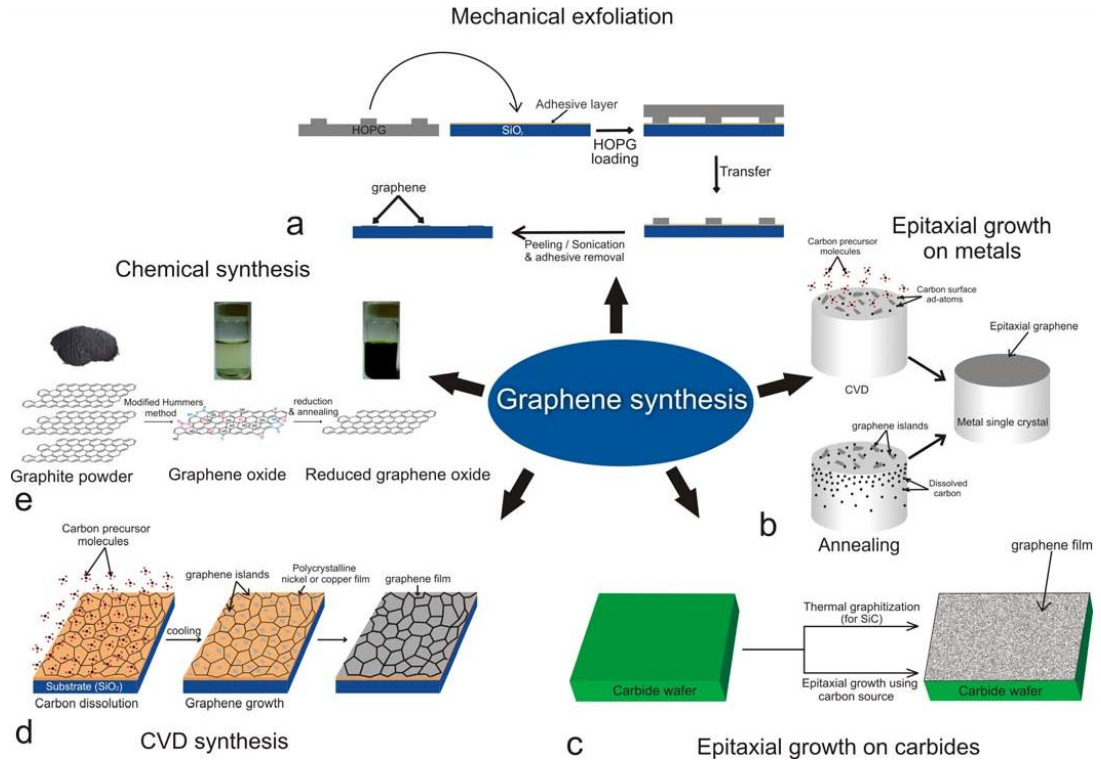
Silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütmede ise vakum içindeki SiC aynen metallerdeki gibi yüksek sıcaklığa çıkarılır ve silisyum atomlarının uzaklaşması sağlanır. Geriye kalan karbon atomları grafeni oluştururlar. Şematik gösterimi Şekil 2.12 c' de verilmiştir.

2.3.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Bu yöntem metalik tek kristaller üzerinde grafeni büyütme tekniğine çok benzer fakat CVD ile büyütmede metalik alttaşlar ince folyo ya da film şeklinde olup, büyütme basınçları epitaksiyel büyütmeye nispeten daha büyüktür. Ayrıca ince folyo ve filmler polikristallerdir ve dolayısıyla taneler ve kristaller rastgele yönlenmiştir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklarda hidrokarbon gazına maruz kalan geçiş metali (çoğunlukla Cu, Ni, Co, Pt, Ir) alttaşın üzerinde film oluşmaktadır. Karbon ayrılması grafen filmler üzerinde yüksek kalınlık bölgesine yol açan tane sınırlarında oluşur. Şematik gösterimi Şekil 2.12 d' de verilmiştir (Jariwala D., 2010; Rao C. N. R. vd., 2013).

2.3.6.4. Kimyasal Sentez

Grafenin Hummers, Staudenmaier, Brodie gibi kimyasal yöntemlerle hazırlanması daha fazla oranda grafen eldesini sağlar (Erickson K. vd., 2010). Bu kimyasal yöntemlerde grafit asit ve yükseltgenlerle grafen oksite (GO) yükseltgenerek grafen oksitin sulu çözeltisi ultrasonik banyo ile grafen oksit tabakalarına ayrılır. Bu grafen oksit tabakasından belli indirgeyiciler, sıcaklık ve süre kullanılarak oksijenin uzaklaştırılmasıyla grafen elde edilmiş olur (Marcano D.C. vd., 2010). Brodie 1860'lı yıllarda toz grafiti nitrik asit ve potasyum nitrat karışımlarıyla aktifleştirmiştir. 1898 yılında, Staudenmaier nitrik asit buharı kullanıp Brodienin karışımına geliştirmiştir. 1958 yılında Hummers şuanda en çok kullanılan yöntemi bulmuştur. Şekil 2.12 'e de bu metot şematik olarak gösterilmektedir. Mevcut tez çalışmasında da grafen Hummers metoduyla yapılmıştır. Bu metotta grafit tozu sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat $KMnO_4$ kullanılarak oksitlenmiş olan grafit tozu deneysel metotta anlatılacak olan süreçlerden geçirildikten sonra hidrazin veya termal olarak indirgenerek grafen elde edilmektedir.



Şekil 2.12. Grafen sentezi yollarının şematik gösterimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler tablo1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Madde Adı	Formülü	Markası	Madde Adı	Formülü	Markası
Grafit	C	Aldrich	Nikel asetat	$C_4H_6NiO_4$	Aldrich
Sodyum nitrat	$NaNO_3$	Sigma	Mangan	$C_4H_6MnO_4$	Sigma
		Aldrich	asetat		Aldrich
Sülfürik asit	H_2SO_4	Merck	Kobalt nitrat	$Co(NO_3)_2$	Roth
Potasyum	$KMnO_4$	Merck	Bakır nitrat	$Cu(NO_3)_2$	Merck
permanganat					
Hidrojen	H_2O_2 (%30)	Merck	Alüminyum	$Al(NO_3)_3$	Carlo Erba
peroksit			nitrat		
Hidrazin	H_4N_2, H_2O	Sigma	Ethanol	$NH_2CH_2CH_2OH$	Carlo Erba
		Aldrich	amine		
Etanol	C_2H_6O	Sigma	Kobalt asetat	$Co(CH_3COO)_2$	Merck
		Aldrich			
Deiyonize su	H_2O		Amonyum	(%25)	Merck
			çözeltilisi		
pH kağıdı		Merck	Lityum nitrat	$LiNO_3$	Merck

Tez çalışmasında kullanılan cihazlar şu şekildedir:

Grafen ve grafen oksit hazırlanmasında manyetik karıştırıcı, hassas terazi ve ultrasonik banyo kullanılmıştır. Kullanılan bu cihazlar Şekil 3.1’ de sırasıyla verilmiştir. Nanokompozit malzemelerin sentezlenmesi ve bunların içlerine grafenin eklenmesinde, ultrasonik kalem, kompozitte istenmeyen maddelerin uçması için mikrodalga fırın, yıkama işlemi için santrifüj cihazı, kurutma için etüv ve tavlama işlemi için kül fırını kullanılmıştır. Bu cihazların resimleri Şekil 3.2 ve 3.3’ te verilmektedir. Ayrıca solüsyon hazırlanırken natürel değerde pH ayarı için pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Manyetik karıştırıcı, hassas terazi ve ultrasonik banyo



Şekil 3.2. Ultrasonik kalem, mikrodalga fırın ve santrifüj



Şekil 3.3. Kül Fırını ve etüv

3.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar

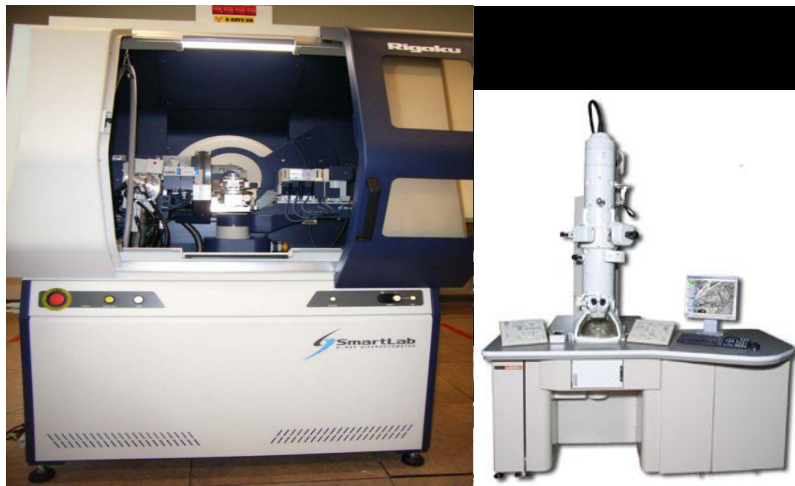
Grafen ve nanokompozit malzemelerin kimyasal bağlanmalarının analizi için Şekil 3.4’ te verilen Thermo Scientific marka ID5 ATR örnek tutuculu FT-IR cihazı kullanılmıştır.

Malzemelerin nano boyutta yüzeylerinin morfolojisi için metalografik incelenmeleri Şekil 3.4’ te verilen Jeol SM -7001F marka Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Nanoyapıların ve türevlerinin kompozisyonlarının belirlenmesi ve kimyasal bileşim elementlerinin doğrulanması SEM’ e bağlı Enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. FT-IR ve SEM cihazları

Üretilen malzemelerin kristal yapı özelliklerini belirlemek için Rigaku marka X-ışınları difraktometresinin (XRD) ve elektronların malzeme ile etkileşimlerinin incelendiği Jeol marka geçirmeli elektron mikroskobunun (TEM) resimleri Şekil 3.5’ te verilmektedir.



Şekil 3.5. XRD ve TEM cihazları

3.3. Grafenin sentezi

Grafen grafitin güçlü yükseltgenler ve sonrasında indirgenmesiyle geliştirilmiş olan Hummers metoduyla üretilmiştir. Bunun için, öncelikle 1 gr grafit ve 0.5 gr sodyum nitrat (NaNO_3) behere alınıp beher buz tankına yerleştirilip üzerine 23 ml sülfürik asit (H_2SO_4) döküldü. Yaklaşık 30 dk süreyle solüsyon karıştırıldı. Daha sonra beher manyetik karıştırıcıya alınıp üzerine çok yavaş şekilde 3 gr potasyum permanganat (KMnO_4) eklendi. Potasyum permanganat çok güçlü oksitleyici olduğu için grafen yaparken eklenme işlemi çok yavaş ve olmalıdır. 3 gr'lık KMnO_4 yaklaşık 3 saatte eklendi. Hızlı eklenme durumunda solüsyon rengi siyaha döner ve iyi kalite eldesi zorlaşır. Solüsyon rengimiz kahverengi olmalıdır. KMnO_4 eklenmesi biter bitmez solüsyon 40 °C sıcaklığa ayarlanmış ultrasonik banyoya yerleştirilerek 2 saat bekletilip jelimsi kıvam elde edilmiştir. Bu işlem sonrasında 100 ml deiyonize su eklenerek manyetik karıştırıcıda 1 saat karışan solüsyona %30 derişikli hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmiş ve 2 saat daha manyetik karıştırmaya maruz bırakılmıştır. Son olarak solüsyon deiyonize suyla bolca yıkanarak Şekil 3.6' da gösterilen askıda katı madde düzeneği yardımıyla vakum pompalı ve pompasız olarak süzme işlemine tabii tutulmuştur.



Şekil 3.6. Süzgeç düzeneği

Süzme işlemi bittikten sonra membran ve katı süzme kâğıdı üzerindeki çikolata kıvamındaki malzeme spatula ile petri kabına alınıp 50 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde 24 saat süreyle kurutulmasıyla grafen oksit elde edilmiş oldu. Grafen oksitten grafene indirgeme işlemi için 1 gr'lık grafen oksit 100 ml hidrazin içine alınıp manyetik karıştırıcıda 15 dk iyice karışması sağlandı. Karışan hidrazinli solüsyon 50 °C'lık etüve yerleştirilip 48 saat indirgeme işlemi neticesinde grafen elde edildi. Elde edilen grafenin uygun kimyasal

bağlarda olup olmadığını öğrenmek için ilk olarak FT-IR ile analizi yapıldıktan sonra nanokompozitlere dop edildi.

3.4. Nanokompozit malzemelerin sentezi

Nanokompozit malzemeler birbirleriyle aynı ve farklı metotlar kullanılarak sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. Tablo 3.2’ de üretilen tüm malzemelerin seri, kod ve eklenen grafen miktarları verilmiştir. Toplamda 6 seri olarak üretilen malzemeler içerdiği element ve grafen katkılarına göre kodlandırılmıştır.

Tablo 3.2. Üretilen malzeme seri, kod, içerik ve grafen miktarları

Seri Adı	Kodu	Malzeme İçeriği	Grafen Miktarı
CoG	CoG-0	Co ₃ O ₄	
	CoG-10	Co ₃ O ₄ /G	10mg
	CoG-20	Co ₃ O ₄ /G	20mg
	CoG-30	Co ₃ O ₄ /G	30mg
	CoG-40	Co ₃ O ₄ /G	40mg
	CoG-70	Co ₃ O ₄ /G	70mg
LiXO₂	LiNiO ₂	LiNiO ₂	
	LiMnO ₂	LiMnO ₂	
	LiCoO ₂	LiCoO ₂	
	LiCuO ₂	LiCuO ₂	
Limon	Limon-1	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄	
	Limon-2	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄	
	Limon-3	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄	
	Limon-4	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄	
Mon	Mon1-50	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	50 mg
	Mon1-100	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	100 mg
	Mon2-50	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	50 mg
	Mon2-100	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	100 mg
	Mon3-50	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	50 mg
	Mon3-100	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	100 mg
	Mon4-50	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	50 mg
	Mon4-100	LiNi _x Al _y Mn _{2-x-y} O ₄ /G	100 mg

LiCoM	LiCoM-1	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$	
	LiCoM-2	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$	
	LiCoM-3	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$	
	LiCoM-4	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$	
CoM	CoM1-50	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	50mg
	CoM1-100	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	100mg
	CoM2-50	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	50mg
	CoM2-100	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	100mg
	CoM3-50	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	50mg
	CoM3-100	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	100mg
	CoM4-50	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	50mg
	CoM4-100	$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$	100mg

CoG Serisinin üretimi için ilk olarak hidrazinle indirgenmiş 10 mg grafen 20 ml deiyonize su ve 30 ml etanolde yaklaşık 30 dk süreyle ultrasonik kalem ile disperse edildi. Daha sonra behere 1 gr kobalt asetat ve 5 ml % 25 derişikli amonyum çözeltisi eklenip 30 dk ultrasonik kalem ile karıştırıldı. Yaklaşık 55-60 ml arası olan solüsyon 500 Watt güce ayarlanmış mikrodalga fırında 5 dk süreyle işlem görerek istenmeyen elementlerin uçması sağlandı. Geriye kalan yaklaşık 20-25 ml arası olan solüsyon deiyonize su ve etanolla 4000-6000 rpm döndürmeli santrifüjle 30 dk süreyle yıkanarak santrifüj tüpüne çöken malzemeler spatula ile petri kabına toplandı. 1 gün süreyle 60 °C' lik fırında kurutulup petri kabından alınan toz malzemeler seramik fincana yerleştirip 6 saat boyunca kül fırınında tavlama işlemi yapılmıştır. Aynı işlem grafenin 0, 20, 30, 40 ve 70 mg eklenmeleriyle toplamda 6 malzemedan elde edilen serinin malzemeleri CoG-0, CoG-10, CoG-20, CoG-30, CoG-40 ve CoG-70 olarak kodlanmıştır.

LiXO_2 serisi $X=\text{Ni, Mn, Co ve Cu}$ elementlerinin lityum nitrata oranı $\frac{n(\text{LiNO}_3)}{n(X)} = 4$ mmol olacak şekilde belirlenen gramajlarla hazırlanmıştır. İlk olarak X için Ni kullanıldı. Bunun için 1 mmol nikel asetat 10 ml deiyonize suda ultrasonik kalem ile çözüldü. Çözeltiye 4 mmol lityum nitrat eklenip ultrasonic çözme işlemi sürdürüldü. Daha sonra çözeltinin pH seviyesi 7 olana dek % 25 derişikli amonyum çözeltisi eklendi. Toplam solüsyon jelleşene dek manyetik karıştırıcıda bekletildi. 90 °C sıcaklıktaki etüvde 5 saat kurutulan malzeme deiyonize suda yıkanıp tekrar 120 °C sıcaklıktaki etüve 5 saat atıldı. Elde edilen tozlar 5 saat 500 °C sıcaklıktaki kül fırınında tavlama işlemi gördükten sonra karakterizasyon için hazır

hale geldi. Aynı işlem X yerine sırasıyla mangan nitrat, kobalt nitrat ve bakır nitrat kullanılarak toplam 4 malzemeden oluşan LiXO₂ serisi oluşturuldu.

Limon serisi için ilk olarak lityum nitrat, nikel asetat, alüminyum nitrat ve mangan asetat belirli mol oranlarıyla ağırlıkça belirlendi. Lityum nitrat 4 mmol olacak şekilde belirlenirken nikel asetat $x=0.07$ mol oranında, alüminyum nitrat $y=0.15$ mol oranında ve Mn asetat $2-x-y$ oranlarında belirlendi. Lityum nitrat ile aynı mol oranında tutulan etanol aminenin gerekli formüller kullanılarak 2.41 ml oranında katılması belirlendi. Behere 10 ml deiyonize su eklenerek nitratlar ve asetatlar manyetik karıştırıcı yardımıyla suda çözündü. Çözelti içine 2.41 ml etanol amine eklenip jel kıvamına gelen malzemenin pH' ı ölçüldü. Daha sonra pH değeri 7 olana dek % 25 derişikli amonyum çözeltisi eklendi. Daha sonra bolca deiyonize suyla yıkanan solüsyon 150 °C' lik fırına 24 saat süreyle atıldı. Kuruyan malzeme spatula yardımıyla alınıp seramik kaba yerleştirildikten sonra 850 °C' lik kül fırınında 6 saat süreyle tavlanarak kompozit malzeme eldesi sağlandı. Mol oranlarındaki x ve y değerlerine 0.03 değeri üçer kez eklenerek ve eklenme sırasına göre kodlanarak toplamda 4 olan Limon serisi elde edildi. İlk malzeme Limon-1 diğerleri sırasıyla Limon-2, Limon-3 ve Limon-4 olarak kodlanmıştır.

Mon serisi Limon serisine 50 ve 100 mg oranlarındaki grafenin eklenmesiyle yine aynı yöntemlerle hazırlanmış olup toplamda 8 malzeme yapılmıştır.

LiCoM serisi Limon serisindeki nikel asetat yerine kobalt asetat kullanılarak aynı yöntemle yapılmış olup yine x ve y değerleri değiştirilerek sırasıyla LiCoM-1, LiCoM-2, LiCoM-3 ve LiCoM-4 olarak kodlanan 4 adet malzeme elde edilmiştir.

CoM serisi LiCoM serisine grafenin 50 ve 100 mg oranlarında eklenmesiyle aynı yöntemler kullanılarak toplamda 8 malzeme olacak şekilde hazırlanmıştır.

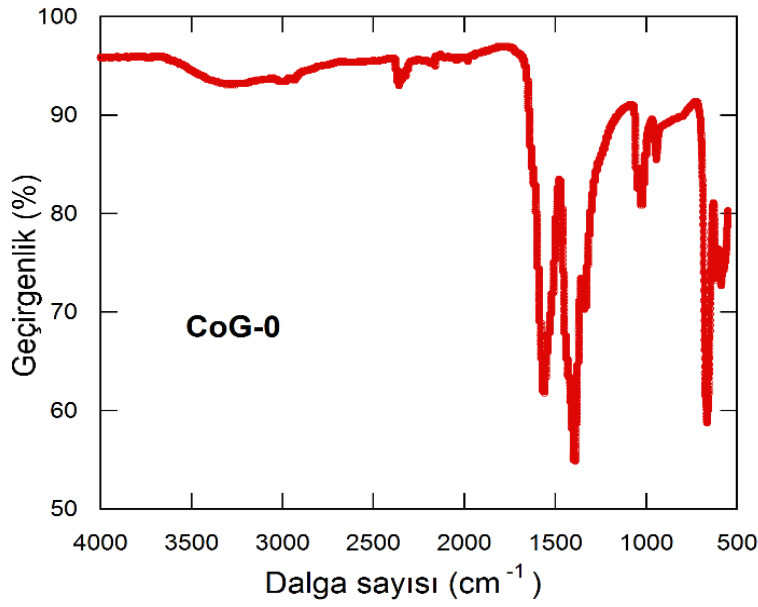
Grafen katkılı ve katkısız olmak üzere toplamda 34 nanokompozit malzeme elde edilmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1. Fourier transform IR(FT-IR) spektroskopi sonuçları

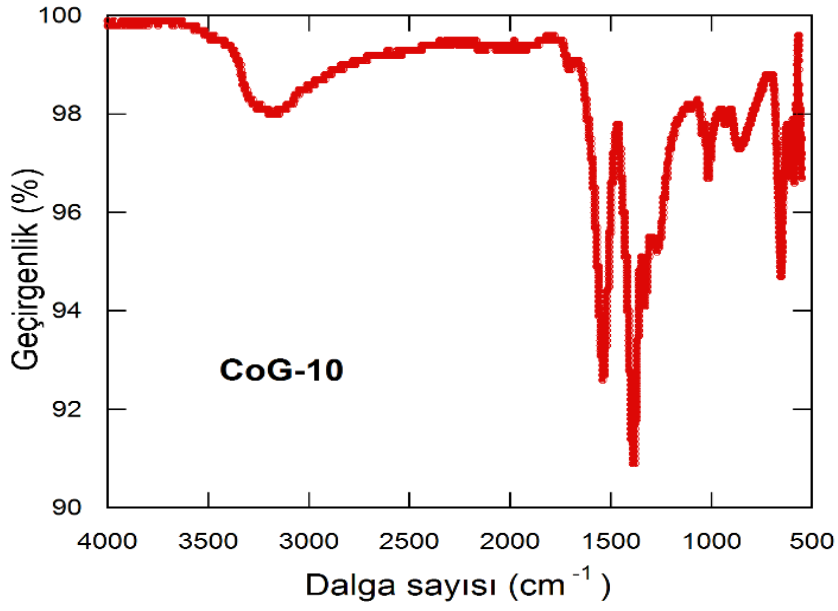
4.1.1. CoG serisi

Şekil 4.1-6' da CoG-0, CoG-10, CoG-20, CoG-30, CoG-40, CoG-50 ve CoG-70 malzemelerine ait CoG serisinin sırasıyla FT-IR grafikleri verilmiştir.



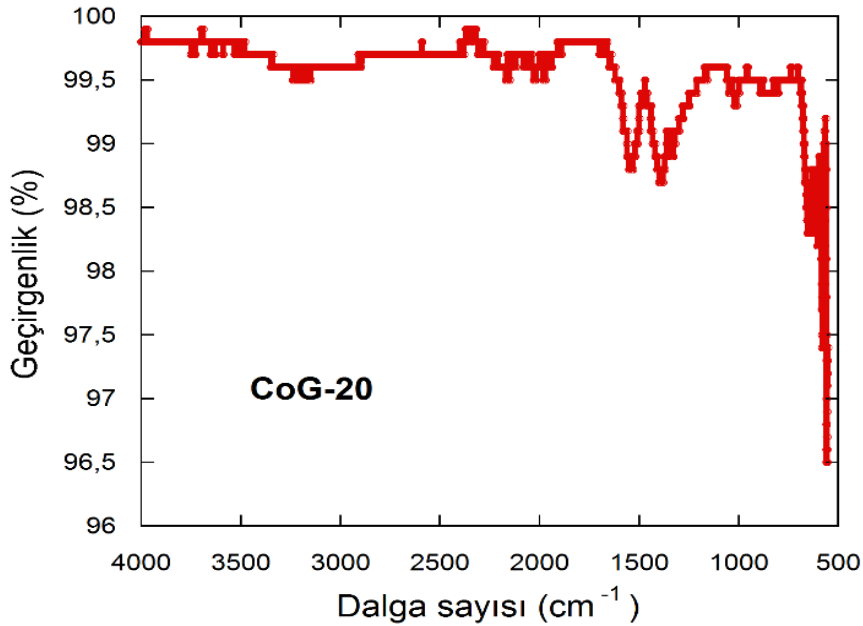
Şekil 4.1. CoG-0 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 0 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında 1588 cm^{-1} dalga sayısı civarında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1394 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1025 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 655 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.



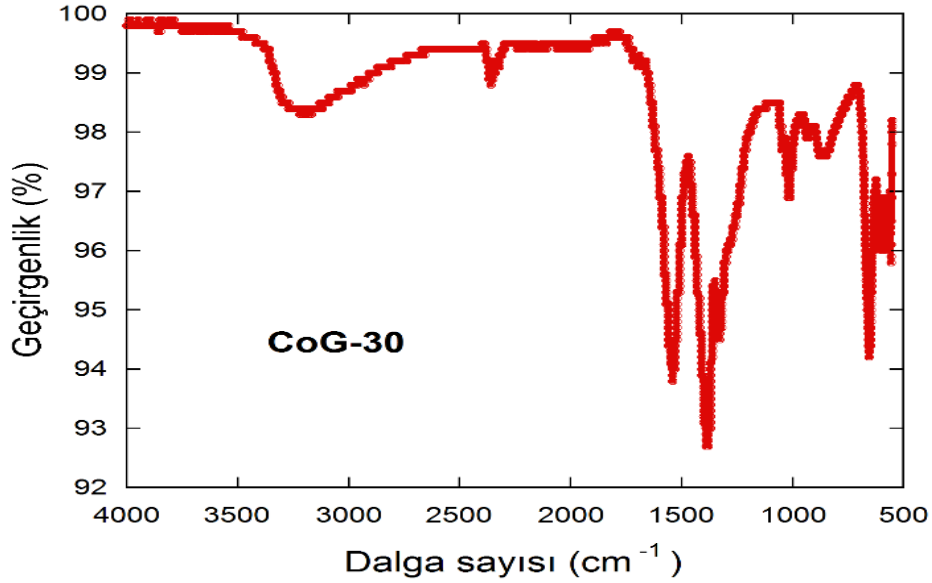
Şekil 4.2. CoG-10 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 10 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında 2600-3400 cm^{-1} dalga sayısı civarında geniş OH bandına, 1530 cm^{-1} dalga sayısında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1375 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1005 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 655 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.



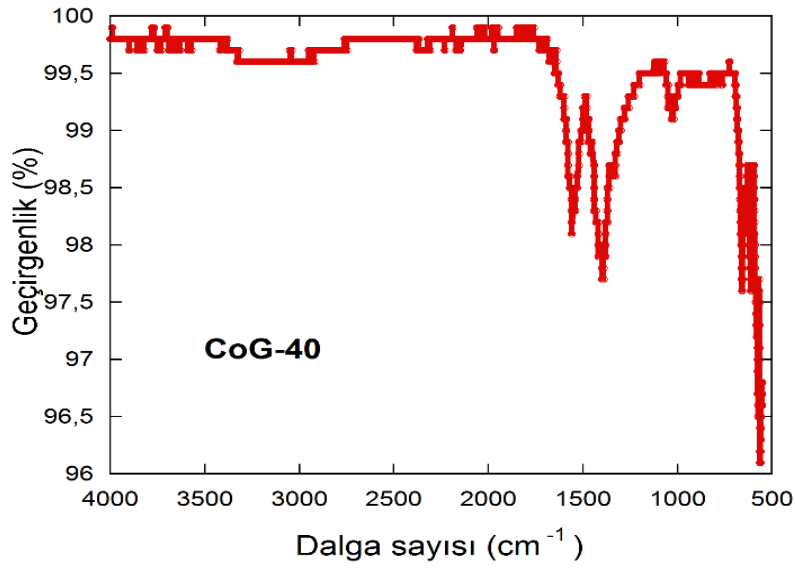
Şekil 4.3. CoG-20 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 20 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında 2900-3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında geniş OH bandına, 1550 cm^{-1} dalga sayısında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1395 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1015 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 580 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.



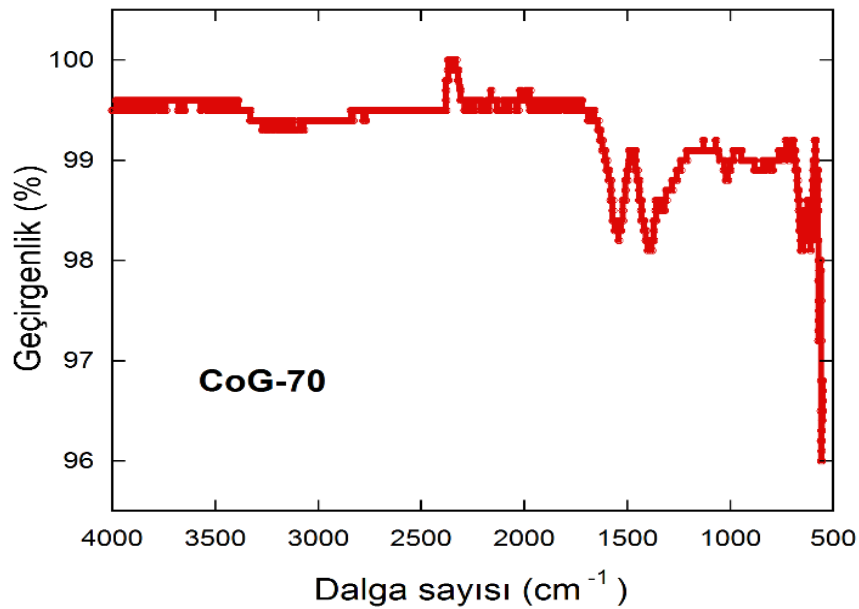
Şekil 4.4. CoG-30 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 30 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında 2700-3400 cm^{-1} dalga sayısı civarında geniş OH bandına, 1540 cm^{-1} dalga sayısında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1365 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1005 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 645 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.



Şekil 4.5. CoG-40 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 40 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında $2750-3450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında geniş OH bandına, 1550 cm^{-1} dalga sayısında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1385 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1015 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 625 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.

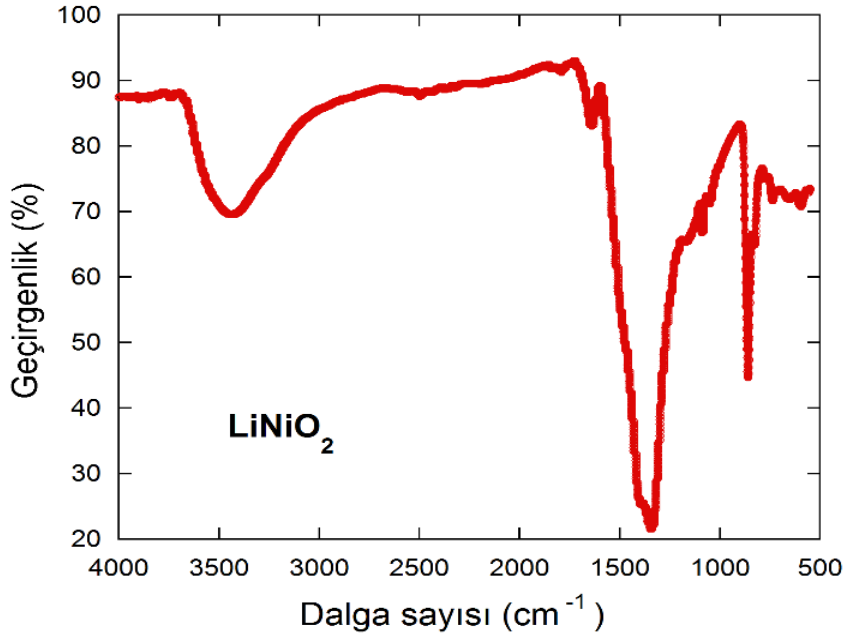


Şekil 4.6. CoG-70 malzemesine ait FT-IR analizi

CoG- 70 nanokompozitine ait FT-IR grafiğine bakıldığında 1530 cm^{-1} dalga sayısında C=O karbonil ve gerilme titreşimine, 1385 cm^{-1} dalga sayısı civarında üçüncü dereceden C-OH grubuna, 1005 cm^{-1} dalga sayısı civarında C-O epoksi grubuna ve 645 cm^{-1} dalga sayısı civarında ise Co-O titreşimine rastlandığı görülmüştür.

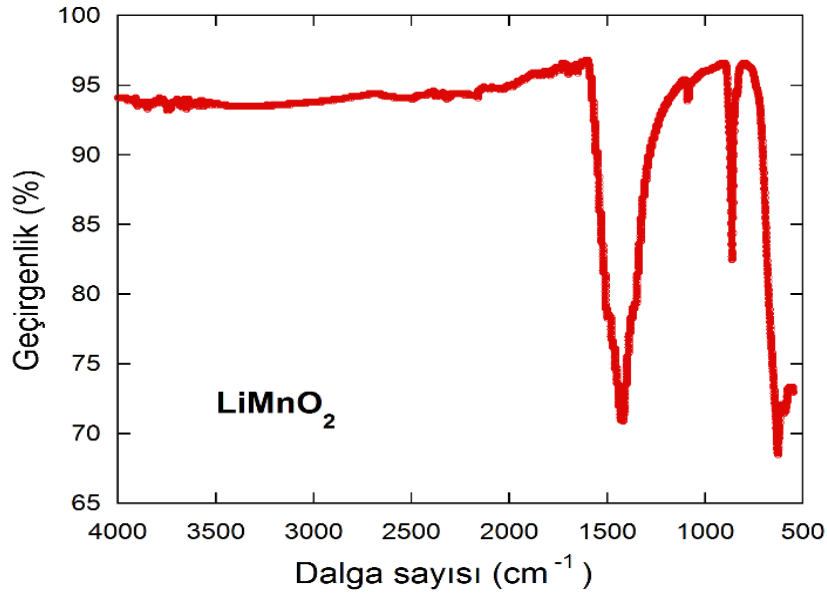
4.1.2. LiXO₂ Serisi

Şekil 4.7-10’ da LiNiO₂, LiMnO₂, LiCoO₂ ve LiCuO₂ malzemelerinden oluşan LiXO₂ serisinin sırasıyla FT-IR grafikleri verilmiştir.



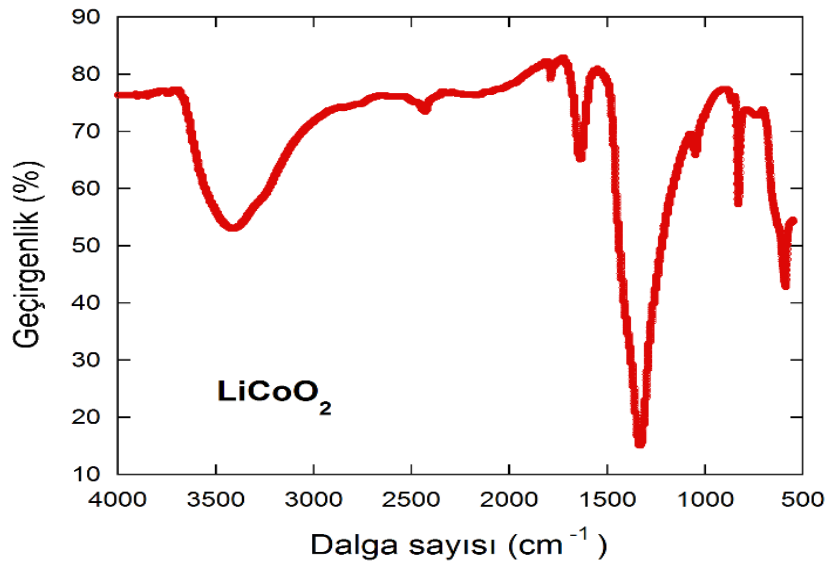
Şekil 4.7. LiNiO₂ malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.7’ deki LiNiO₂ nanokompoziti için geniş 3100-3700 cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde bir O-H gerilme bandı gözlenmiştir. 1640 ve 1345 cm^{-1} ’ de görülen bantlar C-O-O olarak ve 595, 738, 860 ve 1085 cm^{-1} dalga sayısı civarlarında karboksil grubu bantlarına rastlandığı görülmüştür.



Şekil 4.8. LiMnO_2 malzemesine ait FT-IR analizi

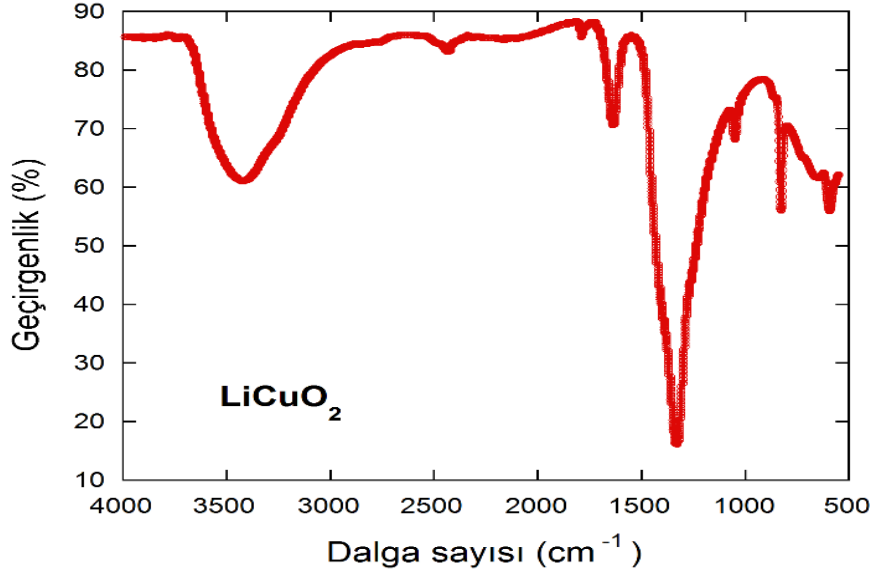
Şekil 4.8’ deki LiMnO_2 nanokompoziti için 1424 cm^{-1} dalga sayısında C-C, 1085 ve 860 cm^{-1} dalga sayılarında C-H, 627 cm^{-1} dalga sayısı civarında da Mn-O bağlanmalarına karşılık gelen pikler görülmüştür.



Şekil 4.9. LiCoO_2 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.9’da verilen LiCoO_2 nanokompoziti 3000-3600 cm^{-1} dalga sayısı arasında hidroksil gruba bağlanan geniş bir banda sahip olduğu görülmüştür. 2430 cm^{-1} değeri O-H bandına karşılık gelmektedir. 1790 ve 1640 cm^{-1} değerlerindeki küçük pikler ve 1330 cm^{-1}

¹'daki keskin pik metal iyonlarıyla birlikte karbonil gruba (COO) dayanmaktadır. 1050 cm⁻¹ dalga sayısında C- H bandı ve 590 cm⁻¹ dalga sayısında O-Co-Co titreşimleri görülmüştür.

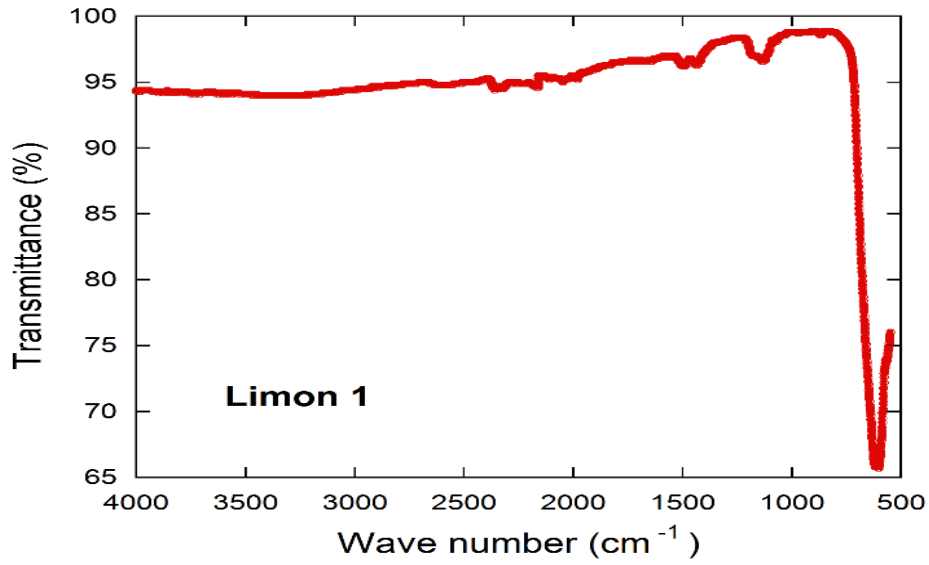


Şekil 4.10. LiCuO₂ malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.10’da verilen LiCuO₂ titreşim karakteristiğinde 3000-3600 cm⁻¹ dalga sayısı arasında hidroksil gruba bağlanan geniş bir banda sahip olduğu görülmüştür. 1800 ve 1640 cm⁻¹ değerlerindeki küçük pikler ve 1340 cm⁻¹’daki keskin pik metal iyonlarıyla birlikte karbonil gruba (COO) dayanmaktadır. 1050 cm⁻¹ ve 840 cm⁻¹ dalga sayısında C- H bandı ve 590 cm⁻¹ dalga sayısında O-Cu-Cu titreşimleri görülmüştür.

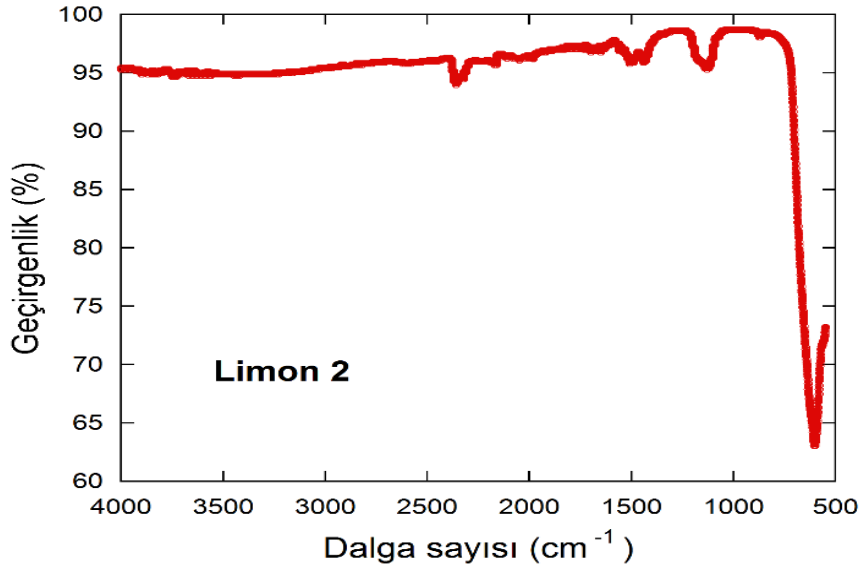
4.1.3. Limon Serisi

Şekil 4.11-14’ te Limon 1, Limon 2, Limon 3 ve Limon 4 malzemelerinden oluşan Limon serisinin sırasıyla FT-IR grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Limon 1 malzemesine ait FT-IR analizi

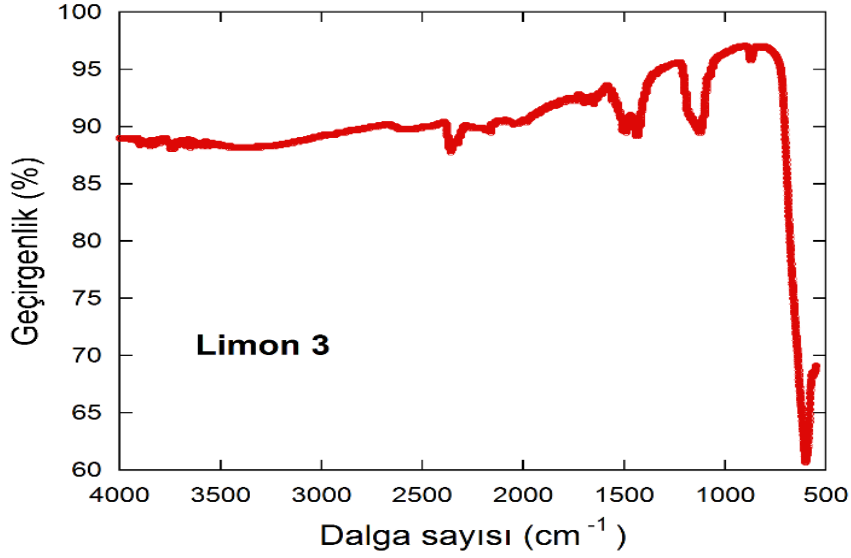
Şekil 4.11’ deki Limon 1 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2350 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1440 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim C-C bağlanması, 1140 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 610 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmaları olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12. Limon 2 malzemesine ait FT-IR analizi

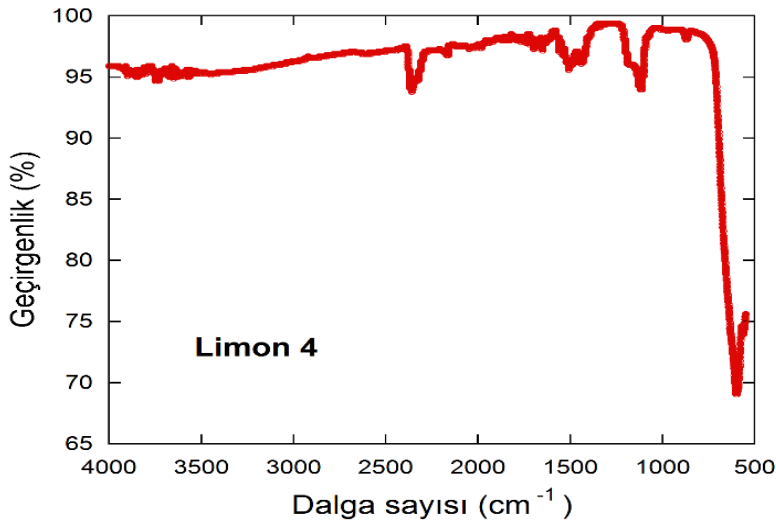
Şekil 4.12’ deki Limon 2 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1460 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim C-C

bağlanması, 1140 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 605 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmaları olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. Limon 3 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.13’ deki Limon 3 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2350 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1460 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim C-C bağlanması, 1125 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmaları olduğu görülmüştür.

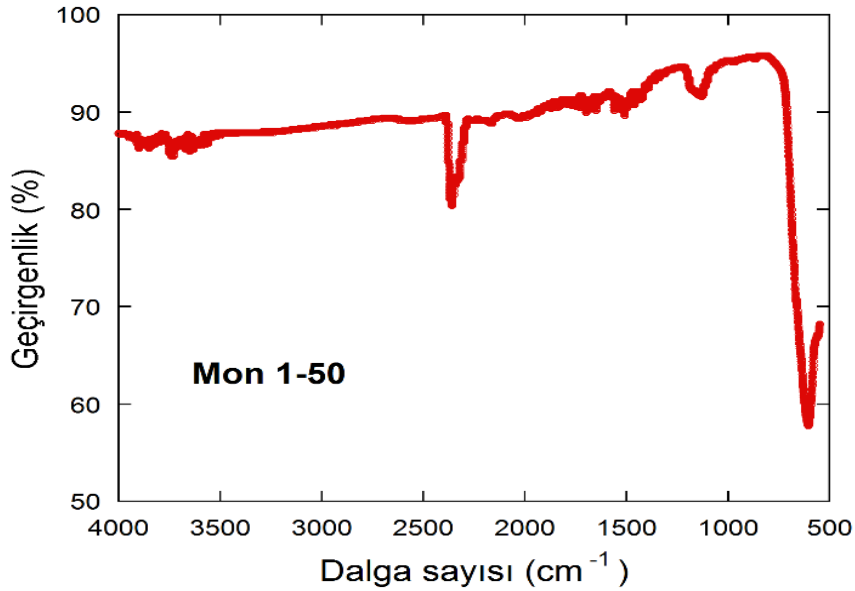


Şekil 4.14. Limon 4 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.14’ deki Limon 4 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim C-C bağlanması, 1115 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.

