

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN METALURJİK
SİLİSYUM/KNT/GRAFEN ÇOK FONKSİYONLU ANOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gizem HATİPOĞLU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN METALURJİK
SİLİSYUM/KNT/GRAFEN ÇOK FONKSİYONLU
ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gizem HATİPOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı

**METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 20 / 06 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı**



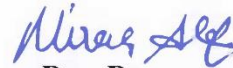
**Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye**



**Doç. Dr.
Sevda AVCI
Üye**



**Doç. Dr.
İlkey ŞİŞMAN
Üye**



**Doç. Dr.
Miraç ALAF
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gizem HATİPOĞLU

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlama süresince sorularıma her zaman sabırla ve hoş görüşle cevap veren, desteğini her zaman hissettiğim, bilimin ışığında yol gösteren ve ekibinde gururla çalıştığım sayın hocam Prof. Dr. Hatem Akbulut’a gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince sorduğum soruları her seferinde cevaplayan ve anlayışlarını esirgemeyen Prof. Dr. Cuma Bindal ve Doç. Dr. İlkay Şişman’a çok teşekkür ederim.

Tezimle ilgili her hangi bir sorum olduğunda beni sabırla dinleyen, telaşlı hallerimi sakinlikle karşılayan, yol gösteren, sabrını ve hoşgörüsünü üzerimden hiç eksik etmeyen Doç. Dr. Miraç Alaf’a gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, benim için elinden gelenin en iyisini yapan ve her zaman yanımda olan Dr. Deniz Gültekin, Öğr. Gör. Fuat Kayış ve Öğr. Gör. Zeynep Meral’a içtenlikle teşekkür ederim. Bugüne kadar gösterdiği dostluğundan dolayı Dr. Ceyda Aksoy Tırmıkçı’ya gönülden teşekkür ederim. Tez çalışmalarım ile ilgili sorularıma her zaman sabırla cevap veren Doç. Dr. Tuğrul Çetinkaya’ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarını TÜBİTAK, 214M125 numaralı “Grafen Sentezinde Yeni Bir Yaklaşım ve Yeni Nesil Grafen Esaslı Li-Pil Elektrotları” proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Son olarak, her koşulda beni destekleyen, yanımda olan, sıkıntılarımı ve üzüntülerimi paylaştığım, ne olursa olsun her şeyin yoluna gireceğine beni inandıran ve bu tezin yazılmasının her anında yer alan eşim Öner Hatipoğlu’na ve kedim Biricik’e, bugüne kadar desteklerini her zaman hissettiğim, beni hayata hazırlayan, hoş görülerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme gönülden teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	2
BÖLÜM 2.	
Lİ-İYON PİL TEKNOLOJİSİNİN SON DURUMU	11
2.1. Son Zamanlarda Li-İyon Pillerde Kullanılan Pil Bileşenleri.....	12
BÖLÜM 3.	
POST Lİ-İYON PİL TEKNOLOJİLERİ	16
3.1. Lityum- Kükürt (Li-S) Pilleri	18
3.2. Metal-Hava Pilleri	20
3.3. Katı-Hal piller	21
3.4. Sodyum-İyon (Na-iyon) Piller	22
3.5. Birden Çok Değerlikli- İyon (Magnezyum-İyon / Alüminyum-İyon) Piller	24
BÖLÜM 4.	
SİLİSYUM / KARBON HİBRİD ANOTLAR	26
4.1. Si Anotlarının Temel Zorlukları ve Çözümleri.....	28

4.1.1. Silisyum (Si) özellikleri	28
4.1.2. Malzeme pulverizasyonu.....	31
4.1.3. Stabil olmayan (kararsız) SEI tabakası	34
4.1.4. Başlangıç kulombik verimlilik	35
4.1.5. Alansal kapasite.....	35
4.1.6. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili yapılar.....	42
4.1.7. Gözenekli yapılar	48
4.1.8. Gömülü sistemler	54

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	99
5.1. Silisyum Tozlarının Hazırlanması	99
5.2. ÇDKNT Fonksiyonelleştirilmesi	101
5.3. Grafen oksit üretimi	102
5.4. Elektrot Hazırlama.....	104
5.4.1. Saf silisyum elektrot hazırlanması	104
5.4.2. Yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum/indirgenmiş grafen oksit (CCSi/RGO) aktif malzemesinin hazırlanması	105
5.4.3. %20,%30,%40,%50 ve %60 oranında yumurta sarısı-kabuk morfolojili Silisyum/RGO/ÇDKNT (20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi, 60CCSi) aktif malzemelerinin hazırlanması	105
5.4.4. % 50 oranında CCSi/RGO/ÇDKNT elektrot (50CCSi/PAA, 50CCSi/Na-aljinat, 50CCSi/CMC-SBR) hazırlanması.....	106
5.5. CR2032 Düğme PİL Üretimi	107
5.6. Elektrotların Karakterizasyon Yöntemleri.....	108
5.6.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) analizi	108
5.6.2. Termogravimetrik analizi (TGA)	110
5.6.3. Raman spektrum analizi	111
5.6.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi....	111
5.6.5. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi.....	112
5.6.6. Galvanostatik şarj/deşarj testi.....	113

5.6.7.Çevrimsel voltametri (CV) analizi	114
5.6.8. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi	115
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	120
6.1. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu.....	120
6.2. Elektrotların Elektrokimyasal Analiz Sonuçları	144
6.3. Farklı Bağlayıcı Çalışmaları	182
6.4. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun Çevrim Sonrası Çalışmaları.....	189
6.5. Tam Hücre Çalışması	199
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	206
7.1. Genel Sonuçlar.....	206
7.2. Öneriler	209
KAYNAKLAR	210
ÖZGEÇMİŞ	243

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

LİB	: Lityum iyon batarya
EV	: Elektrikli araç
PEV	: Şebekeye bağlanabilir elektrikli araç
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
KNT	: Karbon naotüp
KNF	: Karbon nanofiber
GO	: Grafen oksit
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEI	: Katı elektrolit arayüzey
CV	: Çevrimsel voltametri
FE-SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirmeli elektron mikroskobu
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
V	: Volt
A	: Amper
Ω	: Ohm
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
μm	: Mikrometre
θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
λ	: Kullanılan X-ışını dalga boyu
CMC	: Karboksimetil selüloz
SBR	: Stiren bütadien
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
CTAB	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. (a) LİB'ların bugünkü teknolojisinde kullanılan Si – LTMO, Li metal – LTMO, Si – Li ₂ S, Li metal – S ve Li – hava gibi gelişmiş pil kimyalarının pratik spesifik enerjileri ve enerji yoğunlukları, (b) Geliştirilen elektrot malzemelerinin artan spesifik kapasitelerine eşlik eden hacim değişimi [7].	5
Şekil 2.1. İkincil Li-iyon pil çalışma mekanizması [16]	11
Şekil 4.1. Kristalin Si'un elmas kübik yapısı [6]	28
Şekil 4.2. Li-Si sistemi faz diyagramı [4]	29
Şekil 4.3. Li/Si elektrokimyasal bir hücrenin 0,005 ila 0,9 V arasında şarj-deşarj çevrimi sırasında fazların gelişimini açıklayan faz diyagramı [62]	30
Şekil 4.4. Si elektrotunun başarısızlık mekanizmaları (a) malzemelerin çatlaması ve pulverize olması; (b) hacim genişlemesi ve elektriksel temas kaybı ve (c) kararsız SEI katmanı oluşumu [67]	32
Şekil 4.5. Silisyum nanotellerin şematik görüntüsü [69]	33
Şekil 4.6. Malzeme pulverizasyon problemi için silisyum nanopartikülün boyuta bağlı kırılması [69]	33
Şekil 4.7. Tekil dağılımlı nanoyapılı silisyum/gözenekli karbon kürelerinin sentezinin illüstrasyonu [83]	39
Şekil 4.8. a) Li ⁺ iyonunun SiNS ve b) SiNS/C içine eklenmesinin şematik gösterilmesi [88].	41
Şekil 4.9. (a) Si@boşluk@mezo-C yumurta sarısı-kabuk morfolojili nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi; (b) YS Si@10mC ve YS Si@50mC elektrotlarının şematik lithasyon ve delithasyon işlemleri [89].	43