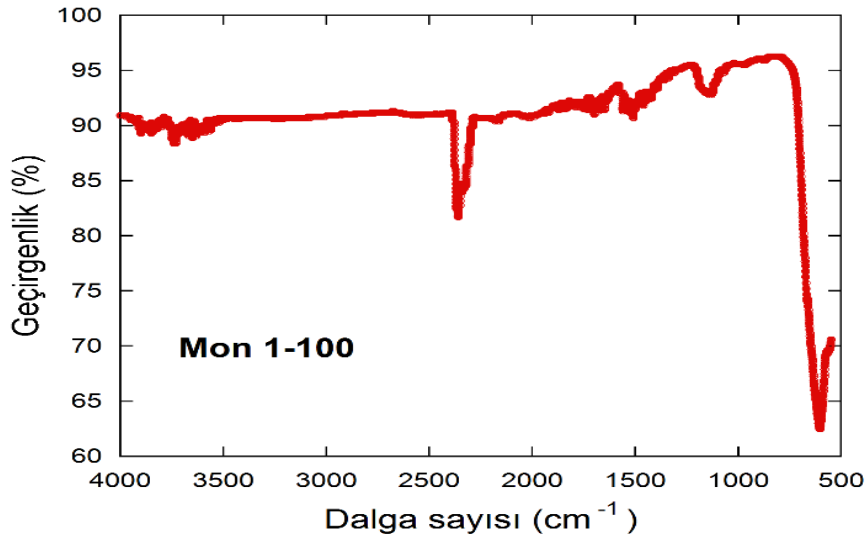
Mon Serisi

Sırasıyla Mon-1, Mon-2, Mon-3 ve Mon4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan Mon serisinin FT-IR analizleri Şekil 4.15-22’ de verilmiştir.



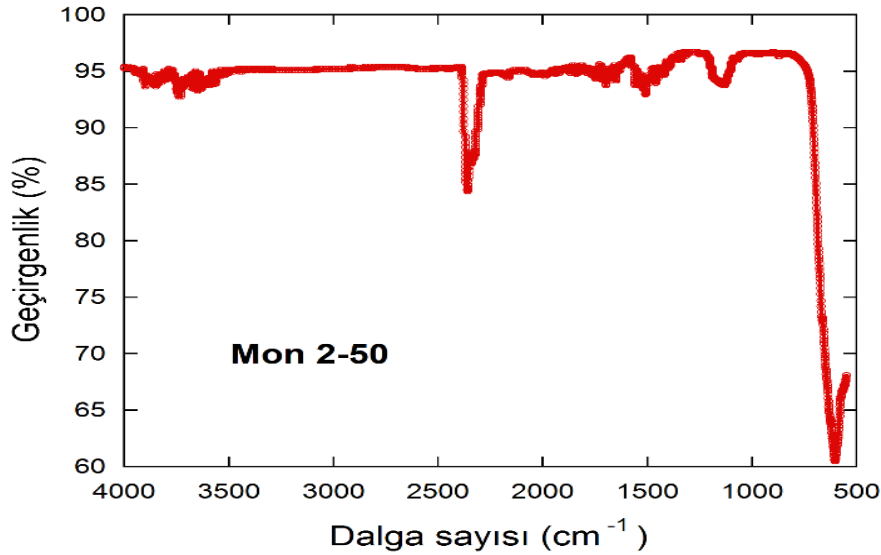
Şekil 4.15. Mon 1-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.15’ deki Mon 1-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1460 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim C-C bağlanması, 1125 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.



Şekil 4.16. Mon 1-100 malzemesine ait FT-IR analizi

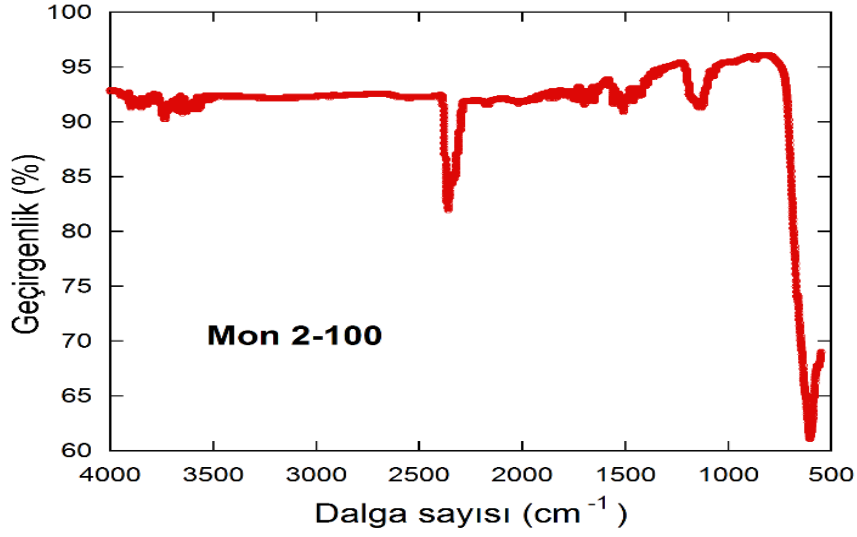
Şekil 4.16’ daki Mon 1-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki küçük pikler hidroksil grubuna, 1490 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşim C-C bağlanması, 1130 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmaları olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. Mon 2-50 malzemesine ait FT-IR analizi

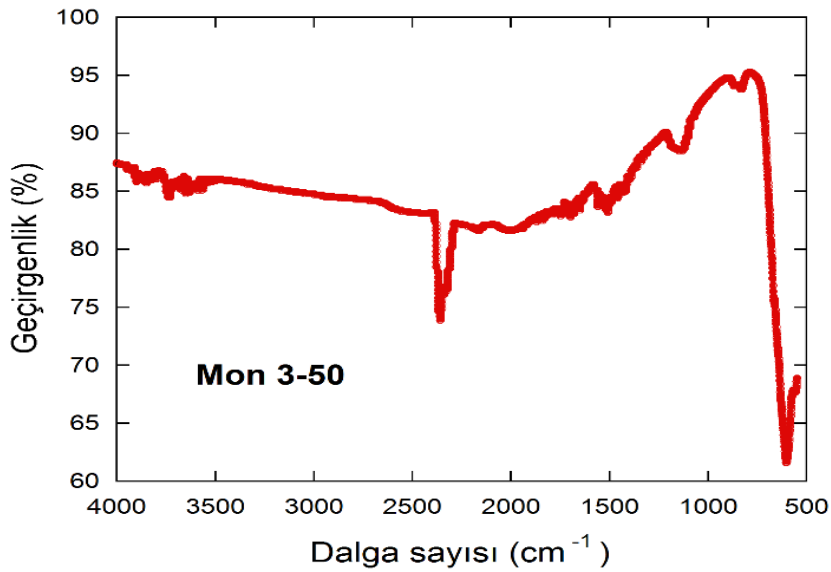
Şekil 4.17’ deki Mon 2-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1130 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O

bağlanmaları olarak ve 605 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin pikin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.



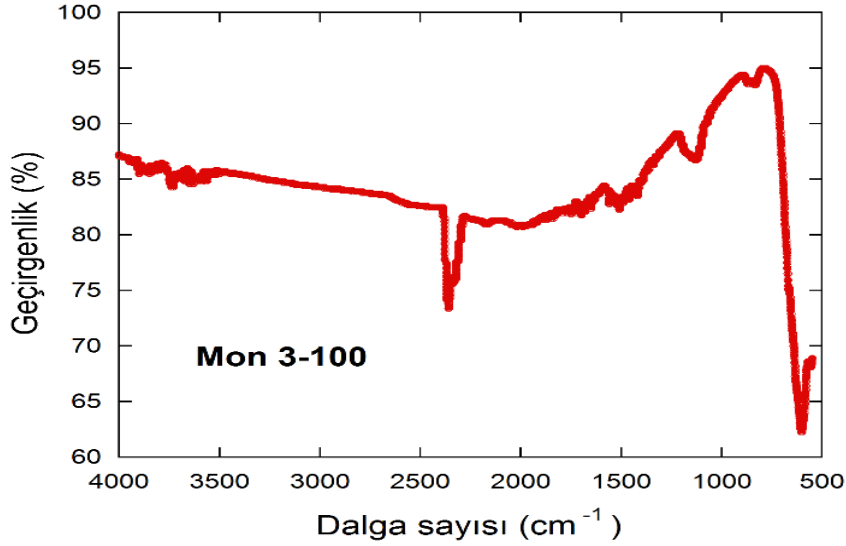
Şekil 4.18. Mon 2-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.18’ deki Mon 2-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1130 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 605 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin piklerin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.



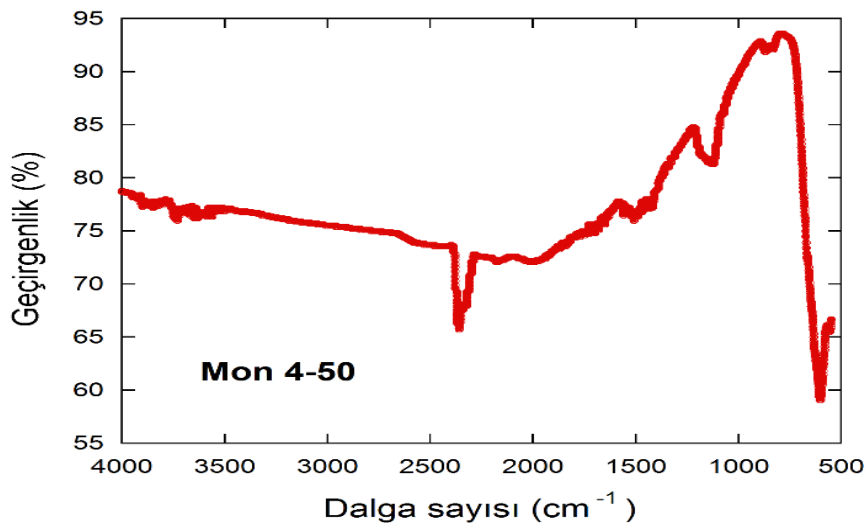
Şekil 4.19. Mon 3-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.19’ daki Mon 3-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1130 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 605 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin pikin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.



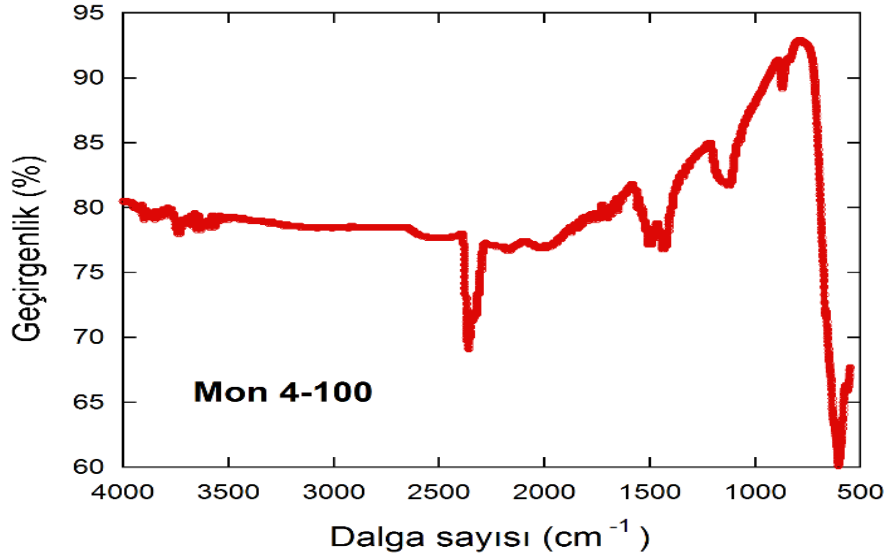
Şekil 4.20. Mon 3-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.20’ deki Mon 3-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1130 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pikin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.



Şekil 4.21. Mon 4-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.21’ deki Mon 4-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1510 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1120 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pikin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.

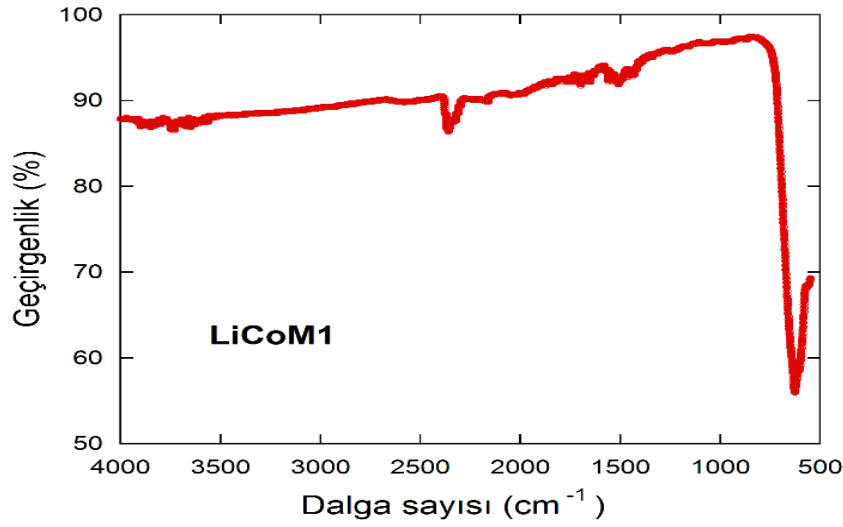


Şekil 4.22. Mon 4-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.22’ deki Mon 4-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1500 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki titreşimler C-C bağlanması, 1125 cm^{-1} dalga sayısındaki küçük titreşimler Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak ve 605 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pikin O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al bağlanmalarına karşılık geldiği görülmüştür.

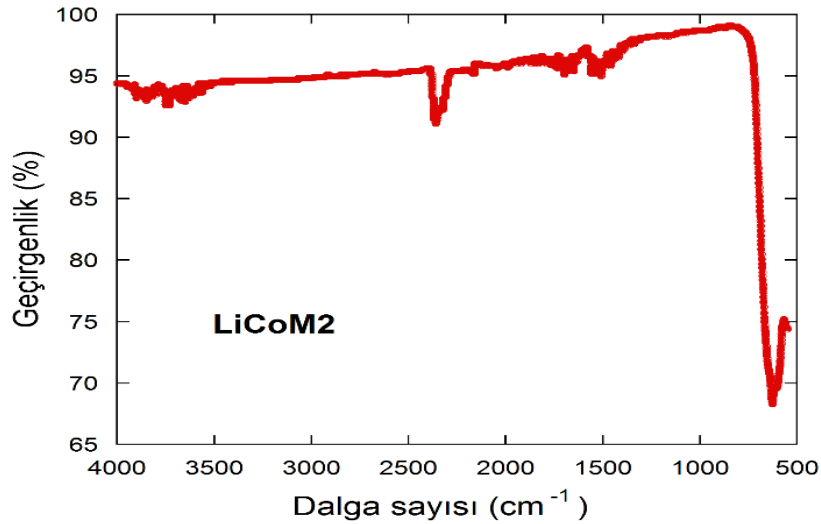
4.1.4. LiCoM Serisi

Şekil 4.23-26’ da LiCoM 1, LiCoM 2, LiCoM 3 ve LiCoM 4 malzemelerinden oluşan LiCoM serisinin sırasıyla FT-IR grafikleri verilmiştir.



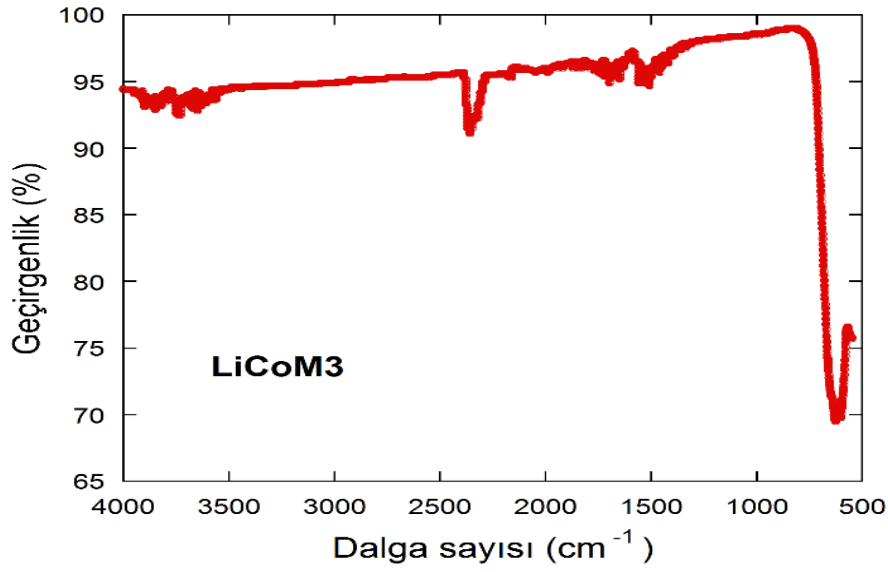
Şekil 4.23. LiCoM 1 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.23’ de verilen LiCoM 1 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1560 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen en şiddetli pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



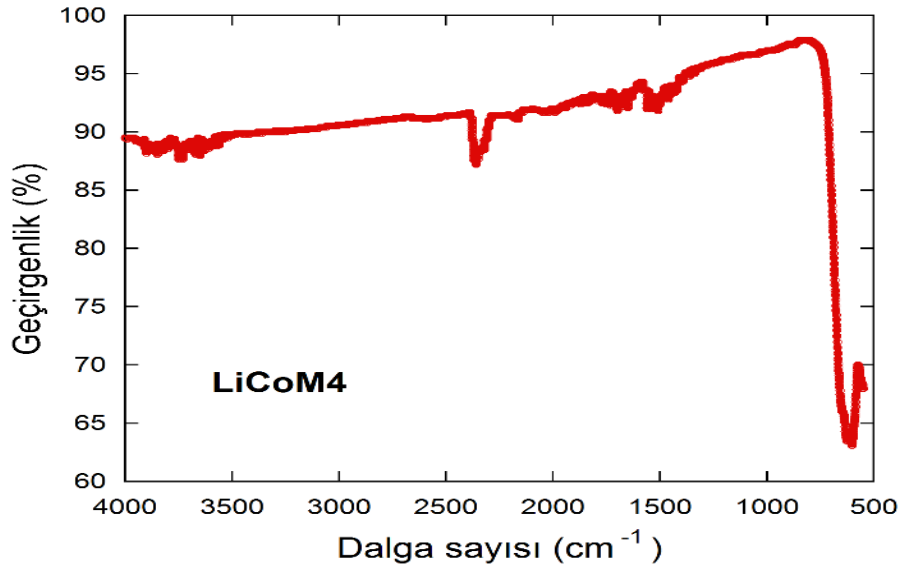
Şekil 4.24. LiCoM 2 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.24’ de verilen LiCoM 2 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen en şiddetli pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.25. LiCoM 3 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.25’ de verilen LiCoM 3 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen en şiddetli pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



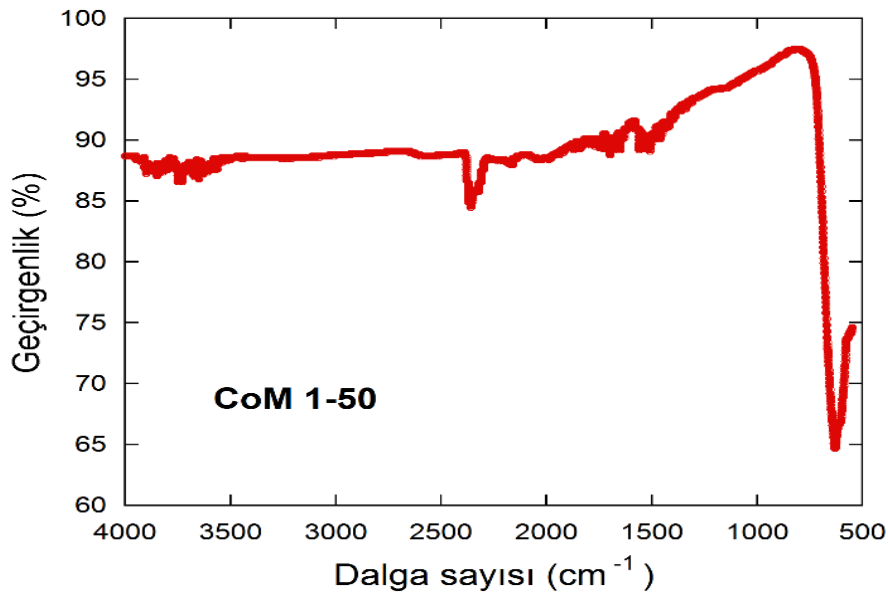
Şekil 4.26. LiCoM 4 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.26’ da verilen LiCoM 4 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki

zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve 600-630 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülen en şiddetli pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.

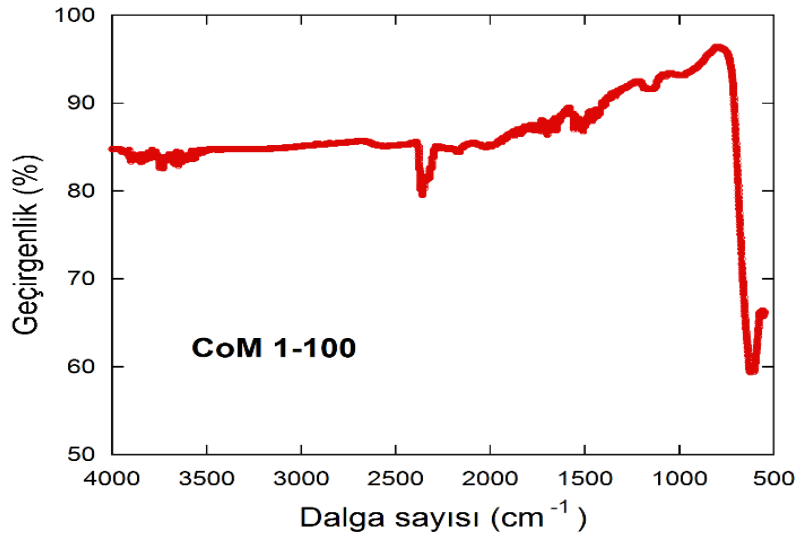
4.1.5. CoM serisi

Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan CoM serisinin FTIR analizleri Şekil 4.27-34’de verilmiştir.



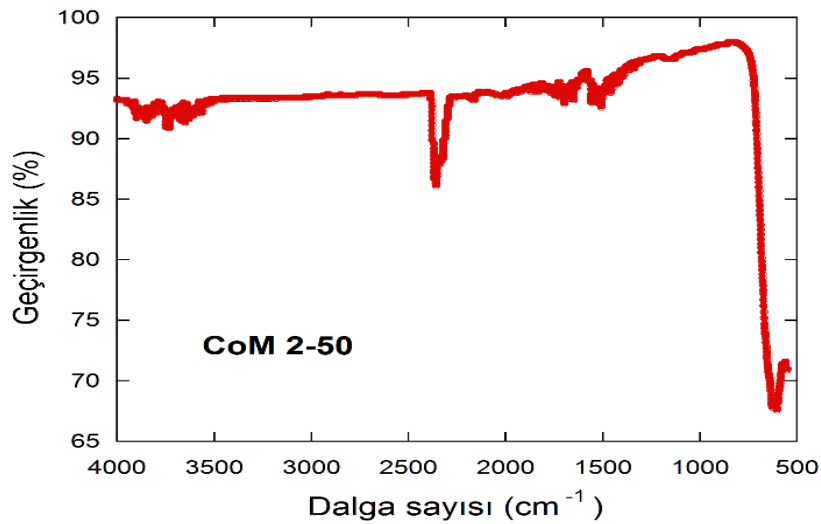
Şekil 4.27. CoM 1-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.27’ de verilen CoM 1-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2365 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve 600-630 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülen en şiddetli pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



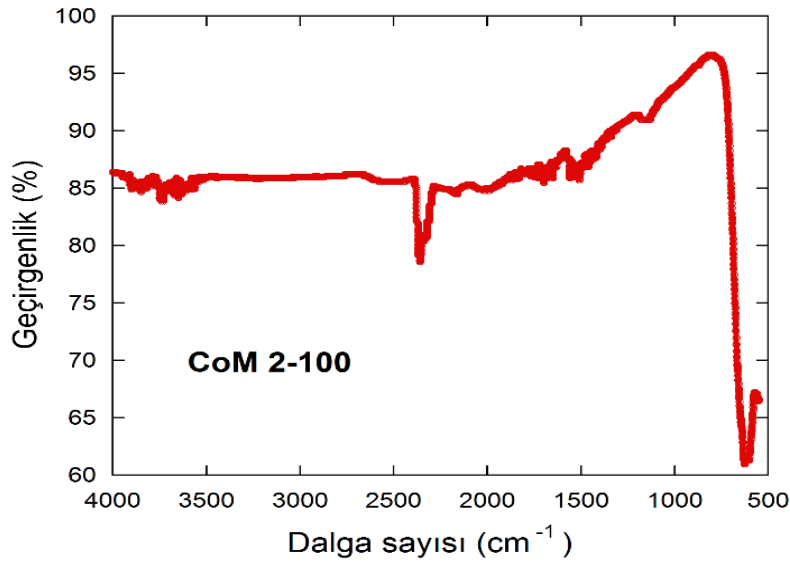
Şekil 4.28. CoM 1-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.28’ de verilen CoM 1-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



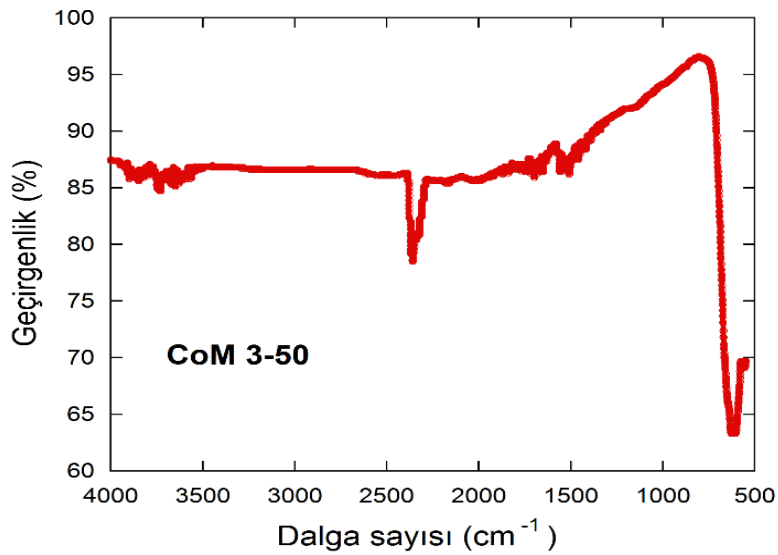
Şekil 4.29. CoM 2-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.29’ da verilen CoM 2-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.30. CoM 2-100 malzemesine ait FT-IR analizi

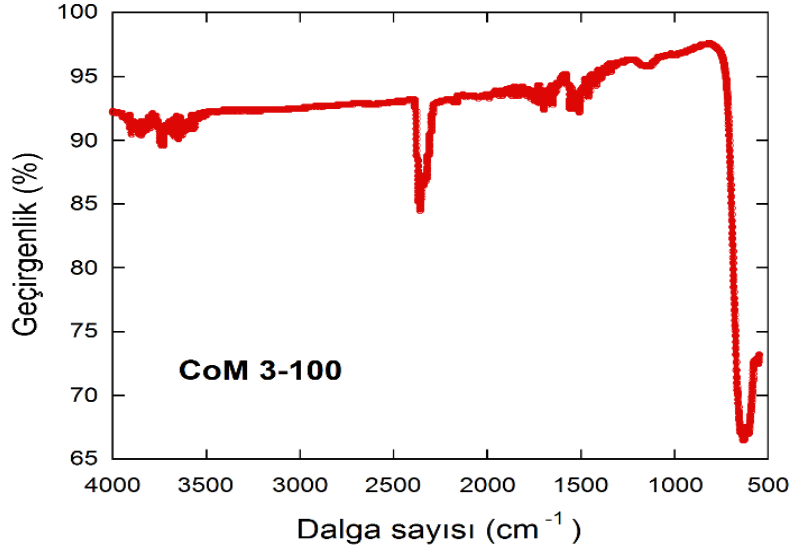
Şekil 4.30’ da verilen CoM 2-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1590 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.31. CoM 3-50 malzemesine ait FT-IR analizi

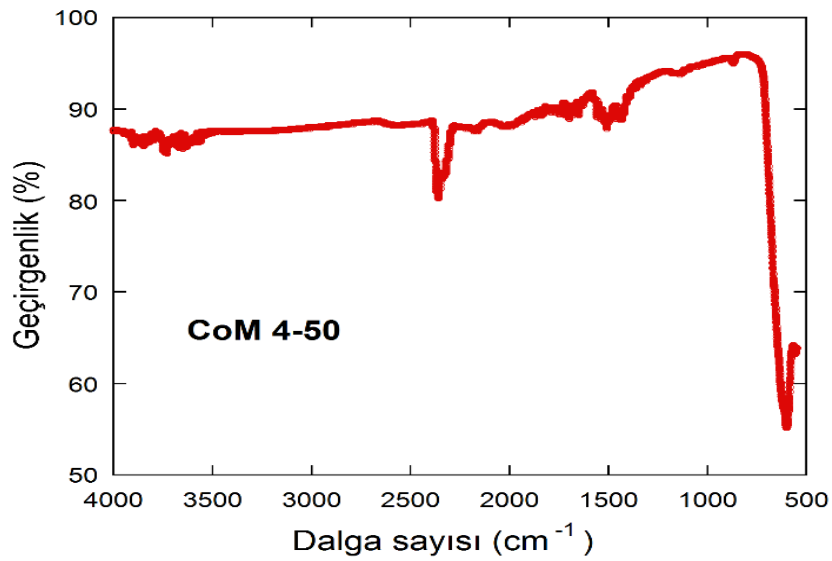
Şekil 4.31’ de verilen CoM 3-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki

zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve 600-630 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



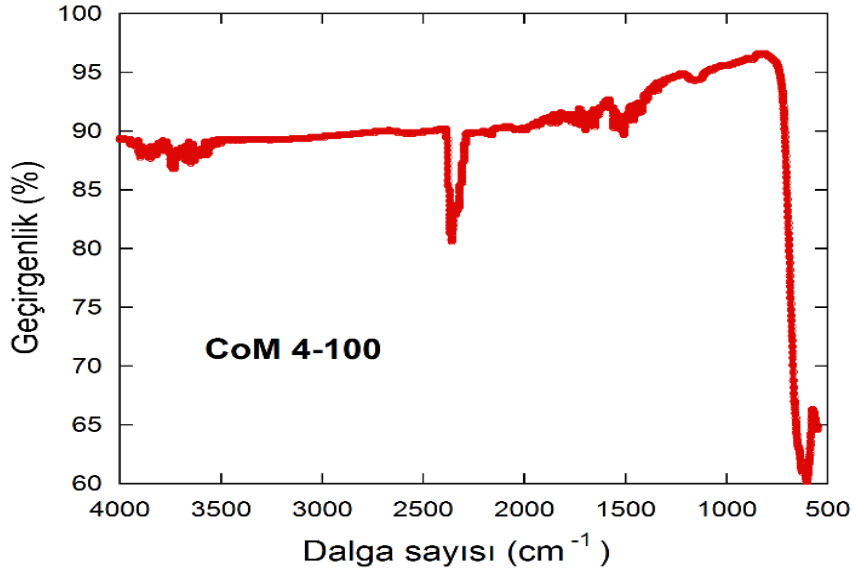
Şekil 4.32. CoM 3-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.32’ de verilen CoM 3-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve 600-630 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 4.33. CoM 4-50 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.33’ de verilen CoM 4-50 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $580\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.



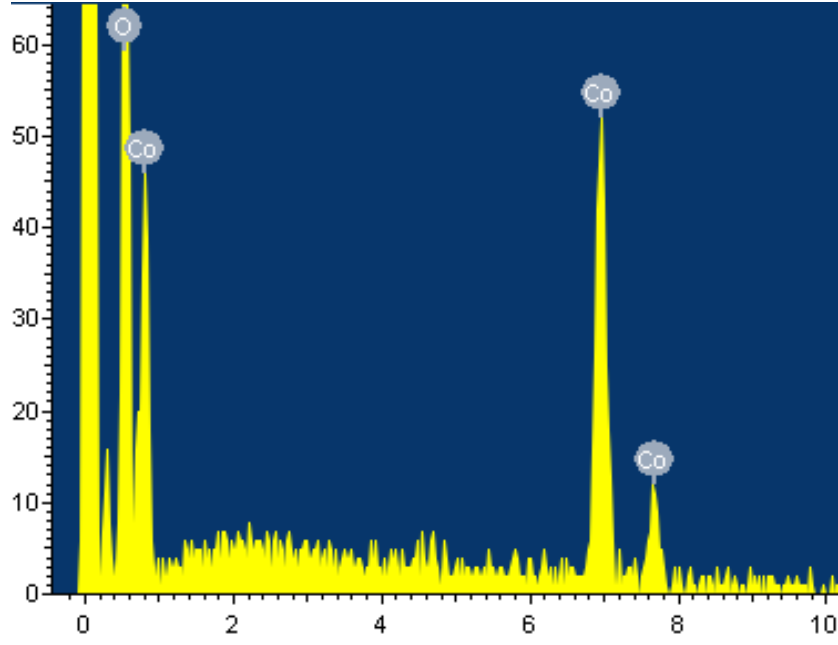
Şekil 4.34. CoM 4-100 malzemesine ait FT-IR analizi

Şekil 4.34’ de verilen CoM 4-100 nanokompozitine ait FT-IR grafiğinde 2360 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki keskin pik hidroksil grubuna, 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki zayıf titreşimlerin karbonil grubuna ve $590\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında görülen pikin Co-O ve Li-O bandını temsil ettiği görülmüştür.

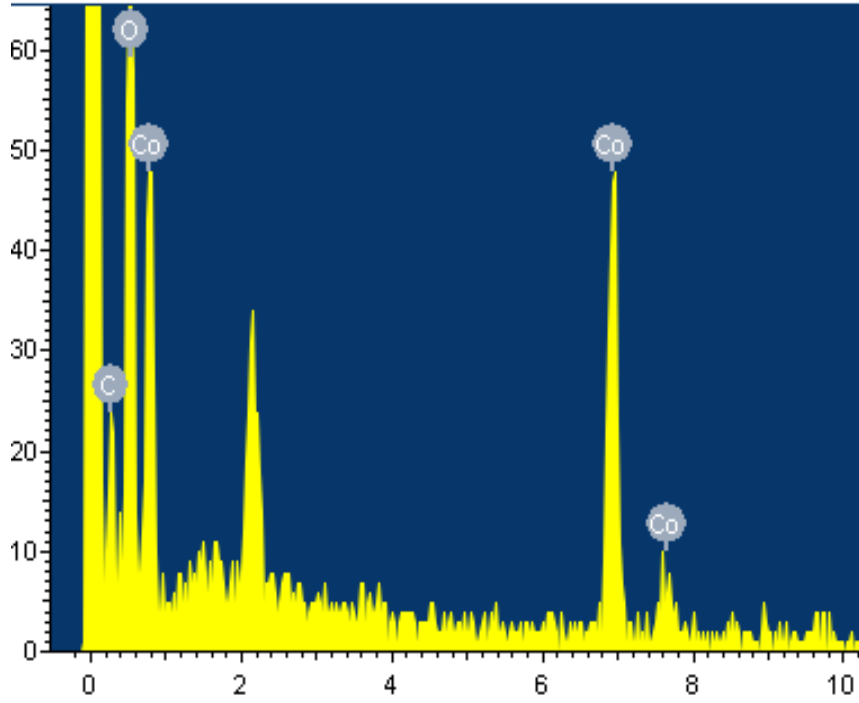
4.2. EDX Analizleri

4.2.1. CoG Serisi

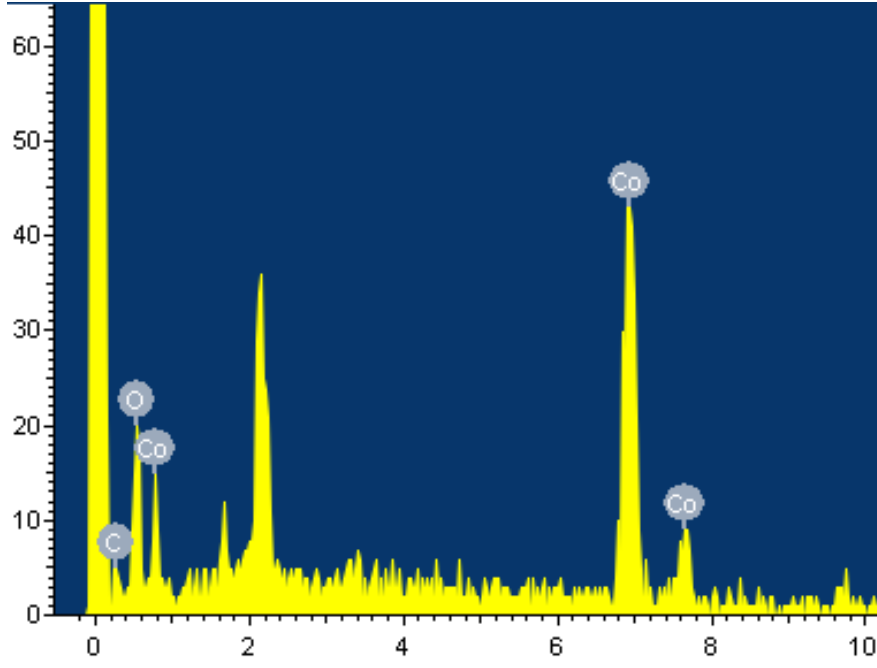
Sırasıyla CoG-0, CoG-10, CoG-20, CoG-30, CoG-40 ve CoG-70 malzemelerinden oluşan CoG serisinin EDX analizleri Şekil 4.35-40’ da verilmiştir.



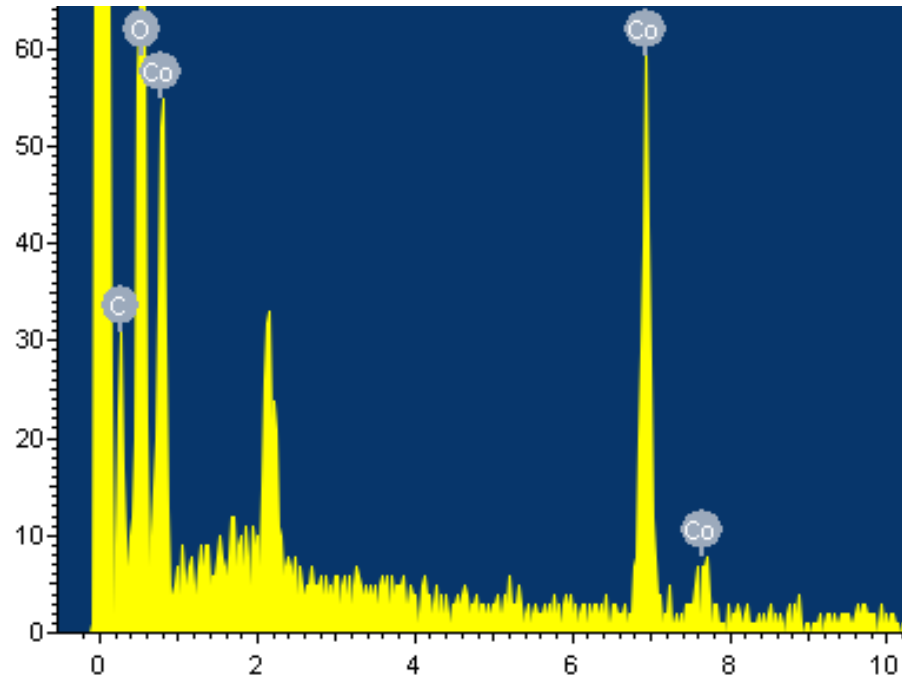
Şekil 4.35. CoG-0 malzemesine ait EDX analizi



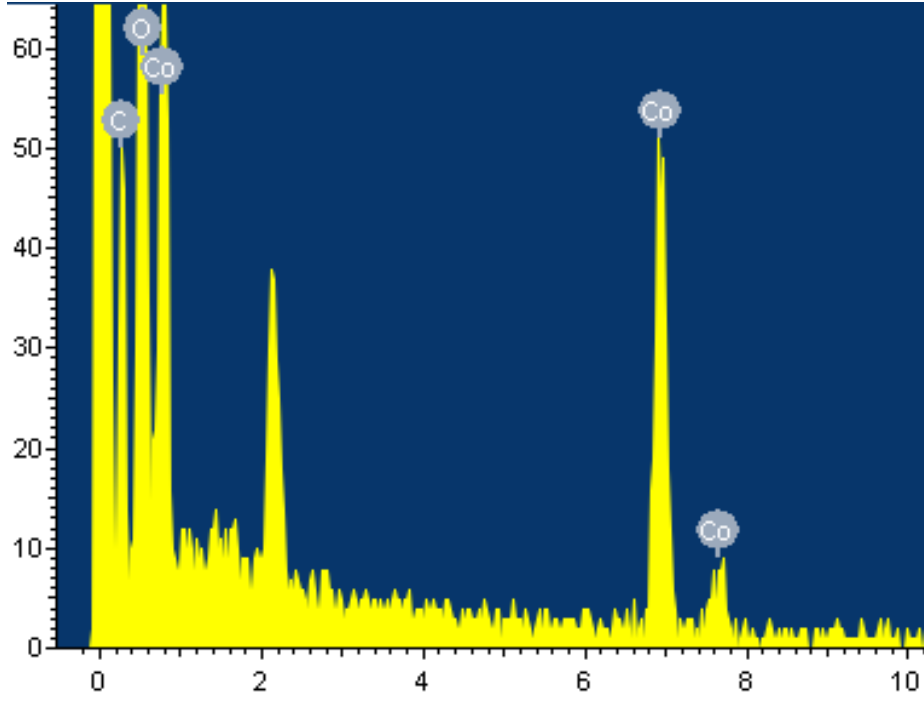
Şekil 4.36. CoG-10 malzemesine ait EDX analizi



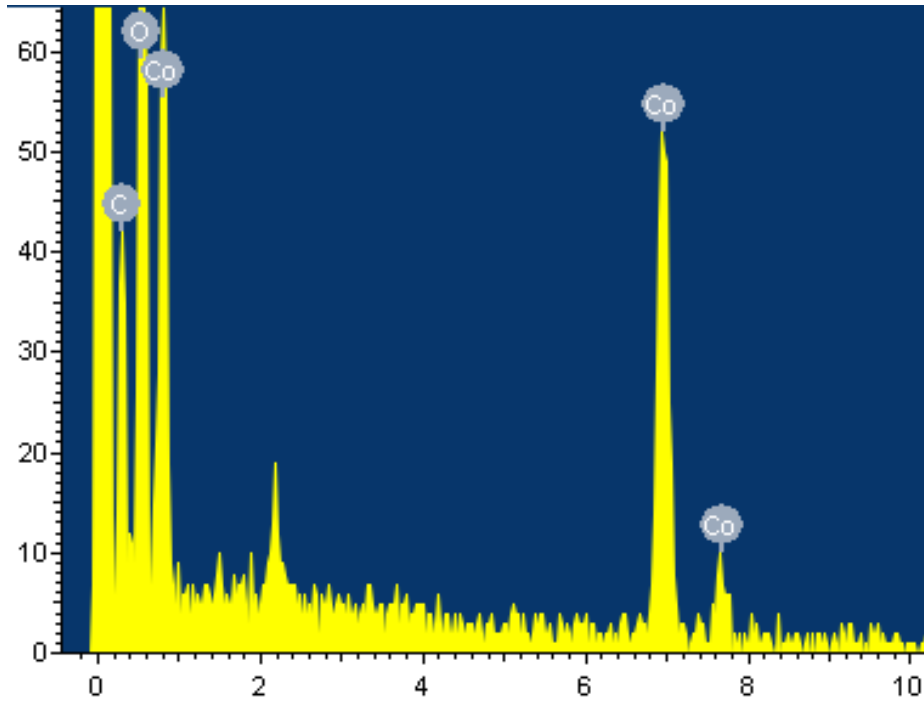
Şekil 4.37. CoG-20 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.38. CoG-30 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.39. CoG-40 malzemesine ait EDX analizi



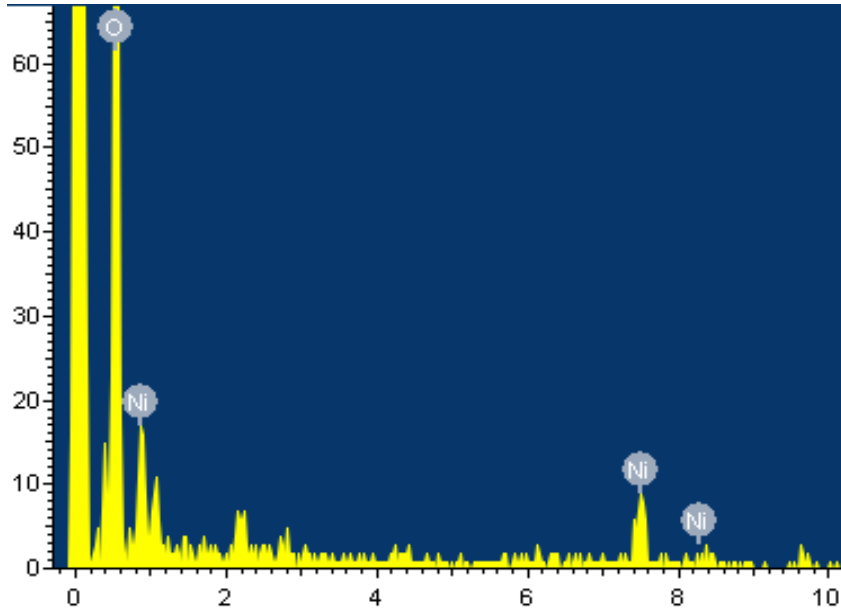
Şekil 4.40. CoG-70 malzemesine ait EDX analizi

CoG Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. CoG-0 malzemesi dışındaki tüm nanokompozitlerde Co, O ve C

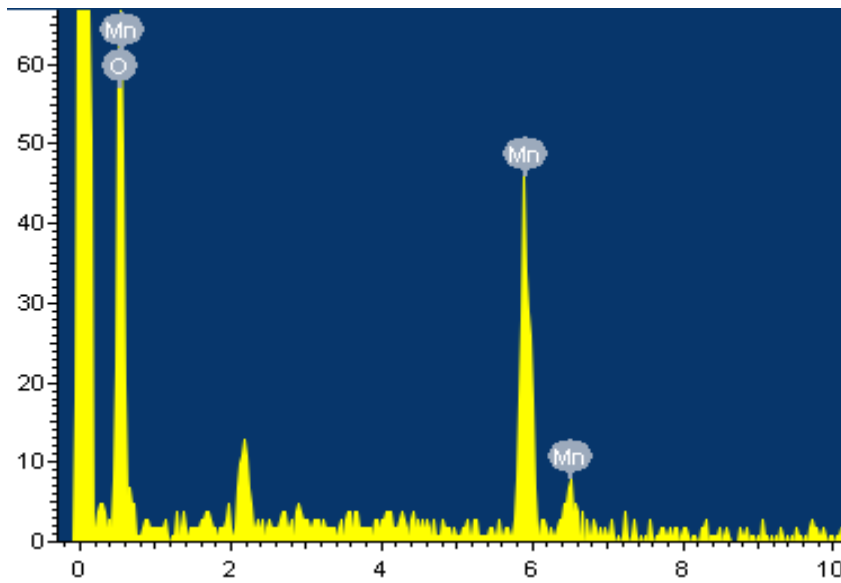
elementlerini gösteren pikler görülmüştür ve CoG-0 malzemesinde grafen katkısı olmadığı için sadece Co ve O elementleri doğrulanmıştır. Safsızlık piklerinde de altın kaplamadan kaynaklanmıştır.

4.2.2. LiXO₂ Serisi

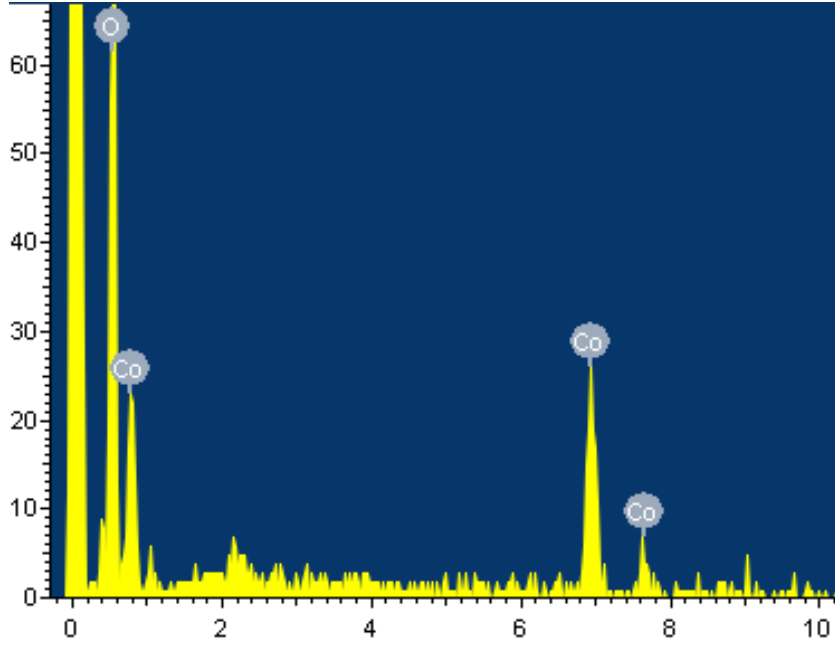
Sırasıyla LiNiO₂, LiMnO₂, LiCoO₂ ve LiCuO₂ malzemelerinden oluşan LiXO₂ serisinin EDX analizleri Şekil 4.41-44’de verilmiştir.



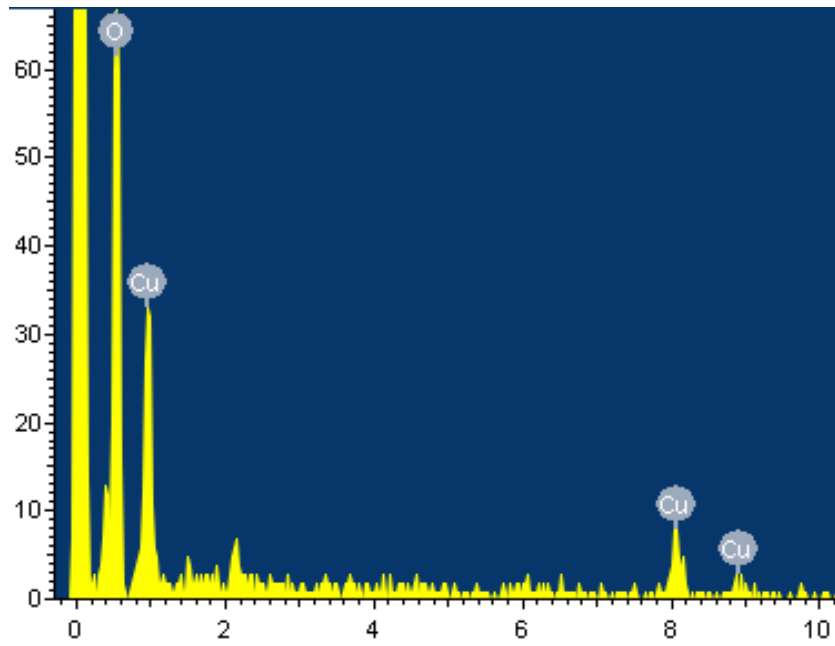
Şekil 4.41. LiNiO₂ malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.42. LiMnO₂ malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.43. LiCoO₂ malzemesine ait EDX analizi



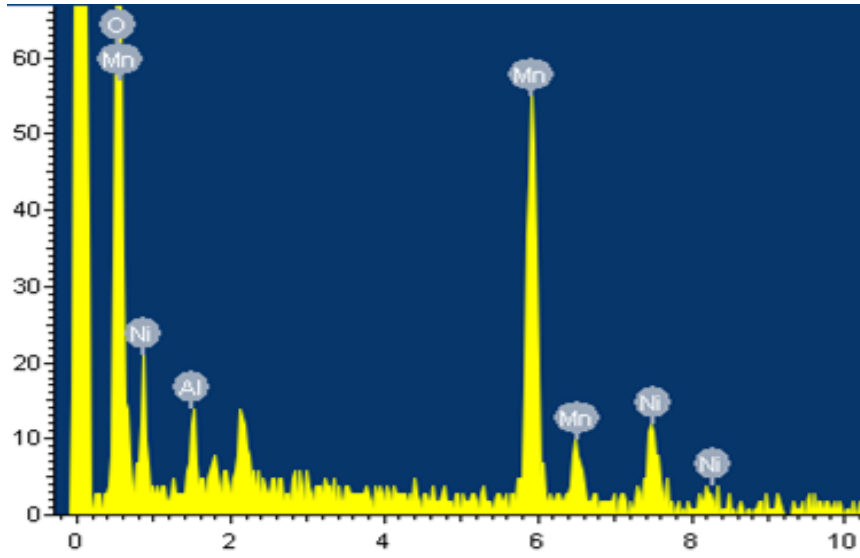
Şekil 4.44. LiCuO₂ malzemesine ait EDX analizi

LiXO₂ Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. LiNiO₂ malzemesi için Ni ve O, LiMnO₂ malzemesi için Mn ve O, LiCoO₂ malzemesi için Co ve O, LiCuO₂ malzemesi için Cu ve O elementleri doğrulanmıştır Lityum elementi cihazın teknik özelliklerinden dolayı görülememiş olup

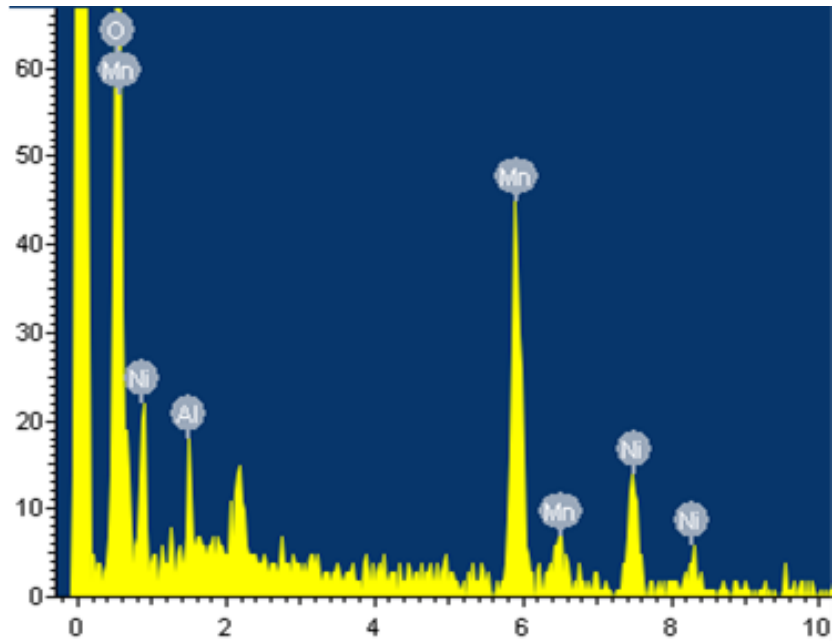
literatür çalışmalarında da aynı durumla karşılaşmıştır. Toz olan nanokompozitlerin cihaza yerleştirilme aşamasındaki altın kaplamadan dolayı tüm malzemelerde safsızlık piklerine de rastlanmıştır.

4.2.3. Limon Serisi

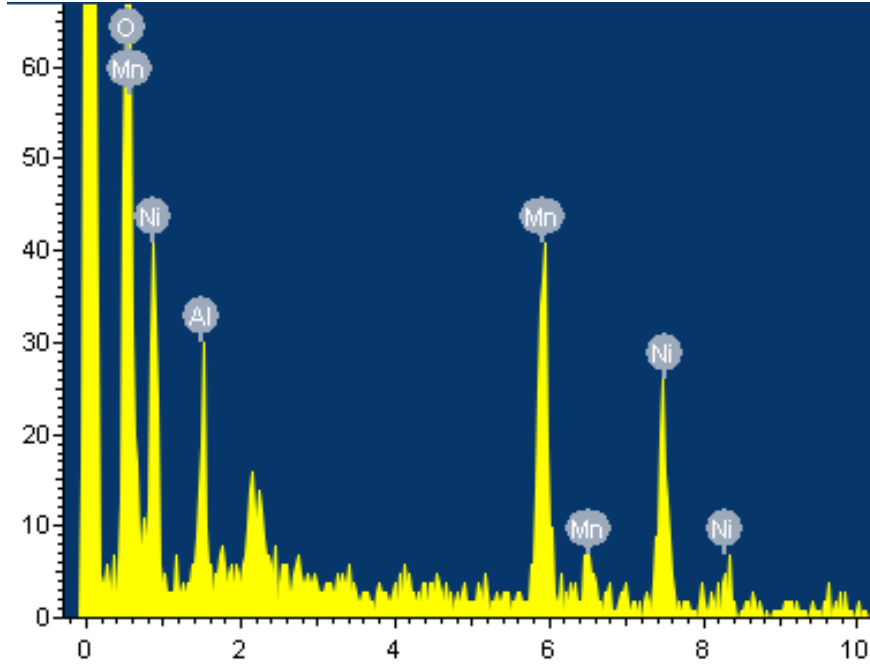
Sırasıyla Limon-1, Limon-2, Limon-3 ve Limon-4 kodlu $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ malzemelerinden oluşan Limon serisinin EDX analizleri Şekil 4.45-48’de verilmiştir.



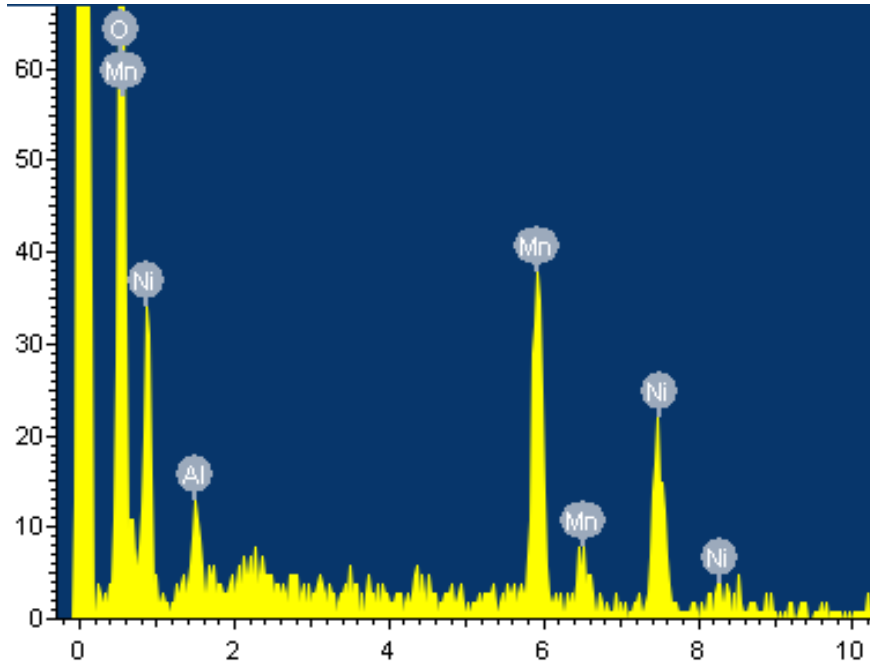
Şekil 4.45. Limon-1 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.46. Limon-2 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.47. Limon-3 malzemesine ait EDX analizi



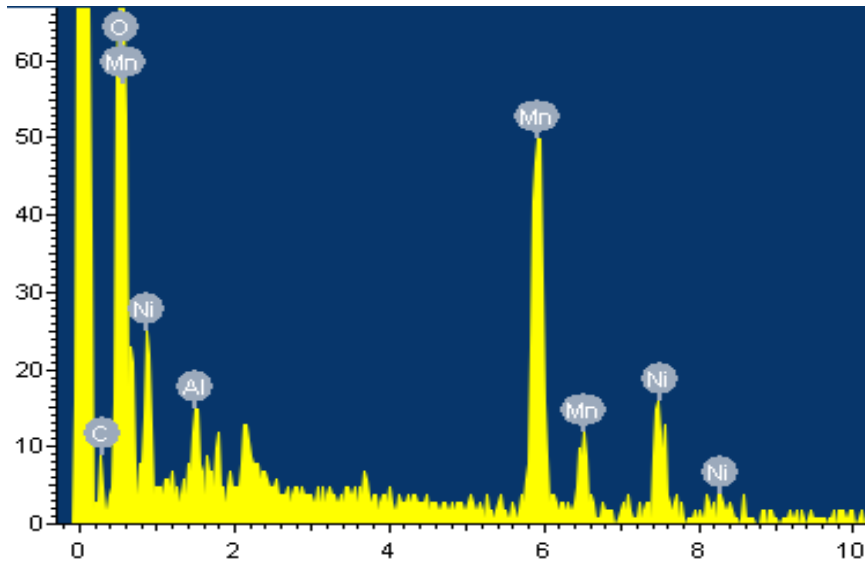
Şekil 4.48. Limon-4 malzemesine ait EDX analizi

Limon Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. Tüm malzemeler için Ni, Mn, Al ve O elementleri doğrulanmıştır. Lityum elementi cihazın teknik özelliklerinden dolayı görülemediği olup literatür

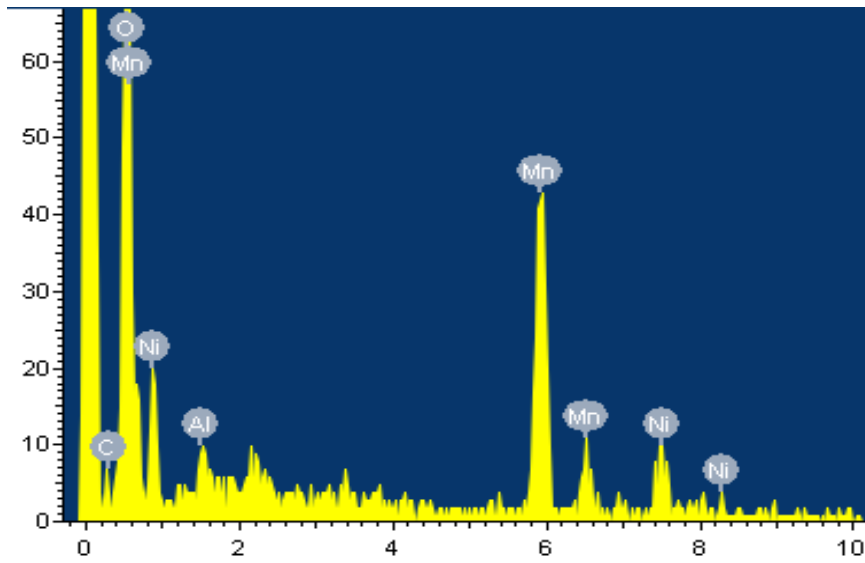
alışmalarında da aynı durumla karşılaşılmıştır. Toz olan nanokompozitlerin cihaza yerleştirilme aşamasındaki altın kaplamadan dolayı tüm malzemelerde safsızlık piklerine de rastlanmıştır.

4.2.4. Mon Serisi

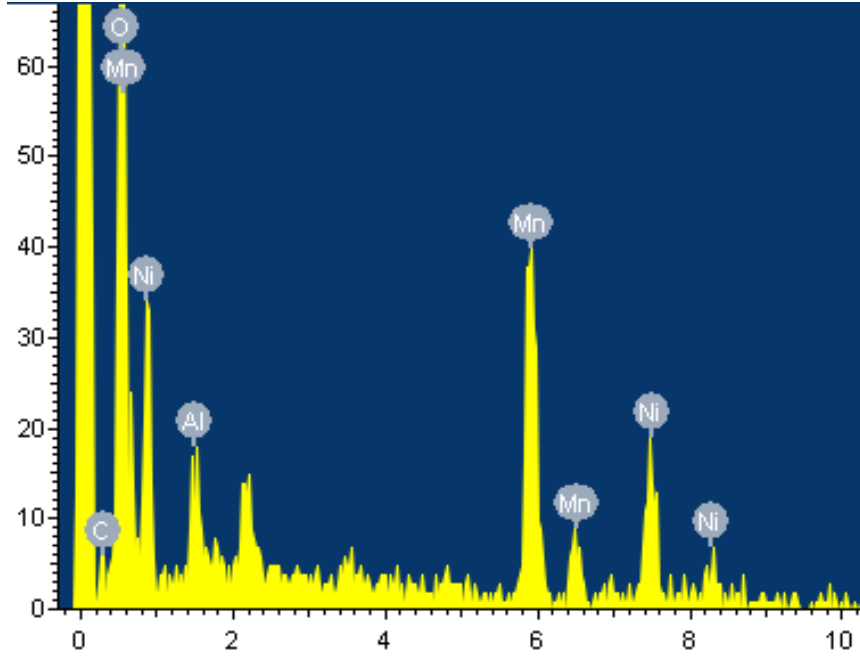
Sırasıyla Limon-1, Limon -2, Limon -3 ve Limon-4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan Mon serisinin EDX analizleri Şekil 4.49-56’da verilmiştir.



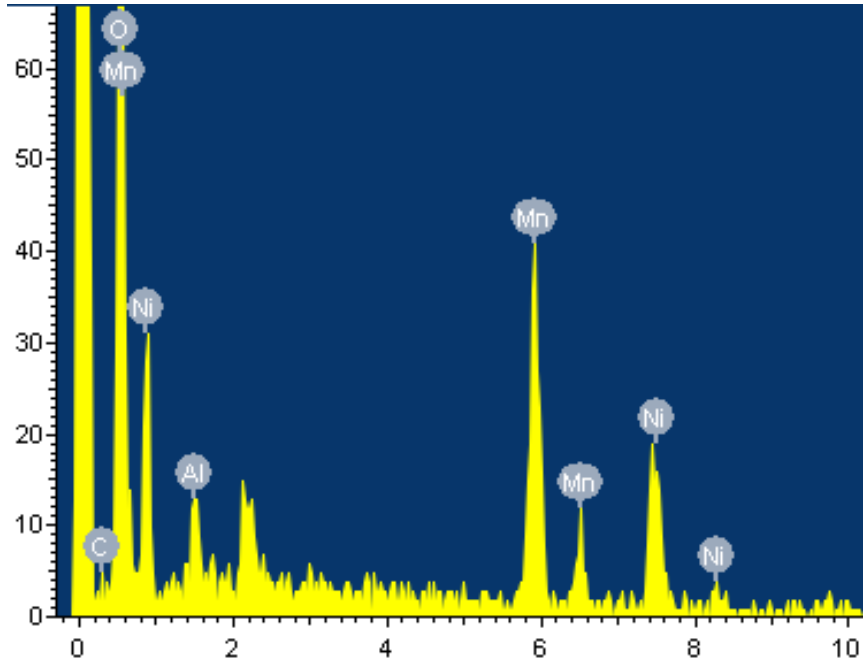
Şekil 4.49. Mon-1-50 malzemesine ait EDX analizi



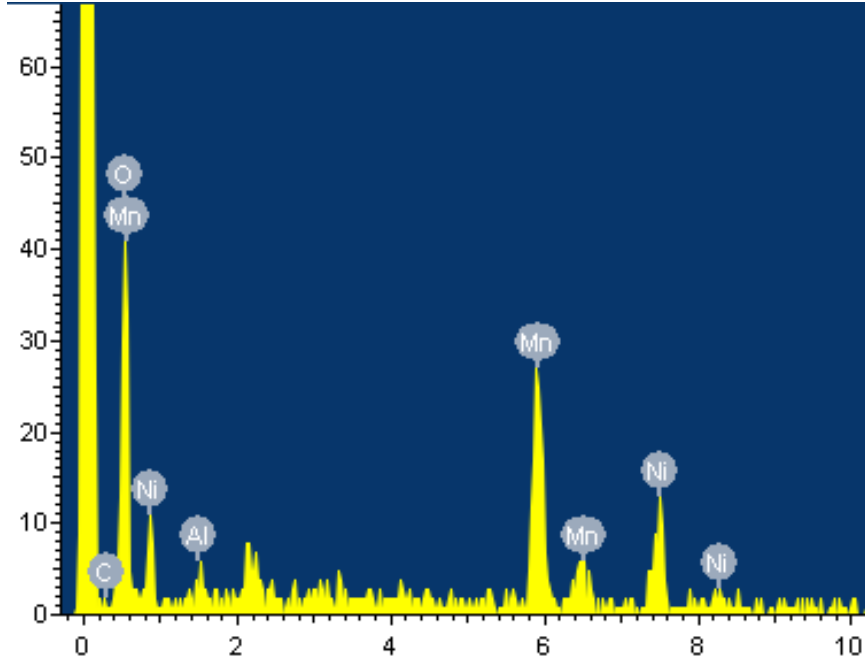
Şekil 4.50. Mon-1-100 malzemesine ait EDX analizi



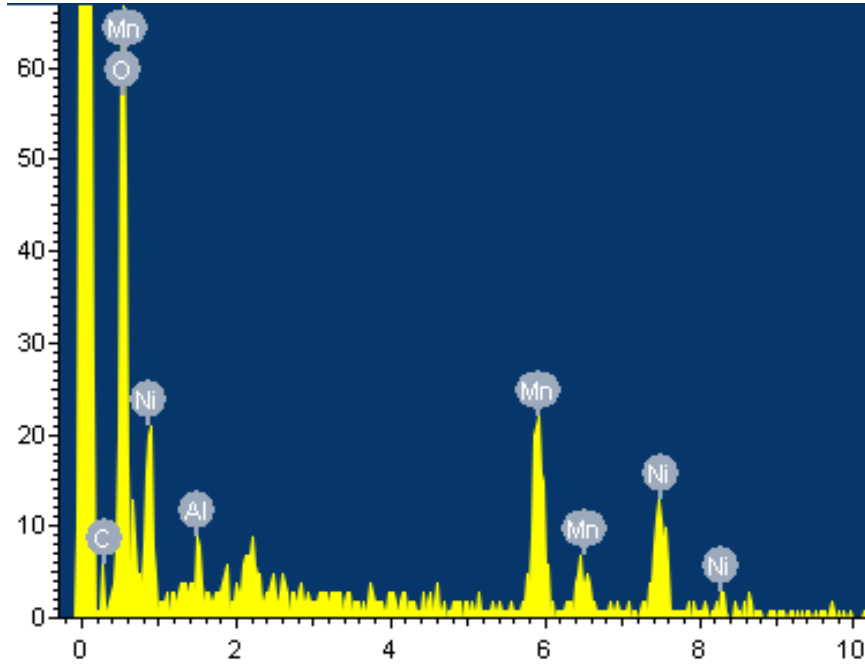
Şekil 4.51. Mon-2-50 malzemesine ait EDX analizi



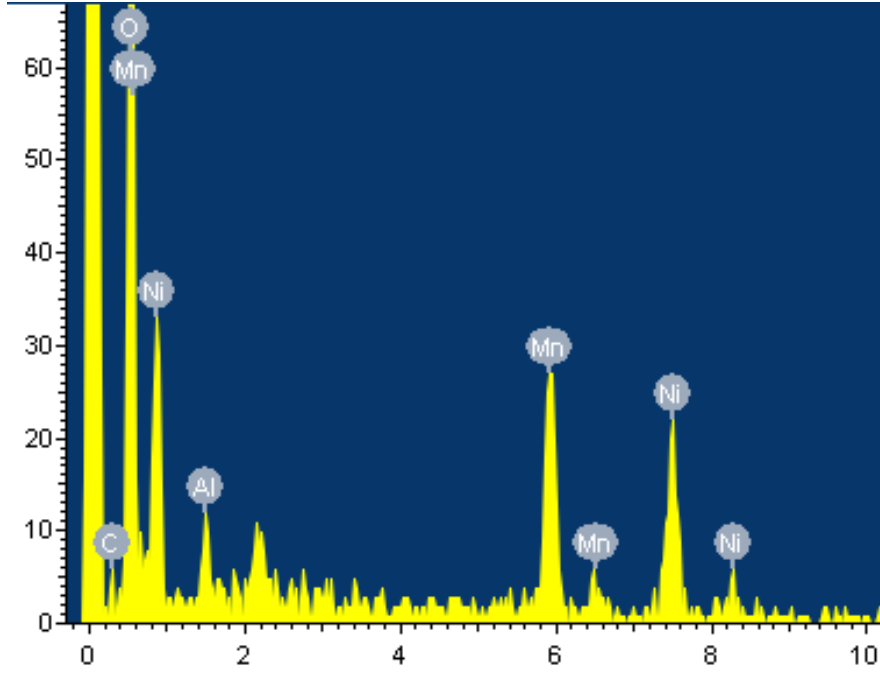
Şekil 4.52. Mon-2-100 malzemesine ait EDX analizi



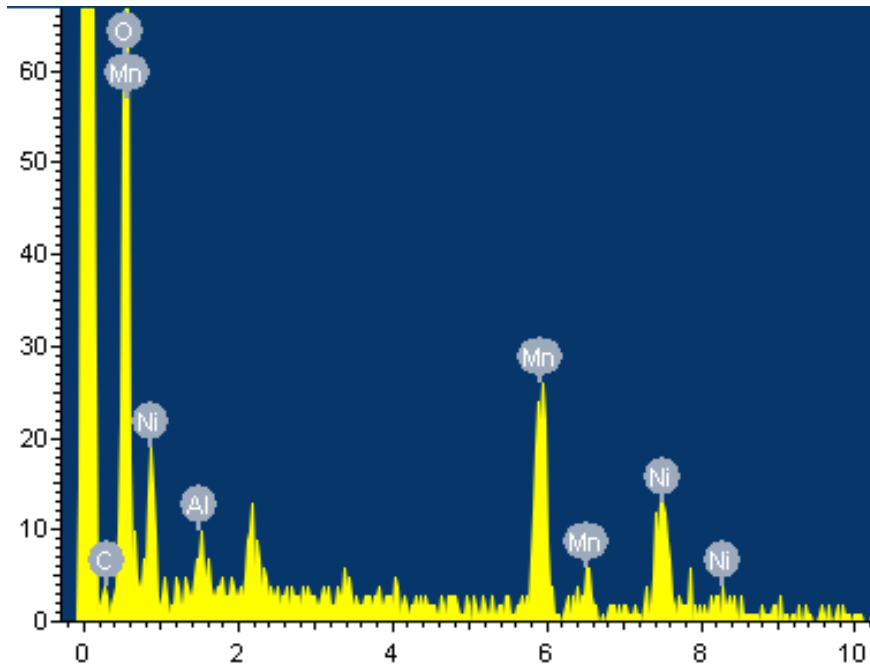
Şekil 4.53. Mon-3-50 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.54. Mon-3-100 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.55. Mon-4-50 malzemesine ait EDX analizi



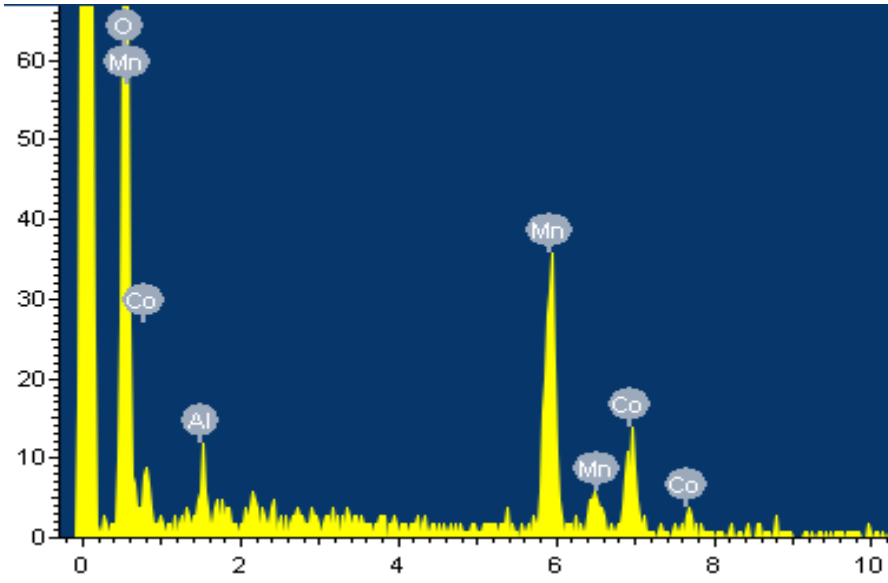
Şekil 4.56. Mon-4-100 malzemesine ait EDX analizi

Mon Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. Tüm malzemeler için Ni, Mn, Al, C ve O elementleri doğrulanmıştır. Lityum elementi cihazın teknik özelliklerinden dolayı görülememiş olup

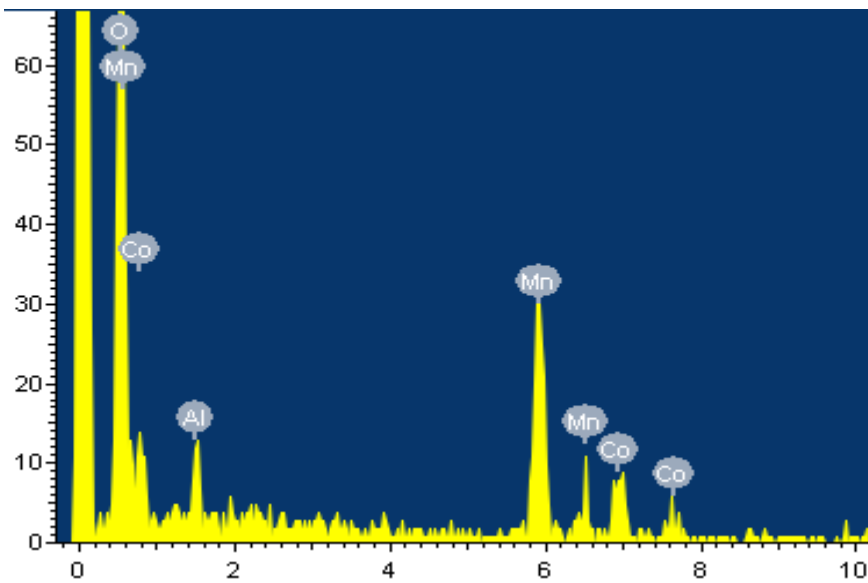
literatür çalışmalarında da aynı durumla karşılaşmıştır. Toz olan nanokompozitlerin cihaza yerleştirilme aşamasındaki altın kaplamadan dolayı tüm malzemelerde safsızlık piklerine de rastlanmıştır.

4.2.5. LiCoM serisi

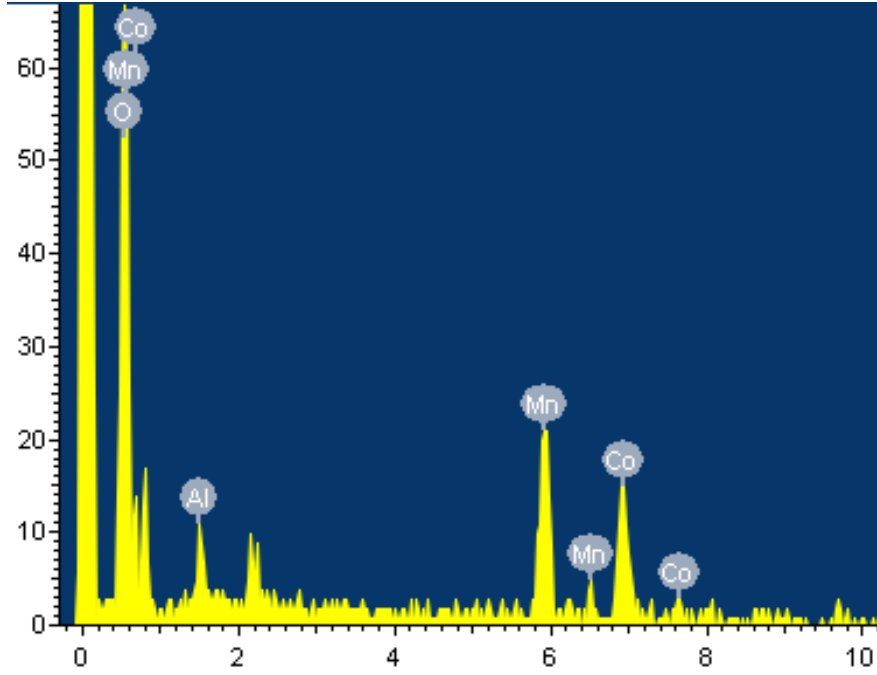
Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 kodlu $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ malzemelerinden oluşan Limon serisinin EDX analizleri Şekil 5.57-60' da verilmiştir.



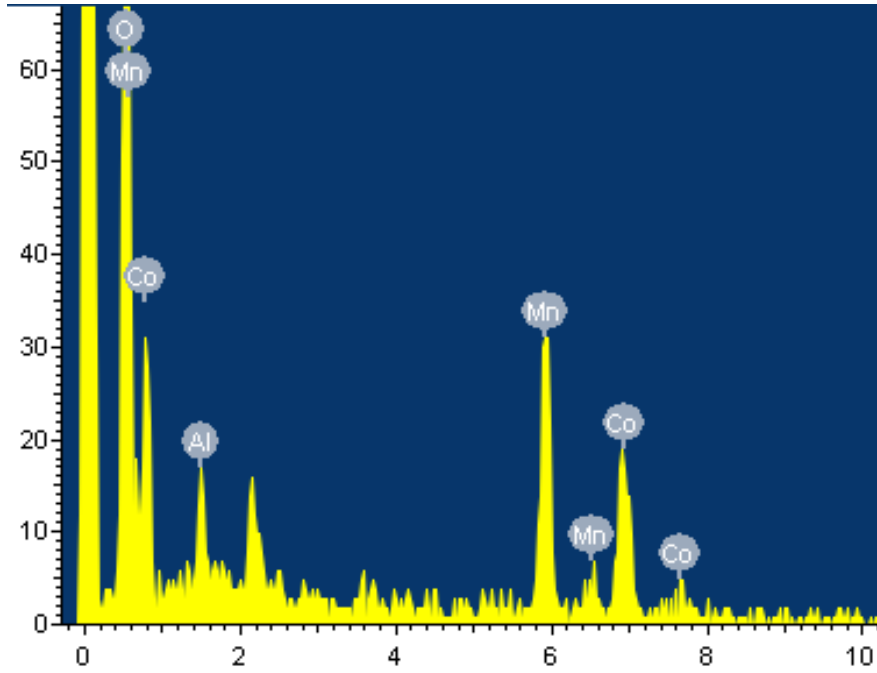
Şekil 4.57. LiCoM-1 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.58. LiCoM-2 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.59. LiCoM-3 malzemesine ait EDX analizi



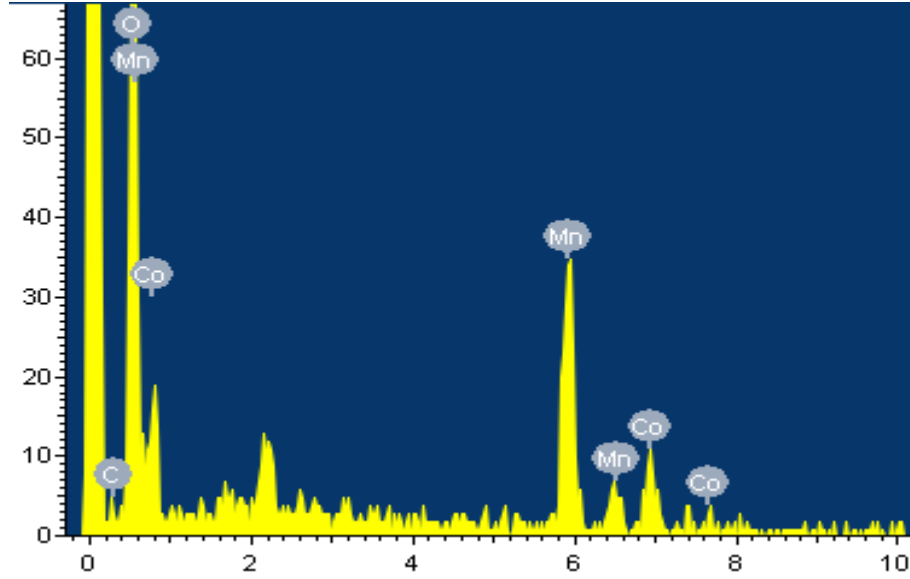
Şekil 4.60. LiCoM-4 malzemesine ait EDX analizi

LiCoM Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. Tüm malzemeler için Co, Mn, Al ve O elementleri doğrulanmıştır. Lityum elementi cihazın teknik özelliklerinden dolayı görülemediği olup literatür

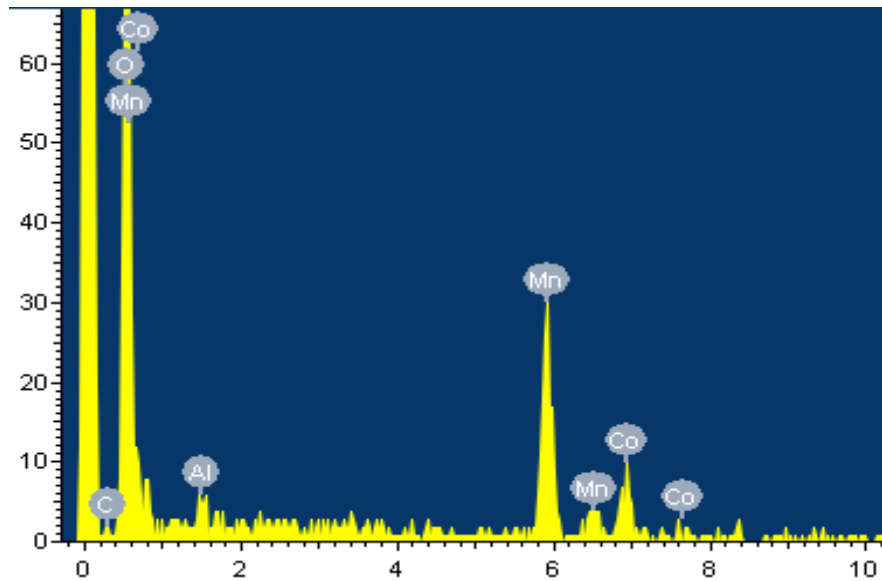
alışmalarında da aynı durumla karşılaşılmıştır. Toz olan nanokompozitlerin cihaza yerleştirilme aşamasındaki altın kaplamadan dolayı tüm malzemelerde safsızlık piklerine de rastlanmıştır.

CoM Serisi

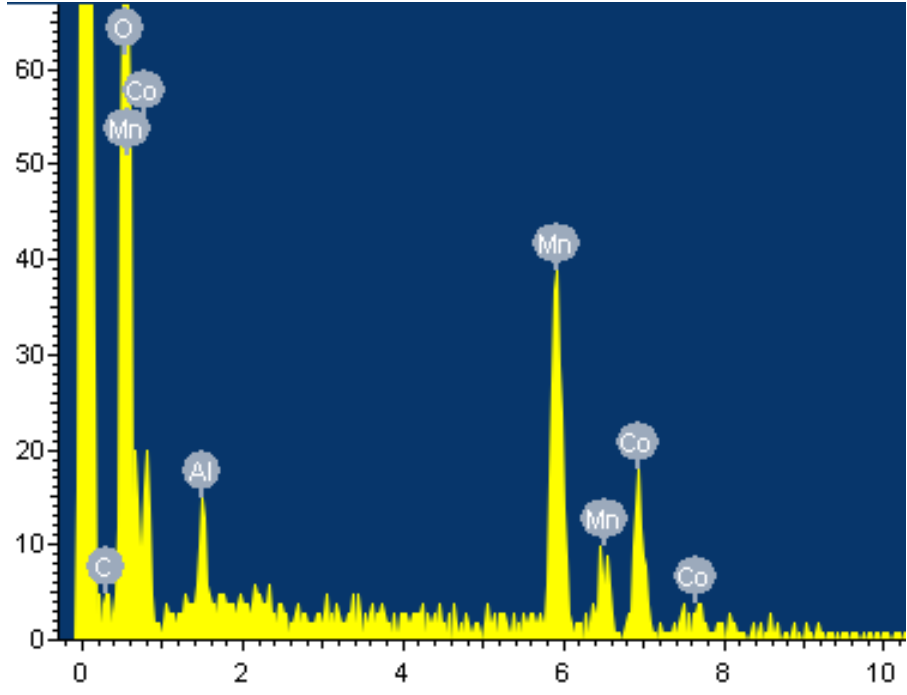
Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan CoM serisinin EDX analizleri Şekil 4.61-68’ de verilmiştir.



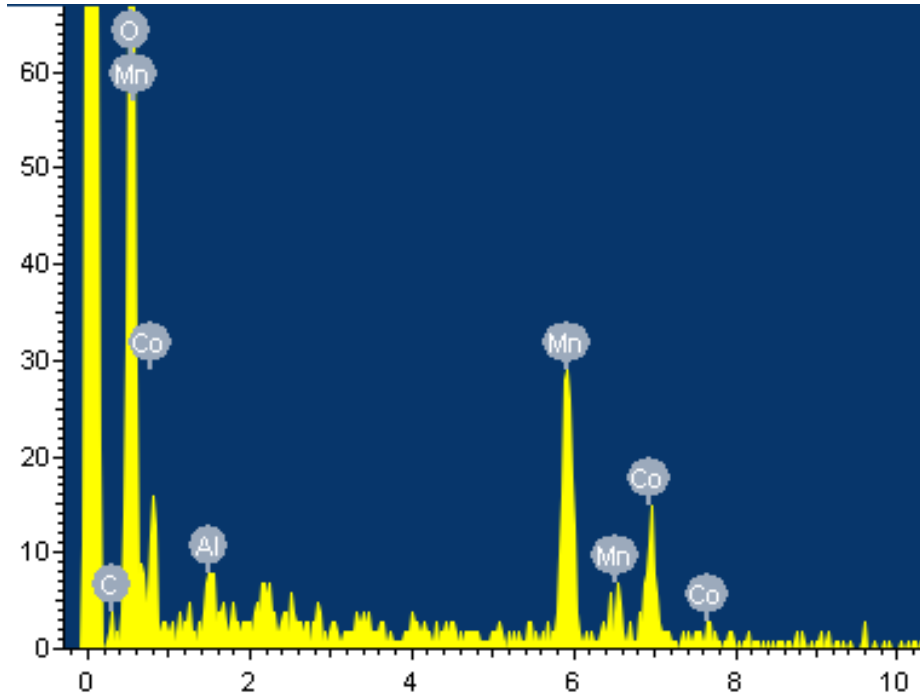
Şekil 4.61. CoM-1-50 malzemesine ait EDX analizi



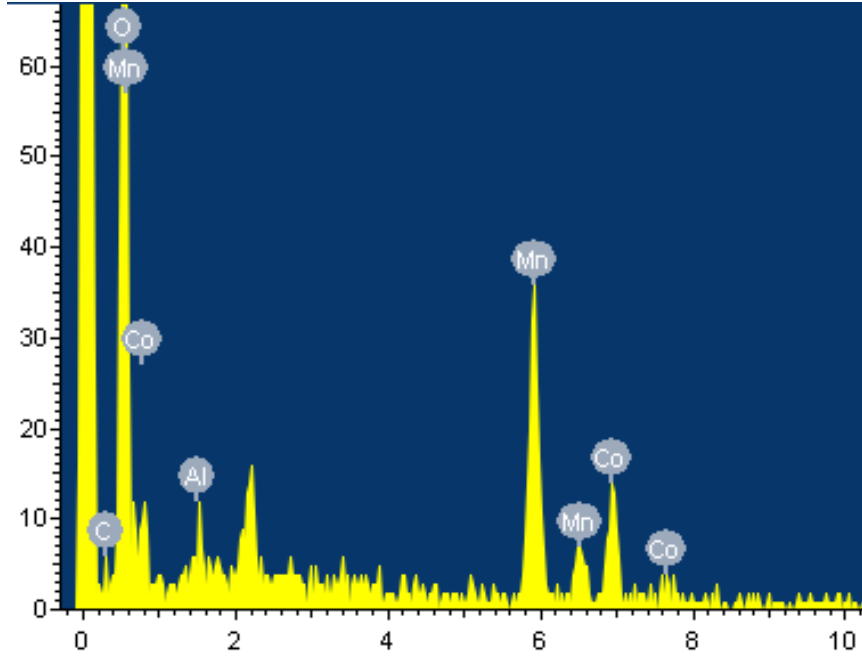
Şekil 4.62. CoM-1-100 malzemesine ait EDX analizi



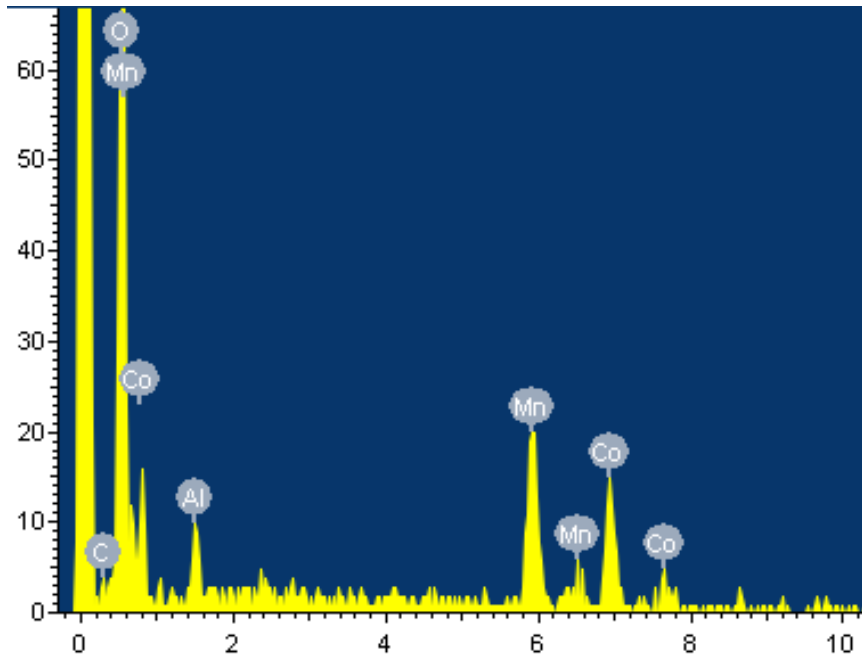
Şekil 4.63. CoM-2-50 malzemesine ait EDX analizi



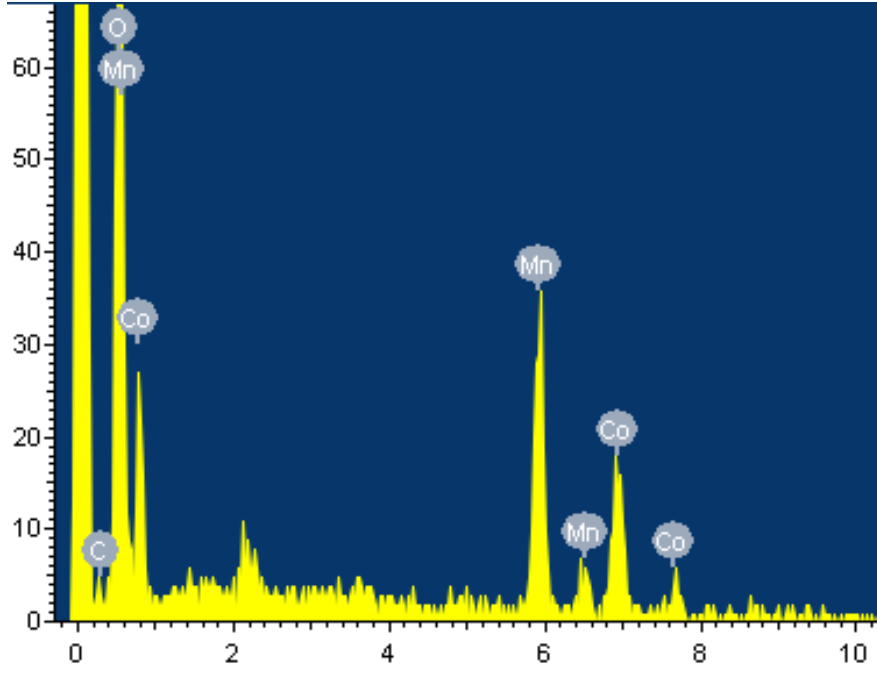
Şekil 4.64. CoM-2-100 malzemesine ait EDX analizi



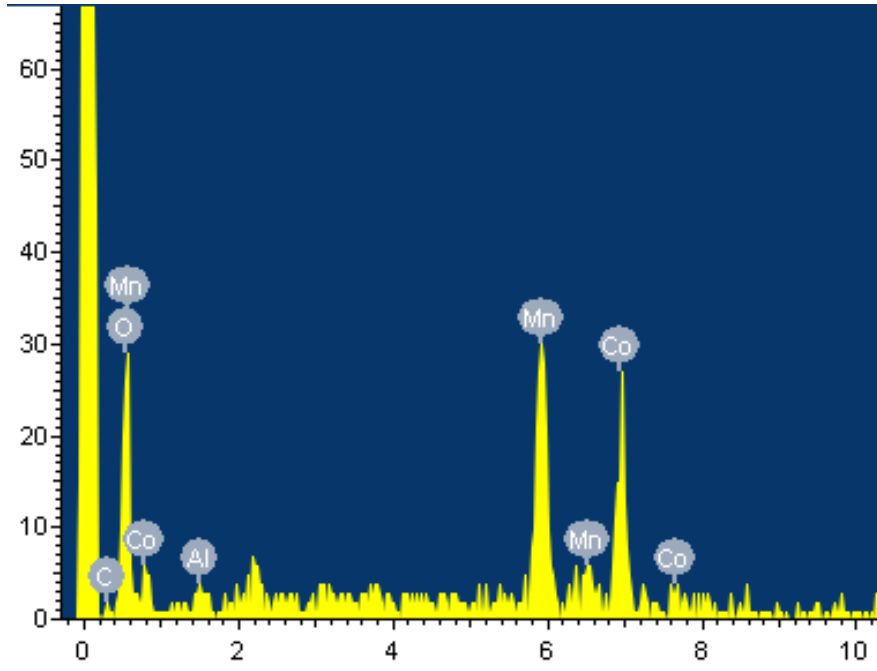
Şekil 4.65. CoM-3-50 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.66. CoM-3-100 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.67. CoM-4-50 malzemesine ait EDX analizi



Şekil 4.68. CoM-4-100 malzemesine ait EDX analizi

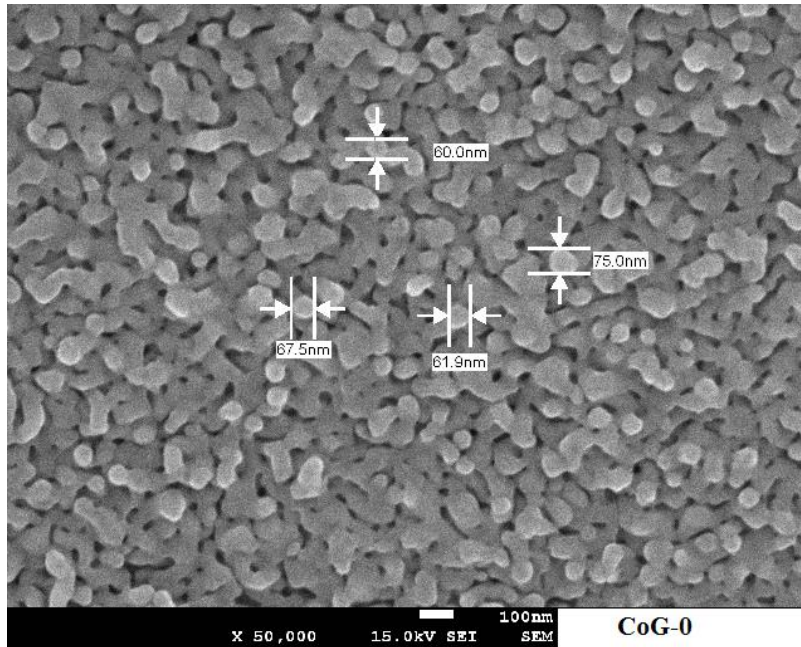
CoM Serisi EDX analizleri incelendiğinde beklenen tüm elementlerin doğrulandığı pikler görülürken cihaza toz malzemelerin yerleştirilmeleri aşamasından kaynaklı safsızlık piklerine de rastlanmıştır. Tüm malzemeler için Co, Mn, Al, O ve C elementleri doğrulanmıştır. Lityum elementi cihazın teknik özelliklerinden dolayı görülememiş olup

literatür çalışmalarında da aynı durumla karşılaşmıştır. Toz olan nanokompozitlerin cihaza yerleştirilme aşamasındaki altın kaplamadan dolayı tüm malzemelerde safsızlık piklerine de rastlanmıştır.