Şekil 4.10. (a) Geleneksel yumurta sarısı-kabuk morfolojisine sahip Si@boşluk@C ve yeni çift karbon katmanlı Si@C@boşluk@C'nin oluşum sürecinin şematik diyagramı [90].	44
Şekil 4.11. a) Yumurta sarısı-kabuk silisyum yapısının şeması ve nasıl lithasyona uğradığının, (b) yumurta sarısı-kabuk tasarımı anotların çevrim performansı ve kulombik verimliliği ve (c) lithasyon işlemi sırasında yerinde TEM gözlemleri [92].	46
Şekil 4.12. Gözenekli Si / C mikro kürelerinin sentetik prosedürü için şematik diyagram [99].	50
Şekil 4.13. Gözenekli Si mikropartikülleri (pSiMP'ler) üzerinde kaplama tasarımının şematik gösterimi ve çevrim süresince yapıdaki yapısal değişimi [103].	52
Şekil 4.14. Mikron boyutlu gözenekli Si/C kompozitlerin sentez prosedürünün şeması [104].	53
Şekil 4.15. Zig-zag konfigürasyonlu açık TDKNT [112].	57
Şekil 4.16. Bir grafen düzlemi üzerinde KNT kiralitesinin tanımı [112].	57
Şekil 4.17. (a) bir çift ağızlı elektrospinning makinesi tarafından üretilen Si NP / KNF nano elyafları; (b ve c) SEM ve (d) 1D nanofiberin SEM kesit görüntüsü [141].	61
Şekil 4.18. Karbon nanofiberler üzerine Si kaplamanın şematik gösterimi [130].	62
Şekil 4.19. Grafenin alt kafes açıklaması [147].	67
Şekil 4.20. Grafen Brillouin Bölgesi ve elektronik enerji dağılımı [143].	68
Şekil 4.21. Si@C@RGO sentezinin şematik illüstrasyonu [162].	72
Şekil 4.22. Elektrokimyasal çevrimden önce ve sonra Si omurgalı-grafen nano kompozitlerin şematik gösterimi [170].	74
Şekil 4.23. a) Si@Gra@KNT kompozitinin sentez şeması, b) KNT'leri, Si NP'leri ve grafen sargısını gösteren son numunenin TEM görüntüsü, c) Si@Gra@KNT yapısını c-hızı performansı, d) Si@Gra@KNT yapısının elektrokimyasal çevrim performansı [180].	79
Şekil 4.24. Si anotlar için nanoyapıların yol haritası [7].	83

Şekil 4.25. Batarya I'in maliyet analizi [198]	87
Şekil 4.26. Batarya II'nin maliyet analizi [198]	87
Şekil 4.27. Navitas'ın kullandığı yöntem şeması [8]	90
Şekil 4.28. Gözenekli Si eldesinde ilk aşama indirgeme/yükseltgenmenin şematik diyagramı [8]	90
Şekil 4.29. 2. Aşamanın şematik diyagramı [8]	91
Şekil 4.30. (a) Si-metal oksit kompozit yapısının ısıtılma işleminden sonra SEM görüntüsü, (b) Gözenekli Si yapısı [8]	91
Şekil 4.31. Metal oksit kaldırma işleminin şematik diyagramı [8]	92
Şekil 4.32. Fabrikasyon şemaları ve düşük kalitede silisyum nanopartiküllerin elektrokimyasal çevrimi ve üretim şeması. (a) Metalurjik Si (M-Si) kaynaklarından Si partikülleri (b) Ferrosilikon (F-Si) kaynaklarından Si nanopartikülleri [12]	93
Şekil 4.33. Nano saflaştırma prosesinin HEMM ve asitle işlem aşamaları [200]	94
Şekil 4.34. Nanosaflaştırma prosesi aşamaları [15]	95
Şekil 4.35. Simultane perforasyon ve saflaştırma proseslerinin şematik diyagramı [14]	95
Şekil 4.36. Gözenekli silisyum partiküllerinin sentezi ve morfolojisi şeması (A) Metalurjik silisyumdan bilyalı öğütme ve dağlama işlemine kadar gözenekli silisyumun sentezlenmesi (B) Gözenekli Si partiküllerinin bir TEM görüntüsü (C) Nano gözenekli Si partiküllerinin STEM görüntüsü [207]	96
Şekil 4.37. Hiyerarşik Si nanoyapılarının sentezinin şematik gösterimi [208]	97
Şekil 5.1. İndirgenmiş grafen oksit (RGO) üretiminin şematik olarak gösterimi.	103
Şekil 5.2. CR2032 düğme tipi hücrenin bileşenleri [209]	107
Şekil 5.3. Yüksek enerjili elektron ışını nedeniyle karakteristik X ışını yayımı çalışma prensibi gösterimi [211]	109
Şekil 5.4. TEM'de tespit edilen parçacıkların basitleştirilmiş şeması [212]	109
Şekil 5.5. Basit bir elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi [219]	117

Şekil 5.6. Lityum- iyon hücreler için bir Nyquist eğrisindeki şematik empedans spektrumu [220]	118
Şekil 6.1. (a-b) Metalurjik kalitede silisyum tozlarının yüzey mikroyapısı ve (c) EDS analizi	120
Şekil 6.2. Saflaştırma sonrası silisyum tozlarının partikül boyut dağılımı analizi sonuçları	121
Şekil 6.3. (a) Yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinden sonra silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi sonucu.....	121
Şekil 6.4. (a) Yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinden sonra saflaştırma işlemine tabi tutulan silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi sonucu.....	122
Şekil 6.5. Saflaştırma sonrası silisyum tozlarının partikül boyut dağılımı analizi sonuçları	123
Şekil 6.6. (a-d) Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin (CCSi partiküllerinin) FE-SEM görüntüleri	124
Şekil 6.7. Yumurta sarısı-kabuk yapısındaki silisyum partiküllerinin (CCSi tozlarının) EDS haritalama analizi sonucu.....	125
Şekil 6.8. (a-b) Üretilen CCSi partiküllerinin farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri	125
Şekil 6.9. (a) Si partiküllerinin ve (b) CCSi partiküllerinin XRD analiz sonuçları	126
Şekil 6.10. Karbon kaplamadan önce oksitlenen silisyum partiküllerinin ve CCSi partiküllerinin FTIR analizi sonuçları	127
Şekil 6.11. (a) Si tozları ile CCSi partiküllerinin karşılaştırmalı raman spektrumları ve (b) CCSi partiküllerinin raman spektrumu.....	128
Şekil 6.12. CCSi tozlarının TG analizi sonucu	130
Şekil 6.13. Pulcuklu grafit ve üretilen grafenoksidin XRD analizi sonuçları ...	131
Şekil 6.14. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin (RGO) raman analizi sonuçları	132
Şekil 6.15. (a) Elektrot üretiminde kullanılan ÇDKNT ve (b) Grafen oksidin FE-SEM görüntüleri.....	134
Şekil 6.16. (a-b) CCSi/RGO elektrodunun FE-SEM görüntüsü	134