4.3. SEM Görüntüleri

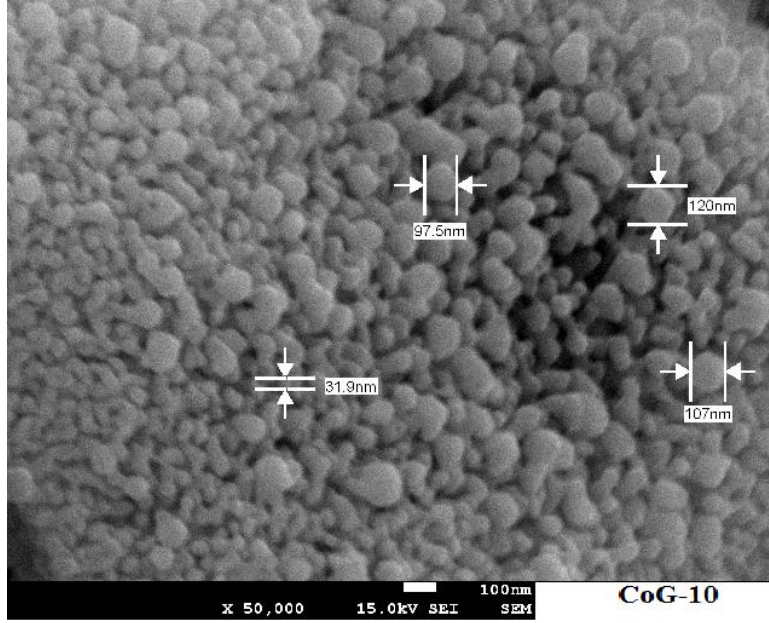
Şekil 4-69-102’ de tüm malzemeler için 50000X büyütme oranındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

4.3.1. CoG Serisi



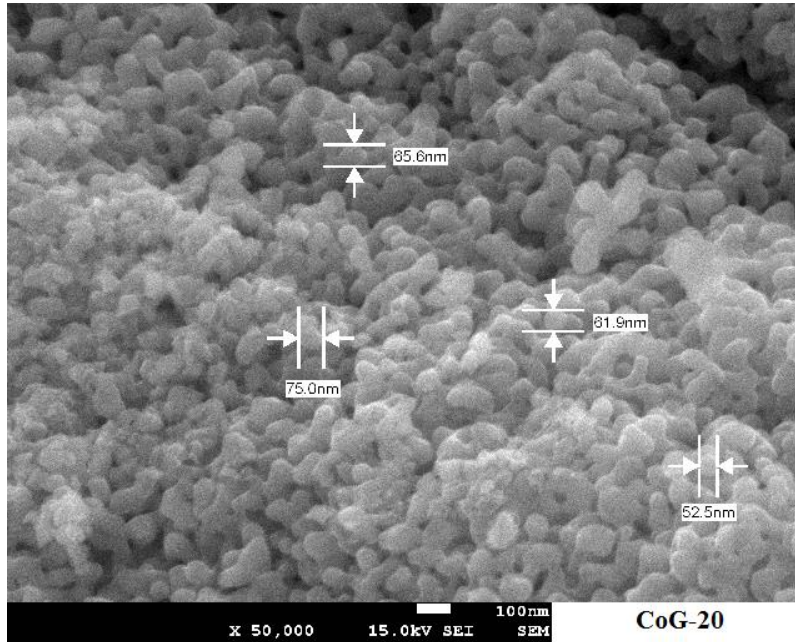
Şekil 4.69. CoG-0 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-69’ da verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 0 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların gayet homojen dağıldığı ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Çoğunluğu küresel olan parçacıkların çaplarının 61.9 – 75 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



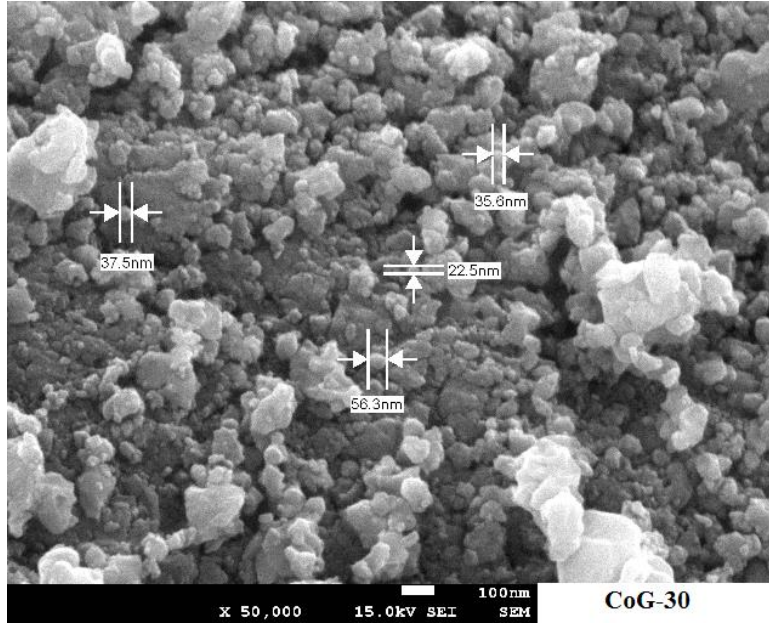
Şekil 4.70. CoG-10 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-70’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 10 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların gayet homojen dağıldığı ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Çoğunluğu küresel olan parçacıkların çaplarının 31.9 – 120 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



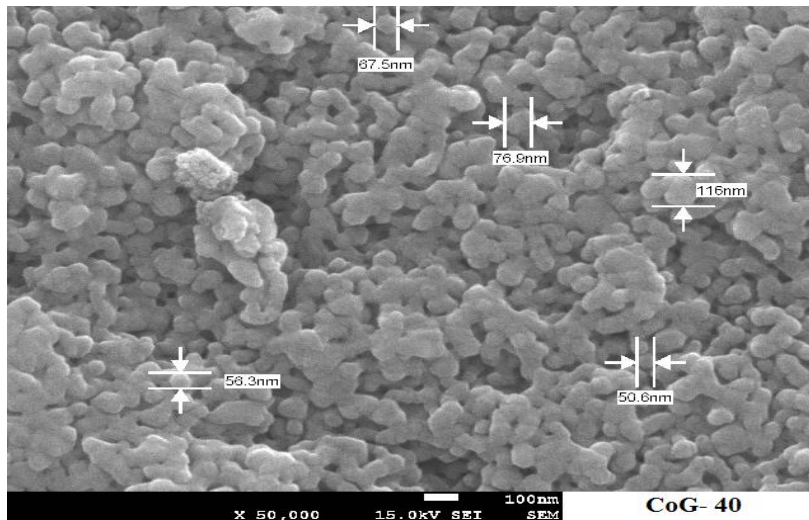
Şekil 4.71. CoG-20 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-71’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 20 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların gayet homojen dağıldığı ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Çoğunluğu küresel olan parçacıkların çaplarının 52.5 – 75 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



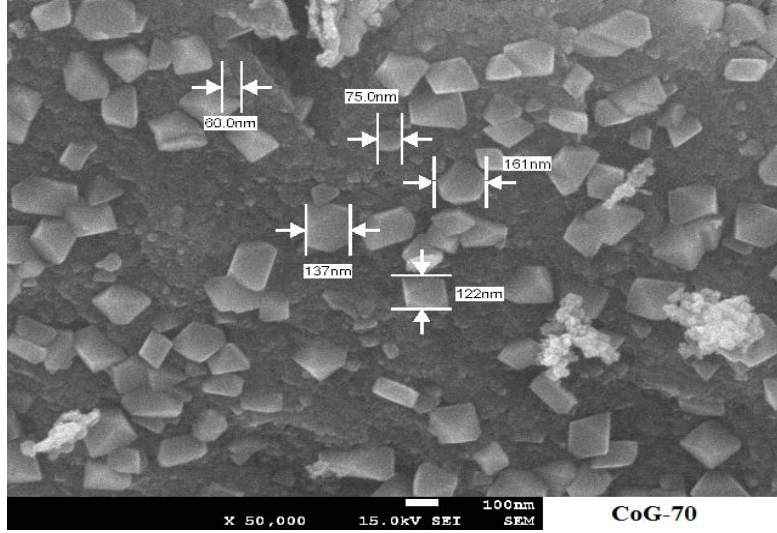
Şekil 4.72. CoG-30 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-72’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 30 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların biraz topaklanma gösterdiği ve çoğunlukla küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların çaplarının 22.5 – 56.3 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.73. CoG-40 malzemesine ait SEM görüntüsü

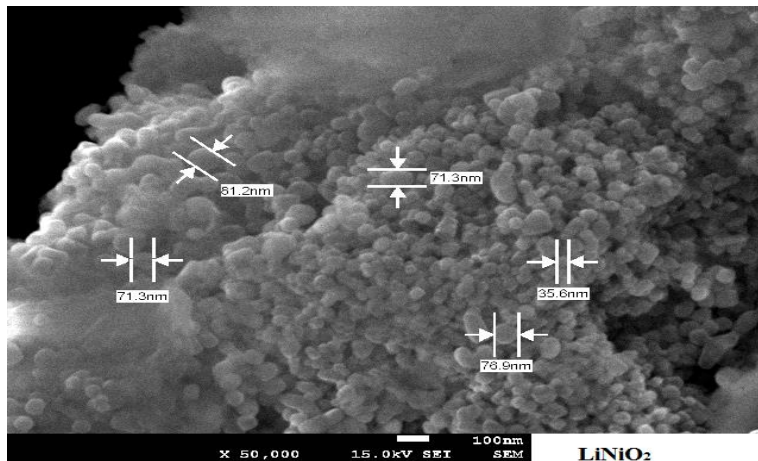
Şekil 4-73’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 40 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılım gösterdiği ve dentrit ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların çaplarının 50.6 -116 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.74. CoG-70 malzemesine ait SEM görüntüsü

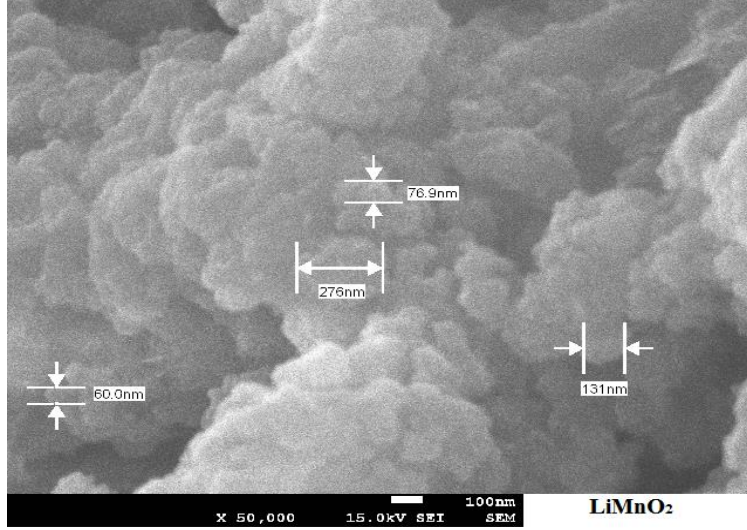
Şekil 4-74’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoG- 70 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 60 -161 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.

4.3.2. LiXO₂ Serisi



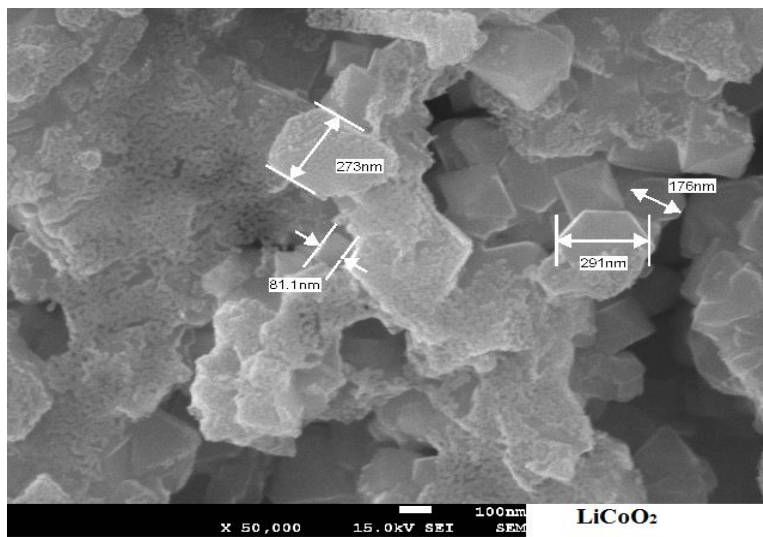
Şekil 4.75. LiNiO₂ malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-75’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiNiO_2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların gayet homojen dağılımlı ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 35.6 -81.2 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



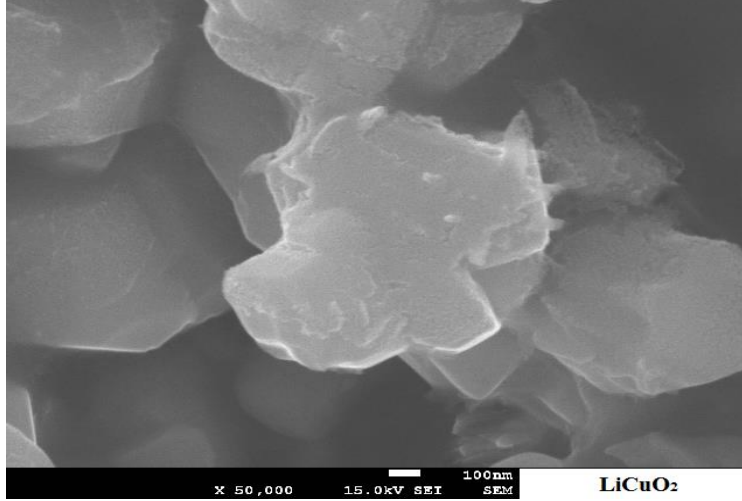
Şekil 4.76. LiMnO_2 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-76’ da verilen 50000X büyütme oranındaki LiMnO_2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların kısmen homojen dağılımlı ve net görünemeyen küresel yapılardan oluşan yığın halinde görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 60 -276 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.77. LiCoO_2 malzemesine ait SEM görüntüsü

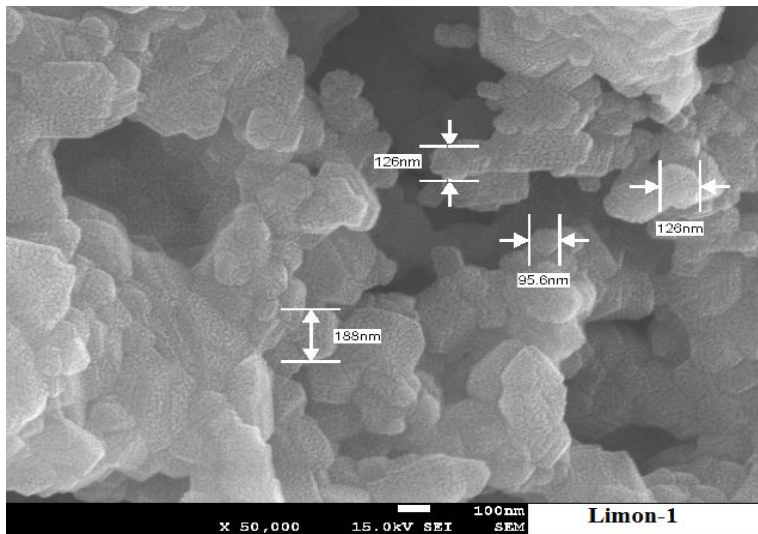
Şekil 4-77’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCoO_2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 81.1 -291 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.78. LiCuO_2 malzemesine ait SEM görüntüsü

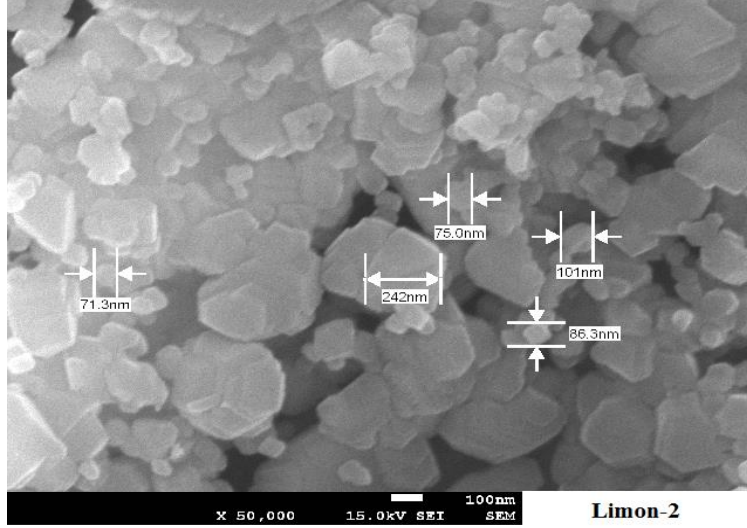
Şekil 4-78’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCuO_2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların belirgin ve oldukça büyük taneli olmakla beraber nanoboyutta oldukları görülmüştür.

4.3.3. Limon Serisi



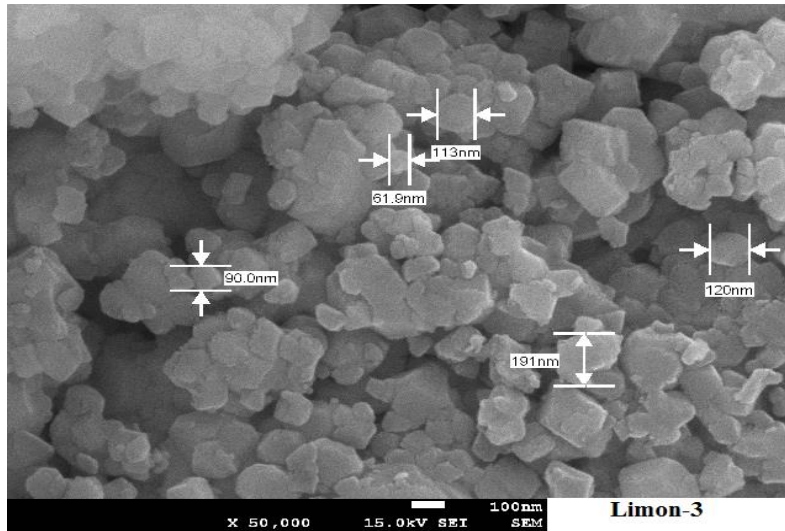
Şekil 4.79. Limon-1 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-79’ da verilen 50000X büyütme oranındaki Limon 1 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve kısmen küresel ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 95.6-188 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



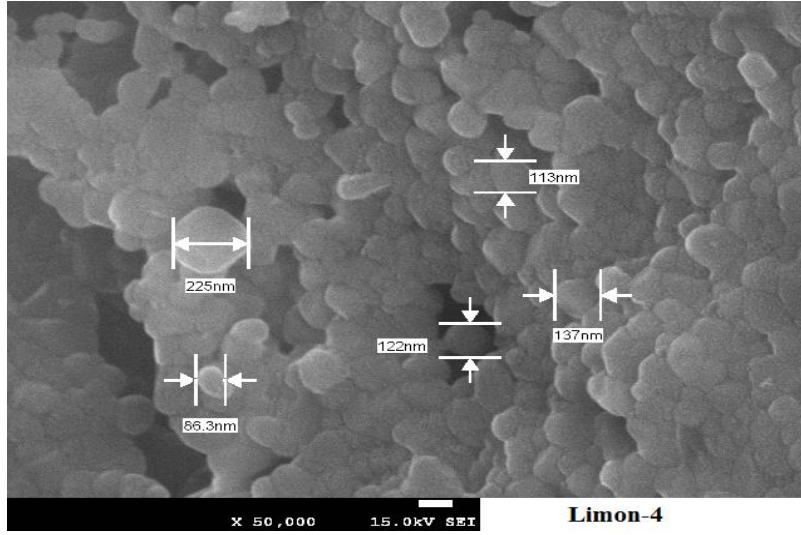
Şekil 4.80. Limon-2 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-80’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Limon 2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve kısmen küresel ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 71.3-242 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.81. Limon-3 malzemesine ait SEM görüntüsü

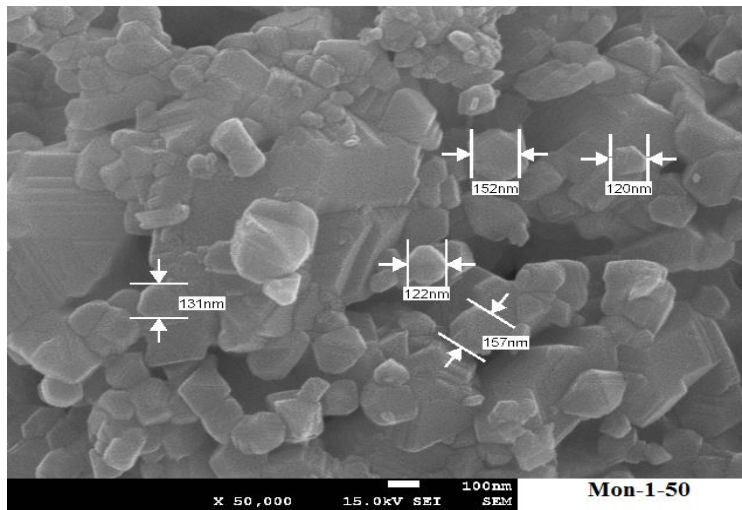
Şekil 4-81’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Limon 3 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve çoğunlukla köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 61.9-191 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.82. Limon-4 malzemesine ait SEM görüntüsü

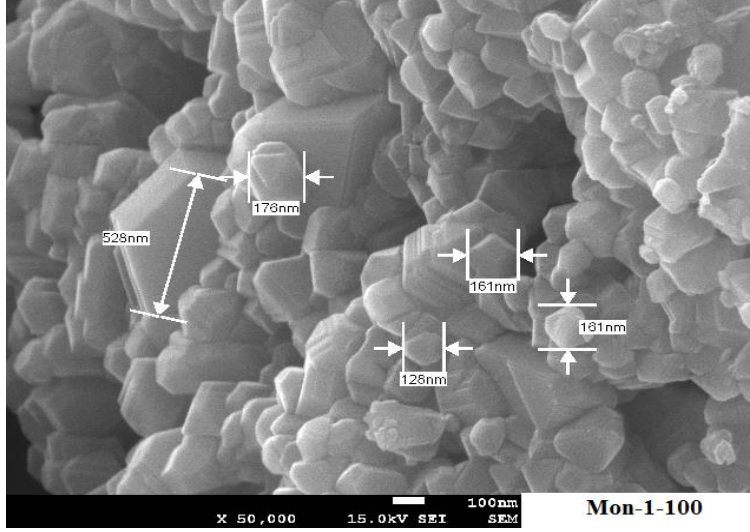
Şekil 4-82’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Limon 4 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve çoğunlukla küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 85.3-225 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.

4.3.4. Mon Serisi



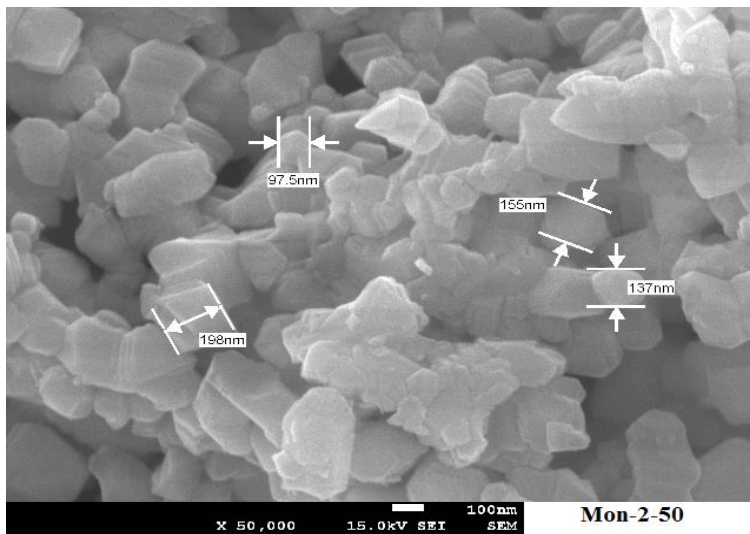
Şekil 4.83. Mon-1-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-83’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-1-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve küresel ile köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 120-157 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



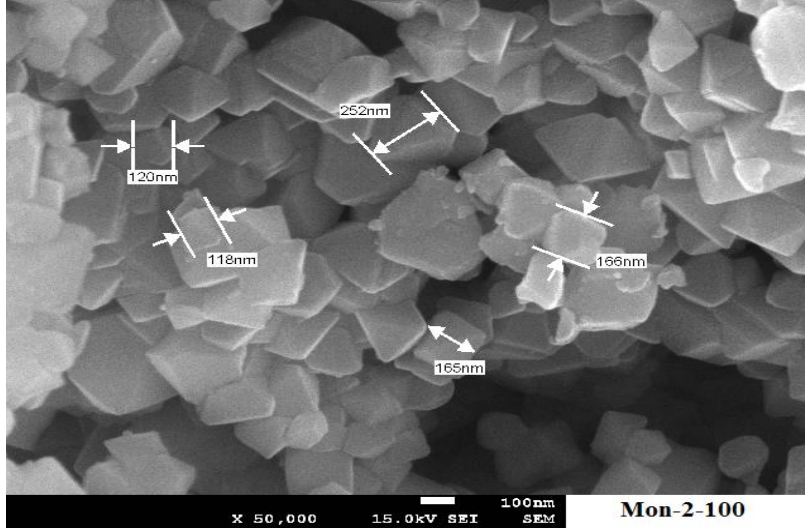
Şekil 4.84. Mon-1-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-84’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-1-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve küresel ile köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 128-178 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür. Ayrıca yer yer 528 nm civarında köşegenli parçalara sahip olduğu da görülmüştür.



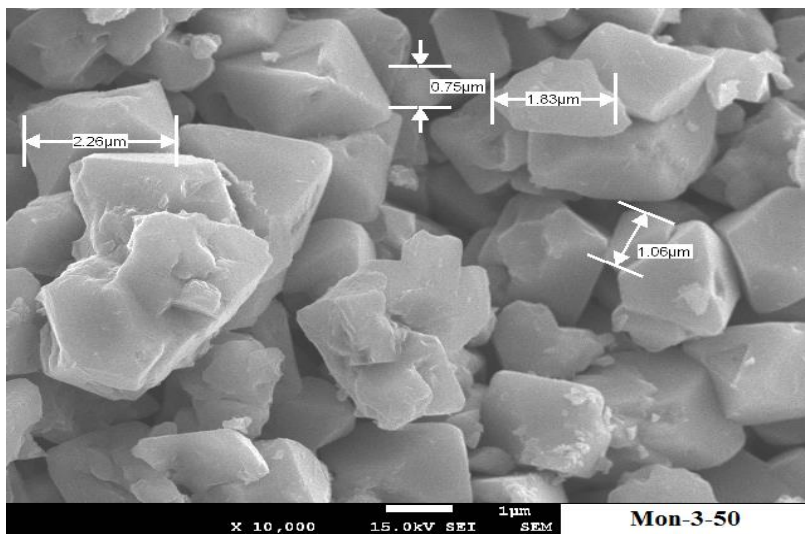
Şekil 4.85. Mon-2-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-85’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-2-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve çoğunlukla köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 97.5-198 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



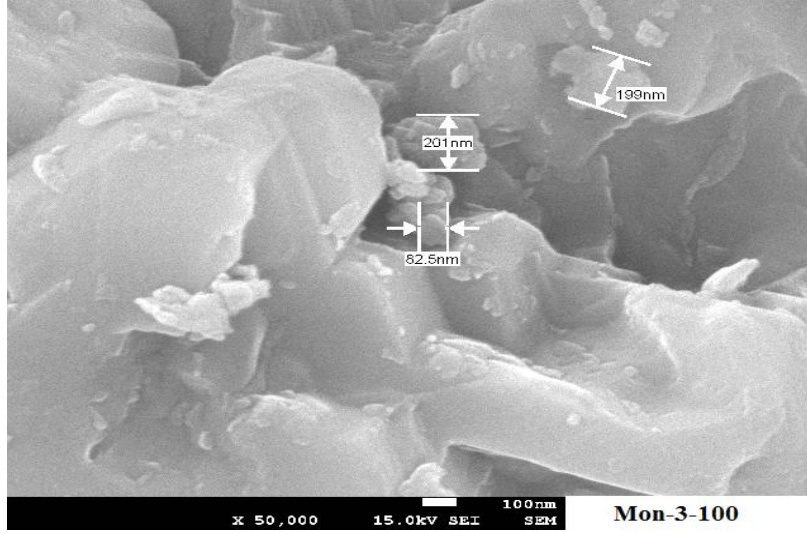
Şekil 4.86. Mon-2-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-86’ da verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-2-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve tamamen köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 120-252 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



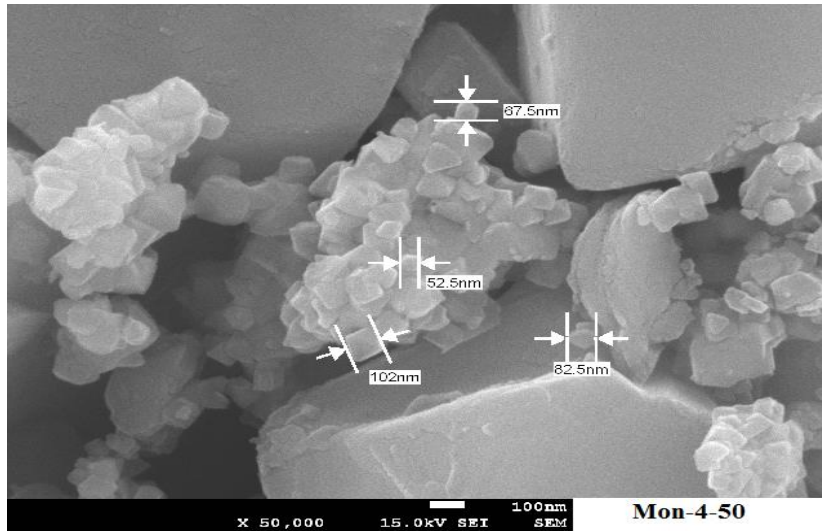
Şekil 4.87. Mon-3-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-87’ de verilen 1000X büyütme oranındaki Mon-3-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 0.75-2.26 μm arasındaki değişimiyle kompozitin ultrasonikasyon sırasında tamamen disperse olmadığı görülmüştür.



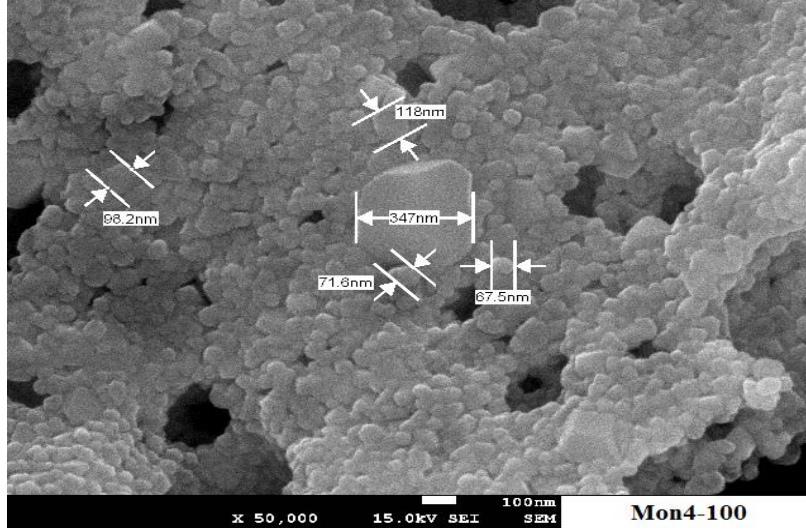
Şekil 4.88. Mon-3-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-88’ de verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-3-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen olmayan dağılımda ve yer yer köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 82.5-201nm arasındaki değişimiyle kompozitin görülen parçacıklarının nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.89. Mon-4-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

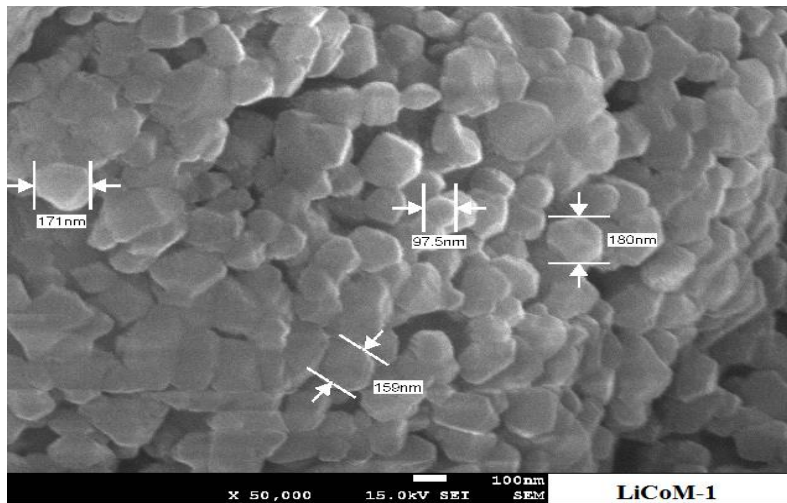
Şekil 4-89’ da verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-4-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların büyük parçalar arasında homojen dağılımlı ve tamamen köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 52.5-102 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.90. Mon-4-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

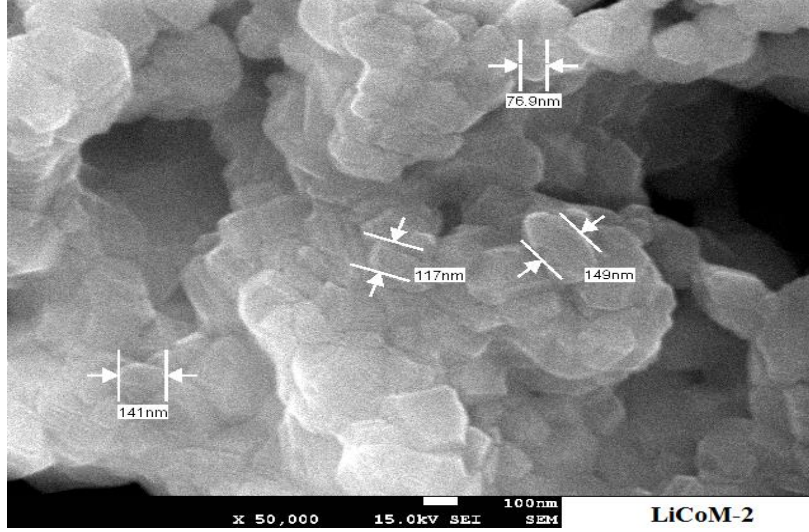
Şekil 4-90’ da verilen 50000X büyütme oranındaki Mon-4-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların oldukça homojen dağılımlı ve tamamen çoğunlukla küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 67.5-118 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür. Ayrıca yer yer daha büyük ve köşegen yapılı parçacıklara da rastlanmıştır.

4.3.5. LiCoM Serisi



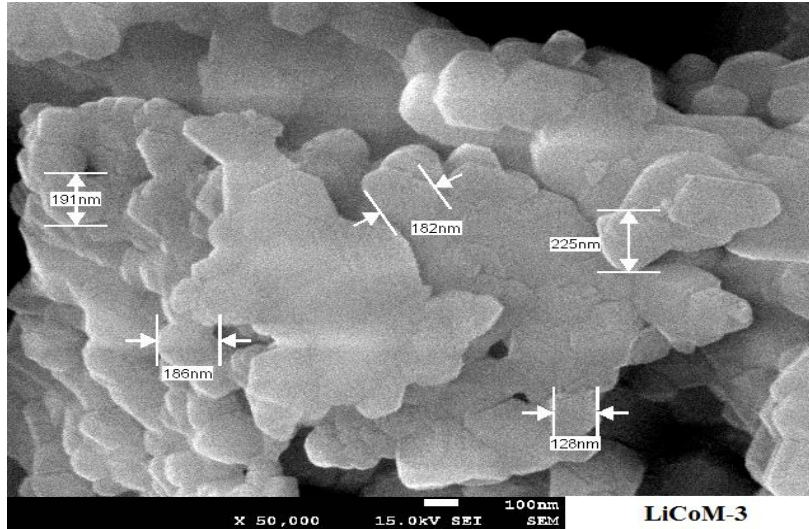
Şekil 4.91. LiCoM-1 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-91’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCoM-1 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 97.5-180 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



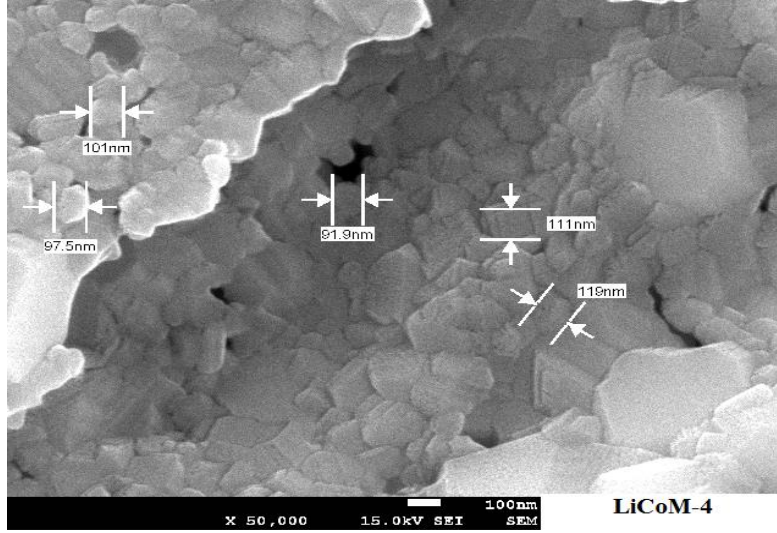
Şekil 4.92. LiCoM-2 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-92’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCoM-2 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 76.9-149 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.93. LiCoM-3 malzemesine ait SEM görüntüsü

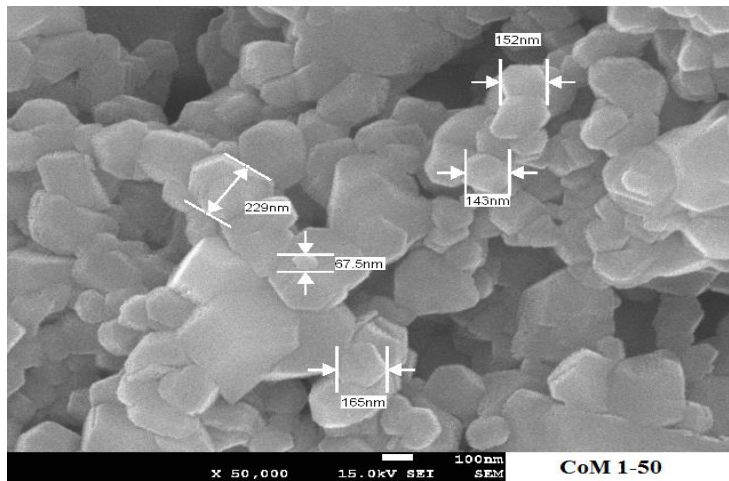
Şekil 4-93’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCoM-3 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların kısmen homojen dağılımlı ve farklı şekilli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 128-225 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.94. LiCoM-4 malzemesine ait SEM görüntüsü

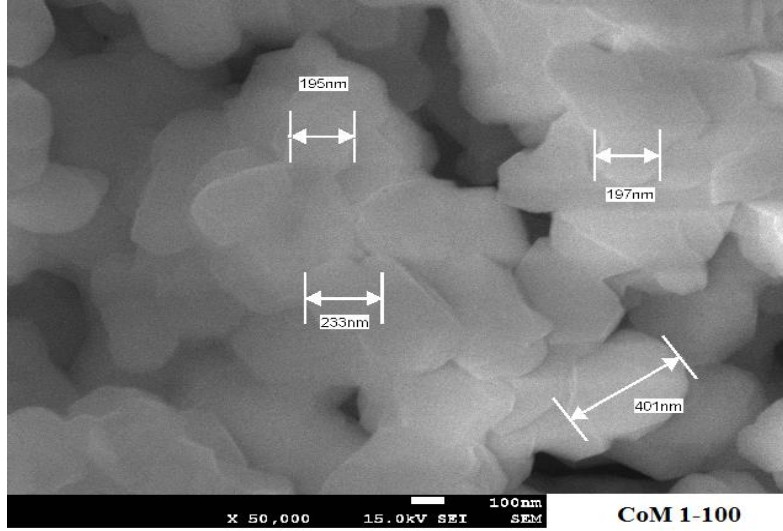
Şekil 4-94’ de verilen 50000X büyütme oranındaki LiCoM-4 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 91-119 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.