Şekil 6.17. (a) CCSi/RGO/ÇDKNT ile üretilen anot aktif malzemesi, (b) CCSi/RGO/ÇDKNT ile üretilen anot aktif malzemesinin kesit görüntüsü.....	135
Şekil 6.18. (a-b) Üretilen 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozitinin farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri	136
Şekil 6.19. Si elektrot aktif malzemesinin, CCSi elektrot aktif malzemesinin, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin XRD analizi sonuçları.....	137
Şekil 6.20. Si elektrot, CCSi elektrot, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin karşılaştırmalı raman spektrumları.....	138
Şekil 6.21. (a) CCSi elektrot aktif malzemesinin ve (b) CCSi/Grafen/ÇDKNT elektrot aktif malzemesinin N ₂ adsorbisyon/desorbsiyon izotermeleri	141
Şekil 6.22. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi /20RGO/20ÇDKNT aktif malzemelerinin XRD analizi sonuçları.....	143
Şekil 6.23. Si tozları ile üretilen elektroda ait çevrimsel voltametri eğrisi (b) Çevrimsel voltametri eğrisinin akım-zaman grafiği	144
Şekil 6.24. a) CCSi bazlı elektrot, b) 50CCSi/50RGO ve c) 40CCSi /30RGO/30ÇDKNT elektrotlarına ait çevrimsel voltametrileri.....	146
Şekil 6.25. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT, 60CCSi/ 20RGO/20ÇDKNT numunelerinin çevrimsel voltametreleri analizi sonuçları.....	149
Şekil 6.26. (a) Si elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali.....	153
Şekil 6.27. (a) CCSi elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) CCSi elektrodunun ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi ve (c) CCSi	

elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali.....	155
Şekil 6.28. (a) 50CCSi/50RGO elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali.....	157
Şekil 6.29. (a) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali.....	159
Şekil 6.30.(a) 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj- kapasite profilleri, (b) ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali	161
Şekil 6.31. (a) 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi ve (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali.....	163
Şekil 6.32. (a) Si, CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların karşılaştırmalı Nyquist grafikleri ve (b) Nyquist grafiklerinin yakınlaştırılmış durumu	165
Şekil 6.33. Nyquist grafiklerine uydurulan devre şeması	166
Şekil 6.34. (a) 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi /30RGO/30ÇDKNT, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarının karşılaştırmalı Nyquist grafikleri	171
Şekil 6.35. Si, CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifikdeşarj kapasiteleri.....	174
Şekil 6.36. (a) Si elektrodun ve (b) CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi /30RGO/30ÇDKNT elektrotların kulombik verimlilikleri	177

Şekil 6.37. (a) 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi ve 60CCSi elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri ve (b) 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi ve 60CCSi elektrotların kulombik verimlilikleri	178
Şekil 6.38. Üretilen 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit elektrotların farklı akım hızlarında kapasite davranışı.....	180
Şekil 6.39. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat elektrodunun voltaj-kapasite profilelleri ve voltaj-zaman eğrileri	183
Şekil 6.40. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodunun voltaj-kapasite profilelleri ve voltaj-zaman eğrileri	184
Şekil 6.41. (a) 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) 50CCSi/CMC-SBR elektrodunun ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi.....	185
Şekil 6.42. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat, 60CCSi / 25 RGO /25 ÇDKNT / PAA ve 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/ CMC-SBR pillerinin çevrim sayısı-spesifik kapasite grafiği (b) Kulombik verimlilikleri	187
Şekil 6.43. (a) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu çevrim öncesi yüzey görüntüsü ve (b) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu çevrim öncesi kesit görüntüsü.....	190
Şekil 6.44. 50 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b).....	190
Şekil 6.45. 250 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)....	191
Şekil 6.46. 500 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)....	191
Şekil 6.47. (a) 40CCSi elektrodunun çevrim öncesi, 50 çevrim sonunda, 250 çevrim sonunda ve 500 çevrim sonunda XRD analizi sonuçları ...	192
Şekil 6.48. (a) 40CCSi elektrodunun çevrim öncesinde, 50 çevrim sonunda, 250 çevrim sonunda ve 500 çevrim sonunda elektrotlara	

uygulanan Raman analizi sonuçları ve (b) Raman analizinde gözlenen silisyum malzemesinin karakteristik pikinin durumu.....	192
Şekil 6.49. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin çevrim öncesi, 50, 250 ve 500 çevrim sonunda EIS analizi sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri.....	194
Şekil 6.50. Nyquist grafiklerine uydurulan devre şeması	194
Şekil 6.51. Tam hücrenin çevrim sayısı-spesifik kapasite grafiği ve kulombik verimliliği.....	200
Şekil 6.52. 40CCSi/30RGO/39ÇDKNT-NMC tam hücresinin voltaj-kapasite profilleri	202
Şekil 6.53. 750 çevrim sonunda tam hücrenin açılmasıyla elde edilen anoda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)	204

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Anot malzemeleri - Spesifik enerji yoğunluğu, maliyet ve kullanım ömrü açısından genel bakış	12
Tablo 2.2. Anot malzemeleri - Spesifik enerji yoğunluğu, maliyet ve kullanım ömrü açısından genel bakış	13
Tablo 4.1. Li-Si bileşiklerinin kristal yapısı, birim hücre hacimleri ve Si atomu başına düşen hacimleri	31
Tablo 4.2. Batarya I ve Batarya II hücre kimyasallarına genel bakış [9].....	86
Tablo 4.3. Navitas μ pSi ve doğal grafit ile üretilen yarım hücreler için elektrokimyasal performans sonuçları	89
Tablo 5.1. 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi, 60CCSi elektrotların aktif malzemelerinin üretiminde kullanılan bileşenler ve miktarları.....	106
Tablo 5.2. Genel devre elemanları [219].....	117
Tablo 6.1. Si, CCSi, 50CCSi/50RGO, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT numunelerinin $\Delta E(V)$ değerleri	152
Tablo 6.2. Si,CCSi, CCSi/RGO ve 40CCSi elektrotlarda meydana gelen dirençler ve kapasitansları.....	168
Tablo 6.3. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/ 30RGO/30ÇDKNT, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarında meydana gelen dirençler ve kapasitansları.....	171
Tablo 6.4. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin çevrim öncesi, 50, 250 ve 500 çevrim sonunda elektrotlarda meydana gelen dirençler ve kapasitanslar	196

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, metalurjik silisyum, ÇDKNT, RGO, kompozit elektrot

Yeşil enerji kullanımı, sadece sınırlı fosil yakıta olan bağımlılığı değil aynı zamanda sera gazı emisyonu nedeniyle küresel ısınma sorununu da çözecek olan çözümlerdendir. Ancak, herhangi bir yenilenebilir enerji kaynağının etkin olarak kullanımı, enerji depolanmasını gerektirmektedir. Li-iyon piller, taşınabilir elektronik devrelerden elektrikli araçlara kadar çeşitli uygulamalarda kullanılan başlıca enerji depolama sistemidir. Şu anda, Li-iyon pillerde, genellikle anot olarak maksimum 372 mAh/g spesifik kapasite sergileyebilen grafit kullanılmaktadır ve grafit yüksek enerji yoğunluğuna olan ihtiyacını karşılayamamaktadır. Bu kapsamda grafitte alternatif olarak Si, Li ile yüksek sitokiyometride alaşım yapabildiği için, oda sıcaklığında grafitin teorik kapasitesinin neredeyse 10 katı kadar olan 3590 mAh/g spesifik kapasite sergileyebilmektedir. Ancak Si, lithasyon sırasında %300'den fazla oranda hacimsel genişlemeye maruz kalmakta ve bu büyük hacimli genişleme, aktif malzemenin pulverizasyonuna, elektriksel temas kaybına ve sonuç olarak hızlı kapasite kaybına neden olmaktadır.

Bu doktora tez çalışmasında, bahsi geçen sorunları düşük maliyetli bir çözümle ele almak için, başlangıç malzemesi olarak metalurjik silisyum kullanılarak, yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin ve farklı oranlarda RGO ve/veya ÇDKNT içeren CCSi bazlı elektrotların üretim süreci, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu çalışılmıştır. Kompozit anotların üretiminin ilk aşaması, düşük maliyetli metalurjik silisyum tozunu, öğütme yöntemleriyle mikrometre boyutlarında partiküller haline getirmektir. Yumurta sarısı-kabuk yapısını elde etmek için, elde edilen mikro boyutlu partiküller sırasıyla, önce karbon ile kaplanmış ve sonrasında partiküllere HF işlemi uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra CCSi partikülleri elde edilmiş ve sonrasında vakum filtrasyon yöntemiyle CCSi/RGO/ÇDKNT kompozit elektrot aktif malzemeleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında kullanılan indirgenmiş grafen oksit, modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiştir. Kompozit anotların yapı, morfolojileri ve elektrokimyasal performansları farklı yöntemlerle incelenmiştir. CCSi/RGO/ÇDKNT kompozit elektrotlar, Si'ye göre üstün elektrokimyasal performans sergileyerek, 200 mA/g akım yoğunluğunda, 500 çevrim sonunda 621,393 mAh/g spesifik kapasite elde edilmiştir. Karbon kaplama tabakası ile yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik mukavemete sahip ÇDKNT ve RGO kullanılarak, elektrotların elektrokimyasal performansları iyileştirilmiştir.

DEVELOPMENT OF METALLURGICAL SILICON / CNT / GRAPHENE MULTIFUNCTIONAL ANODES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithium ion battery, metallurgical grade silicon, MWCNT, RGO, composite electrode

Using the green energy is a solution that will solve the global warming problem not only because of the dependence on limited fossil fuel but also the greenhouse gas emission. But, using renewable energy resources requires energy storage. Li-ion batteries are the main energy storage systems that are used in different applications which changes from portable electronic circuits to electric vehicles. Nowadays, generally graphite is used as anode which has maximum 372 mAh/g specific capacity and is not sufficient for the high energy density demand in Li-ion batteries. As an alternative to graphite, Si is capable of making alloys with Li in high stoichiometry, it can exhibit a specific capacity of 3590 mAh/g which is almost 10 times the theoretical capacity of graphite at room temperature. However, Si experiences volumetric expansion by more than 300% during lithiation, and this large volume expansion causes pulverization of the active material, loss of electrical contact and consequently rapid capacity loss.

In this PhD thesis, in order to address these problems with a low cost solution, structural and electrochemical characterization of silicon particles with yolk-shell morphology and CCSi-based electrodes which have different ratios of RGO and / or MWCNT were studied using metallurgical silicon as starting material. The production process of anodes was started with grinding the metallurgical grade silicon with high purity grade into micrometer silicon particles via milling methods, continued with obtaining yolk-shell structured silicon particles by carbon coating and etching with HF. Active materials of CCSi/MWCNT/RGO anodes were prepared via vacuum-filtration method. Hummers method was used to prepare GO and the obtained GO was reduced to RGO. The structures, morphologies and electrochemical performances of composite anodes were investigated by different techniques. Compared to Si electrode, CCSi/RGO/MWCNT composite electrode displayed a superior electrochemical performance. The electrochemical performance of the electrodes has been improved by using carbon coating layer, MWCNT and RGO, which have high electrical conductivity and mechanical strength.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlığın yenilenemeyen enerjiye olan yüksek bağımlılığı çevre, iklim ve insan sağlığı ile ilgili endişelerin artmasına neden olmuştur [1]. Şu anda, küresel enerji tüketiminin % 80'i, ciddi çevresel, iklim ve sağlık sorunlarına neden olabilecek ve bu nedenle de sürdürülebilir olmayan, yenilenemeyen fosil yakıtların kullanılmasına dayanmaktadır. Güneş ve rüzgar güçleri dahil yeşil enerjiden faydalanılmasının, daha sürdürülebilir bir ekonomik büyümeyi desteklemek için en umut verici alternatiflerden biri olduğuna inanılmaktadır [2]. Bu aşamada, temiz enerji konusundaki araştırma ve geliştirme, dünya çapında ilgi çeken konulardan biri haline gelmektedir. Bir yandan, güneş ve rüzgardan gelen temiz enerjinin dünya genelinde artan pazar büyüklüğü, temiz enerjilerden daha fazla faydalanabilmek için yüksek verimli enerji dönüşüm ve depolama cihazlarına olan talebin artmasına yol açmıştır. Öte yandan, insanlığın petrol bağımlılığını azaltmak için araçların elektrifikasyonu için önemli çabalar sarf edilmiş, buna uygun olarak uygun enerji depolama cihazları hala araştırılmaktadır [1].

Geçtiğimiz 25 yılda Li-iyon piller büyük gelişme kat etmiş ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımları ticari olarak başarılı olmalarına imkan sağlamıştır. Günümüzde LIB'lar, elektrikli taşıtlar ve şebek ölçekli depolama alanlarında teknolojinin sürdürülebilir hale gelmesinde aktif olarak rol almaktadır. Li-iyon teknolojisinin bugünkü durumunu Li iyonlarının, ev sahibi atomlara düşük atomik oranından dolayı minimal yapısal değişimle Li iyonlarının geri dönüşebilir interkalasyonuna izin veren grafit anotlar ve Li geçiş-metal oksit (LTMO) / fosfat katotları oluşturmaktadır. Ancak bu sistem interkalasyon elektrotlarının kapasitesini sınırlamakta ve bu problemi çözmek için yapılan çalışmalar, batarya kimyası çalışmalarında küçük bir yer tutmaktadır. Bu sebeple daha fazla kapasite elde edebilmek için pil kimyalarının Li iyonunun ötesinde geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.

Günümüzde geleneksel enerji kaynaklarının kullanımından alternatif enerji kaynaklarının kullanımına geçiş yapabilmek için, sistem dönüşümünde ihtiyaç duyulan verimli enerji dönüşüm ve depolama stratejilerine ulaşmak çalışmaları göze çarpmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, ikincil Li-iyon pillerin (LIB'lar) yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji, yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve düşük kendi kendine deşarj özelliklerine sahip olmaları, sistem dönüşümlerinde kullanılmalarında aktif rol oynamalarına neden olmuştur [3].

Lityum iyon piller, çevresel duyarlılıkları, göreceli yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve kararlı performansları ile hem şebeke ölçeğinde hem de taşınabilir elektronik cihazlarda enerji depolama gibi çok farklı pazarlarda rol almaktadırlar [1].

Hem taşınabilir elektronik cihazlar hem de şebeke ölçeğindeki uygulamalar için kullanılacak olan bataryada yüksek enerji yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne, düşük maliyete ve yüksek güvenliğe ihtiyaç bulunmaktadır. Li-iyon piller, ilk olarak 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmiştir. Bugüne kadar Li-iyon piller ikincil piller için en yaygın teknoloji haline gelmiştir. Bununla birlikte, EV gibi farklı uygulamalar için, daha yüksek enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna, daha kısa şarj süresine ve daha uzun çalışma ömrüne acil olarak ihtiyaç bulunmaktadır [4].