4.3.6 CoM Serisi



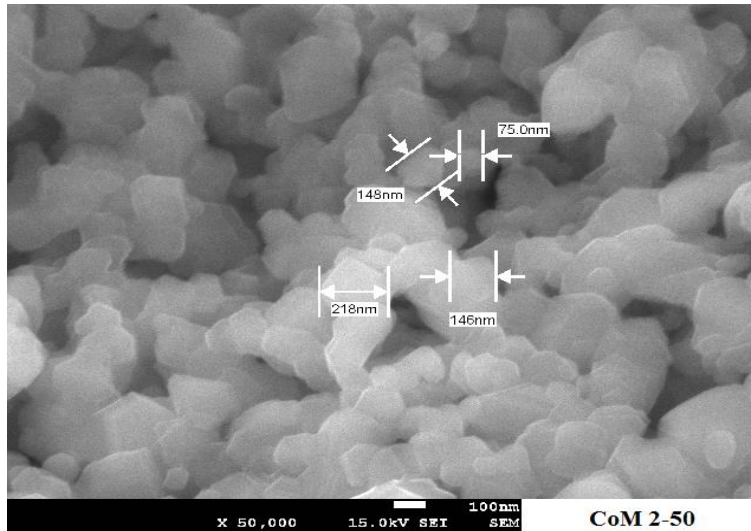
Şekil 4.95. CoM 1-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-95’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 1-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 67-229 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



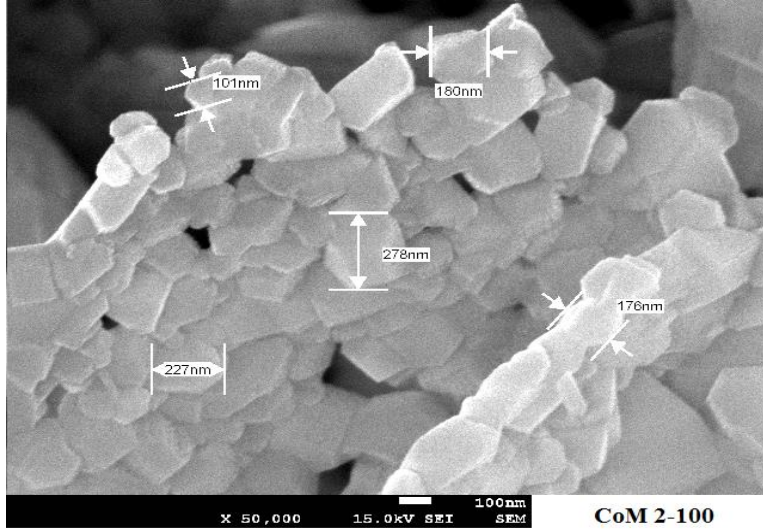
Şekil 4.96. CoM 1-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-96’ da verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 1-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların kısmen homojen dağılımlı ve tanelerin birbirlerine yapışık bir yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 195-401 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



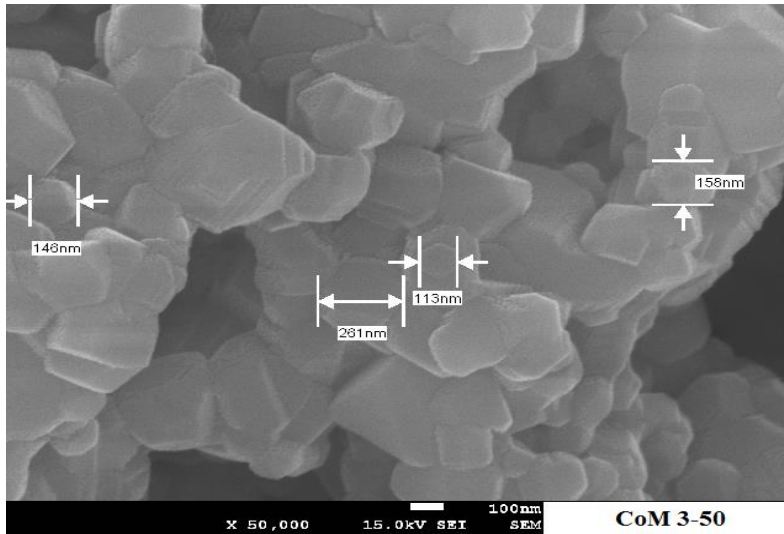
Şekil 4.97. CoM 2-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-97’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 2-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 75-218 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



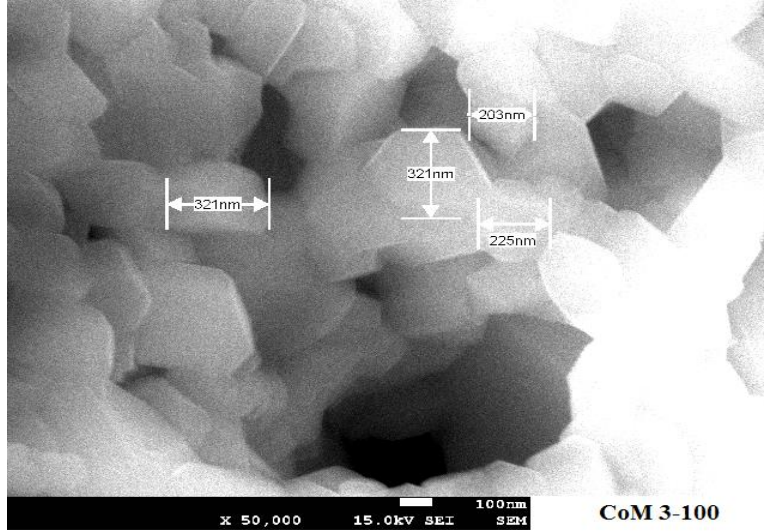
Şekil 4.98. CoM 2-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-98’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 2-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 101-278 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



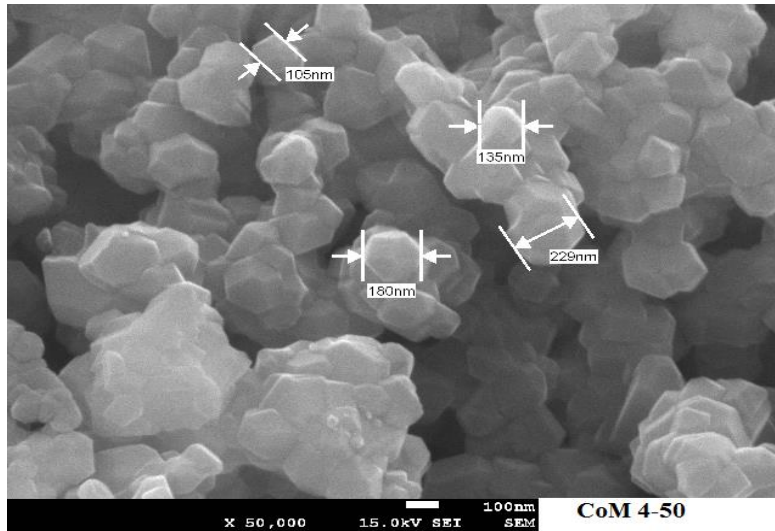
Şekil 4.99. CoM 3-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-99’ da verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 3-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 113-281 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



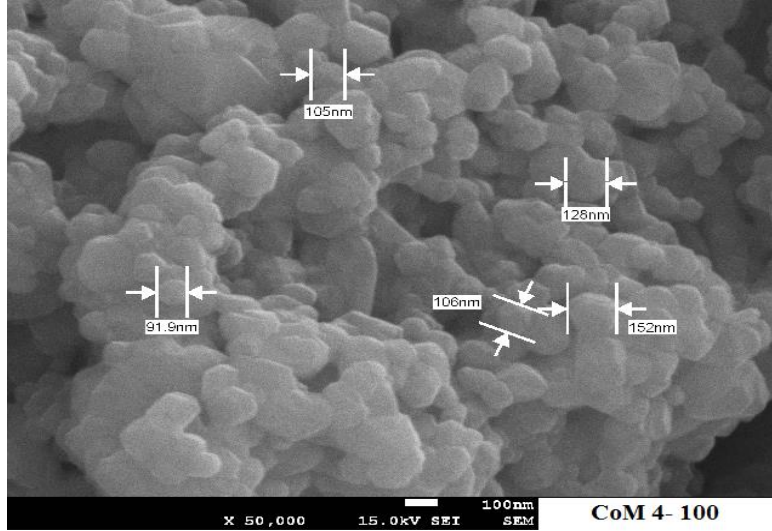
Şekil 4.100. CoM 3-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-100’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 3-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların kısmen homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 203-321 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4.101. CoM 4-50 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-101’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 4-50 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve köşegenli yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 105-229 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.



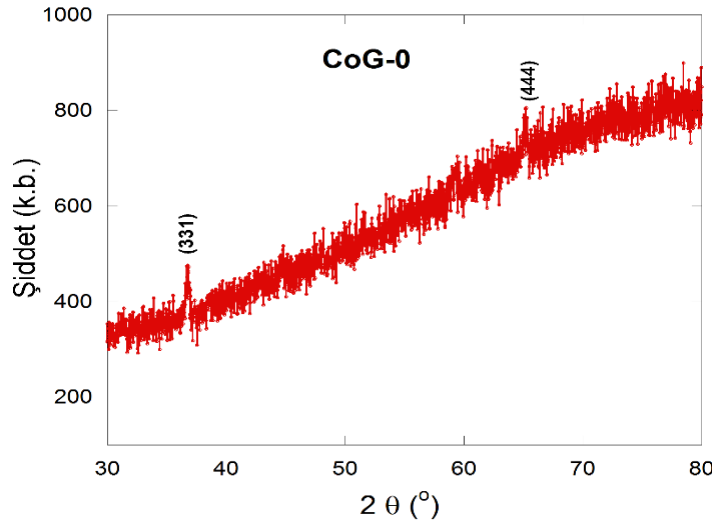
Şekil 4.102. CoM 4-100 malzemesine ait SEM görüntüsü

Şekil 4-102’ de verilen 50000X büyütme oranındaki CoM 4-100 malzemesine ait SEM görüntüsünde nanoparçacıkların homojen dağılımlı ve daha çok küresel yapıda oldukları görülmüştür. Parçacıkların büyüklüklerinin 92-152 nm arasındaki değişimiyle kompozitin nanoboyutta olduğu ölçülmüştür.

4.4. XRD Analiz Sonuçları

4.4.1. CoG serisi

Şekil 4.103- 108’ de CoG-0, CoG-10, CoG-20, CoG-30, CoG-40, CoG-50 ve CoG-70 malzemelerine ait CoG serisinin sırasıyla oda sıcaklığında alınan XRD grafikleri verilmiştir.



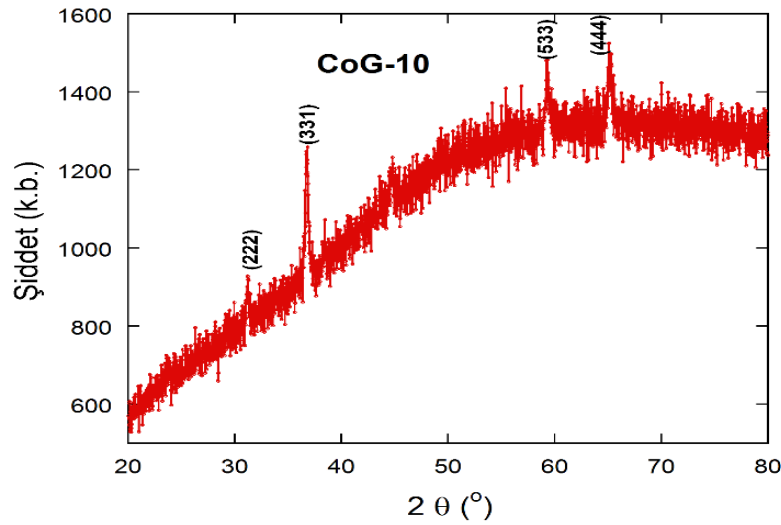
Şekil 4.103. CoG-0 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.103’ de verilen CoG-0 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda Co_3O_4 nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 37° ve 65° lik 2θ açılarında (331) ve (444) hkl parametrelili iki pik olduğu görülmüştür. Co_3O_4 nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe ve kafes parametreleri;

$n\lambda = 2d\sin\theta$ Bragg Bağlantısı

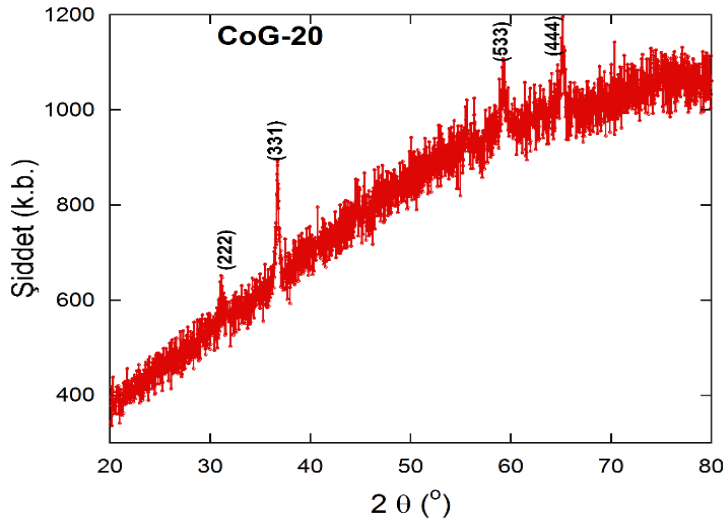
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

denklemlerinden $d = 0.243 \text{ nm}$ ve $a = 1.12 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.



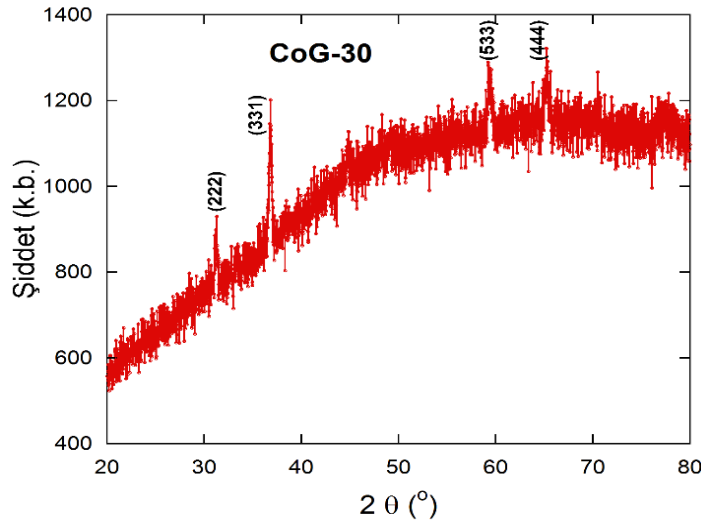
Şekil 4.104. CoG-10 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.104' de verilen CoG-10 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 31° , 37° , 59° ve 65° lik 2θ açılarında (222), (331), (533) ve (444) hkl parametrelili dört pik olduğu görülmüştür. Co_3O_4 nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe $d = 0.243$ nm ve kafes parametresi $a = 1.12$ nm olarak hesaplanmıştır.



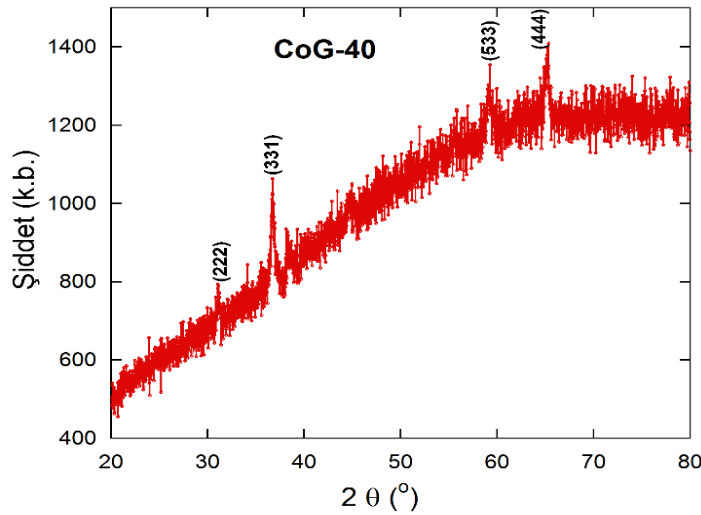
Şekil 4.105. CoG-20 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.105' de verilen CoG-20 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 31° , 37° , 59° ve 65° lik 2θ açılarında (222), (331), (533) ve (444) hkl parametrelili dört pik olduğu görülmüştür. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe $d = 0.243$ nm ve kafes parametresi $a = 1.12$ nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.106. CoG-30 malzemesine ait XRD grafiği

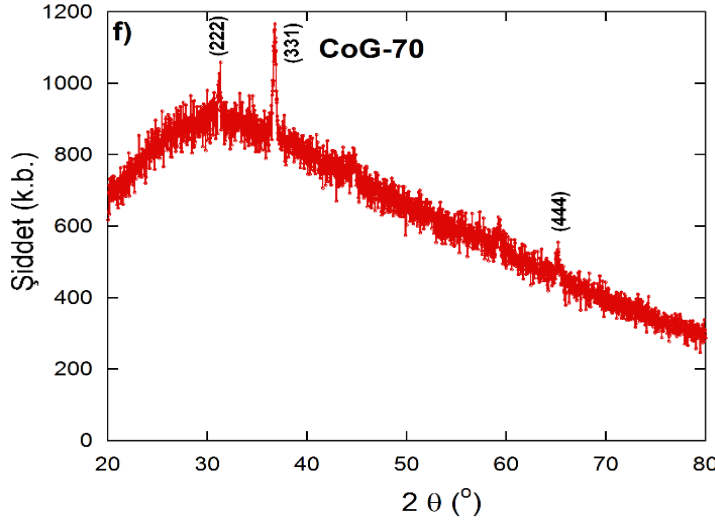
Şekil 4.106' da verilen CoG-30 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 31° , 37° , 59° ve 65° lik 2θ açılarında (222), (331), (533) ve (444) hkl parametrelili dört pik olduğu görülmüştür. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe $d=0.243$ nm ve kafes parametresi $a=1.12$ nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.107. CoG-40 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.107' de verilen CoG-40 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 31° , 37° , 59° ve 65° lik 2θ açılarında (222), (331) ve (444) hkl parametrelili dört pik olduğu görülmüştür. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe $d = 0.243 \text{ nm}$ ve kafes parametresi $a = 1.12 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

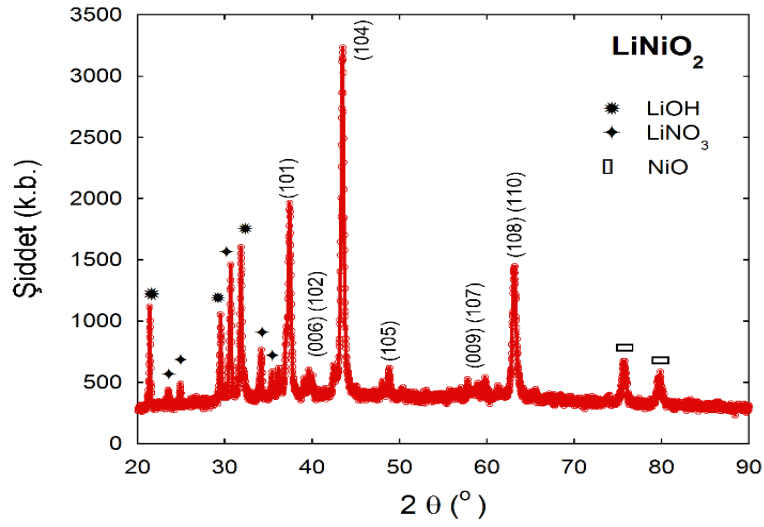


Şekil 4.108. CoG-70 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.108’ de verilen CoG-70 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde kübik yapıya uyduğu görülmüştür. XRD desenleri için yansıma pikleri $\text{Fd}3\text{m}$ uzay grubunda $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. 31° , 37° , 59° ve 65° lik 2θ açılarında (222), (331), (533) ve (444) hkl parametrelili dört pik olduğu görülmüştür. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitindeki ana pik (331) için hesaplanan düzlemler arası mesafe $d = 0.243 \text{ nm}$ ve kafes parametresi $a = 1.12 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

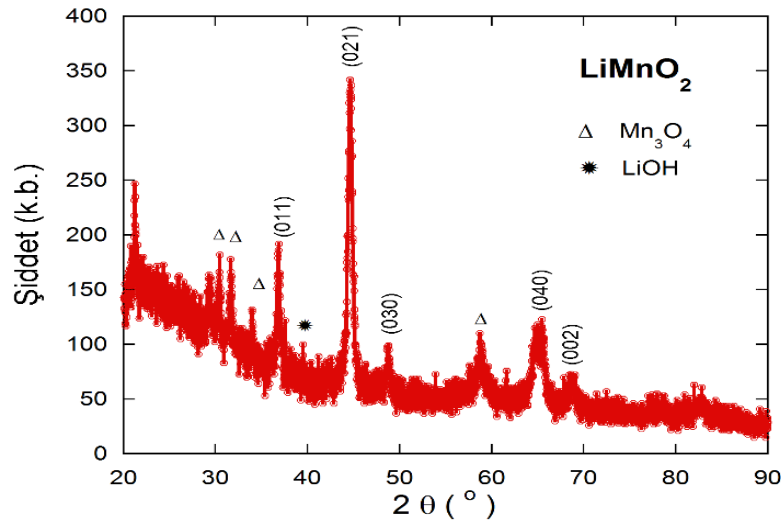
4.4.2. LiXO_2 Serisi XRD Analizleri

Şekil 4.109-112’ de LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiCoO_2 ve LiCuO_2 malzemelerinden oluşan LiXO_2 serisinin sırasıyla oda sıcaklığında alınan XRD grafikleri verilmiştir.



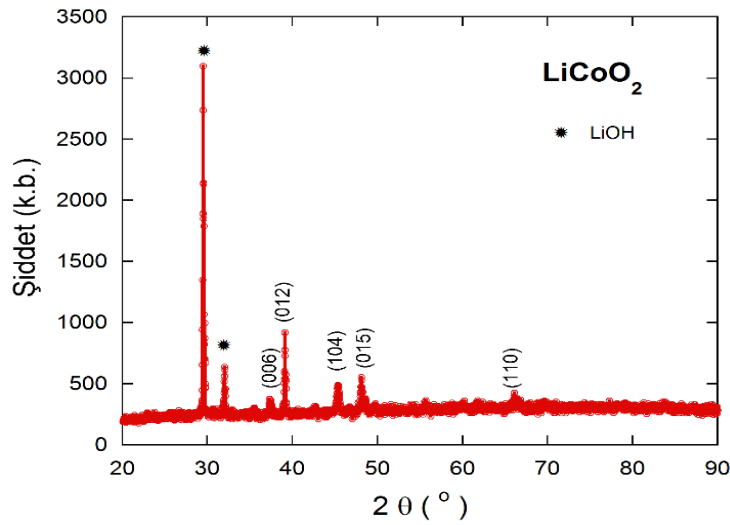
Şekil 4.109. LiNiO₂ malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.109’ da verilen LiNiO₂ nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde birçok kristallin piklerine ve NiO, LiNO₃ ve LiOH gibi reaksiyona girmemiş lityum bileşiklerinin olduğu bazı pikler sergilemiştir. Kristal pikleri 37°, 39°, 43°, 49°, 57° ve 63° lik 2θ açılarında (101), (006), (102), (104), (105), (009), (107), (108) ve (110) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. LiNiO₂ nanokompozitinin ana piki (104) R-3m uzay gruplu bir rombohedral yapıya sahiptir ve düzlemler arası mesafe $d = 0.210$ nm ve kafes parametresi $a = 0.866$ nm olarak hesaplanmıştır.



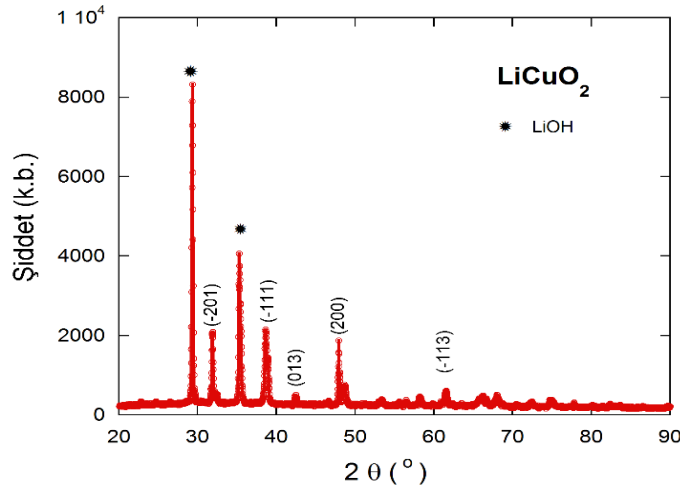
Şekil 4.110. LiMnO₂ malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.110' da verilen LiMnO_2 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozitin birçok LiMnO_2 ' in ortorombik fazlarına ve Mn_3O_4 gibi manganez asetat sulu çözeltisi ve LiOH sulu çözeltisinin karışımı olan birkaç pik gözlenmiştir. Kristal pikleri 37° , 44° , 49° , 65° ve 68° lik 2θ açılarında (011), (021), (030), (040) ve (002) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. LiMnO_2 nanokompozitinin ana piki (021) Pmmn uzay grublu ortorombik fazda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe $d = 0.203$ nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.111. LiCoO_2 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.111' de verilen LiCoO_2 nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozit LiCoO_2 ' in kristalin yapılarına karşılık gelen pekçok pikini ve birkaç LiOH sulu çözelti piklerini sergilemiştir. Kristal pikleri 37° , 39° , 45° , 48° ve 65° lik 2θ açılarında (006), (012), (104), (015) ve (110) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. LiCoO_2 nanokompozitinin ana piki (012) R-3m uzay grubunda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe $d = 0.230$ nm olarak hesaplanmıştır.

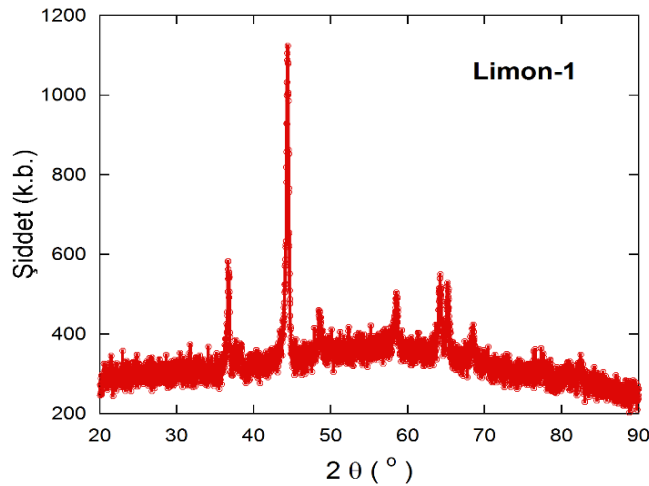


Şekil 4.112. LiCuO₂ malzemesine ait XRD grafiği

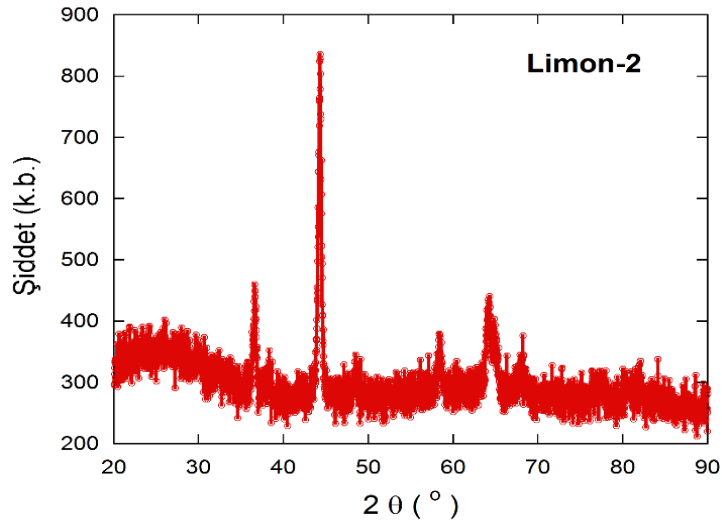
Şekil 4.112’ de verilen LiCuO₂ nanokompozitine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozit LiCuO₂’ in kristalin yapılarına karşılık gelen pekçok pikini ve iki tane LiOH sulu çözelti piklerini sergilemiştir. Kristal pikleri 32°, 39°, 42°, 48° ve 62° lik 2θ açılarında (-201), (-111), (013), (200) ve (-113) hkl parametreli olarak tespit edilmiştir. LiCuO₂ nanokompozitinin ana piki (-111) için düzlemler arası mesafe $d = 0.230$ nm olarak hesaplanmıştır.

4.4.3. Limon Serisi

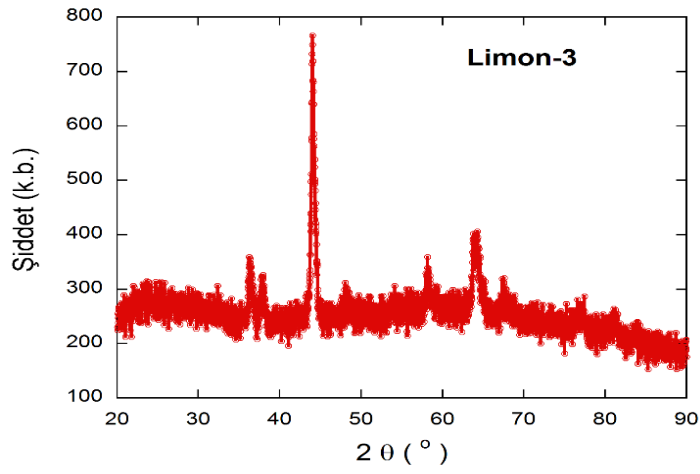
Sırasıyla Limon-1, Limon-2, Limon-3 ve Limon-4 kodlu $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ malzemelerinden oluşan Limon serisinin oda sıcaklığında alınan XRD analizleri Şekil 4.113-116’ da verilmiştir.



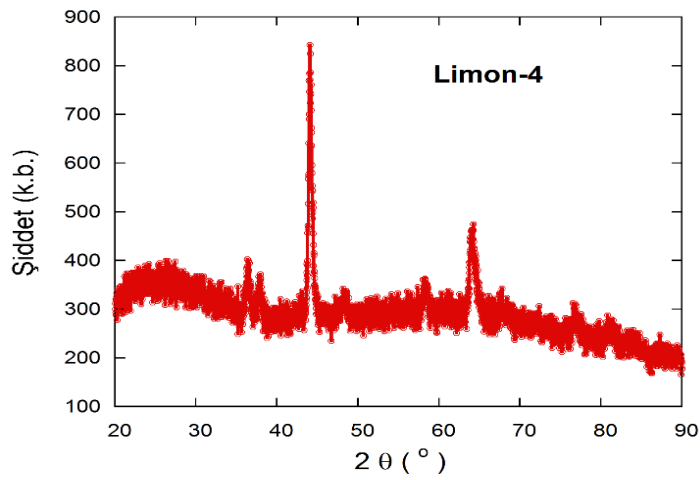
Şekil 4.113. Limon-1 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.114. Limon-2 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.115. Limon-3 malzemesine ait XRD grafiği

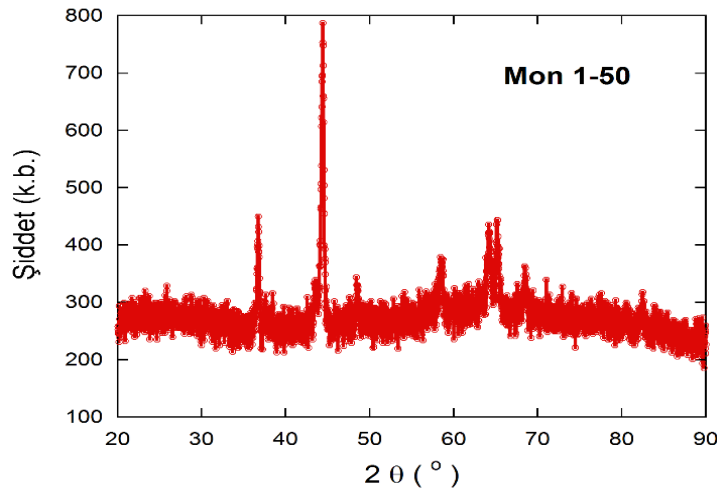


Şekil 4.116. Limon-4 malzemesine ait XRD grafiği

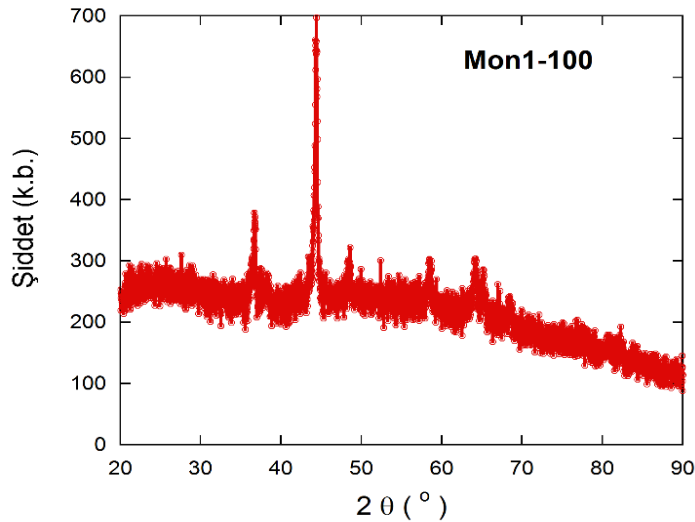
Şekil 4.113-116’ da verilen Limon-1, Limon-2, Limon-3 ve Limon-4 nanokompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozitlerin 36° , 37° , 44° , 48° , 58° , 64° ve 65° lik 2θ açılarında sırasıyla (101), (006), (104), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili kristalin pikleri tespit edilmiştir. Limon serisinin tüm nanokompozitlerinin ana piki (104) hekzagonal α -NaFeO₂ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe $d=0.206$ nm olarak hesaplanmıştır.

4.4.4. Mon Serisi

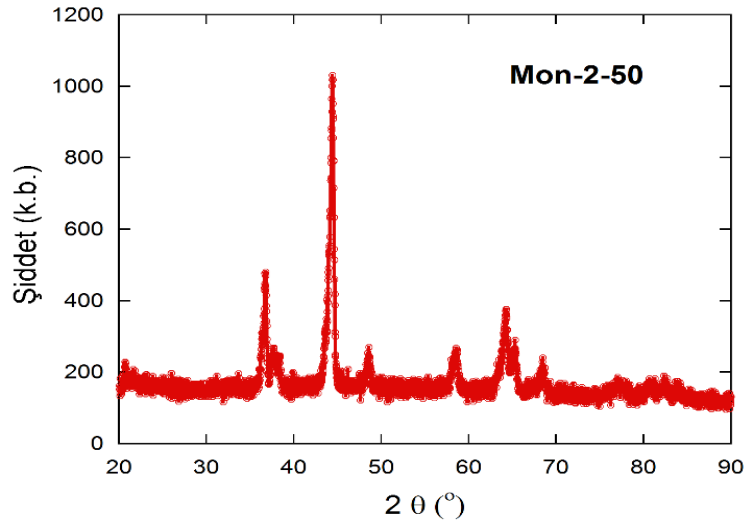
Sırasıyla Limon-1, Limon -2, Limon -3 ve Limon-4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen LiNixAl_yMn_{2-x-y}O₄/G malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan Mon serisinin XRD analizleri Şekil 4.117-124’ de verilmiştir.



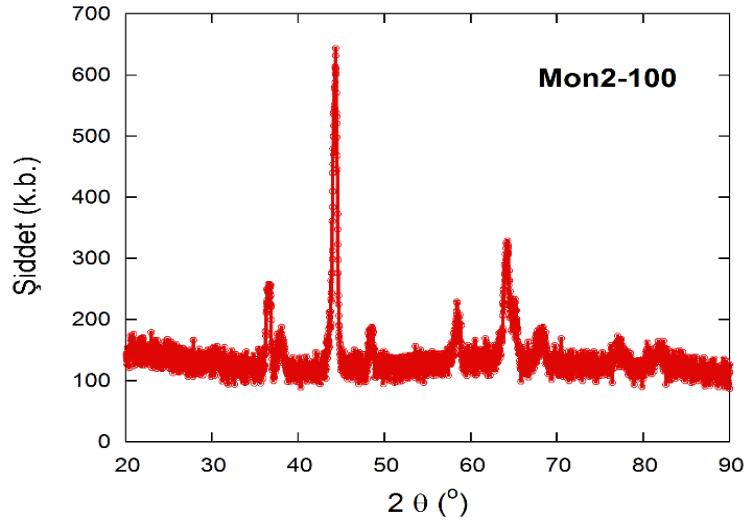
Şekil 4.117. Mon 1-50 malzemesine ait XRD grafiği



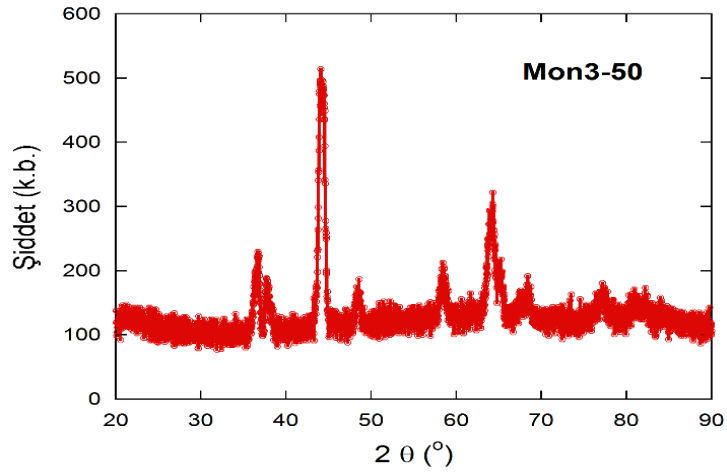
Şekil 4.118. Mon 1-100 malzemesine ait XRD grafiği



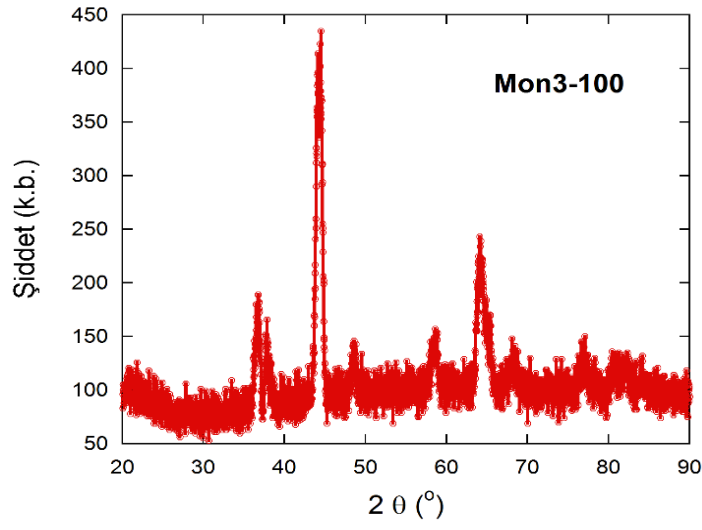
Şekil 4.119. Mon 2-50 malzemesine ait XRD grafiği



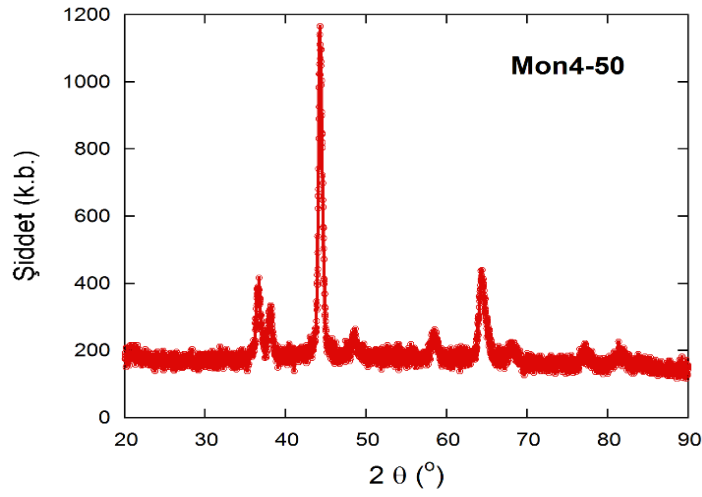
Şekil 4.120. Mon 2-100 malzemesine ait XRD grafiği



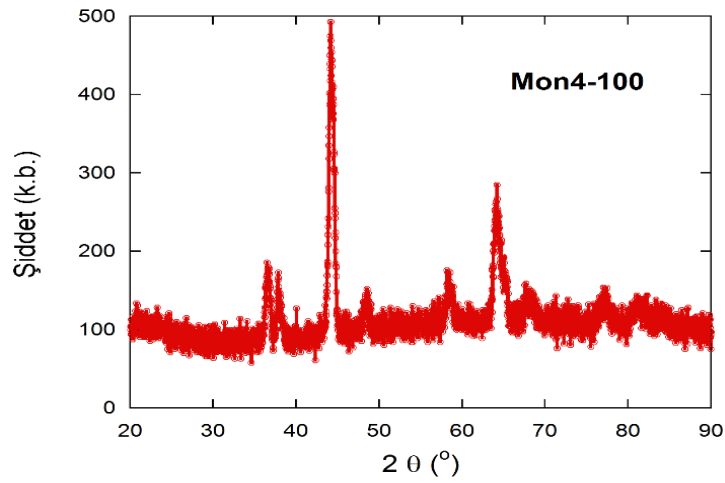
Şekil 4.121. Mon 3-50 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.122. Mon 3-100 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.123. Mon 4-50 malzemesine ait XRD grafiği

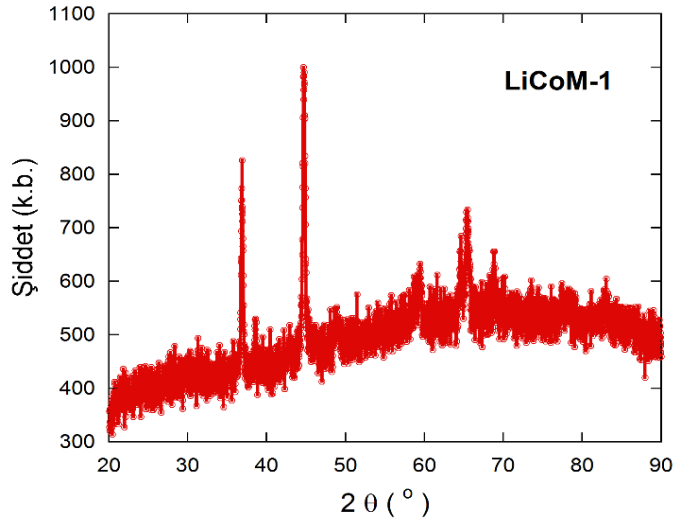


Şekil 4.124. Mon 4-50 malzemesine ait XRD grafiği

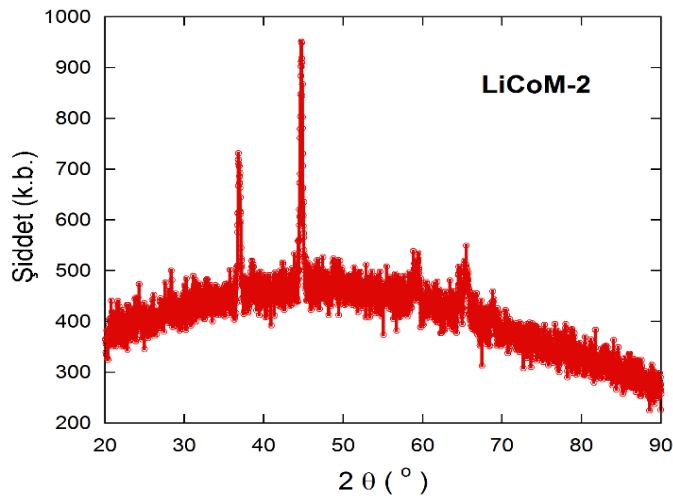
Şekil 4.117-124’ de verilen Mon serisi nanokompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozitlerin hepsinin aynı karakteristikte oldukları ve 36° , 37° , 44° , 48° , 58° , 64° ve 65° lik 2θ açılarında sırasıyla (101), (006), (104), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili kristalin pikleri tespit edilmiştir. Limon serisinin tüm nanokompozitlerinin ana piki (104) hekzagonal α -NaFeO₂ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe $d = 0.206$ nm olarak hesaplanmıştır.

4.4.5. LiCoM Serisi

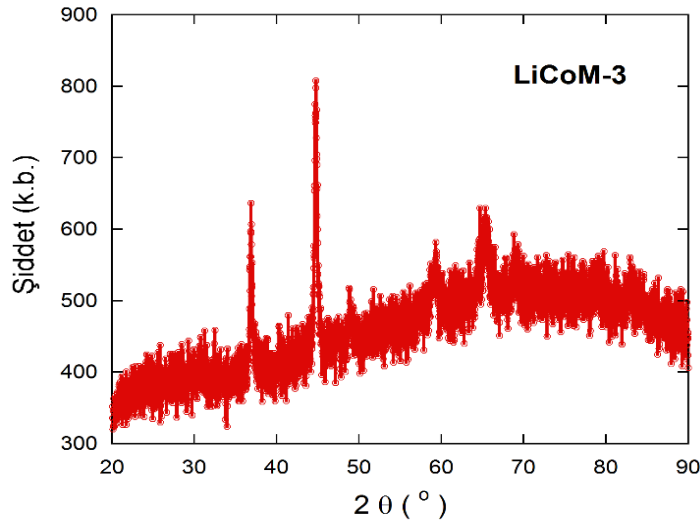
Şekil 5.125-28’ de LiCoM 1, LiCoM 2, LiCoM 3 ve LiCoM 4 malzemelerinden oluşan LiCoM serisinin oda sıcaklığında alınan XRD grafikleri verilmiştir.



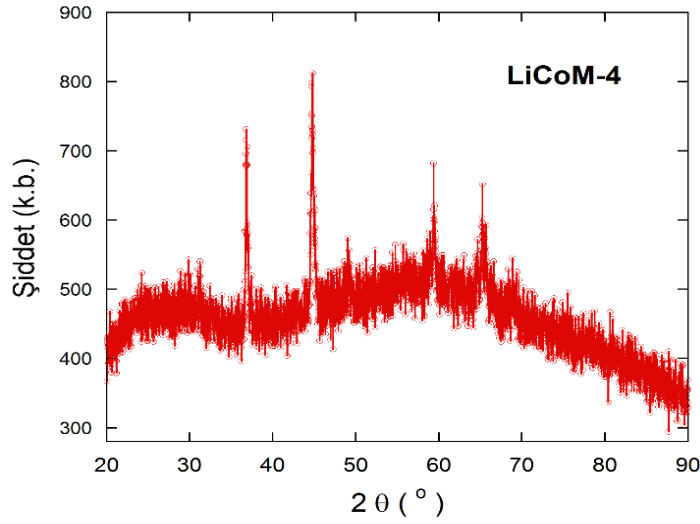
Şekil 4.125. LiCoM-1 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.126. LiCoM-2 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.127. LiCoM-3 malzemesine ait XRD grafiği

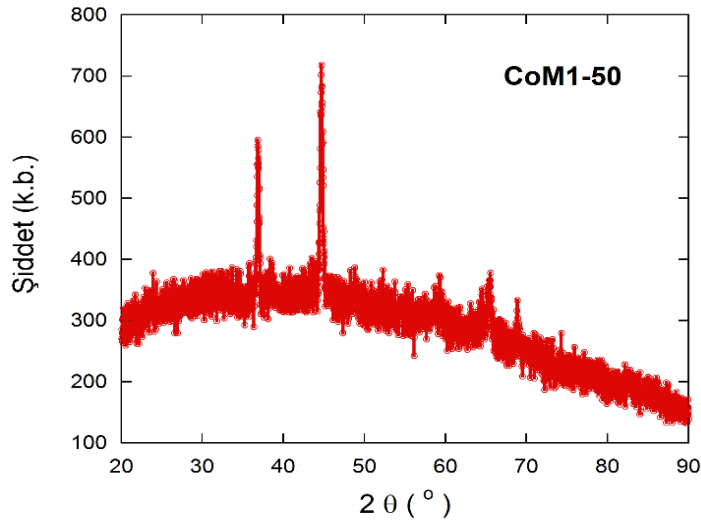


Şekil 4.128. LiCoM-4 malzemesine ait XRD grafiği

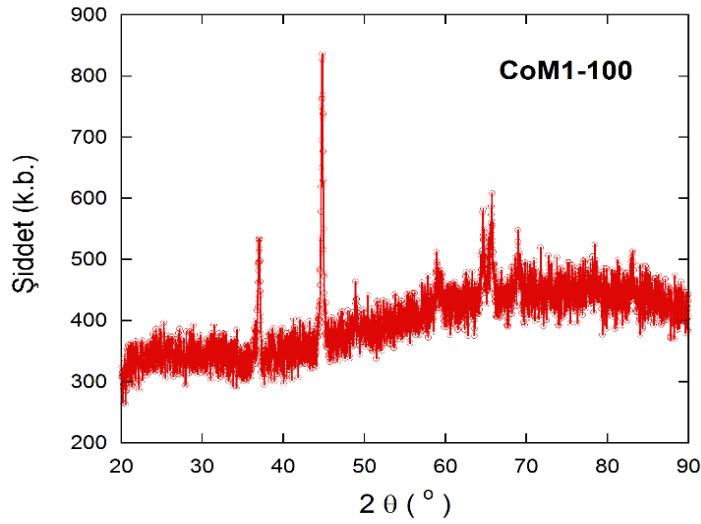
Şekil 4.125-128' de verilen LiCoM serisi nanokompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozitlerin hepsinin aynı karakteristikte oldukları ve 37°, 44°, 48°, 59°, 65° ve 68° lik 2θ açılarında sırasıyla (101), (104), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili kristalin pikleri tespit edilmiştir. LiCoM serisinin tüm nanokompozitlerinin ana piki (104) hekzagonal α -NaFeO₂ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe $d = 0.206$ nm olarak hesaplanmıştır.

4.4.6. CoM Serisi

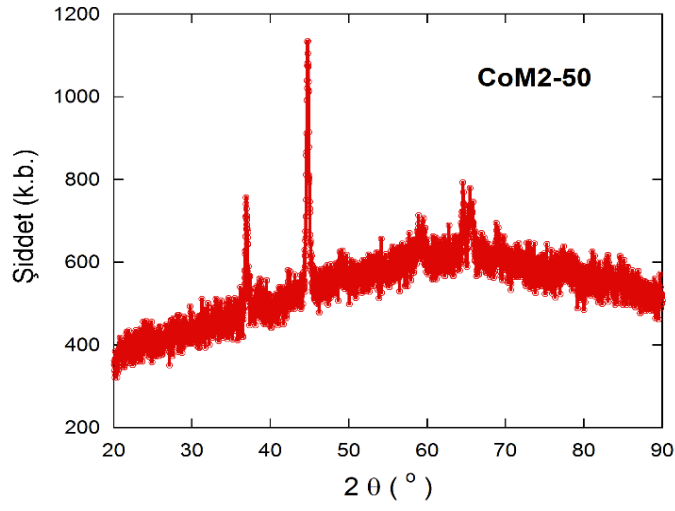
Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan CoM serisinin oda sıcaklığında alınan XRD analizleri Şekil 4.129-136’ da verilmiştir.



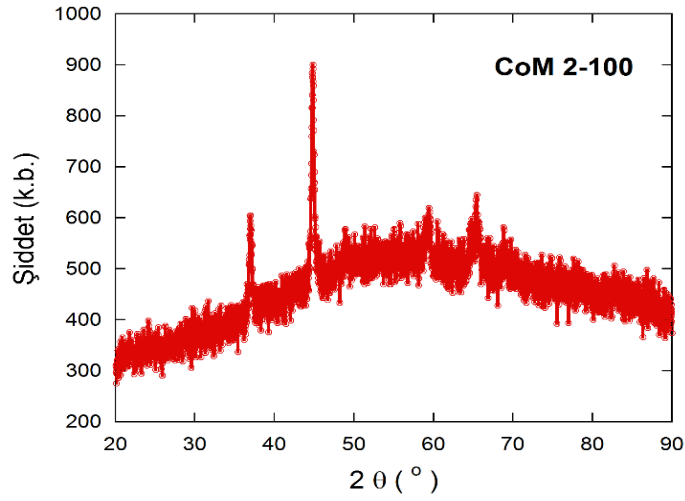
Şekil 4.129. CoM 1-50 malzemesine ait XRD grafiği



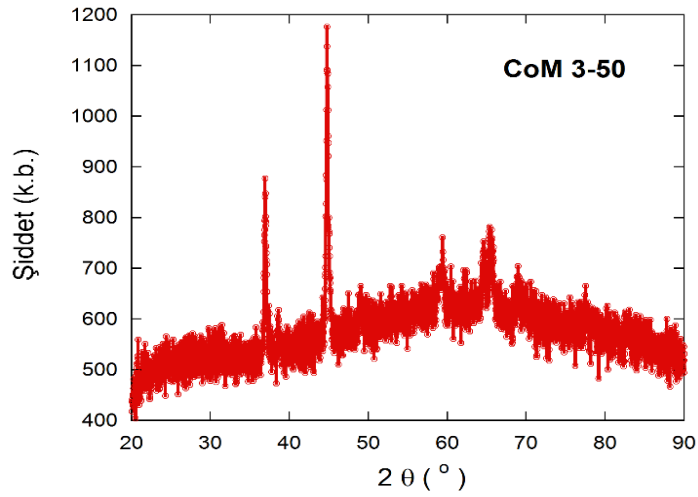
Şekil 4.130. CoM 1-100 malzemesine ait XRD grafiği



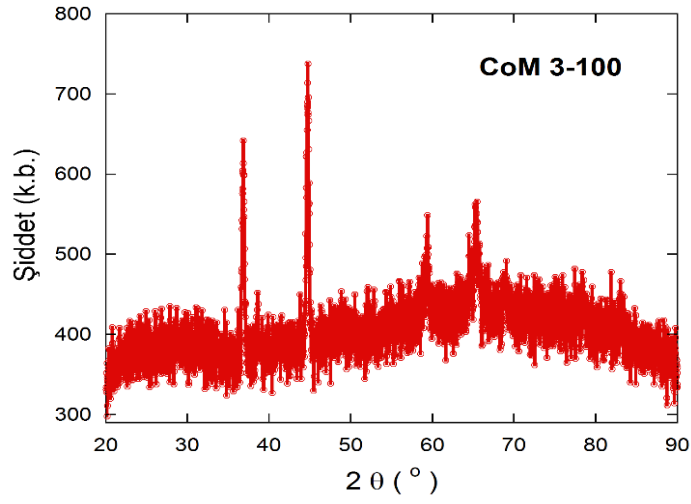
Şekil 4.131. CoM 2-50 malzemesine ait XRD grafiği



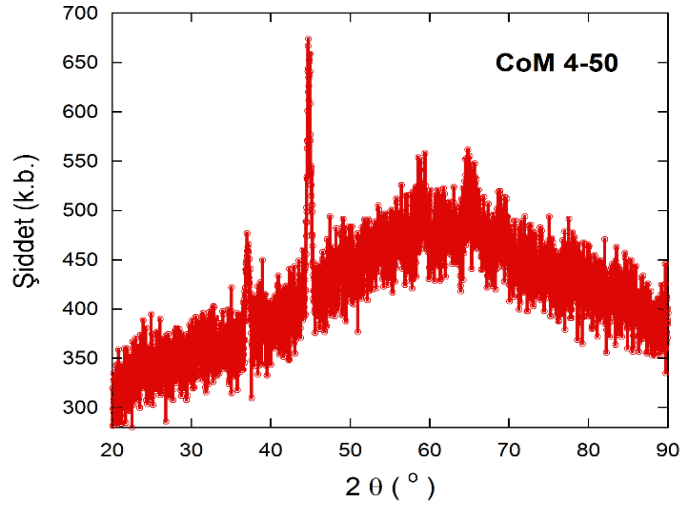
Şekil 4.132. CoM 2-100 malzemesine ait XRD grafiği



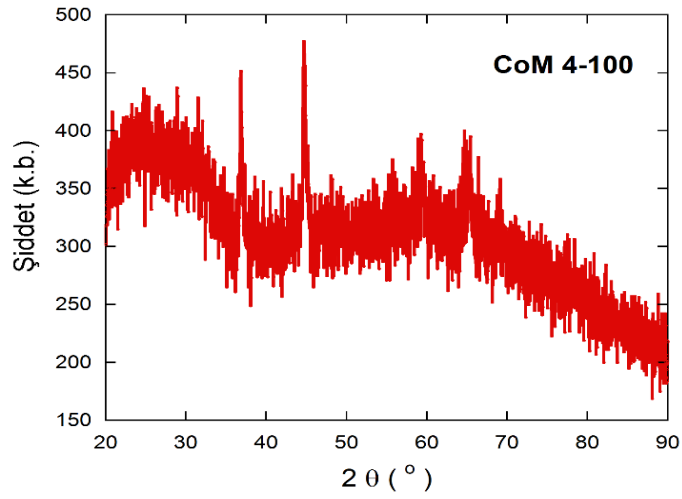
Şekil 4.133. CoM 3-50 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.134. CoM 3-100 malzemesine ait XRD grafiği



Şekil 4.135. CoM 4-50 malzemesine ait XRD grafiği



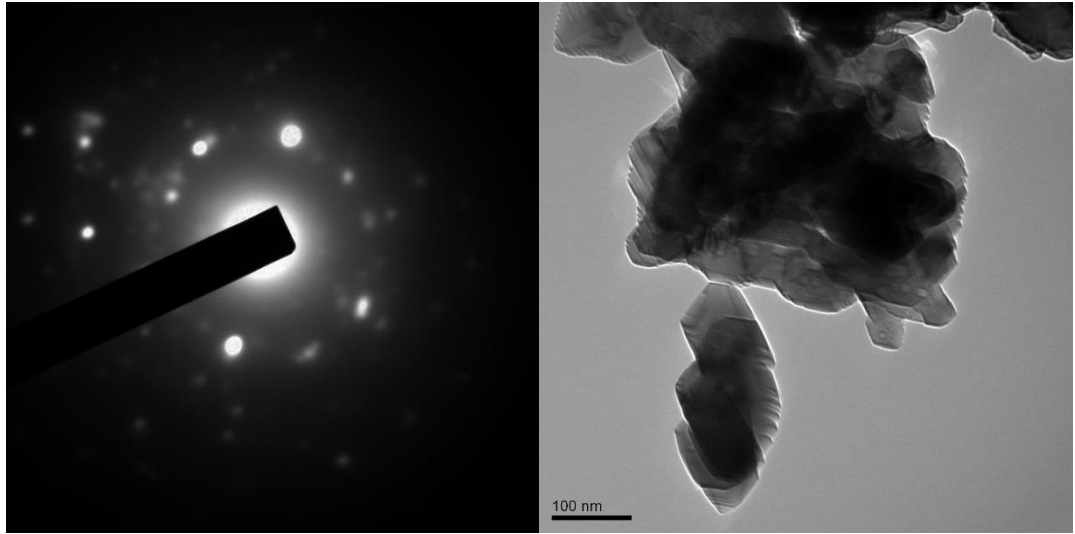
Şekil 4.136. CoM 4-100 malzemesine ait XRD grafiği

Şekil 4.129-136’ da verilen CoM serisi nanokompozitlerine ait XRD desenleri incelendiğinde nanokompozitlerin hepsinin aynı karakteristikte oldukları ve 37°, 44°, 59°, 65° ve 68° lik 2 θ açılarında sırasıyla (101), (104), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili kristalin pikleri tespit edilmiştir. CoM serisinin tüm nanokompozitlerinin ana piki (104) hekzagonal α -NaFeO₂ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiş ve düzlemler arası mesafe d= 0.206 nm olarak hesaplanmıştır.

4.5. TEM Sonuçları

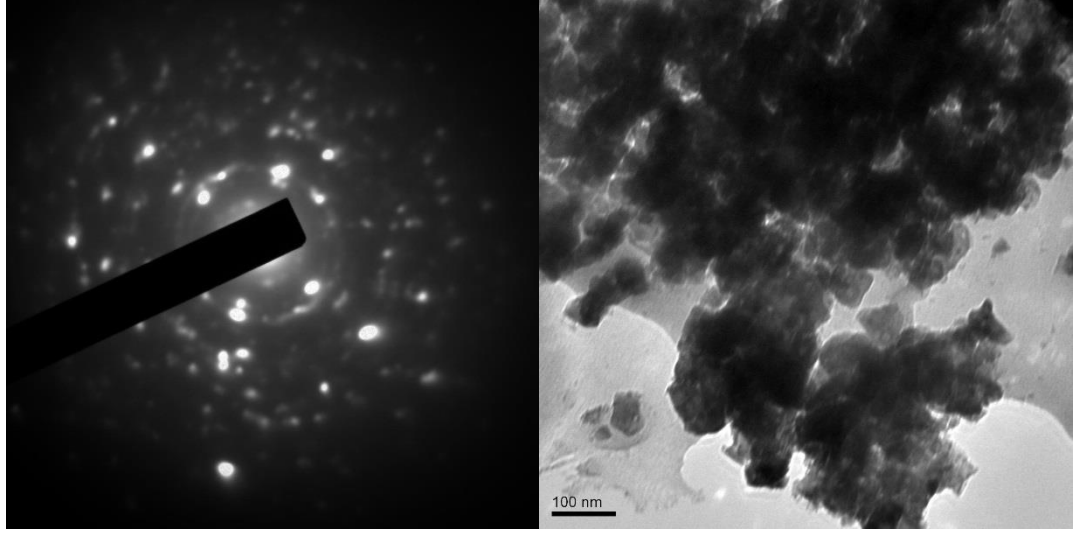
4.5.1. CoG Serisi

CoG-0, CoG-10, CoG-20, CoG-30, CoG-40, CoG-50 ve CoG-70 malzemelerinden oluşan CoG serisinin sırasıyla TEM fotoğrafları Şekil 4.137-142’ de verilmiştir. SAD ve aydınlık alan görüntüleri verilen TEM fotoğraflarda düzlemler ve detaylı görüntüler sırasıyla gösterilmektedir.



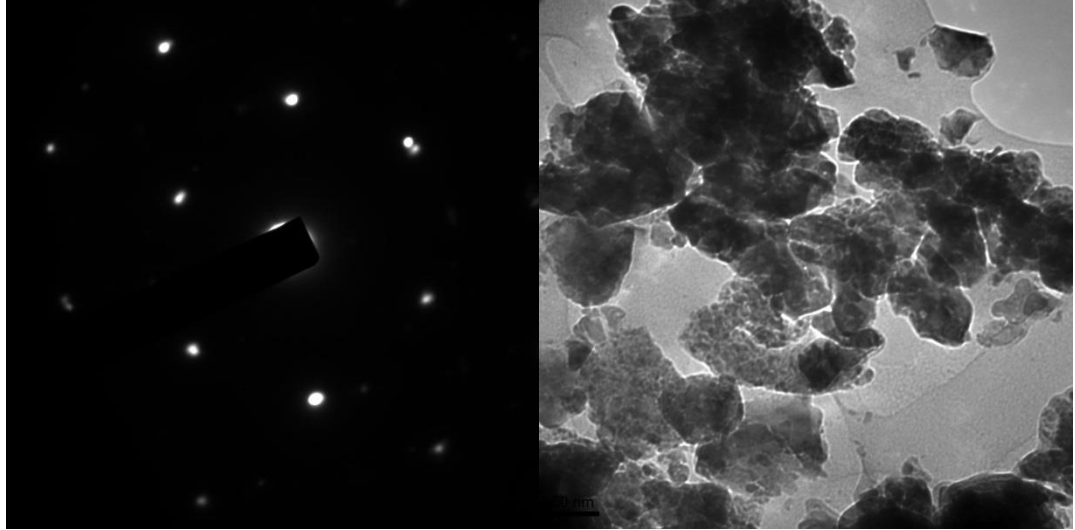
Şekil 4.137. CoG-0 TEM Fotoğrafları

Şekil 4.137’ de verilen CoG-0 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik gösterdiği ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin nanoboyutta ve yer yer üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



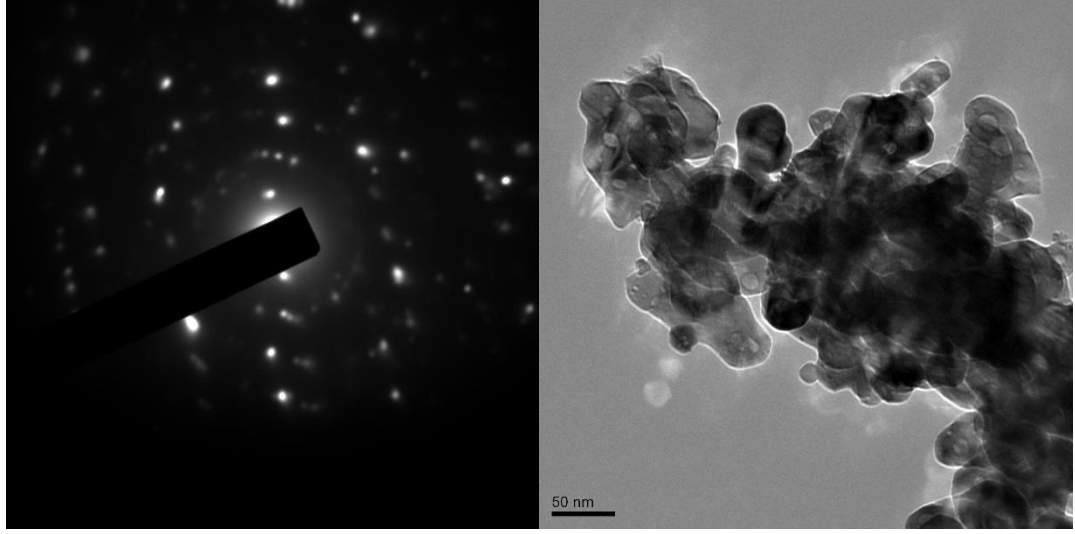
Şekil 4.138. CoG-10 TEM Fotoğrafları

Şekil 4.138’ de verilen CoG-10 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde birçok halka yapısında bir süreklilik gösterdiği ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları, nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



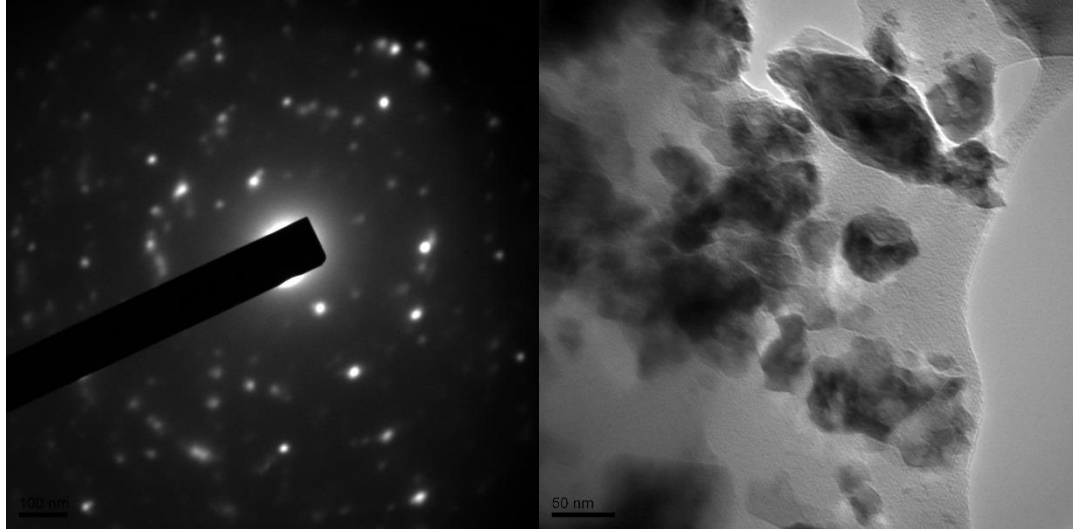
Şekil 4.139. CoG-20 TEM Fotoğrafları

Şekil 4.139’ da verilen CoG-20 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde tek halka yapısında bir süreklilik gösterdiği ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları, nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



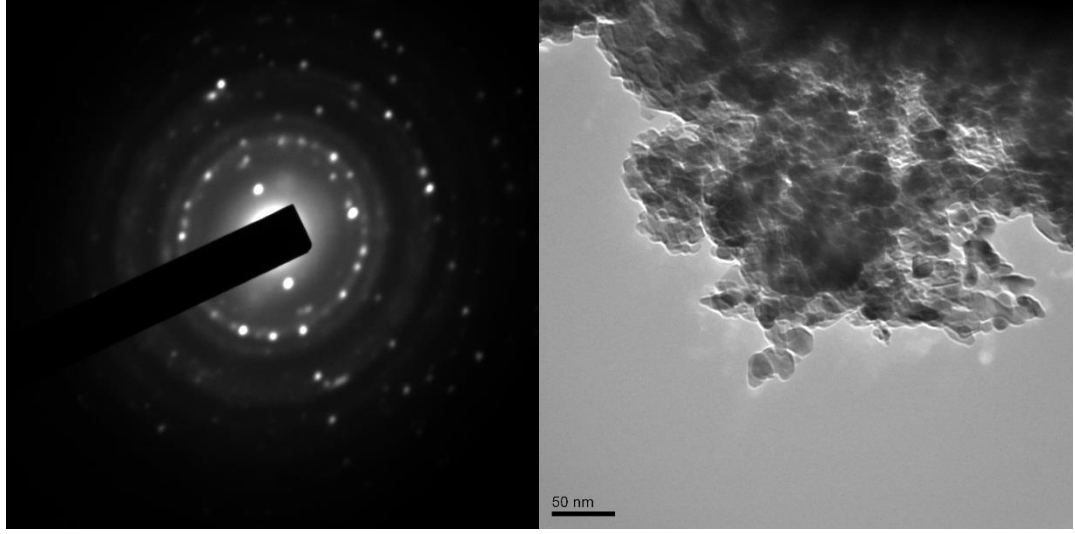
Şekil 4.140. CoG-30 TEM fotoğrafları

Şekil 4.140’ da verilen CoG-30 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları, nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.141. CoG-40 TEM fotoğrafları

Şekil 4.141’ de verilen CoG-40 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları, nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

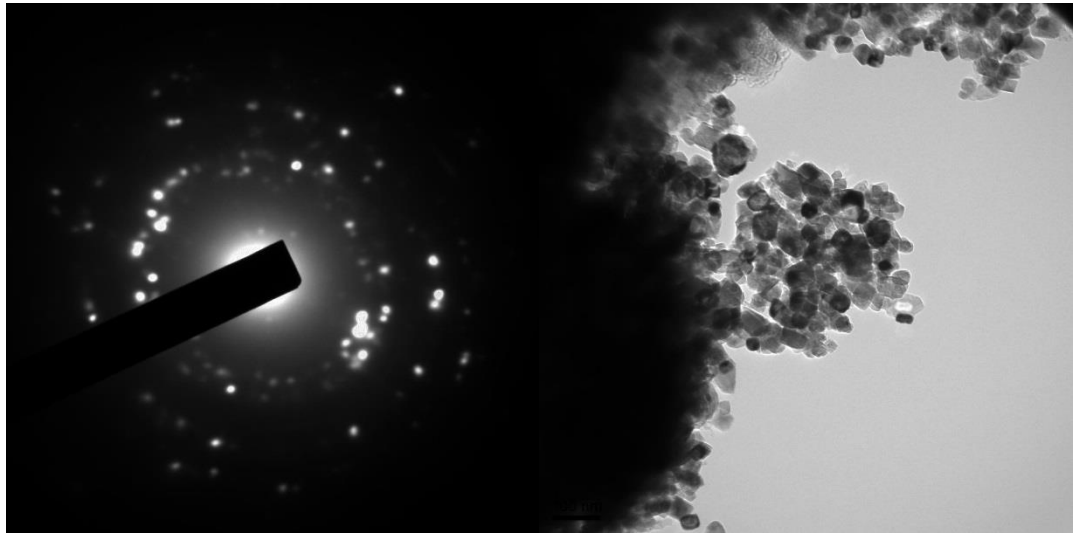


Şekil 4.142. CoG-70 TEM fotoğrafları

Şekil 4.142’ de verilen CoG-70 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları, nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

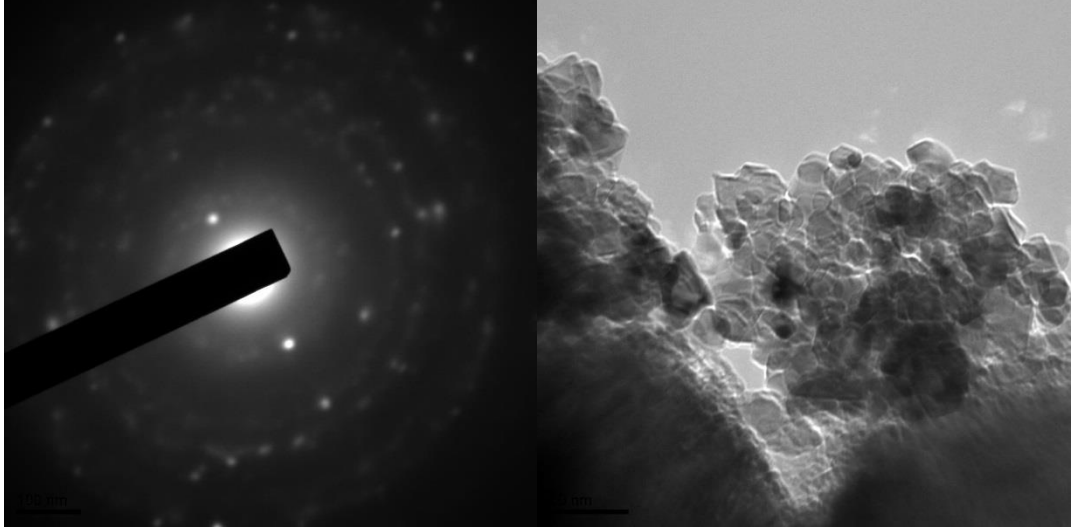
4.5.2. LiXO₂ Serisi

Şekil 4.143-146’da LiNiO₂, LiMnO₂, LiCoO₂ ve LiCuO₂ malzemelerinden oluşan LiXO₂ serisinin sırasıyla TEM fotoğrafları SAD ve aydınlık alan görüntüleri alınarak verilmiştir.



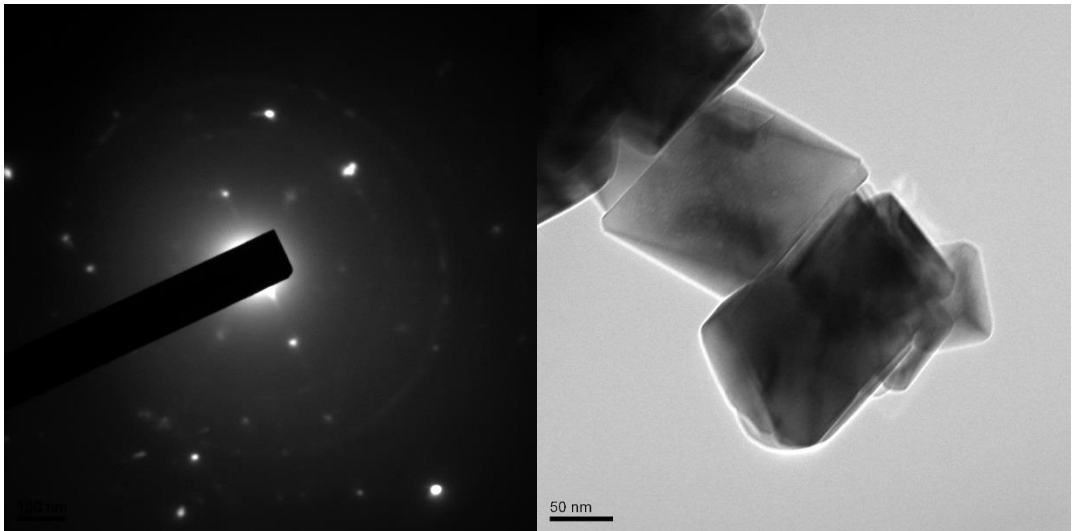
Şekil 4.143. LiNiO₂ TEM fotoğrafları

Şekil 4.143' de verilen LiNiO_2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları ve tane sınırlarının belirgin olacak şekilde görülebildiği ve nanoboyutta oldukları tespit edilmiştir.



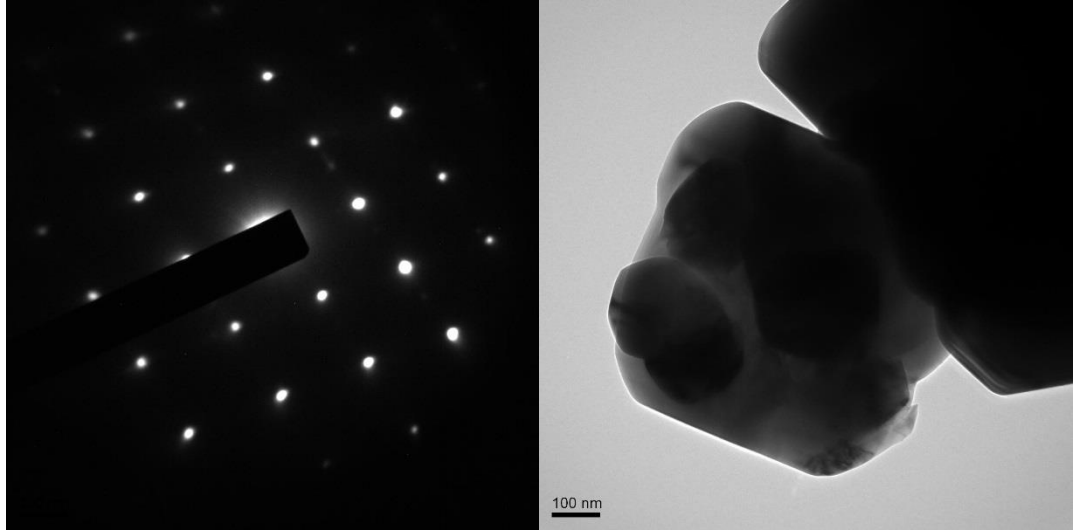
Şekil 4.144. LiMnO_2 TEM fotoğrafları

Şekil 4.144' de verilen LiMnO_2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin homojen olarak dağıldıkları ve tane sınırlarının belirgin olacak şekilde görülebildiği ve nanoboyutta oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.145. LiCoO_2 TEM fotoğrafları

Şekil 4.145’ de verilen LiCoO_2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin tane sınırlarının belirgin olacak şekilde ve köşegenli olduğu, tane büyüklüklerinin diğer nanokompozitlere göre oldukça büyük olduğu ve diğer nanokompozitler gibi nanoboyutta olduğu tespit edilmiştir.

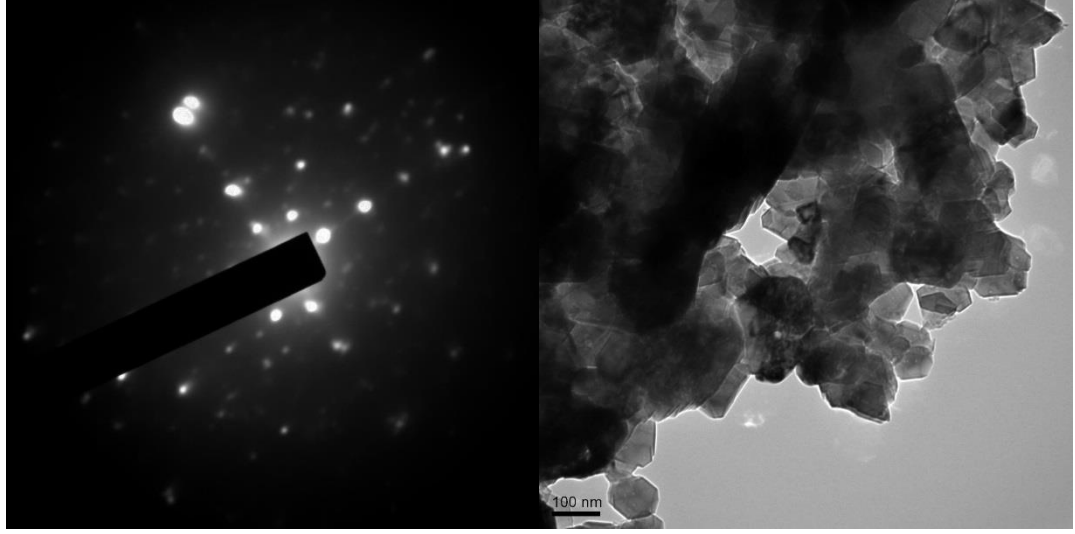


Şekil 4.146. LiCuO_2 TEM fotoğrafları

Şekil 4.146’ da verilen LiCuO_2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde kare yapısında süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin tane sınırlarının belirgin olacak şekilde ve tane büyüklüklerinin diğer nanokompozitlere göre çok daha büyük olduğu ve diğer nanokompozitler gibi nanoboyutta olduğu tespit edilmiştir.

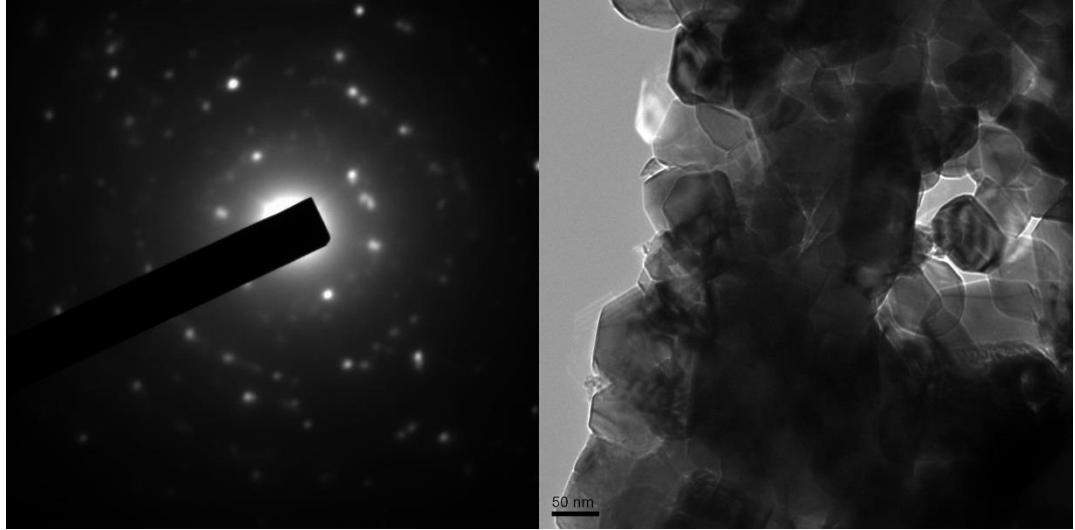
4.5.3. Limon Serisi

Sırasıyla Limon-1, Limon-2, Limon-3 ve Limon-4 kodlu $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ malzemelerinden oluşan Limon serisinin TEM fotoğrafları Şekil 4.147-150’de verilmiştir.



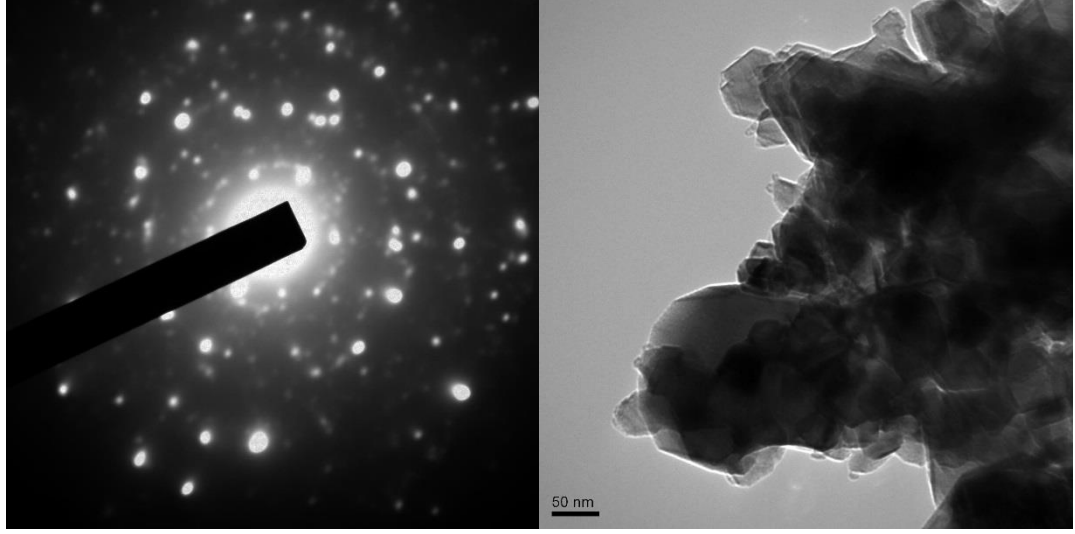
Şekil 4.147. Limon-1 TEM fotoğrafları

Şekil 4.147’ de verilen Limon-1 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halkamsı yapıda bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, kısmen homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



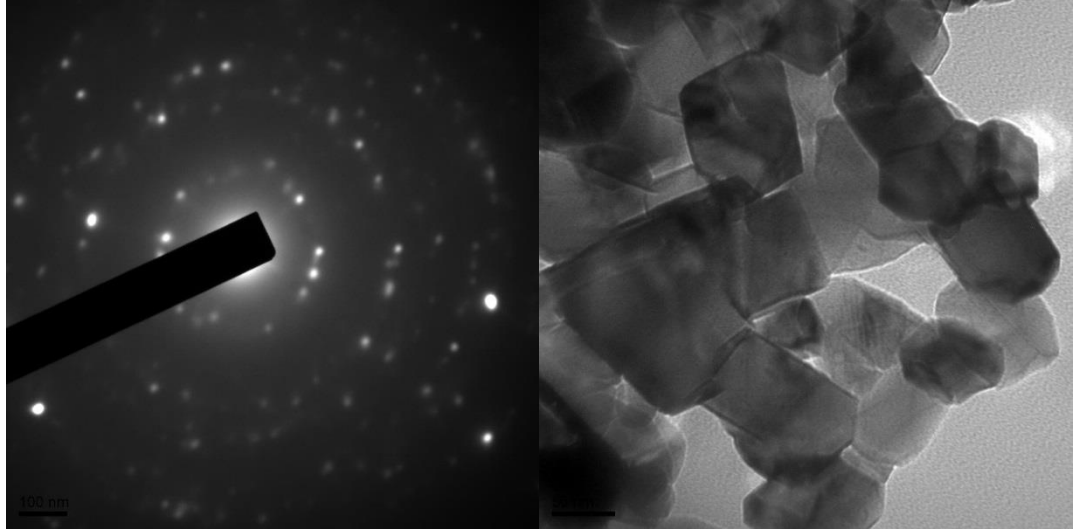
Şekil 4.148. Limon-2 TEM fotoğrafları

Şekil 4.148’ de verilen Limon-2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.149. Limon-3 TEM fotoğrafları

Şekil 4.149’ da verilen Limon-3 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde birçok halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

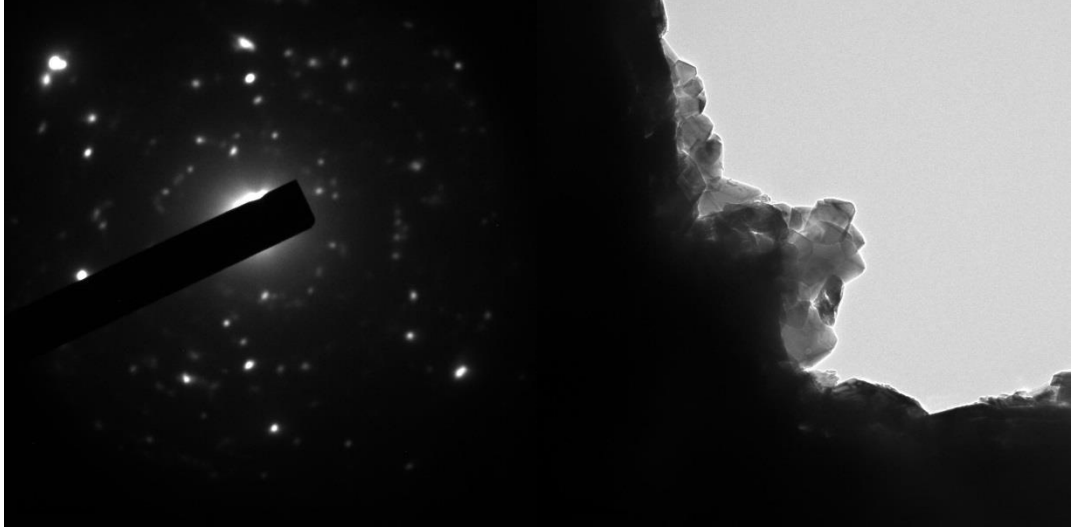


Şekil 4.150. Limon-4 TEM fotoğrafları

Şekil 4.150’ de verilen Limon-4 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

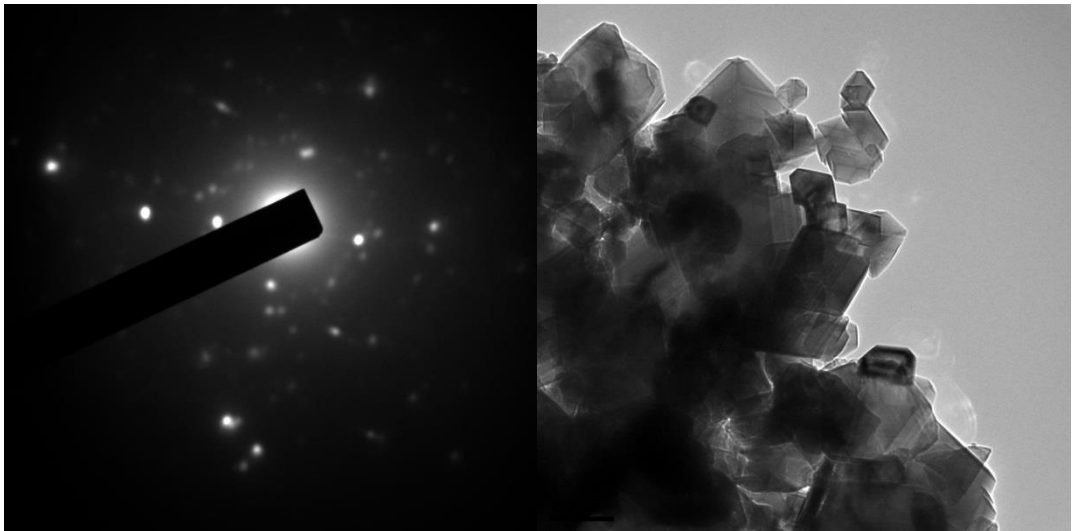
4.5.4. Mon Serisi

Sırasıyla Limon-1, Limon -2, Limon -3 ve Limon-4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan Mon serisinin TEM fotoğrafları Şekil 4. 151- 158’de verilmiştir.



Şekil 4.151. Mon 1-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.151’ de verilen Mon 1-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



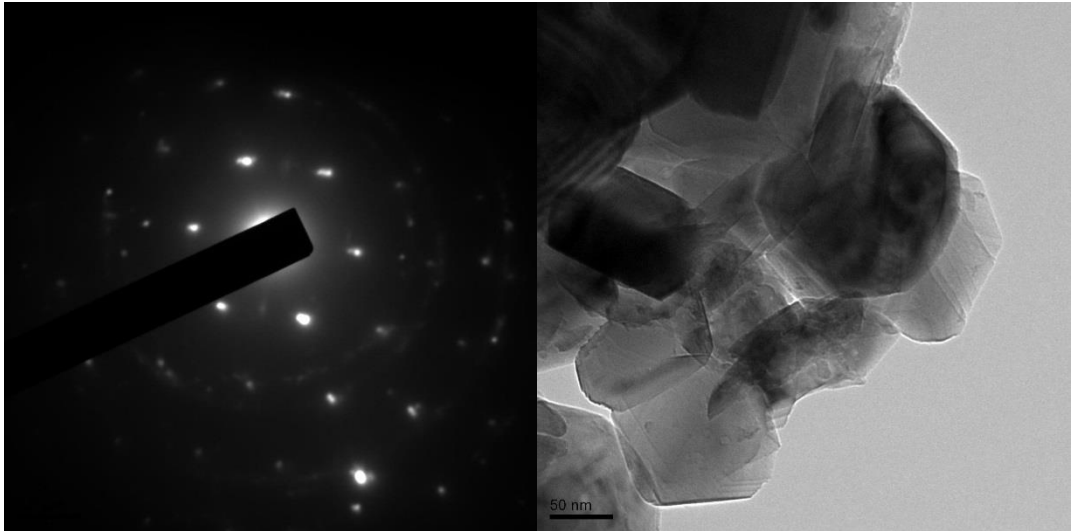
Şekil 4.152. Mon 1-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.152’ de verilen Mon 1-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



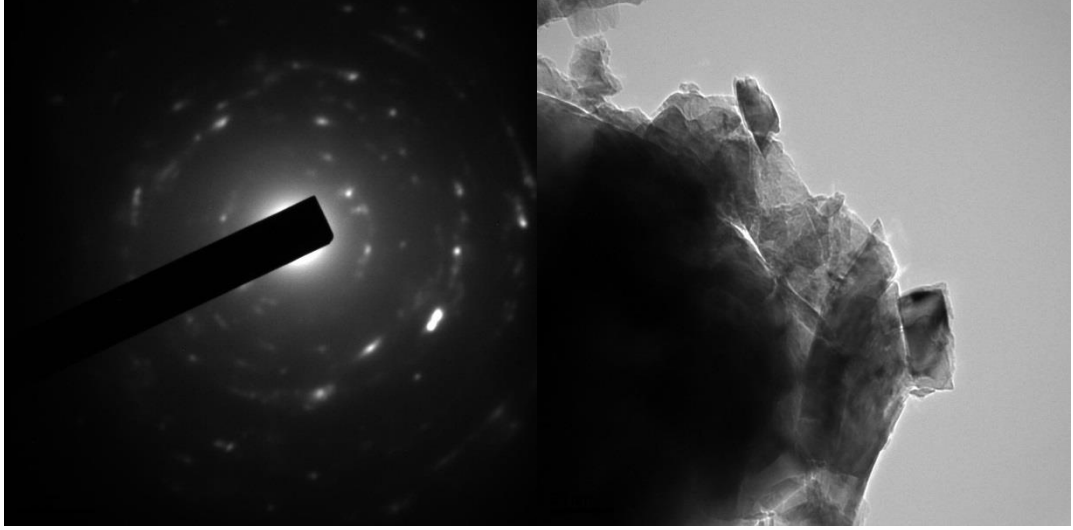
Şekil 4.153. Mon 2-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.152’ de verilen Mon 1-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka tipi bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir



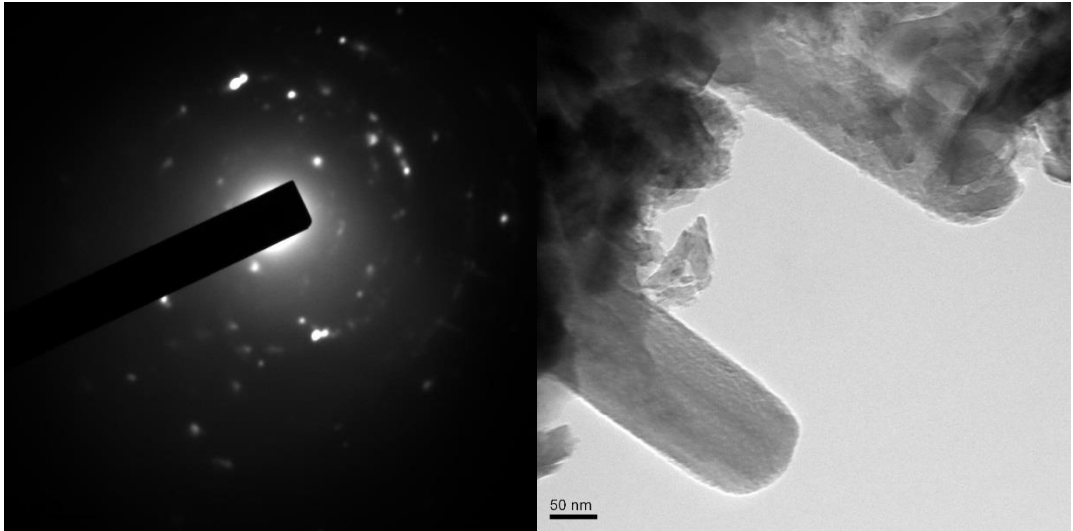
Şekil 4.154. Mon 2-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.154’ de verilen Mon 2-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



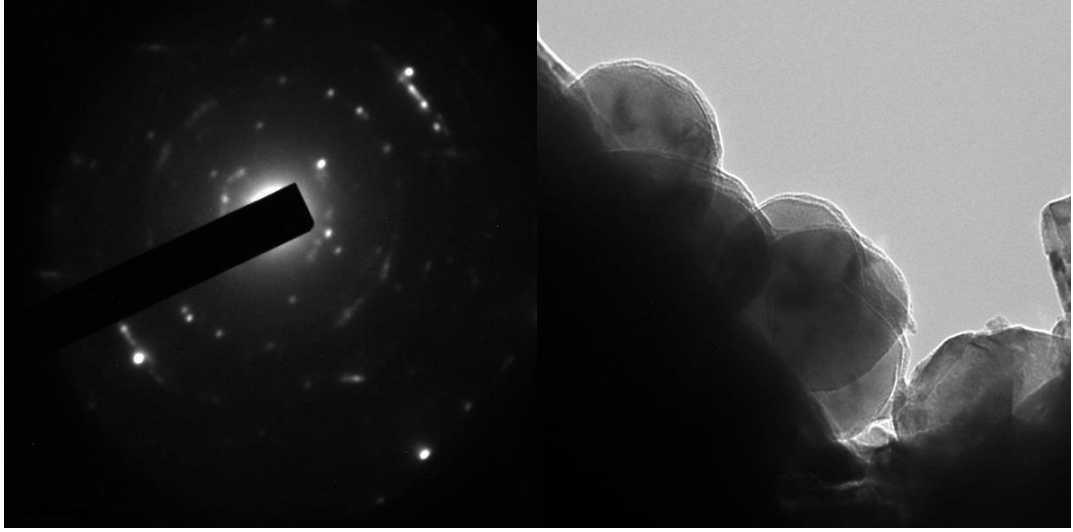
Şekil 4.155. Mon 3-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.155’ de verilen Mon 3-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



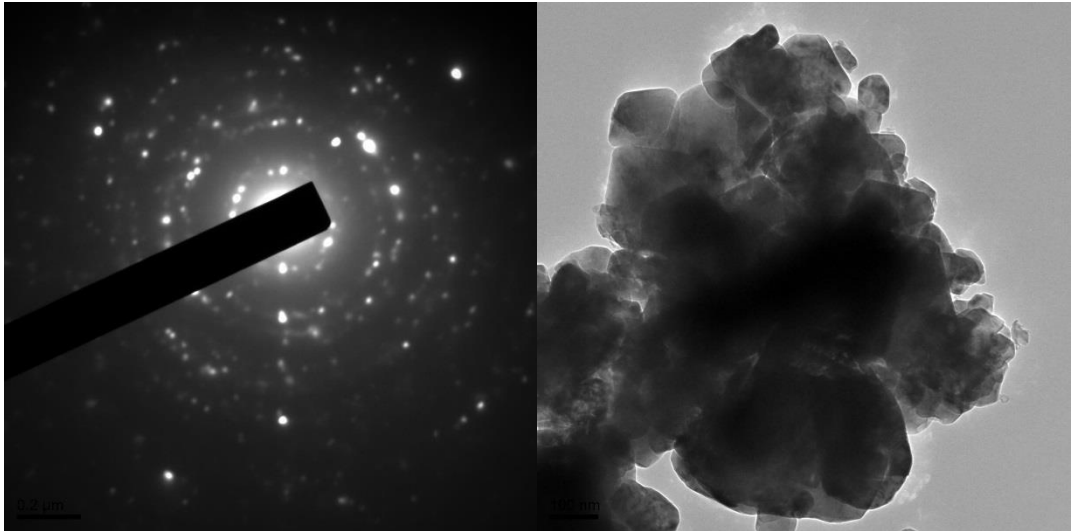
Şekil 4.156. Mon 3-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.156’ da verilen Mon 3-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin nanorod şeklinde ve nanoboyutta olduğu ve kısmen üst üste binmeler tespit edilmiştir.