Elektrikli araçlarda kullanılan li-iyon bataryaların pazar büyüklüğü, taşınabilir elektroniklerin Pazar büyüklüğünü geçebilecek bir pozisyonundadır. Ancak, çoğu EV'ler henüz istenilen sürüş mesafelerine sahip olmadığı için geleneksel araçların yerini alacak yeterlilikte değildir. EV'de yer alan bataryanın boyutu / enerji yoğunluğu, tek bir şarj ile elde edilecek olan menzili belirlemektedir. Bu sebeple EV'ye entegre edilmiş olan bataryanın boyutunun arttırılması, EV'nin maliyetini arttırmakla birlikte bir yandan tüm elektrikli aracın kütlesini arttırırken bir yandan da menzilin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarka maliyet, sürüş mesafesi, batarya boyutu ve toplam araç kütlesi arasındaki bu bağımlılık döngüsü büyük ölçüde EV'nin sistem tasarımına bağlı bir optimizasyon problemi yaratmaktadır. Bununla birlikte EV pazarında batarya açısında pratik alanlara sahip olan araçlar bulunmaktadır ancak büyük pil paketinin yüksek maliyeti sebebiyle çok pahalı oldukları gözlenmiştir.

Bu bakımdan, günümüzde hem daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna, hem de daha düşük maliyete ve daha fazla güvenliğe sahip bataryalar büyük talep görmektedir [1].

US Advanced Battery Consortium LLC (USABC) tarafından EV bataryaları ile ilgili konuda belirlenen uzun vadeli hedefe göre, bir LİB paketi sisteminin enerji yoğunluğunun, 1/3 deşarj hızında 235 Wh/kg veya 500 Wh/L'ye sergilemesi gerekmektedir. Bu durum, bataryanın 15 yıllık takvim ömrüne sahip olması ve 1000 çevrime kadar çalışabilmesi gerektiğini gösterir. İhtiyaç duyulan bu gereksinimler, şu anda pazarda yer alan ticari LİB'ların kimya seçimini, lityum geçiş metal oksit hücrelerine karşı şimdilik yeterli olan grafit kullanımı ile sınırlandırmıştır. Bu nedenle, yüksek enerji yoğunluğu ve mükemmel çevrim kararlılığını sergileyebilecek olan yeni elektrot malzemeleri ve kimyası, yeni nesil pillerin EV pazarına ve ötesine adapte edilmesi için oldukça önemlidir [1].

Negatif elektrodun kapasitesi, bir bataryanın enerji yoğunluğuna karar veren önemli faktörlerden birisidir [4]. Lityum pillerin enerji yoğunluğunun arttırılabilmesi, ya elektrotlar olarak yüksek voltajlı katot aktif maddelerin kullanılmasıyla ya da yüksek kapasiteli anot ve katot elektrot malzemelerinin geliştirilmesiyle sağlanabilir. Anot ve katotta elde edilen kapasite artışıyla LİB'nın enerji yoğunluğunun arttırılabilir ve gerekli pil paketinin kütlesini azaltabilir. Böylelikle EV araçlarda LİB'ların çok geniş bir şekilde kullanılması sağlanabilir [5].

Bir LİB tipik olarak Li^+/Li 'ye göre nispeten düşük elektrot potansiyeline sahip bir anot, yüksek potansiyele sahip bir katottan oluşur ve her ikisi de Li iyon bakımından zengin bir elektrolit içine batırılmış bir seperatör ile ayrılmıştır. Grafit ve diğer karbon malzemeleri, kolaylıkla bulunabilmeleri, düşük maliyetli olmaları ve Li^+ iyonu depolamada gösterdikleri kararlı performansları nedeniyle LİB'larda yaygın olarak kullanılan anot malzemeleridir. Yaygın olarak kullanılan katot malzemeleri ise Li metal oksitleri (LiCoO_2 , LiMn_2O_4) ve Li metal fosfatları (LiFePO_4) [1].

Hem istenilen yüksek enerji yoğunluğu talebini karşılamak hem de Li-iyon bataryalar için uzun süreli kullanım ömrünün elde edilebilmesi için düşük maliyetli yeni elektrot

önemli ve ihtiyaç duyulan bir paradigma olduğundan anot malzemesi olarak silisyum (Si) son yıllarda oldukça fazla ilgi görmüştür [5].

Silisyumun (Si), grafitin 10 katından fazla (372 mAh/g) yüksek teorik kapasite sergilemesi (Si miktarı bazında 4200 mAh/g) sebebiyle yeni nesil piller için en önde gelen anot malzemeleri arasındadır. Si'nin $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in oluşumu ile birlikte tamamen lithasyona uğradığında 4200 mAh/g civarında bir kapasite sunabilmesi, Li^+/Li 'ye karşı 0,4V ile göreceli düşük bir deşarj potansiyeli platosuna sahip olması ki böylelikle Si'nin, bir katot ile eşleştirildiğinde yüksek çalışma voltajına katkıda bulunması ve tam hücrede yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesi, yer kabuğunda yüksek miktarda bulunması ve hem tek kristal hem de çok kristalli Si elde etmenin maliyetinin elektrot uygulamaları için kabul edilebilecek bir aralıkta olması, ek olarak çevreyle uyumluluk, düşük toksisite ve göreceli kararlı kimyasal özellik gibi avantajları nedeniyle anot malzemesi olarak büyük ilgi görmesine sebep olmuştur. Ayrıca Si sahip olduğu bu özellikler ile daha yüksek gravimetrik / hacimsel enerji yoğunluğu ve daha az güvenlik problemi sergilediği için LİB tarafından çalıştırılması gereken yeni nesil elektrikli araçlarda (EV'ler) veya hibrit elektrikli araçlarda (HEV'ler) uygulama için çok umut verici bir anot malzemesi gibi görünmektedir [6].

Hem Si anotları hem de diğer alaşım tipi anot malzemelerinin en büyük zorluğu, şarj / deşarj sırasında ortaya çıkan büyük hacimli değişimler ve hacim değişimleri sebebiyle yaşanan düşük çevrim kararlılığıdır. Si'nin hacmi, tam lithasyonu durumunda orijinal hacminin üç katından daha fazla olabilmektedir. Dolayısıyla Si elektrotta yaşanan bu büyük hacimsel değişim, Si elektrotların çevrim süresince morfolojilerini sürdürmelerinde büyük bir zorluk teşkil etmekte ve birkaç çevrimden sonra elektrotta çatlaklar oluşmasıyla birlikte önemli miktarda aktif yüzey malzemesi teması kaybederek elektrottan ayrılmasına neden olmaktadır. Ek olarak literatürde yapılan çalışmalarda Si elektrodun ilk çevrimde geri dönüşümsüz kapasitesinin yüksek olduğu, büyük miktarda Li atomunun Si elektrotunda geri dönüşümsüz olarak sıkışıp kaldığı ya da yan reaksiyonlarda tüketildiği için ilk çevrimde çok yüksek geri dönüşümsüz kapasite sergilediği ve birkaç çevrim içinde kapasitesinin çoğunu

kaybettiği gözlenmiştir. Literatürde Si anotların problemlerini ortaya çıkarmak adına için birçok çalışma yapılmıştır [8]:

1. Büyük hacimli filmler ve büyük partiküllerde meydana gelen büyük hacimli değişiklikler, Si üzerinde yüksek iç strese neden olarak Si morfolojisinin pulverizasyonuna neden olur. Bu problem, diğer birkaç alaşım tipi anot malzemesi (Sn, Ge) için de geçerlidir.
2. Sürekli hacim değişikliği ve pulverizasyon ile aktif malzemenin çoğu, komşu birimiyle, iletken ağıyla ve akım toplayıcı ile elektriksel temasını kaybeder ve aktif malzemenin izolasyonuna, bunun sonucunda da elektriksel iletkenliğin kaybına neden olur.
3. Büyük hacimli değişimler ve Si'nin pulverizasyonu, kaçınılmaz olarak tekrarlayan kararsız SEI tabakası oluşumuna ve büyümesine neden olur.

İlk lithasyon adımı sırasında elektrolit, Si anotun yüzeyinde ayrışır ve pasif bir SEI tabakası oluşturur. Bu oluşan SEI tabakası büyük ölçüde polikarbonatlardan, Li-bazlı tuzlardan ve oksitlerden meydana gelmektedir. SEI tabakası, minimum Li-iyon difüzyon direncine neden olurken elektron akışını ise önemli ölçüde sınırlamaktadır [1]. Ortaya çıkan bu problemler düşük çevrim verimi ve kalıcı kapasite kayıpları ile sonuçlanır [2].

Si elektrodunun bozulması sorunlarıyla birlikte Si elektrotta meydana gelen büyük hacimli değişim, tam hücrenin deformasyonuna yol açabileceği için, bu hacim değişimleri Si anotlu LİB'ların tasarımı ve üretimi için ciddi zorluklar yaratmaktadır. Söz konusu Si ile ilgili sorunları çözmek için farklı alanlarda çaba sarf edilmiştir. Si anotlar hakkında yapılan araştırma çalışmaları üç parçaya ayrılmıştır. İlk olarak dayanıklı Si nano yapıların geliştirilmesi çalışılmıştır ve bu nano yapılar, nano partiküller (NP'ler), içi boş NP'ler, nanoteller gibi 1D (tek boyutlu) malzemeler, 2D film benzeri Si ve 3D Si yapıları gibi 0D malzemelerden oluşan Si nanoyapıları içermektedir. Farklı dayanıklı Si nanoyapıları arayışına ek olarak, LİB'larda geliştirilmiş performans elde etmek için silisyum, çeşitli iletken veya koruyucu malzemelerle etkili bir şekilde birleştirilmiştir [1].

Karbon, Si-bazlı kompozitlerin üretiminde, basit karbon kaplamadan veya Si ile karıştırılarak çekirdek-kabuk / yumurta sarısı-kabuk yapı konstrüksiyonu elde edilmesinde, grafen ve KNT, hiyerarşik veya 3D Si-C yapıları ile kombinasyonuna kadar yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

Temel olarak, grafen, 2D morfolojisine sahip tek katmanlı bir karbon allotropudur. Karbon atomları, düzlemsel bir bal peteğine benzer altıgen bir düzende kimyasal olarak bağlanır. Grafen, LİB'lar söz konusu olduğunda hem katot hem de anot malzemelerinin performansını iyileştirmenin yanı sıra geri dönüşümlü olarak iyi Li depolama kabiliyeti göstermiştir [83]. Mükemmel bir elektriksel iletkenlik ve üstün mekanik özelliklere sahip olan grafen, Si anotları ile ilgili problemleri büyük ölçüde rahatlatabilmiştir. KNT, enerji dönüşümü ve depolama uygulamalarında [100] geniş bir uygulama yelpazesinde yer alan başka bir yıldızdır. KNT'ler, iletken bir ajan olarak LİB elektrotlarına sadece çok iyi iletkenlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda Si ile Si / KNT kompozit olarak entegre edildiklerinde Si için etkili bir iletken ağ sağlarlar [1].

Pil konusunda gelişmiş olan araştırmacılar, silisyum nanokompozit malzemelerini, EV pilleri için uygun bir anot teknolojisi olarak tanımlamışlardır. Ancak yüksek kapasiteli silisyum bazlı anotların üretimleri hala pahalı olan malzemelere (örneğin, silan veya nano-silisyum tozu) veya düşük verimli yöntemlerin (örneğin kimyasal buhar biriktirme) kullanımına dayanmaktadır. Bu kapsamda mikro gözenekli silisyum kullanımı, gözlenen bu sınırlamaları potansiyel olarak önlemekte ve yüksek kapasiteli silisyum bazlı anotların üretimi için düşük maliyetli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. EV pilleri üretiminde kullanıma uygun olan mikro gözenekli silisyumun, şu anda ticari olarak satışı bulunmamaktadır. Mikro gözenekli silisyum, laboratuarda, metal katalizli bir hidroflorik asit dağlama işlemi yoluyla üretilabilmektedir. Bununla birlikte, bu işlem pahalı ve tehlikelidir [8].

2017 yılında yapılan bir çalışmada, pil üretim maliyeti incelenmiştir. Yapılan inceleme sonucunda negatif elektrotun ayrıntılı maliyet analizinde, aktif malzemenin maliyetinin, elektrot maliyetinin ana sürücüsü olduğu açıkça gözlenmiştir (negatif elektrot maliyetinin % 62'si) [9].

ABD Enerji Bakanlığı'nın (DOE) Araç Teknolojileri Programının (VTO) odak noktası, elektrokimyasal potansiyel ve sistemin sağladığı teorik kapasiteden dolayı lityum iyon bazlı elektrokimyasal enerji depolamasıdır. DOE programı, HEV pil teknolojisi ile ilgili maliyet, performans, güvenlik ve ömür gibi teknik engellerin aşılmasına odaklanmıştır. Başlıca VTO hedeflerinden biri, ülkenin hafif taşımacılık sektörünün elektrifikasyonu için önemli bir ön koşul olan, daha az maliyetli ve daha uzun ömürlü, şebekeye bağlanabilir elektrikli araç (PEV) pillerinin geliştirilmesidir. VTO programı kapsamında, 2017 yılında Navitas grubu, EV araçlarında pil üretiminde kullanılmak üzere mikro gözenekli silisyum (μpSi) anot üretimi gerçekleştirmişlerdir. Navitas Systems, ANL ve NexTech Materials ile birlikte, yeni nesil Li-iyon hücreler için μpSi üretimine, yeni ve ölçeklenebilir bir yaklaşım sunmuşlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak düşük kalitede silisyum kullandıkları sistemde, mikron boyuttaki silisyumun ilk olarak mekanik bir öğütme ile aktive edilmesi, daha sonra bir termal indirgeme aşaması ve bir dağlama işlemi kombinasyonunu kullanarak üretilebileceklerini göstermişlerdir [10].

Ayrıca yine 2017 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada yazarlar, batarya üretiminde anot olarak grafit yerine silisyum alaşımı kullanıldığında batarya maliyetinin %30 oranında azaldığını belirtmişlerdir [9].

Cui ve grubu, maliyetleri azaltmak adına gerçekleştirdikleri son tasarımlarında (Gen 11), ekonomik açıdan endüstriyel uygulamalara daha uygun olan Si mikropartiküllerini enkapsüle eden nanomalzemeler kavramını genişletmişlerdir [11]. Düşük kalitede silisyum, ucuz ve bol miktarda bulunabildiği için çok ilgi çeken bir malzemedir. Metalurjik kalitede silisyum, ağırlık olarak yaklaşık % 99 oranında Si ve küçük miktarlarda aktif (Al, Fe) element içerir. Ayrıca metalurjik silisyum, çok düşük bir maliyetle (1000 \$/ton) küresel olarak yıllık milyon ton mertebesinde üretimi gerçekleştirilen bir malzemedir [12].