Şekil 4.157. Mon 4-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.157’ de verilen Mon 4-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

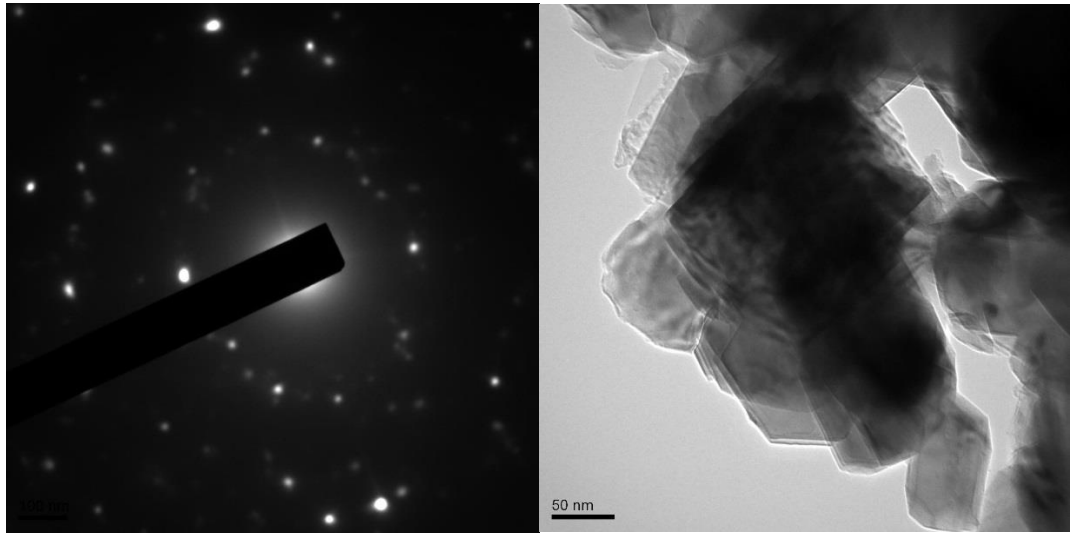


Şekil 4.158. Mon 4-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.158’ de verilen Mon 4-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, kısmen homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

4.5.5. LiCoM Serisi

Şekil 4.159-162’de LiCoM 1, LiCoM 2, LiCoM 3 ve LiCoM 4 malzemelerinden oluşan LiCoM serisinin TEM fotoğrafları verilmiştir.



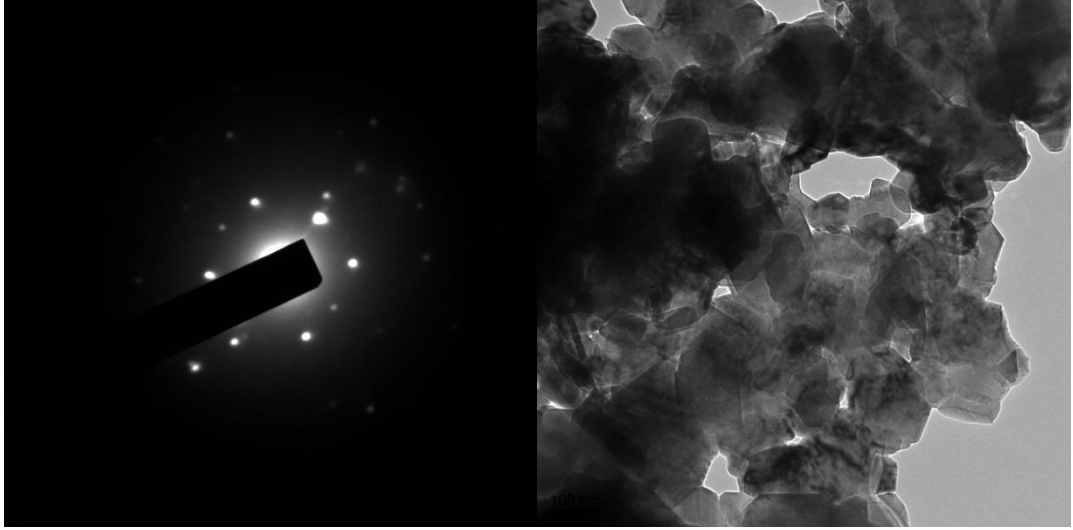
Şekil 4.159. LiCoM-1 TEM fotoğrafları

Şekil 4.159’ da verilen LiCoM-1 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



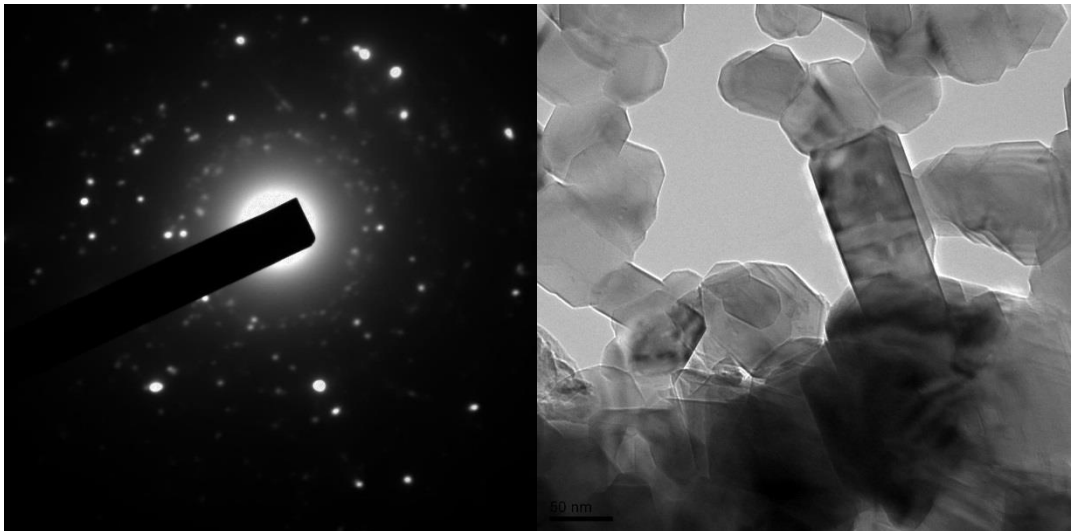
Şekil 4.160. LiCoM-2 TEM fotoğrafları

Şekil 4.160’ da verilen LiCoM-2 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.161. LiCoM-3 TEM fotoğrafları

Şekil 4.161’ de verilen LiCoM-3 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

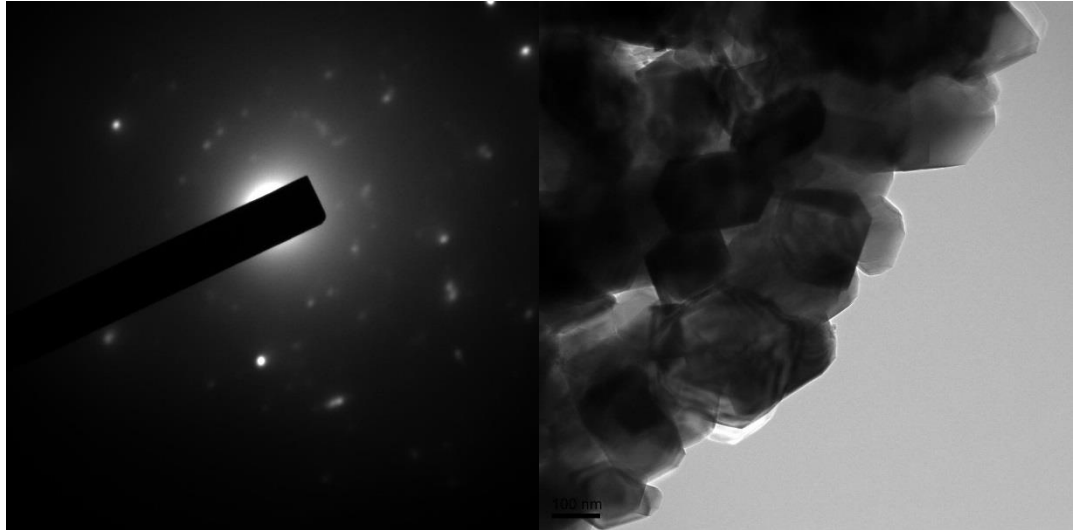


Şekil 4.162. LiCoM-4 TEM fotoğrafları

Şekil 4.162’ de verilen LiCoM-4 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

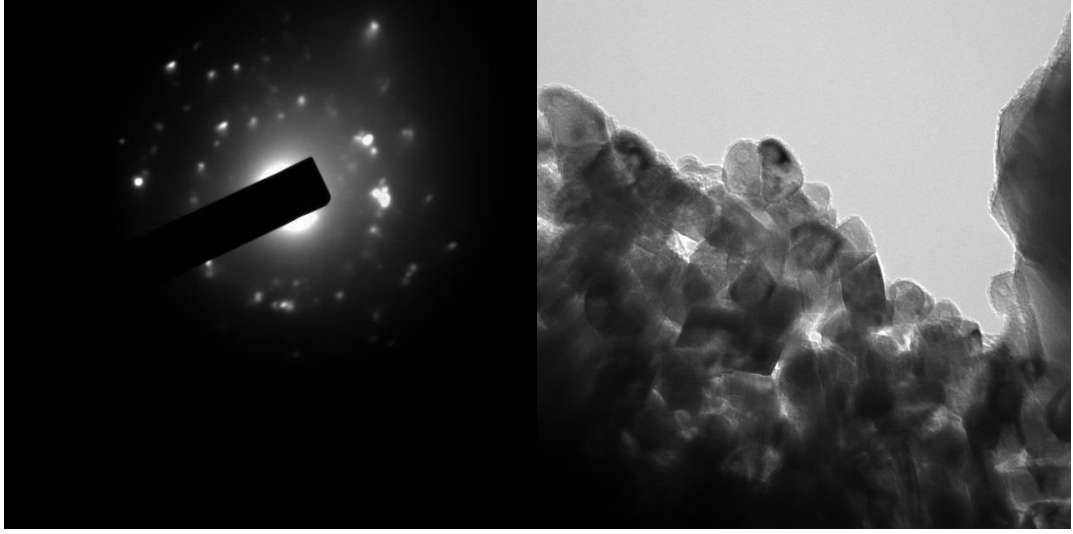
4.5.6. CoM serisi

Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden toplamda 8 adet oluşan CoM serisinin düzlemsel ve detaylı alınmış TEM fotoğrafları Şekil 4.163-170’ de verilmiştir.



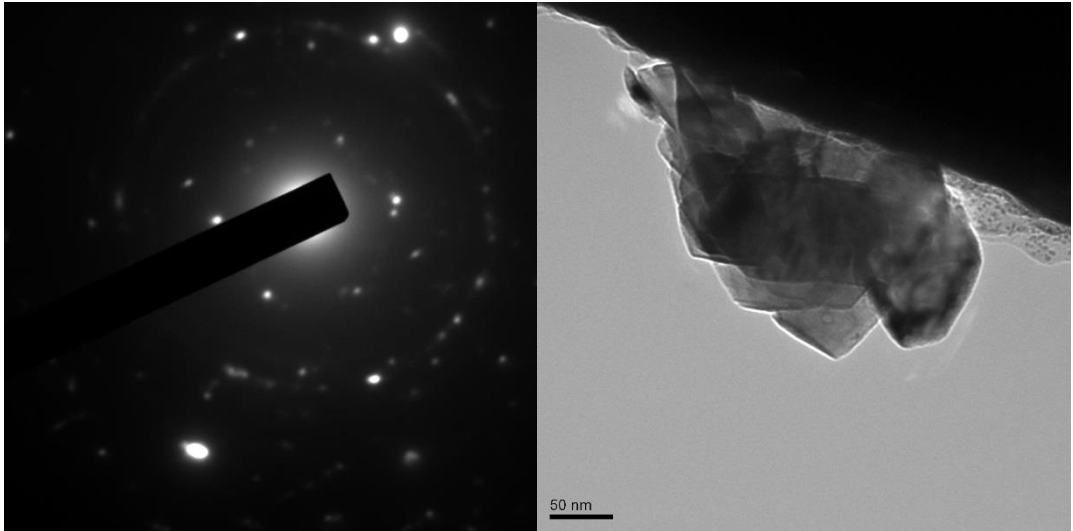
Şekil 4.163. CoM-1-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.163’ de verilen CoM-1-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



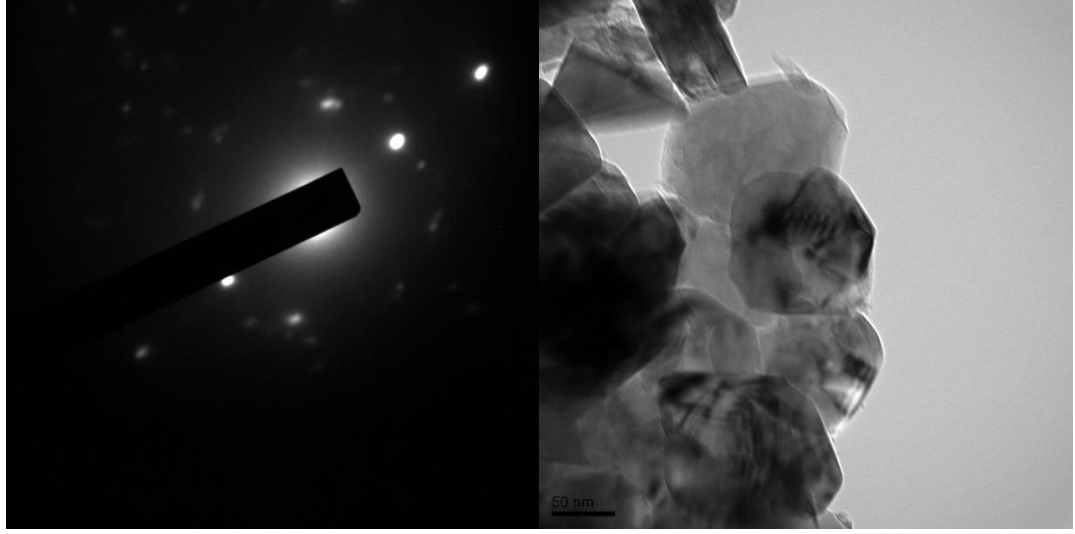
Şekil 4.164. CoM-1-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.164’ de verilen CoM-1-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir



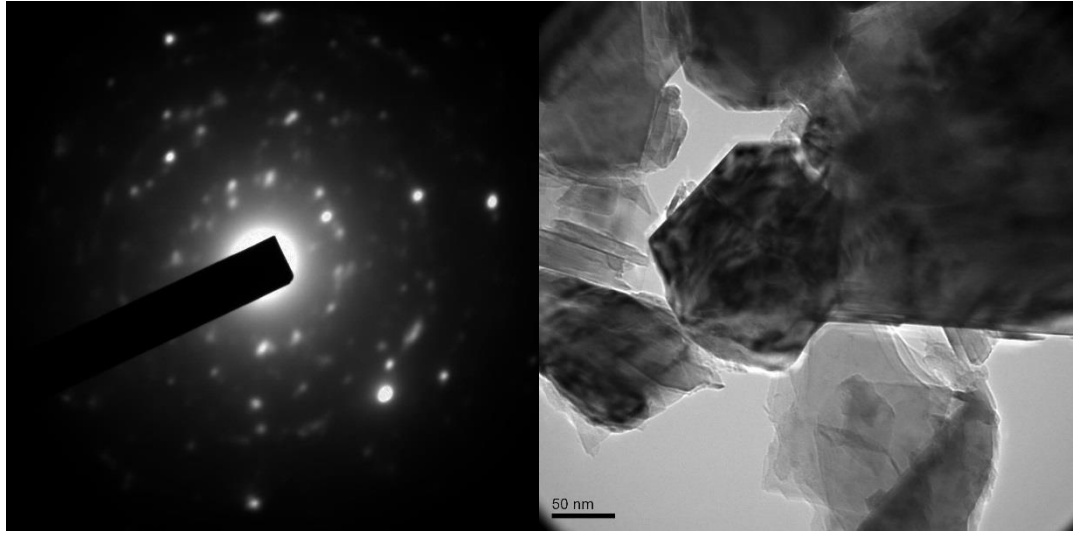
Şekil 4.165. CoM-2-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.165’ de verilen CoM-2-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.166. CoM-2-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.166’ da verilen CoM 2-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



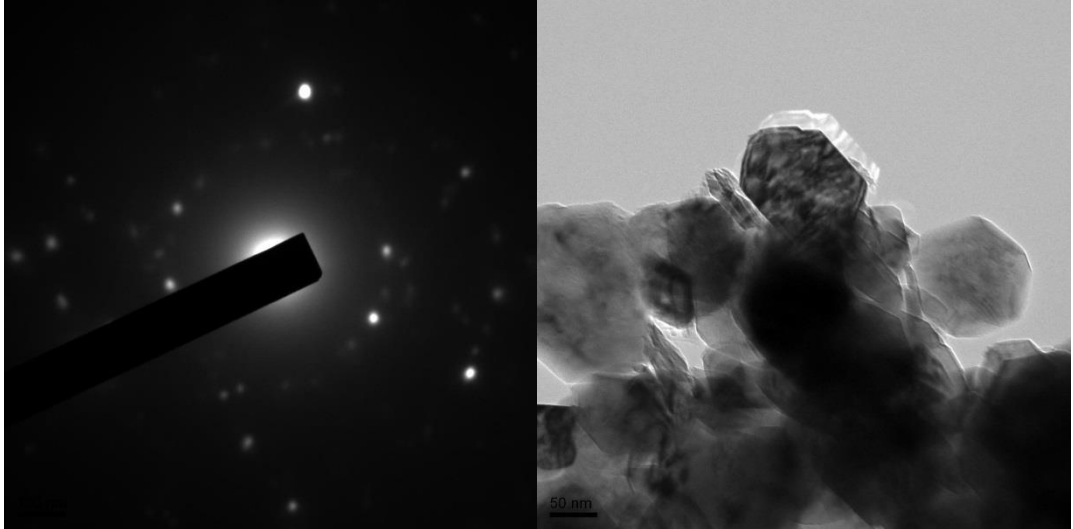
Şekil 4.167. CoM-3-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.167’ de verilen CoM 3-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve üst üste bindikleri tespit edilmiştir



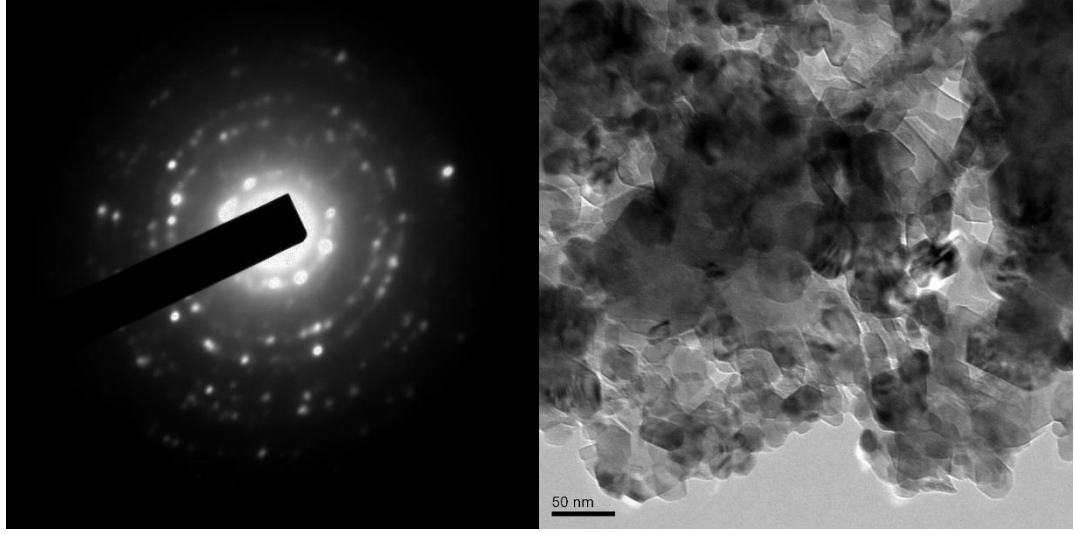
Şekil 4.168. CoM-3-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.168’ de verilen CoM 3-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir



Şekil 4.169. CoM-4-50 TEM fotoğrafları

Şekil 4.169’ da verilen CoM 4-50 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde tek halka yapısında süreklilik gösterdiği ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin ve nanoboyutta oldukları ve çoğunlukla üst üste bindikleri tespit edilmiştir.



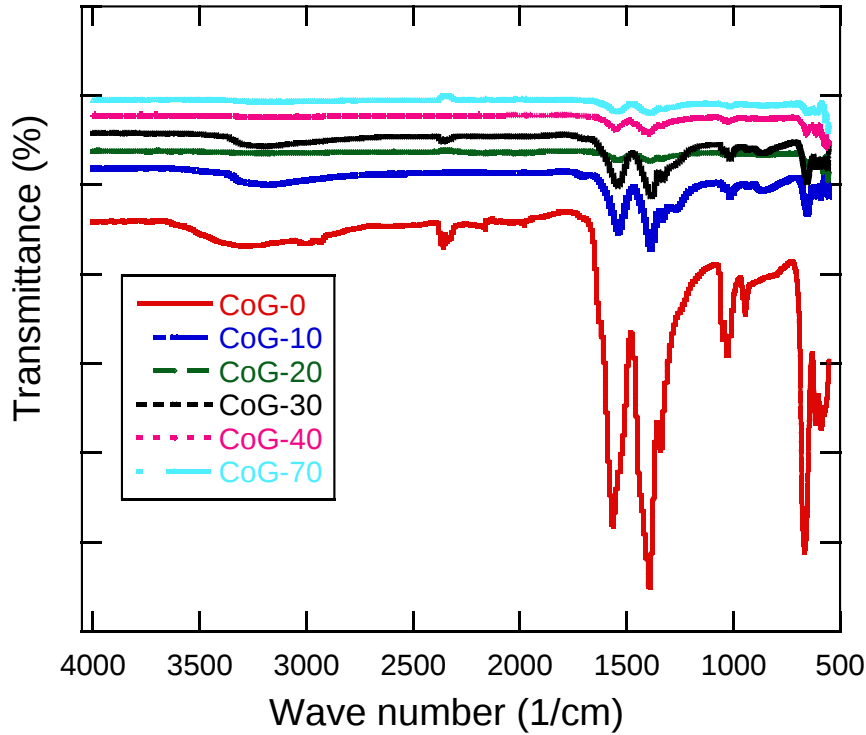
Şekil 4.170. CoM-4-100 TEM fotoğrafları

Şekil 4.170’ de verilen CoM 4-100 nanokompozitine ait TEM SAD görüntüsünde birçok halka yapısında bir süreklilik ve aydınlık alan görüntüsünde ise kompozitin tanelerinin belirgin, homojen dağılımlı ve nanoboyutta oldukları ve kısmen üst üste bindikleri tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA

5.1. CoG Serisi

CoG serisinin FTIR spektrumlarından OH gerilme bandı ($2600-3400\text{ cm}^{-1}$), C=O karbonil ve gerilme titreşimleri ($1530-1588\text{ cm}^{-1}$), üçüncü dereceden C-OH grubunu ($1365-1394\text{ cm}^{-1}$), C-O epoksi grubuna ($1005-1025\text{ cm}^{-1}$) tanımlayan pikler görülmektedir. Tüm nanokompozitlerin $580-655\text{ cm}^{-1}$ dalga numarasında güçlü ve keskin olan emilme piki Co-O titreşimini temsil etmekte ve nanokompozitlerin içindeki Co_3O_4 nanoparçacıklarının varlığını desteklemektedir. FTIR spektrumlarından alınan bu keskin piklerin Liu P. ve arkadaşlarının, Huang ve ekibinin, Shi ve ekibinin $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{G}$ üzerine yaptıkları çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldığında oldukça uyum içindedir (Huang S. vd., 2013; Liu P. vd., 2013; Shi P. vd., 2014). Ayrıca elde edilen FTIR bantlarının şiddetlerinin grafen içeriği ile bağlantılı olduğu Şekil 5-1’de açıkça görülmektedir. Buna göre grafen artışıyla pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 5.1. CoG serisi FTIR spektrumları

CoG serisinin EDX spektrumlarından tüm nanokompozitler için Co, O ve C elementlerinin pikleri elde edilmiştir. CoG-0 için grafen bulunmadığı için C’ a

rastlanmamıştır. Tüm spektrumlarda görülen diğer orta şiddetli pikler nanokompozitlerin ölçüme hazır hale getirilmesi için gerekli olan altın kaplamasından ileri gelmektedir. C elementinin birkaç farklı bölgelerden alınarak nanokompozitlerdeki atomikçe yüzde oranı sırasıyla CoG-10 için %24, CoG-20' de %19, CoG-30' da %24, CoG-40' da % 27 ve CoG-70 için % 28 olarak hesaplanmıştır.

Bölüm 4.3.1' de verilen CoG serisi SEM mikrograflarına göre serideki tüm nanoparçacıklar oldukça homojen bir dağılım sergilemektedir. CoG-0, CoG-10, CoG-20 ve CoG-40 nanokompozitleri çapları 50-120 nm arasında değişen dentrit ve küresel nanoparçacıklar tespit edilmiş olup bu durum yüksek enerji yoğunluğu ve iyi çevrim kararlılığına katkı sağlamaktadır (Rai A.K. vd., 2013b). CoG-30 nanokompozitinde hafif düzeyde yığın mevcuttur. CoG-70 nanokompozitinin çapları 60-140 nm arasında değişen köşegenli nanoparçacıklarla yüksek kristalin morfolojinde olduğu gözlenmiştir. Grafen katkısıyla nanokompozitlerin şekillerinde ve büyüklüklerinde değişimler gözlenmiştir. Özellikle CoG- 70 nanokompozitindeki köşegenli tanelerin görülmesi grafenin katkılanmasıyla kompozitlerin morfolojik olarak etkilendiğini göstermiştir. Bu nanoparçacık şekilleri ve boyutları Chi ve ekibinin, Rai ve ekibinin çalışmalarıyla benzerlik göstermiş olup literatür sonuçlarıyla uyum içindedir (Chi X. vd., 2013; Rai A.K. vd., 2013b).

Bölüm 4.4.1.' de verilen CoG serisi XRD desenleri için yansıma pikleri Fd3m uzay grubunda Co₃O₄ nanokompozitinin kübik faz durumu için indekslenmiştir. XRD desenleri serideki tüm nanokompozitler için yaklaşık 31°, 37°, 59° and 65° olan 2θ değerlerinde sırasıyla (222), (331), (533) ve (444) hkl parametrelili birkaç pik göstermiştir. Bu piklerin hepsi Co₃O₄ nanokompozitlerinde karakteristik pikler olduğu için kristal büyüklükleri hesaplanmamıştır. Kafes parametresi a=1.12 nm ve düzlemler arası mesafe d=0.243 nm olarak hesaplanarak kompozitlerin nonaboyutta oldukları ispatlanmıştır. Tüm pikler grafensiz Co₃O₄ nanokompozitlerine karşılık gelmektedir çünkü literatüre göre grafenin yansıma şiddet değerleri daha zayıftır (Chi X. vd., 2013).

Bölüm 4.5.1' de verilen TEM fotoğrafları görüntü kalitesi ve detaylı gözlem açısından aydınlık alan ve difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni ile alınmıştır. CoG serisinin tüm nanokompozitlerinin TEM fotoğrafları incelendiğinde köşegenli ve küresel şekilli nanoparçacıkların kristal boyutlarının çok küçük olduğunun kanıtlanması sağlanmıştır ve taneler ve tane sınırları tek tek görülebilmektedir. Bu durum lityum iyon pillerine elektrot malzemesi olarak kullanılabilmelerinde yüksek çevrim ömrü açısından önemlidir ve nanokompozitlerin iletkenliklerinin artışına işaretir (Zhang M. vd.,2014; Liu

P. vd., 2013). Ayrıca, aydınlık alan ve SAD desenlerinden Cog-0 nanokompozitinden CoG-70 nanokompozitine kadar üst üste binen nanoparçacıkların azaldığı görülmekte ve SAD deseniindeki halkaların sürekliliklerinde farklılıklar izlenmektedir.

5.2. LiXO₂ Serisi

LiXO₂ serisinin FTIR spektrumlarından X yerine kullanılan metal katkısı değişimiyle pik farklılıkları gözlemlendiği için bu analizler ayrı ayrı ele alınarak tartışılmıştır. Şekil 4.7’ de verilen LiNiO₂ nanokompoziti için geniş 3100-3700 cm⁻¹ dalga sayısı bölgesinde bir O-H gerilme bandı gözlemlenmiştir. Bu durum bu bant aralığında nikel hidroksit ve lityum hidroksitin bulunmadığı sonucunu doğurur. 1640 ve 1345 cm⁻¹’ de görülen bantlar C-O-O olarak belirlenmiştir ve karboksil grubu bantları metal sitrata karşılık gelen 738, 860 ve 1085 cm⁻¹ değerlerinde görülmektedir. Metal oksite karşılık gelen titreşimde 595 cm⁻¹ değerinde görülmektedir. Chang ve arkadaşının yaptıkları ve Lin S.P. ve ekibinin yaptıkları çalışmalarla benzer sonuçlar gösterdiği görülmektedir (Chang C. C., Kumta P.N., 1998; Lin S.P., vd., 2001). Şekil 4.8’ de verilen LiMnO₂ nanokompozitinin FTIR spektrumunda C-C, C-H, C-H ve Mn-O bağlanmalarına karşılık gelen titreşimler sırasıyla 1424, 1085, 860 and 627 cm⁻¹ değerlerinde görülmektedir. Li C. ve ekibinin çalışmalarıyla benzerlik gösteren FT-IR pikleri literatürle uyum içindedir (Liu C., vd. 2012). Şekil 4.9’ da verilen LiCoO₂ nanokompoziti 3400 cm⁻¹ değerinde kobaltın oksit durumuna ve Li⁺ iyonlarının sıradan dağılımına ve hidroksil gruba bağlanan geniş bir banda sahiptir. 2430 cm⁻¹ değeri O-H bandına karşılık gelmektedir. 1790 ve 1640 cm⁻¹ değerlerindeki küçük pikler ve 1330 cm⁻¹’daki keskin pik metal iyonlarıyla birlikte karbonil gruba (COO) dayanmaktadır. C- H bandı ve O-Co-Co titreşimleri sırasıyla 1050 and 590 cm⁻¹ değerlerinde görülmüştür. Yang W.D. ve ekibinin çalışmalarıyla benzerlik gösteren FT-IR pikleri literatürle uyum içindedir (Yang W.D., vd. 2010). Şekil 4.10’ da verilen LiCuO₂ titreşim karakteristiği 590 cm⁻¹ değerinde O-Cu-Cu titreşimini temsil eden farklı bir pik dışında LiCoO₂ nanokompozitine çok benzerdir. Ayrıca 3400 cm⁻¹ değeri civarındaki geniş pikin bakırın oksitlenme durumu, Li⁺ iyonlarının rastgele dağılımı ve hidroksil grubuna bağlanabilir.

LiXO₂ serisinin EDX spektrumlarından beklenen elementler gözlemlenmiştir. Sadece Li elementinin literatür sonuçlarında da olduğu gibi cihaz şartlarından dolayı görülmesi mümkün olamamaktadır. CoG serisinde olduğu gibi ölçüm için altın kaplama yapıldığından dolayı bazı safsızlık pikleri de görülmektedir. X yerine kullanılan elementlerin atomikçe

yüzdeleri sırasıyla LiNiO₂ nanokompozitinde % 12 Ni, LiMnO₂' de %22 Mn, LiCoO₂' de %26 Co ve LiCuO₂ nanokompozitinde % 15 Cu hesaplanmıştır.

LiXO₂ (X=Ni, Mn, Co, Cu) serisine ait nanokompozitlerin SEM mikrograflarında çekim kalitesi açısından 100 nm' de 50000 büyütmeyle alınmıştır. Bölüm 4.3.2' deki SEM görüntüleri incelendiğinde nanokompozitlerin morfolojilerinin X olarak katkılandırılan metale bağlı olarak değiştiği görülmektedir. LiNiO₂ nanokompozitine ortalama 35-85 nm arasında değişen çaptaki küresel yapılar ve nanoparçacıkların homojen dağılımını sergilemiştir. LiNiO₂ için bu SEM sonuçları yapılan çalışmalarla kıyaslandığında nanoparçacıklar çok iyi ve daha küçük boyuttadır (Chang C.C.ve Kumta P.N., 1998) LiMnO₂ nanokompoziti 60-276 nm ortalama çaplı karnabahar yapılı küresel parçacıklardan oluşan kompleks bir yapı sergilemektedir. Bu sonuçlar literatürle benzerlik göstermekte olup LiMnO₂ nanokompozitinin büyüklükleri LiNiO₂' den daha büyüktür (Ji H. vd., 2010). LiCoO₂ kompoziti nanoparçacıkları iyi bir dağılım ve ortalama 80-290 nm çaplı köşegenli yapı sergileyerek literatürle benzerliğini ortaya koymaktadır (Cao J. vd., 2015). LiCuO₂ nanokompoziti 330-830 nm büyüklüğündeki çaplarda köşegen bir şekle sahiptir. LiXO₂ serisinin nanoparçacık çapları ve şekilleri eklenen metale göre değişim göstermiştir ve çapı en büyük nanokompozitin LiCuO₂ olduğu görülmüştür.

Bölüm 4.4.2' de verilen XRD desenleri X yerine eklenen metal değişikçe yapıyı değiştirdiği için ayrı ayrı tartışılmıştır. LiNiO₂ nanokompoziti birçok kristalin piklerine ve NiO, LiNO₃ ve LiOH gibi reaksiyona girmemiş lityum bileşiklerinin olduğu bazı pikler sergilemiştir. LiNiO₂ nanokompozitinin ana piki R-3m uzay gruplu bir rombohedral yapıya sahiptir. LiMnO₂ nanokompoziti Pmmn uzay gruplu ortorombik fazda indekslenmiştir. Nanokompozitin birçok LiMnO₂' in ortorombik fazlarına ve Mn₃O₄ gibi manganez asetat sulu çözeltisi ve LiOH sulu çözeltisinin karışımı olan birkaç pik gözlenmiştir. LiCoO₂ nanokompoziti R-3m uzay grubunda indekslenmiştir ve nanokompozit LiCoO₂' in kristalin yapılarına karşılık gelen pekçok pike ve birkaç LiOH sulu çözelti piklerini sergilemiştir. LiCuO₂ nanokompozitinin de kristalin piklerine ve LiOH sulu çözelti piklerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm pikler ve fazların rapor edilmiş çalışmalarla örtüştüğü tespit edilmiştir (Arachi Y. vd., 2012; Ji H. vd., 2010; Myung, S. T. vd., 2002; Song M.Y. vd., 2002; Zhang L., vd., 2002; Lu C.H. vd., 2004; Ou Y. vd.,2013).

Tüm nanokompozitlerin kristalin büyüklükleri Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.1' de verilmiştir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Eşitlikte λ , XRD (Cu K_{α}) ışını dalga boyu, β (FWHM) ana pikin yarı maximum genişliği ve θ Bragg yansıma açısıdır. Tüm nanokompozitlerin kristalin büyüklükleri birbirinden farklı ve LiCoO₂ nanokompoziti maksimum değere sahiptir. FWHM değeri kristallerin uzunluk ve istiflenme kusurlarına bağlıdır. LiMnO₂ nanokompozitinin en büyük FWHM değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu değer H. Ji tarafından rapor edilen çalışmadan daha büyüktür (Ji H., vd. 2010).

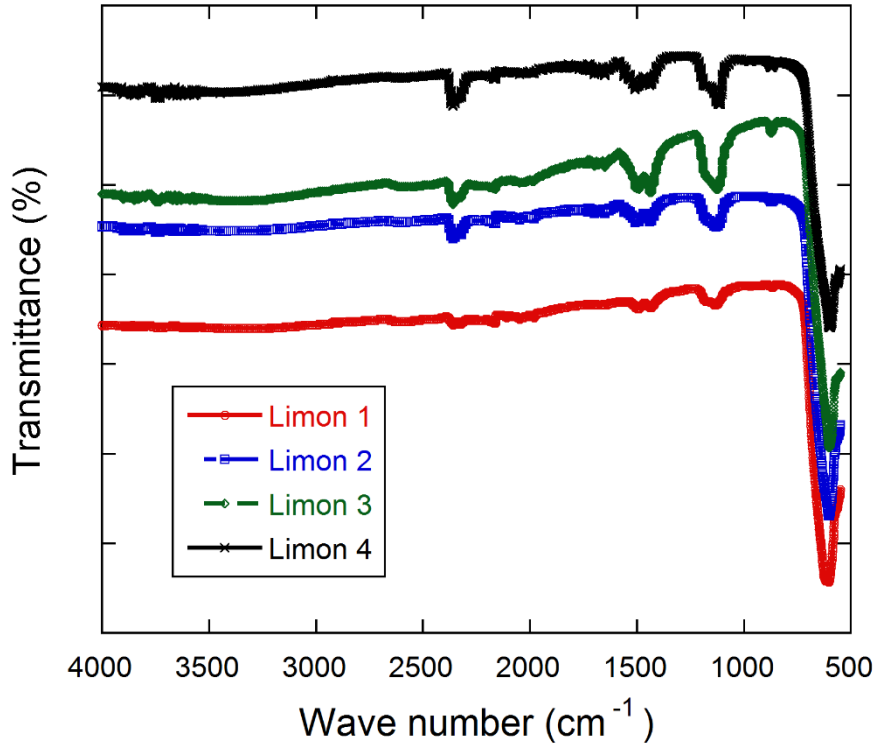
Tablo 5.1. LiXO₂ Serisi XRD parametreleri ve kristal büyüklükleri

Nanokompozit	h	k	l	2 θ (°)	FWHM	D (nm)
LiNiO ₂	1	0	4	43.48	0.480	8.909
LiMnO ₂	0	2	1	45.04	0.805	5.342
LiCoO ₂	0	1	2	39.12	0.284	14.843
LiCuO ₂	-1	1	1	38.68	0.525	8.018

Bölüm 4.5.2’ de verilen aydınlık alan ve SAD desenini içeren TEM görüntüleri incelendiğinde X yerine gelen metale göre tanelerde ve difraksiyon halkalarında değişiklikler gözlenmiştir. Aydınlık alan fotoğraflarında her nanokompozitin tane sınırları ve büyüklükleri tek tek görülebilmektedir. LiNiO₂ nanokompozitinde aydınlık alan görüntüsünde küresel ve düzenli küçük taneler gözlenmiştir ve SAD deseni halka şeklinde olup hemen hemen süreklilik göstermektedir. LiMnO₂ nanokompozitinin nanoparçacıkları da LiNiO₂ kompozitine benzer şekildedir. LiCoO₂ nanokompozitinin taneleri belirgin ve köşegenli olup SAD deseni halka şeklinde ve kesikli durumdadır. LiCuO₂ nanokompozitinde nanoparçacıkları belirgin sınırlı ve üst üste binmenin daha fazla olduğu görülmüştür. SAD deseni halka yapısından uzak olmakla birlikte süreklilik göstermektedir. Bu serideki tüm nanokompozitlerin tane boyutlarına bakıldığında çok küçük boyutlarda olmaları ve yer yer üst üste binmeleri ve düzenlilikleri lityum iyonları ve elektronların geçişlerinde kısa mesafeler almaları bakımından önem arz etmektedir. TEM sonuçları rapor edilen çalışmalarla uyum içindedir (Amatucci G.G. vd., 1996; Arachi Y. vd., 2011; Zhao H. vd., 2015; Ding K. vd., 2015).

5.3. Limon Serisi

Şekil 5.2’ de Limon-1, 2, 3 ve 4 olarak adlandırılan ve $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ nanokompozitinden oluşan limon serisinin FTIR grafikleri üst üste çizilerek verilmiştir. Spektrumların hepsinde aynı noktalarda benzer piklere rastlanmaktadır. Bu durum tüm nanokompozitlerin kimyasal bağlanmalarında değişiklik olmadığını ve aynı bağlanmalara sahip olduklarının göstergesidir. Pik şiddetlerinde Limon-1 nanokompozitinden Limon-4 nanokompozitine doğru azda olsa artış gözlenmektedir. 2295-2395 cm^{-1} değerleri arasındaki küçük pikler Li^+ iyonlarının sıradan dağılımına ve hidroksil gruba bağlanan banda sahiptirler. 1504 ve 1437 cm^{-1} noktalarında görülen ikili pikler LiNiO_2 ve LiMnO_2 nanokompozitlerinde görülen C-O-O ve C-C bağlanmaları olarak, 1150’ de görülen Ni-O, Mn-O ve Al-O bağlanmaları olarak, 600’ de görülen keskin pikler FTIR kartlarına göre O-Ni-Ni, O-Mn-Mn, O-Al-Al olarak tahmin edilmektedir. Zhang ve ekibinin, Whitfield ve arkadaşının yaptığı çalışmalarla benzer sonuçlar içinde olması FT-IR piklerinin literatürle uyum içinde olduğunu ispatlamaktadır (Zhang Q., vd., 2014; Whitfield, P., vd., 2000).



Şekil 5.2. Limon Serisi FTIR spektrumları

Limon serisinin EDX spektrumlarından beklenen elementler gözlenmiştir. Sadece Li elementinin literatür sonuçlarında da olduğu gibi cihaz şartlarından dolayı görülmesi

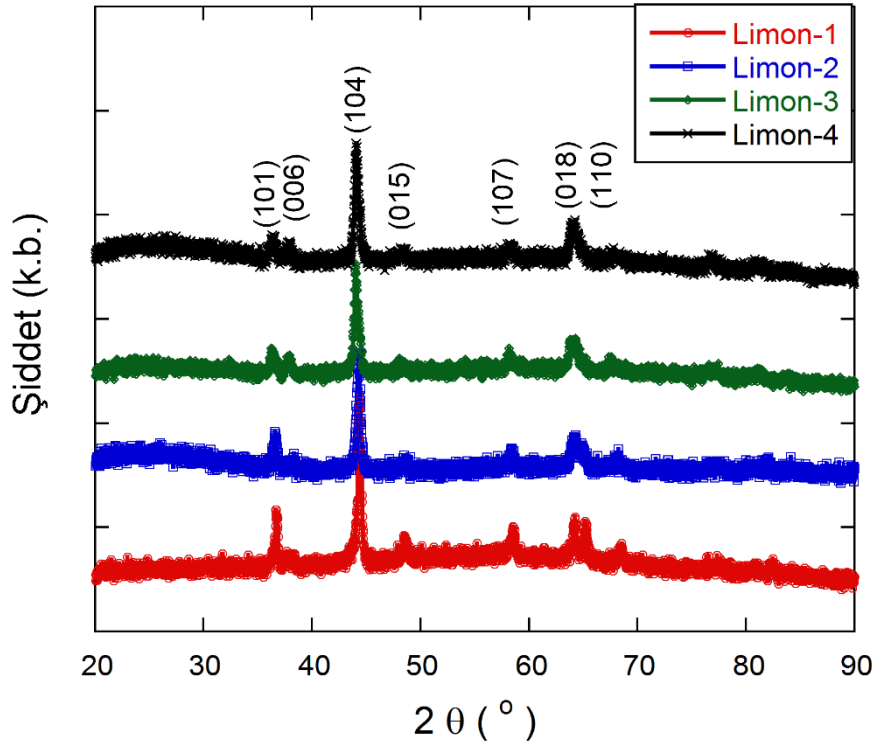
mümkün olamamaktadır. Yine önceki ölçümlerde de olduğu gibi cihaza yerleştirme aşamasından kaynaklanı safsızlık pikleri görülmektedir. Ana elementler için atomik yüzdelere Tablo 5.2’ de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi çift metal katkılı bu nanokompozit malzemelerde Ni oranı artarken Mn oranı azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuç olup aynı şekilde Al oranı da artış göstermektedir.

$\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ nanokompozitlerinden x ve y değeri değiştirilerek Limon-1,2,3 ve 4 olarak kodlanan Limon serisi SEM mikrografları incelendiğinde tüm nanokompozitlerin homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Nanoparçacıkların ortalama çap büyüklükleri birbirlerine benzer olduğu ve küresel ya da köşegenli şekillerden oluştukları gözlenmiştir. Çift metal katkılı benzer literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları görülmektedir (Tang A ve Huang K., 2005)

Tablo 5.2. Limon Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları		
	Mn	Ni	Al
Limon-1	37.4	9.23	1.44
Limon-2	23.56	12.25	1.6
Limon-3	17.96	16.78	1.73
Limon-4	17.82	17.49	1.9

Limon Serisi kristal yapısının aynı oldukları Şekil 5.3’ te verilen üst üste çizilmiş XRD desenlerinden açıkça görülmektedir. Seride ki tüm kompozitlerin pik şiddetleri arasında çok az farklılıklar görülmüştür. Safsızlık fazlarına rastlanmayan XRD desenlerinde ana pik (104) hkl parametrelili hegzagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiştir. Diğer karakteristik pikler (101), (006), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak FWHM değeri 0.400 ve kristal büyüklükleri 4.73 nm olarak ölçülmüştür. Limon serisinin kristalografik yapısının He ve ekibi ile Tang ve arkadaşının yaptığı çalışmalarla benzerlik göstermesi ve LiMO_2 grubundaki malzemeler gibi hegzagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapılı olması literatürle uyum içinde olduğunu ispatlamıştır (Tang A ve Huang K., 2005; He Z., vd, 2013).