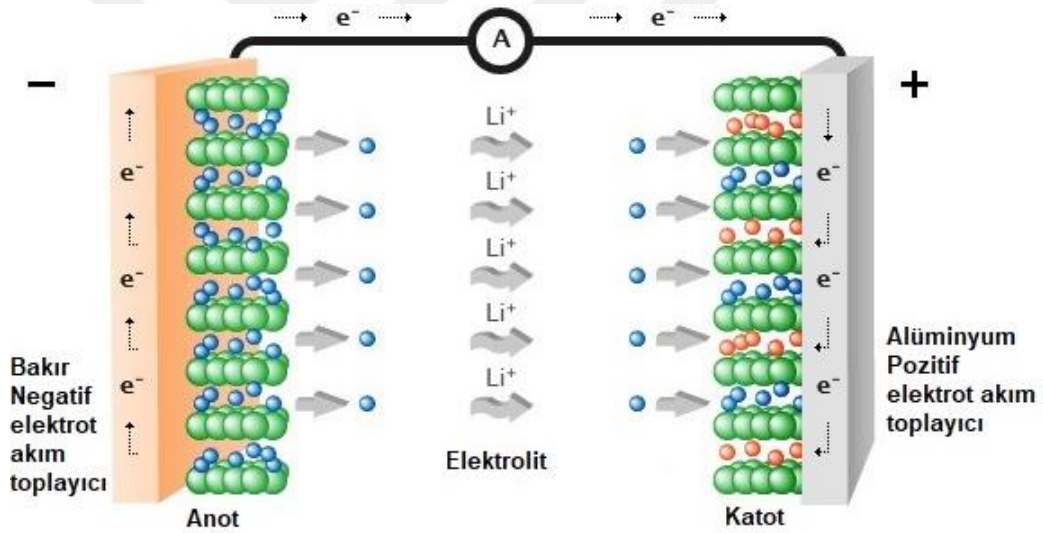
Pil üretiminde maliyeti düşürmek için başlangıç malzemesi olarak düşük kalitede silisyum kullanımında, anot aktif malzemesi üretmek için bir çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi de yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemidir ve

bu yöntemin kullanımıyla Si'yi anot aktif malzemesi haline getiren bir çok çalışma bulunmaktadır [12–15].

Bu tez çalışması kapsamında, yerel olarak üretilen metalurjik silisyum malzemesinden, yumurta sarısı- kabuk morfolojili tozlar ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) ve/veya indirgenmiş grafen oksit (RGO) ile üretilen yumurta sarısı-kabuk morfolojili tozların birarada kullanılmasıyla kompozit elektrotlar üretilmiştir. Proses, metalurjik silisyumun halkalı değirmende öğütülmesiyle başlayıp yüksek enerjili bilyalı değirmen ile devam etmiştir. Karbon kaplama prosesi için tüp fırında ısıtılma aşamasını takiben hidrflorik asitle dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında kullanılan indirgenmiş grafen oksit yaprakları, modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiştir. Kompozit elektrotların aktif malzemelerinin üretimi için vakum filtrasyon yöntemi kullanılmıştır. Üretilen elektrotlardaki karbon kaplamanın ve elektrotlarda yer alan farklı oranlardaki ÇDKNT ve RGO oranlarının, elektrotların yapıları ve elektrokimyasal performansları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal testler, CR2032 düğme tipi Li-iyon hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Tezin amacı olan, silisyum elektrodun hacimsel genişleme, pulverizasyon ve kararsız SEI problemlerinden dolayı limitli kullanımına nano Si kullanılarak elde edilen yüksek maliyetli çözümlere, daha ucuz ve daha yeşil üretim yöntemleriyle alternatif geliştirme hedefine ulaşılmıştır. Elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansları, üretilen tozların ticari pillerde kullanılabileceğini göstermiştir.

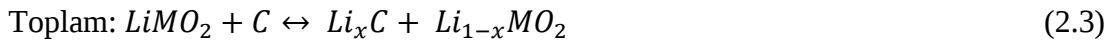
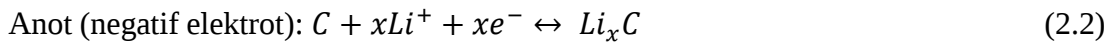
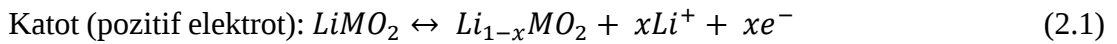
BÖLÜM 2. Lİ-İYON PİL TEKNOLOJİSİNİN SON DURUMU

Lityum iyon pilleri temel olarak katot, anot, elektrolit ve separatörden meydana gelir. Şarj sırasında, katot elektrotundaki lityum iyonları bir separatör yoluyla anot malzemesine geçerken deşarj sırasında ise lityum iyonları anottan çıkar ve elektrolit boyunca ilerleyerek katoda geçer. Deşarj esnasında lityum iyonları anottan katoda geçerken, elektron bir elektrikli cihaza güç vermek için kullanılacak akım toplayıcı tarafından toplanır (Şekil 2.1.) [16].



Şekil 2.1. İkincil Li-iyon pil çalışma mekanizması [17]

Bir Li-iyon pil hücresinde, anot ve katotta aşağıda yer alan reaksiyonlar gerçekleşir:



2.1. Son Zamanlarda Li-İyon Pillerde Kullanılan Pil Bileşenleri

Yirmi yıl önce grafit (372 mAh/g) ilk önce bir lityum-iyon bataryada anot malzemesi olarak [18] ticarileştirilmiş ve şimdiye kadar hala çoğu lityum-iyon bataryada kullanılmaktadır. Düşük maliyetli olması, iyi elektrokimyasal performansına sahip olması, şarj ve deşarj sırasında düşük hacimli genişleme sergilemesinin yanı sıra kolaylıkla bulunabilmesi, grafitin anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kabul edilmesini açıklamaktadır [19]. Bununla birlikte, silisyum (3590 mAh/g) gibi yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip metallerin az miktarda eklenmesiyle, toplam enerji yoğunluğunda artış sağlanabilmektedir [20]. Bu ilave bileşenlerin yüksek konsantrasyon oranlarında eklenmesi, % 300'e varan hacim genişlemeleri ve kullanım ömrünün azalması gibi sayısız sorunlara neden olmaktadır. Diğer sık kullanılan anot malzemeleri lityum alaşımlı metallerdir ve bunların en popüler olanı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -LTO (175 mAh/g)'dur. Daha fazla soy metal kullanılması, grafitten daha yüksek fiyata sebep olmaktadır. LTO'nun diğer dezavantajları, düşük enerji kapasitesi ve grafitte kıyasla düşük hücre voltajıdır. Bununla birlikte, kullanım ömrü boyunca olağanüstü iyi kararlılığı, LTO'yu belirli durumlarda ideal anot olarak göstermektedir. En çok kullanılan iki anot malzemesine genel bakış Tablo 2.1.'de gösterilmektedir [9].

Tablo 2.1. Anot malzemeleri - Spesifik kapasite maliyet ve kullanım ömrü açısından genel bakış [9]

Anot Malzemesi	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Maliyet	Ömür
Grafit	372	Orta derecede	Orta
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)	175	Yüksek derecede	Uzun

Tablo 2.1.'de gösterilen anot malzemelerinin "Spesifik Kapasite" değerleri, bu anot malzemelerinin teorik spesifik kapasite değerleridir.

Li-iyon piller için kullanılabilecek anot malzemeleri arasında lityum, grafit, lityum alaşım malzemeleri, intermetalik veya silisyum bulunmaktadır. Lityum metali, anot olarak kullanıldığında çevrim sırasında dendritik büyüme ve kısa devre yaratan çevrim davranışları ile ilgili problemler göstermektedir. Karbon içeren anot malzemeleri ise düşük maliyeti ve kolaylıkla bulunabilmeleri nedeniyle en çok kullanılan anodik

malzemeler arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, karbonun teorik kapasitesi (372 mAh/g), lityumun (3862 mAh/g) teorik kapasitesine kıyasla oldukça düşüktür. Yeni grafit çeşitleri ve karbon nanotüpler ile yapılan bazı çalışmalarda kapasite arttırılmaya çalışılmaktadır ancak gerçekleştirilen işlemler pil maliyetini arttırmaktadır. Alaşımli anotlar ve intermetalik bileşikler yüksek kapasiteye sahiptir, fakat aynı zamanda kötü çevrim davranışlarına yol açan dramatik bir hacim değişikliği gösterirler [16].