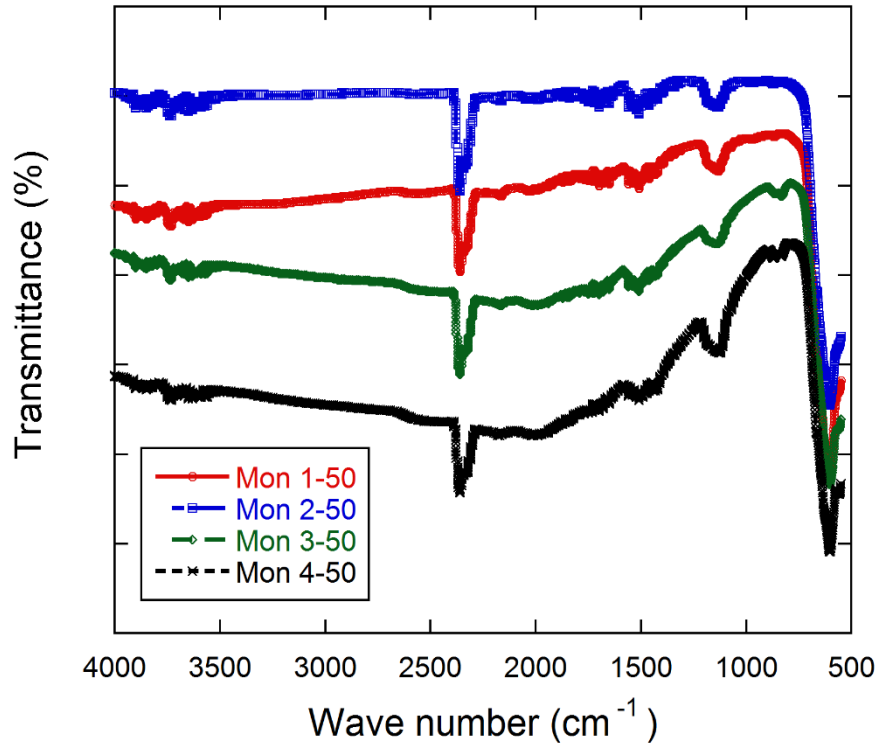


Şekil 5.3. Limon Serisi XRD desenleri

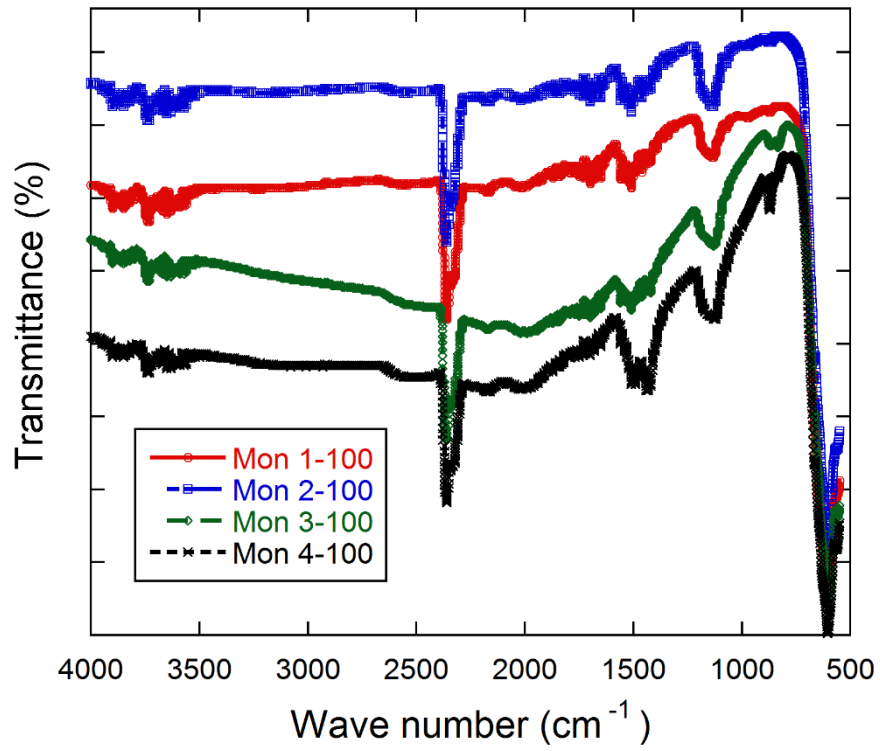
Bölüm 4.5.3’ de verilen aydınlık alan ve SAD desenini içeren TEM görüntüleri incelendiğinde nanoparçacıkların belirgin sınırlı ve üst üste binmenin fazla olduğu görülmüştür. SAD deseni halka yapısında olup süreklilik göstermektedir. Bu serideki tüm nanokompozitlerin tane boyutlarına bakıldığında çok küçük boyutlarda olmaları ve yer yer üst üste binmeleri ve düzenlilikleri lityum iyonları ve elektronların geçişlerinde kısa mesafeler almaları bakımından önemli sonuçlar içerisinde olduklarının göstergesidir.

5.4. Mon Serisi

Limon serisine 50 ve 100 mg grafen eklenmesiyle $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ nanokompozitlerinden oluşan Mon serisine ait FTIR grafikleri Mon-50 ve Mon-100 serisi olarak sırasıyla Şekil 5-4 ve 5-5’ de üst üste çizdirilerek verilmiştir. Mon-50 ve Mon-100 serilerinin her ikisinde görülen pik karakteristiklerinin aynı olduğu görülmektedir. Limon serisiyle de aynı pik karakteristiğine sahiptir. Ayrıca grafen katkısıyla pik şiddetlerinde açık bir artış görülmektedir.



Şekil 5.4. Mon-50 Serisi FTIR spektrumları



Şekil 5.5. Mon-100 Serisi FTIR spektrumları

EDX sonuçlarından Mon Serisi içinde beklenen elementler ve cihaz kaynaklı safsızlık piklerine rastlanmıştır. Grafen katkı oranına göre Mon-50 ve Mon-100 serisi olarak iki gruba ayrılan Mon serisine ait metal ve karbon atomik yüzde oranları tablo 5.3 ve 5.4’de verilmiştir. Tablolara bakıldığında Mn oranının hemen hemen azalarak Ni oranının artışına ve grafen eklenmesiyle oluşan C oranı artışına rastlanmaktadır.

Tablo 5.3. Mon-50 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

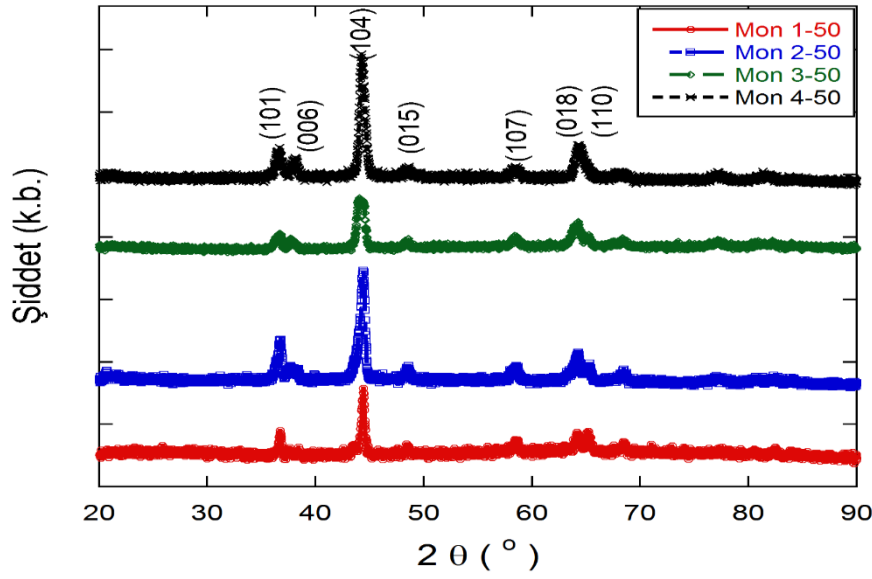
Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları			
	Mn	Ni	Al	C
Mon 1-50	14.42	5.13	1.29	19.41
Mon 2-50	12.85	9.9	1.38	24.45
Mon 3-50	18.08	11.66	1.49	31.7
Mon 4-50	12.53	14.19	1.29	25.82

Tablo 5.4. Mon-100 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

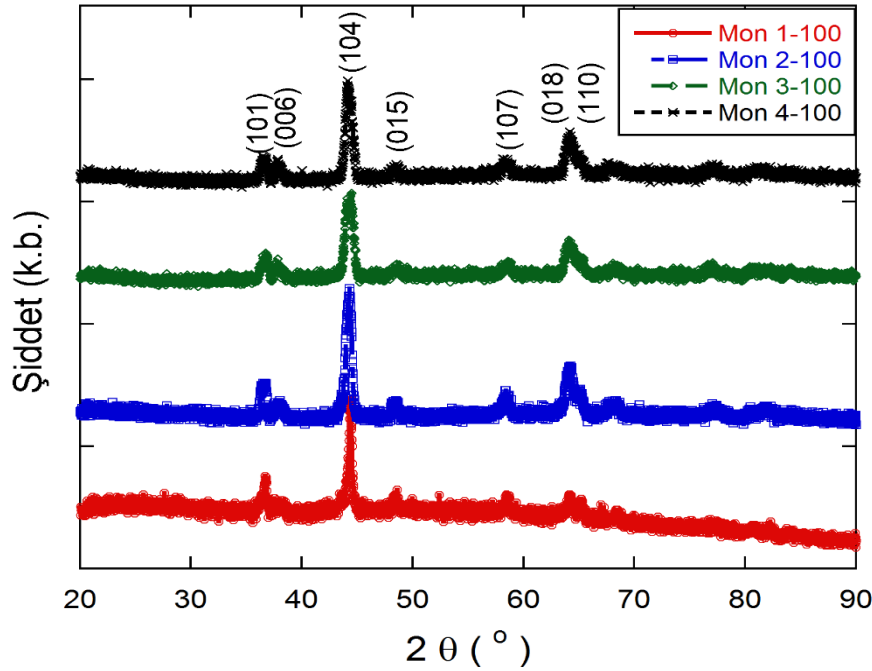
Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları			
	Mn	Ni	Al	C
Mon 1-100	18.28	6.73	1.62	18.05
Mon 2-100	12.24	11.29	1.45	22.66
Mon 3-100	10.59	12.96	1.15	25.13
Mon 4-100	11.87	11.39	0.82	26.08

Limon Serisindeki nanokompozitlere 50 ve 100 mg oranlarında grafen katılarak elde edilen bu seride hem çift metal katkısı ham de grafenin katkısı SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Grafen içeren çift metal katkılı bu seride nanoparçacıkların ortalama çaplarının büyüdüğü ve daha çok köşegenli şekil sergiledikleri görülmüştür (bölüm 4.3.4). Tüm nanokompozitler 100 nm büyüklük ve 50000 büyümeyle alınırken Mon-50 nanokompozitinde daha büyük çaplarla nanoparçacıklar ancak μm boyutta ve 10000 büyütmede iyi görüntü alınabilmektedir. Ayrıca Mon 4-100 nanokompoziti de diğerlerinden farklı olarak neredeyse tamamen küresel ve daha küçük nanoparçacıkların homojen dağıldığı bir yapı sergilemiştir. Literatür çalışmalarına rastlanamadığı için karşılaştırma yapılamamıştır. Bu seri için genel olarak grafen katkısının yapıyı ve çap büyüklüğünü değiştirdiği sonucuna varılmıştır.

Mon Serisinin XRD desenleri Şekil 5.6 ve 5.7’de verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde Mon-50 ve Mon-100 serisindeki tüm kompozitlerin pik şiddetleri arasında çok az farklılıklar ve aynı tip desenler görülmüştür. Safsızlık fazlarına rastlanmayan XRD desenlerinde ana pik (104) hkl parametrelili hekzagonal α -NaFeO₂ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiştir. Diğer karakteristik pikler (101), (006), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. Bu kristalografik yapının Limon serisindeki yapıyla aynı olduğu sadece pik şiddetlerinde hafif farklılıklar olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum grafen katkısının kristalografik yapıyı değiştirmediğini göstermektedir.



Şekil 5.6. Mon 50 serisi XRD desenleri

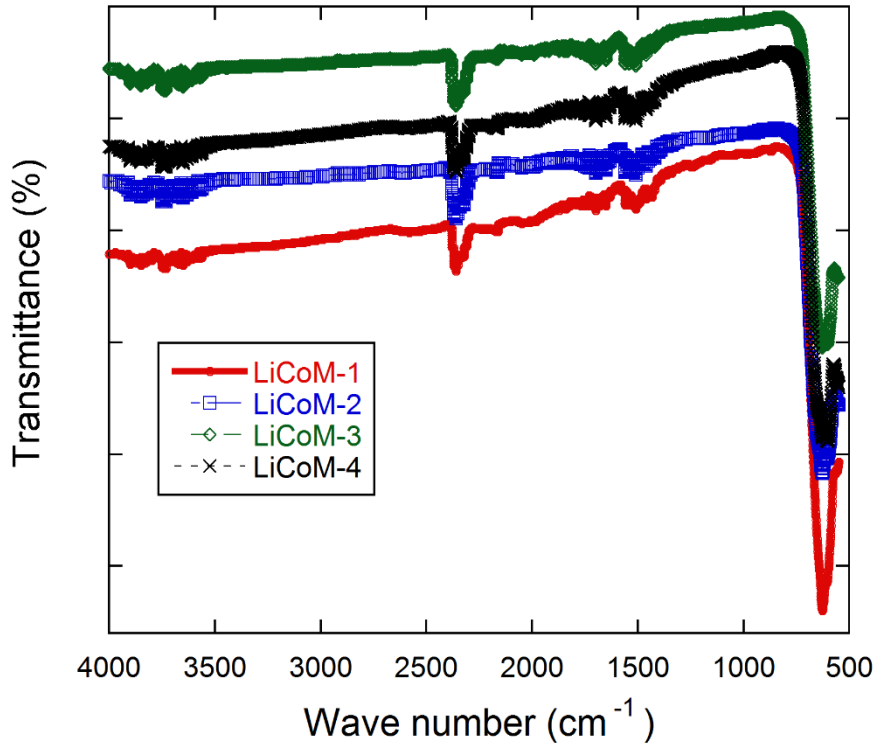


Şekil 5.7. Mon 100 serisi XRD desenleri

Bölüm 4.5.4’ te verilen aydınlık alan ve SAD desenini içeren TEM görüntüleri incelendiğinde nanoparçacıkların belirgin sınırlı ve üst üste binmenin fazla olduğu görülmüştür. SAD deseni halka yapısında olup çoğunlukla süreklilik göstermektedir. Bu serideki tüm nanokompozitlerin tane boyutlarına bakıldığında çok küçük boyutlarda olmaları ve yer yer üst üste binmeleri ve düzenliliklerinin lityum iyonları ve elektronların geçişlerinde kısa mesafeler almaları bakımından önemlidir. Mon 3-100 nanokompoziti hariç diğer kompozitler küresel veya daha çok köşegenli yapı sergilerken, Mon 3-100 nanokompozitinde nanorod yapısı gözlenmiştir.

5.5. LiCoM Serisi

Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM-2, LiCoM-3 ve LiCoM-4 kodlu $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ malzemelerinden oluşan LiCoM serisinin FTIR spektrumlarının üst üste çizilmiş hali Şekil 5,8’de verilmektedir. Aynı noktalarda aynı tip bağlanma ve titreşimler serideki tüm nanokompozitler için görülmüştür. $590\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen en şiddetli pikler Li-O bandı ve CoO_6 yapısı içindeki Co-O bantlarını temsil etmektedir. $1560\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ civarındaki zayıf titreşimler C-O-O bağlanmaları, 2360 cm^{-1} civarında görülen daha büyük pikler ise Li^+ iyonlarının sıradan dağılımına ve hidroksil gruba bağlanan banda sahip oldukları tahmin edilmektedir. $3600\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen çok zayıf titreşimlerinde OH bandı gerilmeleri kaynaklıdır. Benzer piklerin ve bantların Sun S ve ekibi ile Nithya ve ekibinin çalışmalarında da görülmesi FT-IR sonuçlarının literatür uyumu açısından ispat niteliğindedir (Nithya C. vd., 2009; Sun S. vd., 2015).



Şekil 5.8. LiCoM Serisi FTIR spektrumları

LiCoM serisine ait EDX spektrumları incelenip metal iyonlarının atomik % oranları Tablo 5.5’ de verilmiştir. EDX analiz sonuçlarında beklenen elementler doğrulanmış ve cihaz kaynaklı safsızlık piklerine rastlanmıştır. Tablo incelendiğinde Mn oranının azalarak Ni oranının hemen hemen artışı görülmektedir.

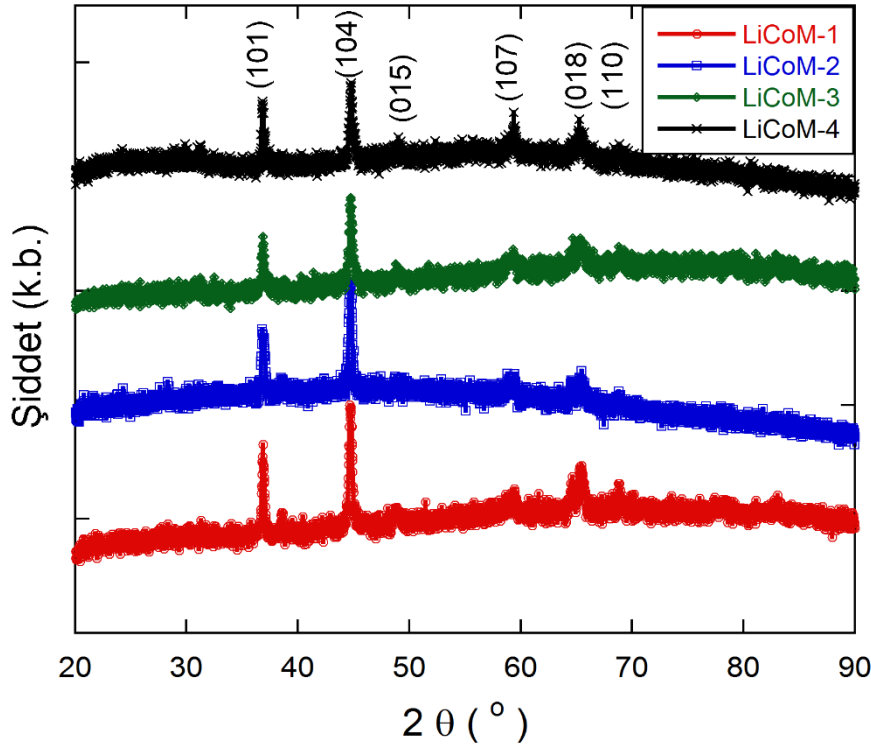
Tablo 5.5. LiCoM Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları		
	Mn	Co	Al
LiCoM-1	21.64	10.1	2.26
LiCoM-2	19.19	9.85	1.45
LiCoM-3	16.72	13.88	1.88
LiCoM-4	14.63	12.31	2.45

$\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ nanokompozitlerinden x ve y değeri değiştirilerek LiCoM-1,2,3 ve 4 olarak kodlanan LiCoM serisi SEM mikrografları incelendiğinde tüm nanokompozitlerin homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. 100 nm boyutlu ve 50000 büyütme görüntüleri incelendiğinde Limon serisine göre daha çok köşegenli yapı sergilediği

ve bu durumun Ni yerine Co katkısından dolayı olduğu söylenebilir. Ara ara küresel nanoparçacıklara da rastlanan LiCoM serisi nanokompozitleri çapları ortalama 92-225 nm arasında değişmektedir.

Lityum metal oksit nanokompozitleri temsil eden LiCoM serisi XRD desenlerinin üst üste çizilmiş hali Şekil 5.9’da verilmiştir. XRD desenleri Limon serisi nanokompozitleri ve literatürdeki LiMO_2 malzemeleriyle aynı pik noktalarında aynı yapıyı göstermiştir. Safsızlık fazlarına rastlanmayan XRD desenlerinde ana pik (104) hkl parametrelili hekzagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapılı ve R3m uzay grubunda indekslenmiştir. Diğer karakteristik pikler (101), (015), (107), (018) ve (110) hkl parametrelili olarak tespit edilmiştir. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak FWHM değeri 0.400 ve kristal büyüklükleri 4.95 nm olarak ölçülmüştür (Sun S. vd., 2015; Yuan X. vd., 2015). LiCoM serisinin kristalografik yapısının Li D. ve ekibi ile Yim H. ve arkadaşının yaptığı çalışmalarla benzerlik göstermesi ve LiMO_2 grubundaki malzemeler gibi hekzagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapılı olması literatürle uyum içinde olduğunu ispatlamıştır (Li D., vd. 2006; Yim H., vd. 2012).



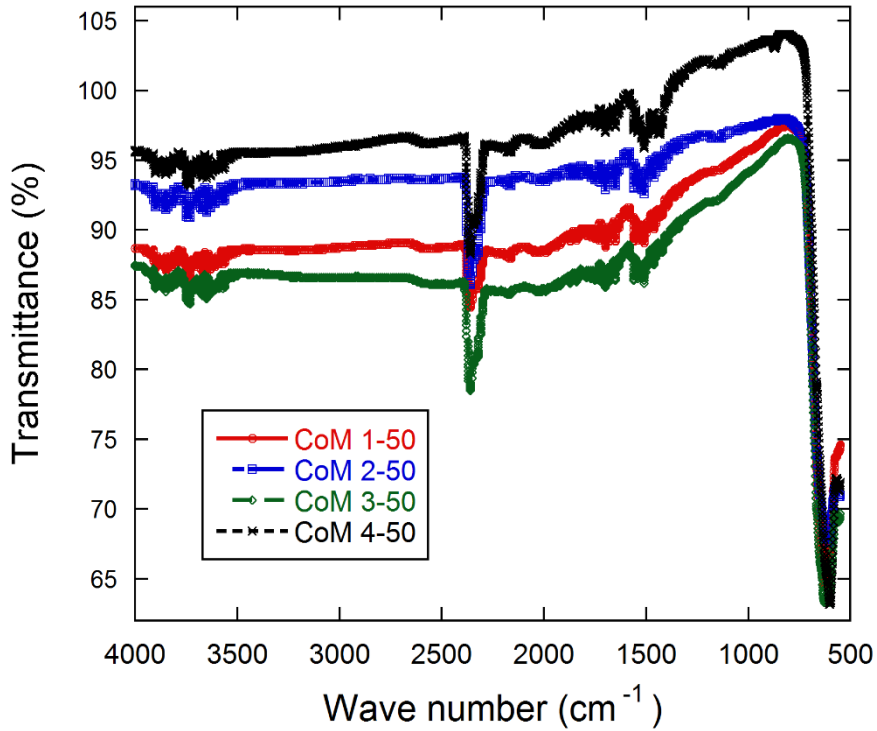
Şekil 5.9. LiCoM Serisi XRD desenleri

LiCoM serisinin bölüm 4.5.5’ te verilen aydınlık alan TEM görüntülerinde nanoparçacıkların belirgin sınırlı olduğu ve yer yer üst üste bindikleri görülmüştür. SAD

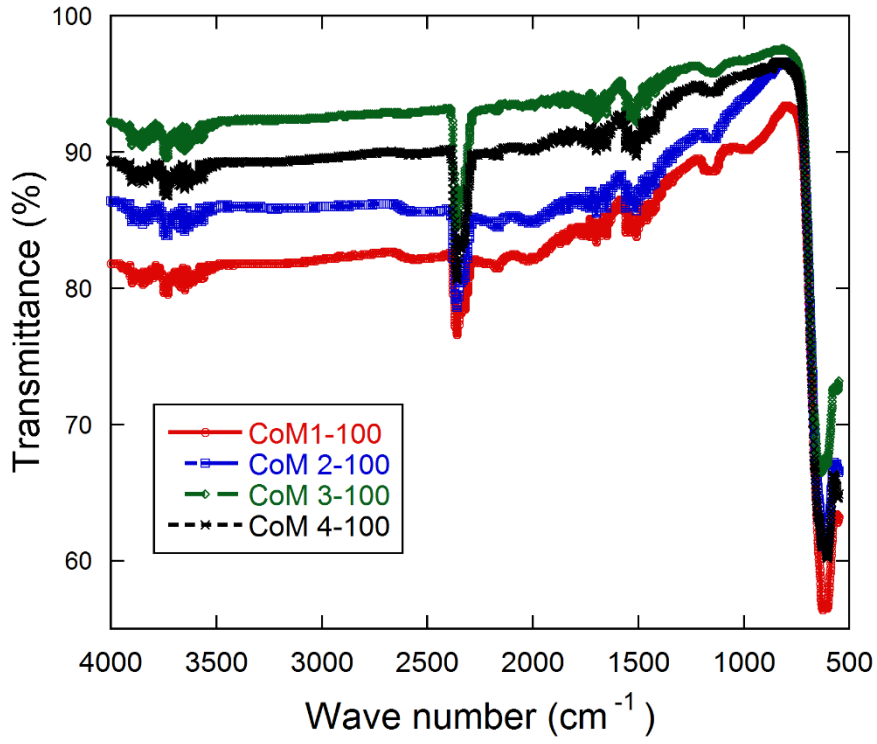
desenlerinde ise halka yapısında süreklilik görülmektedir. Nanokompozitlerdeki nanoparçacıkların çok küçük olması ve düzenlilik sergilemeleri elektrokimyasal performans açısından önemlidir ve TEM sonuçları literature uyum sağlamaktadır (Amatucci G.G. vd., 1996; Ban L. vd., 2015).

5.6. CoM Serisi

Sırasıyla LiCoM-1, LiCoM -2, LiCoM -3 ve LiCoM -4 malzemelerinin 50 mg ile 100 mg grafen katkısı yapılarak elde edilen $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4/\text{G}$ malzemelerinden oluşan CoM serisinin FTIR spektrumları CoM-50 serisi ve CoM-100 serisi olarak iki ayrı grafikte üst üste çizilerek Şekil 5.10 ve 5.11’de verilmiştir. FTIR grafiklerinden de görüldüğü gibi kimyasal bağlanma çeşitleri ve titreşimleri LiCoM serisiyle aynı durumdadır. Aynı piklerde aynı bağlanma ve titreşim özelliklerinin oluşumu grafen katkısının kimyasal bağlanmayı etkilemediğini göstermiştir.



Şekil 5.10. CoM-50 Serisi FTIR spektrumları



Şekil 5.11. CoM-100 Serisi FTIR spektrumları

CoM serisi içinde beklenen elementler ve cihaz kaynaklı safsızlık piklerine rastlanmıştır. Grafen katkı oranına göre CoM-50 ve CoM-100 serisi olarak iki gruba ayrılan CoM serisine ait metal ve karbon atomik yüzde oranları Tablo 5.6 ve 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.6.CoM-50 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

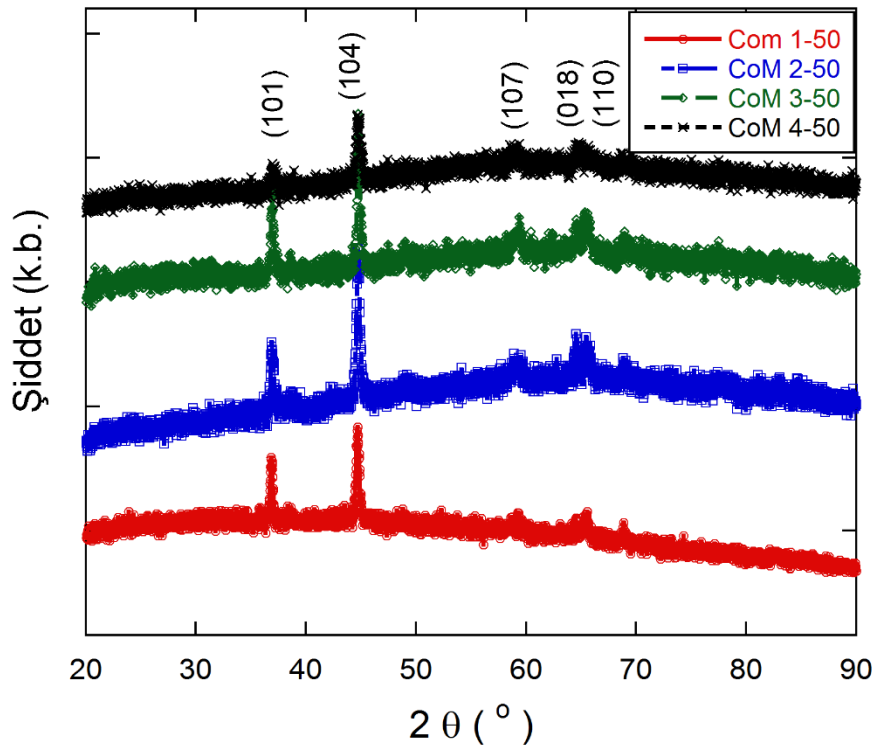
Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları			
	Mn	Co	Al	C
CoM 1-50	18.92	7.41	0.58	21.66
CoM 2-50	11.64	6.15	1.36	17.9
CoM 3-50	13.13	8.92	2.25	24.3
CoM 4-50	12.38	9.23	0.8	20.2

Tablo 5.7. CoM-100 Serisi elementlerinin atomikçe (%) oranları

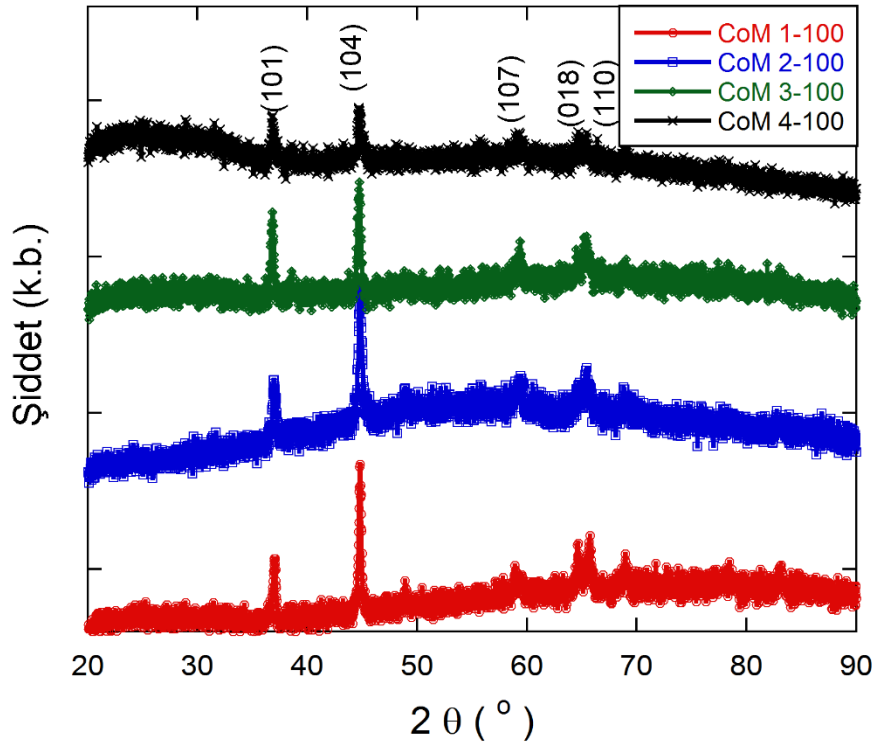
Malzeme Kodu	Elementler ve atomikçe % oranları			
	Mn	Co	Al	C
CoM 1-50	18.92	7.41	0.58	21.66
CoM 2-50	11.64	6.15	1.36	17.9
CoM 3-50	13.13	8.92	2.25	24.3
CoM 4-50	12.38	9.23	0.8	20.2

LiCoM serisindeki nanokompozitlere 50 ve 100 mg oranlarında grafen katılarak elde edilen bu seride hem çift metal katkısı hem de grafenin katkısı SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Bölüm 4.3.6’ da verilen görüntülerden grafen içeren çift metal katkılı bu seride nanoparçacıkların ortalama çaplarının büyüdüğü ve daha çok köşegenli şekil sergiledikleri gözlenmiştir. LiCoM serisinde görülen maximum 225 nm çap büyüklüğü grafen katkılı bu seride 401 nm olarak ölçülmüştür.

CoM serisinin XRD desenleri grafen katkısına göre CoM 50 ve CoM 100 serisi olarak iki ayrı grafikte üst üste çizilerek Şekil 5.12 ve 5.13’de verilmiştir. XRD desenleri LiCoM serisiyle aynı tip kristal yapı sergilemiştir. Sadece pik şiddetleri arasında farklılığın görüldüğü CoM serisinde (015) hkl parametrelili pike rastlanmamıştır. Grafen katkısının kristalografik yapıyı değiştirmedeği ve safsızlık piklerinin oluşmadığı görülmektedir.



Şekil 5.12. CoM 50 Serisi XRD desenleri



Şekil 5.13. CoM 100 Serisi XRD desenleri

Bölüm 4.5.6’ da verilen CoM serisine ait TEM görüntüleri incelendiğinde diğer serilerdeki gibi nanokompozitlerin küçüklüğü ve düzenliliği aydınlık alan fotoğraflarında açıkça görülmüştür. SAD desenleri de gayet iyi bir şekilde halka yapısında süreklilik göstermektedir. Her iki tip TEM görüntülerinden de görülen bu düzenlilik elektrokimyasal performans açısından önemli olup nanoparçacıkların üst üste binmeleriyle lityum iyonları ve elektronların geçişlerinde kısa mesafeler almaları bu nanokompozitlerin önemini vurgulamaktadır.

6. GENEL SONUÇLAR

Hummers metoduyla grafen oksit ve grafen oksitin hidrojen peoksit ve ısı ile indirgenmesiyle grafen elde edilmiştir. Soljel, ultrasonikasyon, mikrodalga ile buharlaştırma v.b. kimyasal metotlar kullanılarak metal oksit nanokompozitler sentezlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit ile tek metal katkı ve çift metal katkı nanokompozitlerin birleşimleri sağlanarak CoG, LiXO₂, Limon, Mon, LiCoM ve CoM olarak kodlanan toplamda 34 malzemeden oluşan 6 seri nanokompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen malzemelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları FTIR, EDX, SEM, XRD ve TEM cihazları kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizlerinden tüm serilerdeki nanokompozitlerin kimyasal bağlanmaları tespit edilmiş ve oluşan bant gerilmelerinin literatüre uygunluğu görülmüştür. Grafen katkı serilerde grafen katkısının kimyasal yapıyı değiştirmedeği ve pik şiddetlerini değiştirdiği görülmüştür. EDX analizlerinde beklenen elementlerin doğrulandıkları görülmüştür. SEM görüntülerinin çoğunda nanokompozitlerin homojen dağılım gösterdikleri, nanokompozitin içerdiği metale göre şekil ve boyutunun değiştiği, grafen katkısının özellikle çift metal katkı nanokompozitlerde tanelerin çaplarını büyüttüğü ve şeklinin değişimine yol açtığı görülmüştür. Nanokompozitlerin literatüre uygun kristal yapılarda oldukları, düzlemler arası mesafe ve kristal büyüklüklerinin hesaplanmalarında nanoboyutta oldukları, grafen katkısıyla kristal yapılarının değişmediği sadece pik şiddetlerini etkilediği tespit edilmiştir. Aydınlik alan görüntülerinde parçacıkların belirgin sınırlılığı ve nanoboyutluluğu ve SAD desenlerinde süreklilik gözlenmiştir.

7. ÖNERİLER

- Lityum iyon pillerinde üretilen nanokompozitlerin elektrot olarak kullanılmaları sağlanabilir.
- Grafen katkılı ve katkısız nanokompozitlerin lityum iyon pillerindeki performans ve çevrim denemeleri için gerekli ölçümleri yapılabilir. Böylece grafen katkısının lityum iyon pillerinin dezavantajlı durumları için hangi oranlarda ve hangi metal oksitlerle giderilebildiği teknolojik olarak ciddi katkı sağlayabilir.
- Çift katkılı metal oksitler için geçiş metalleriyle yeni tip çift metal ve grafen içeren nanokompozitler üretilebilir.
- Tüm nanokompozitlerin elektriksel ölçüm testleri yapılarak grafen katkısı ve çift metal kullanımının elektriksel getirisi hesaplanabilir.
- Geçiş metallerinin çoğunluklu kullanıldığı tüm serilerin manyetik ölçümleri yapılabilir ve böylece grafen katkılı kompozitlerde sıcaklık değişimiyle manyetik özellikleri araştırılabilir.

8. TEZDEN ÜRETİLEN AKADEMİK ÇALIŞMALAR

8.1. Yayınlar

- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Synthesis and physical characterization of Co_3O_4 / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Li Ion Batteries*, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Vol. 10, pp.1-4, 2015
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Synthesis and physical characterization of $LiXO_2$ ($X=Ni, Mn, Co, Cu$) Nanocomposites for Li Ion Batteries* (Hazırlık aşamasında).

8.2. Kongre sunumları

- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Synthesis of Co_3O_4 / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Li Ion Batteries*, International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), March 25-28, 2015 Elazığ, Turkey (Talk).
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *$LiXO_2$ ($X=Ni, Mn, Co, Cu$) Nanocomposites for Li Ion Batteries*, International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), March 25-28, 2015 Elazığ, Turkey (Poster)
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Morphological Properties of Complex Oxides ($LiMO_2$) Nanocomposites*, Advanced and Functional Material Technologies (AFMAT 2015), October 26-28 2015 Antalya (Talk).
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Synthesis of $LiNi_xAl_yMn_{2-x-y}O_4$ Nanocomposites for lithium ion battery applications*, Advanced and Functional Material Technologies (AFMAT 2015), October 26-28 2015 Antalya (Poster).
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Novel $LiCo_xAl_yMn_{2-x-y}O_4$ /RGO Nanocomposite Battery Materials*, 2nd International Nanoscience and Nanotechnolgy for Next Generation (NaNNG) 2015 Conference, October 29-31 2015 Antalya (Talk).

- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Reduced graphene oxide doped Co_3O_4 nanocomposites*, 2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NaNoNG) 2015 Conference, October 29-31 2015 Antalya (Poster).
- Merivan Sasmaz, Fahrettin Yakuphanoglu, *Structural properties of $\text{LiCo}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ /RGO Novel Nanocomposites*, 2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation (NaNoNG) 2015 Conference, October 29-31 2015 Antalya (Poster).

KAYNAKLAR

- Amatucci G.G., Tarascon J.M., Larcher D., Klein L.C.,** Synthesis of electrochemically active LiCoO₂ and LiNiO₂ at 100°C, *Solid State Ionics* 84, 169- 180, 1996.
- Arachi Y., Nakata Y., Hinoshita K., Setsu T.,** Changes in electronic structure of Li_{2-x}CuO₂, *Journal of Power Sources* 196, 6939–6942, 2011.
- Ban L., Yin Y., Zhuang W., Lu H., Wang Z., Lu S.,** Electrochemical performance improvement of Li_{1.2}[Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material by sulfur incorporation, *Electrochimica Acta* 180, 218–226, 2015.
- Blake P., Hill E.W., Neto A.H.C., Novoselov K.S., Jiang D., Yang R., Booth T. J., Geim A. K.,** Making graphene visible, *Applied Physics Letters* 91, 063124, 2007.
- Cai C., Wang Y.,** Novel Nanocomposite Materials for Advanced Li-Ion Rechargeable Batteries, *Materials* 2, 1205-1238, 2009.
- Chang C.C., Kumta P.N.,** Particulate sol–gel synthesis and electrochemical characterization of LiMO₂ (M=Ni, Ni_{0.75}Co_{0.25}) powders, *Journal of Power Sources* 75, 44–55, 1998.
- Chen C., Huang Y., Zhang H., Wang X., Li G., Wang Y., Jiao L., Yuan H.,** Small amount of reduced graphene oxide modified Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles for ultrafast high-power lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.075
- Chen Y.,** Graphene synthesis and assembly for graphene actuators, Master thesis, University of Florida, 2012.
- Chi X., Chang L., Xie D., Zhang J., Du G.,** Hydro thermal preparation of Co₃O₄/graphene composite as anode material for lithium-ion batteries, *Materials Letters* 106, 178–181, 2013.
- Ding K., Zhao Y., Liu L., Li Y., Liu L., Wang L., He X., Guo Z.,** Significant role of “burned” graphene in determining the morphology of LiNiO₂ prepared under the air conditions, *Electrochimica Acta* 176, 240–248, 2015.
- Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A.,** Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Advanced Materials*, 22, 4467–4472, 2010.
- Geim A.K., Novoselov K.S.,** The rise of graphene, *Nature Materials* Vol 6 183-191, 2007.

- Geim A.K., MacDonald A.H.**, Graphene: Exploring carbon flatland, Geim A.K., American Institute of Physics, S-0031-9228-0708-010-6, 2007.
- He Z., Wang Z., Guo H., Li X., Yue P., Wang J., Xiong X.**, Synthesis and electrochemical performance of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ for lithium ion battery, Powder Technology 235, 158–162, 2013.
- Huang S., Jin Y., Jia M.**, Preparation of graphene/ Co_3O_4 composites by hydrothermal method and their electrochemical properties, Electrochimica Acta 95, 139–145, 2013.
- Jariwala D., Srivastava A., Ajayanc P.M.**, Graphene synthesis and band gap opening, Journal of nanoscience and nanotechnology, 11, 8, 6621-41, 2011.
- Ji H., Yang G., Miao X., Hong A.**, Efficient microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline orthorhombic LiMnO_2 cathodes for lithium batteries, Electrochimica Acta 55: 3392–3397, 2010.
- Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J.**, Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review, Journal of Power Sources 240, 66-79, 2013.
- Li D., Sasaki Y., Kobayakawa K., Sato Y.**, Morphological, structural, and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li, Mg, Co, Al}$), Journal of Power Sources 157, 488–493, 2006.
- Lian P., Wang J., Cai D., Ding L., Jia Q., Wang H.**, Porous $\text{SnO}_2@\text{C}/\text{graphene}$ nanocomposite with 3D carbon conductivenetwork as a superior anode material for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta 116, 103–110, 2014.
- Liu P., Huang Y., Wang L., Zhang W.**, Preparation and excellent microwave absorption property of three component nanocomposites: Polyaniline-reduced graphene oxide- Co_3O_4 nanoparticles, Synthetic Metals 177, 89–93, 2013.
- Liu C., Nan J., Zao X., Xiao X., Shu D.**, Synthesis and Electrochemical Characteristics of an Orthorhombic LiMnO_2 Cathode Material Modified With Poly(Vinyl-Pyrrolidone) for Lithium Ion Batteries, International Journal of Electrochemical Science 7, 7152 – 7164, 2012.
- Lin S.P., Fung K.Z., Hon Y.M., Hon M.Y.**, Crystallization mechanism of LiNiO_2 synthesized by Pechini method, Journal of Crystal Growth 226, 148–157, 2001.
- Linden D. ve Reddy T. B.**, Editors, Handbook of Batteries, 3.baskı, McGraw-Hill, New York, 2001

- Lu C.H., Wang H.C.**, Reverse-microemulsion preparation and characterization of ultrafine orthorhombic LiMnO_2 powders for lithium-ion secondary batteries, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 717–723, 2004.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M.**, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4: 4806–14, 2010.
- Myung S.T., Komaba S., Kumagai N.**, Hydrothermal synthesis and electrochemical behavior of orthorhombic LiMnO_2 , *Electrochimica Acta* 47, 3287-3295, 2002.
- Neto A.H.C., Guinea F., Peres N. M. R., Geim A.K., Novoselov K.S.**, The electronic properties of graphene, *Reviews Of Modern Physics* 81, 109, 2009.
- Ni Z. H., Wang H. M., Kasim J., Fan H. M., Yu T., Wu Y. H., Feng Y. P, Shen Z.X.**, Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 9, 2758-2763, 2007.
- Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G.**, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* 18, 5, 252–264, 2015.
- Nithya C., Thirunakaran R., Sivashanmugam A., Kiruthika G.V.M., Gopukumar S.**, High-Capacity Sol-Gel Synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x, y \leq 0.5$) Cathode Material for Use in Lithium Rechargeable Batteries, *J. Phys. Chem. C* 113, 17936–17944, 2009.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.**, —Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666-9 (2004).
- Ou Y., Wena J., Xu H., Xie S., J. Li**, Ultrafine LiCoO_2 powders derived from electrospun nanofibers for Li-ion batteries, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74: 322–327, 2013.
- Patil A., Patil V., Shin D.W., Choi J.W., Paik D.S., Yoon S.J.**, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin* 43 1913–1942, 2008.
- Pei S., Cheng H.M.**, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50, 3210 – 3228, 2012.
- Qiu J., Lai C., Wang Y., Li S., Zhang S.**, Resilient mesoporous TiO_2 /graphene nanocomposite for high rate performance lithium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal* 256, 247–254, 2014.

- Rai A. K., Anh L. T., Gim J., Mathew V., Kang J., Paul B. J., Singh N. K., Song J., Kim J.,** Facile approach to synthesize CuO/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 244, 435-441, 2013a.
- Rai A.K., Gim J., Anh L.T., Kim J.,** Partially reduced Co_3O_4 /graphene nanocomposite as an anode material for secondary lithium ion battery, *Electrochimica Acta* 100, 63–71, 2013b.
- Rai A. K., Gim J., Song J., Mathew V., Anh L.T., Kim J.,** Electrochemical and safety characteristics of TiP_2O_7 -graphene nanocomposite anode for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 75, 247–253, 2012.
- Rai A. K., Thi T. V., Gim J., Kim J.,** Combustion synthesis of MgFe_2O_4 /graphene nanocomposite as a high-performance negative electrode for lithium ion batteries, *Materials Characterization* 95, 259–265, 2014.
- Rao C. N. R., Maitra U., Matte H. S. R.,** Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published, 2013.
- Rao C. N. R., Sood A. K., Voggu R., Subrahmanyam K.S.,** Some Novel Attributes of Graphene, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 572–580, 2010.
- Scrosati B., Garche J.,** Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources* 195, 2419–2430, 2010.
- Shi P., Dai X., Zheng H., Li D., Yao W., Hu C.,** Synergistic catalysis of Co_3O_4 and graphene oxide on Co_3O_4 /GO catalysts for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, *Chemical Engineering Journal* 240, 264–270, 2014.
- Song M.Y., Lee R.,** (2002) Synthesis by sol–gel method and electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material for lithium secondary battery, *Journal of Power Sources* 111: 97–103.
- Sun S., Wan N., Wu Q., Zhang X., Pan D., Bai Y., Lu X.,** Surface-modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ nanoparticles with MgF_2 as cathode for Li-ion battery, *Solid State Ionics* 278, 85–90, 2015.
- Sur U.K.,** Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science, *International Journal of Electrochemistry*, Doi:10.1155/2012/237689, 2012.

- Tang A., Huang K.,** Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ synthesized by a new sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics* 93, 6–9, 2005.
- Wilson M.,** Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles, *Physics Today* 59 -1, 21, 2006.
- Whitfield P., Davidson I.,** Microwave synthesis of $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($x=0.05, 0.15$; $y=0.05, 0.1$), *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (12) 4476-4484, 2000.
- Xia H., Zhua D., Fub Y., Wang X.,** CoFe_2O_4 -graphene nanocomposite as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 83, 166– 174, 2012.
- Yang L., Hu J., Dong A., Yang D.,** Novel Fe_3O_4 -CNTs nanocomposite for Li-ion batteries with enhanced electrochemical performance, *Electrochimica Acta* 144, 235– 242, 2014.
- Yang S., Wang L., Zhang X., Yang W., Song G.,** Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor, *Chemical Engineering Journal* 275, 315–321, 2015.
- Yang W.D., Hsieh C.Y., Chuang H. J., Chen Y.S.,** Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO_2 cathode materials for lithium batteries by a novel sol–gel method, *Ceramics International* 36, 135–140, 2010.
- Yim H., Kon W.Y., Kim Y. C., Yoon S. J., Choi J. W.,** Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode thin film by RF sputtering for all-solid-state lithium battery, *Journal of Solid State Chemistry* 196, 288–292, 2012.
- Yu M., Sun H., Sun X., Lu F., Hu T., Wang G., Qiu H., Lian J.,** 3D WO_3 nanowires/graphene nanocomposite with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries, *Materials Letters* 108, 29–32, 2013.
- Yuan X., Xu Q., Wang C., Liu X., Liu H., Xia Y.,** A facile and novel organic coprecipitation strategy to prepare layered cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ with high capacity and excellent cycling stability, *Journal of Power Sources* 279, 157-164, 2015.

- Zhao H., Chen B., Cheng C., Xiong W., Wang Z., Zhang Z., Wang L., Liu X.,** A simple and facile one-step strategy to synthesize orthorhombic LiMnO_2 nano-particles with excellent electrochemical performance, *Ceramics International*, 2015.
- Zhang L., Noguchi H., Yoshio M.,** Synthesis and electrochemical properties of layered Li–Ni–Mn–O compounds, *Journal of Power Sources* 110, 57–64, 2002.
- Zhang M., Wang Y., Jia M.,** Three-Dimensional Reduced Graphene Oxides Hydrogel Anchored with Ultrafine CoO Nanoparticles as Anode for Lithium Ion Batteries, *Electrochimica Acta* 129, 425–432, 2014.
- Zhang Q., Peng T., Zhan D., Hu X.,** Synthesis and electrochemical property of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1 - x)\text{LiMnO}_2$ composite cathode materials derived from partially reduced Li_2MnO_3 , *Journal of Power Sources* 250, 40–49, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Merivan ŞAŞMAZ, Malatya’da doğmuş ve İlk, Orta ve Lise eğitimini Malatya’da tamamlamıştır. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne başlamış ve 2007 yılında mezun olmuştur. 2008 yılında Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olmuştur. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD’da yüksek lisans eğitimine başlamış ve 2010 yılında tamamlamıştır. Akabinde Şubat 2010 döneminde F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD’da doktora eğitimine başlamıştır. Temmuz-Ağustos 2010 döneminde Pierre and Marie Curie Üniversitesi’nde (Paris) ve 2012-2013 yılında YÖK Yurtdışı Bursu ile The Basque Country Üniversitesi (İspanya) Elektrik Elektronik Bölümü’nde bulunmuştur. Halen Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışan ŞAŞMAZ, İngilizce ve İspanyolca bilmektedir.