En uygun katot malzemesinin seçimi, uygulamanın kendisine büyük ölçüde bağlıdır. Bir uygulama için hangi anahtar özelliklerin en önemli olduğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bir bataryanın temel özellikleri şunlardır: enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, maliyet ve ömür. En çok kullanılan katot malzemelerine genel bir bakış Tablo 2.2.'de verilmiştir [21,22].

Tablo 2.2. Katot malzemeleri - Spesifik kapasite, maliyet ve kullanım ömrü açısından genel bakış [9]

Katot Malzemesi	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Maliyet	Ömür
LiCoO ₂ (LCO)	546	Orta	Orta
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	410-492	Düşük	Düşük
LiNiMnCoO ₂ (NMC)	610-650	Yüksek	Yüksek
LiFePO ₄ (LFP)	518-587	Orta	Yüksek
LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ (NCA)	680-760	Yüksek	Orta

En son teknolojiye sahip katot malzemeleri arasında lityum metal oksitler [LiCoO₂, LiMn₂O₄ ve Li (Ni_xMn_yCo_z)O₂ gibi], vanadyum oksitler, olivinler (LiFePO₄ gibi) ve şarj edilebilir lityum oksitler bulunur [23]. Kobalt ve nikel içeren katmanlı oksitler, lityum iyon piller için en çok çalışılan malzemelerdir. Yüksek voltaj aralığında yüksek kararlılık gösterirler ancak kobalt doğada sınırlı bulunur ve toksiktir, ki bu durum seri üretim için çok büyük bir dezavantajdır. Mangan, yüksek bir termal eşik ve mükemmel yüksek hızda çalışabilme özellikleriyle sınırlı bir çevrim davranışına sahip düşük maliyetli bir alternatiftir. Bu nedenle, kobalt, nikel ve mangan karışımları genellikle en iyi özellikleri birleştirmek ve sakıncaları en aza indirmek için kullanılır [9,16].

Katot malzemesi olarak vanadyum oksitler, hem yüksek kapasite hem de mükemmel kinetik özellikler sergilerler. Ancak çevrim sırasında lityumun interkalasyon ve

deinterkalasyon işlemlerinden dolayı malzeme amorflaşarak çevrim davranışını sınırlayabilmektedir. Olivinler ise toksik değildir ve çevrim sebebiyle kapasite kaybına karşı ılımlı bir kapasiteye sahiptirler, ancak zayıf iletkenlik göstermektedirler. Bu malzemelerin iletkenliklerini arttırmak için bir çok malzeme ile kaplama yöntemi çalışılmıştır ancak uygulanan bu işlemler de pil maliyetini arttırmaktadırlar [16].

Güvenli ve uzun ömürlü bir batarya için, mevcut voltaj ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen ve lityum iyonları için yüksek bir mobilite sunarak uzun bir raf ömrüne sahip bir elektrolite ihtiyaç duyulmaktadır. Li-iyon pil teknolojisinde kullanılan elektrolitlerin, sıvı, polimer ve katı-hal olmak üzere farklı türleri bulunmaktadır [23].

Sıvı elektrolitler çoğunlukla LiBC_4O_8 (LiBOB), LiPF_6 , $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ içeren çözücü bazlı elektrolitlerdir. Elektrolit konusundaki en önemli problem elektrolitin yanıcılığıdır. En iyi performans gösteren çözücüler, düşük kaynama noktalarına ve 30°C civarında parlama noktalarına sahiptir. Lityum-iyon pillerdeki elektrolit bozunması ve aşırı ekzotermik yan reaksiyonlar “termal kaçak” olarak adlandırılan bir etki yaratabilir. Bu nedenle, bir elektrolitin seçimi genellikle yanıcılık ve elektrokimyasal performans arasında bir optimizasyon problemi içerir [24].

LİB teknolojisinin bugünkü durumunda iyonik sıvılar, termal kararlılıkları nedeniyle tercih edilmektedir, ancak anottan çıkan lityumun iyonik sıvılarda çözünmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Li-iyon pil teknolojisinde kullanılan polimer elektrolitler ise iyonik olarak iletken polimerlerdir. Genellikle seramik nano partiküller ile kompozitlerde karıştırılırlar ve böylelikle daha yüksek iletkenlik ve daha yüksek gerilimlere karşı direnç elde edilmiş olur. Ek olarak, yüksek viskoziteleri ve yarı katı davranışları nedeniyle, polimer elektrolitler lityum dendrit büyümesini engelleyebilir ve bu nedenle lityum metal anotlarla kullanılabilirler [24].

LİB’larda kullanılan seperatörler, iki elektrotu birbirinden fiziksel olarak ayırarak pilde kısa devreyi engelleyen bir bileşendir. Sıvı bir elektrolit durumunda, seperatör, elektrolitle ıslatılmış ve yerinde sabit duran bir köpük malzemesidir. Li-iyon pillerde kullanılan seperatörün, yüksek derecede elektrokimyasal olarak aktif olan ortamlarda

düşük elektrolit direncine, çok yüksek mekanik kararlılığa ve bozulmaya karşı kimyasal dirence sahip olması, aynı zamanda elektronik olarak yalıtkan olması gerekmektedir. Ek olarak, seperatör genellikle yüksek sıcaklıklarda “termal kapatma” olarak adlandırılan bir güvenlik özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde mekanik kararlılığını kaybetmeden lityum-iyon aktarımını kapatmak için gözeneklerini eritir veya kapatır. Katı hal elektrolitleri ve bazı polimer elektrolitlerin ayırıcıya ihtiyacı yoktur [25].



BÖLÜM 3. POST Lİ-İYON PİL TEKNOLOJİLERİ

Önümüzdeki on yılda, lityum iyon pillerin hala tüketilebilir elektronik ürünler, araçlar (otomobiller, motosikletler, skuterlar, otobüsler), uçaklar ve hatta robotlar ve tanklar gibi geniş bir ürün yelpazesinde hâkim güç kaynağı olduğu açıktır. Bununla birlikte, araştırmacılar, düşük maliyetli, emniyetli ve yüksek verimli enerji depolama teknolojilerini içeren çeşitli yeni nesil lityum iyon sonrası piller geliştirmektedirler [26].

Lityum iyon sonrası pillerin örnekleri arasında Na-iyon ve K-iyon piller, Mg ve Al bazlı piller, katı-hal piller, sulu alkalın piller yer almaktadır. Bir enerji depolama cihazının yüksek performansı, açıkça elektrot malzemelerinin tasarımında, uygun elektrolitte ve pil yapısının akıllı tasarımında yatmaktadır. Mevcut araştırmaların çoğu, difüzyon kinetiğini artırmak ve böylece yüksek hızlı performans sağlamak için nanoyapılı elektrot malzemelerinin kullanılmasına odaklanmaktadır [26].

Avrupa Birliği Komisyonunun 2020 programı kapsamında, şu anda nanoteknolojide ileri malzemeler ve elektrikli otomotiv uygulamaları için lityum iyon sonrası pillerin üretimi için çalışmaktadır. Lityum-kükürt bataryaları, 1960'ların sonlarından beri çalışılmaktadır. En iyi ihtimalle, lityum-iyon pillerdeki aktif olmayan ana malzemeler tarafından meydana gelen “ölü ağırlığın” azaltılmasını sağlması nedeniyle, lityum-kükürt sistemi 600 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 1675 Ah/kg teorik kapasite vaat etmektedir [27].

Amerika Enerji Bakanlığının desteklediği, elektrikli araçlar için gerçekleştirilen Ar-Ge çalışmaları aynı zamanda, Lityum-iyon pillerin ötesinde piller (BLI) için yeni nesil malzemeler ve hücre bileşenleri ile ilgili Ar-Ge'yi, bunun yanı sıra sentez ve tasarım ile ilgili yüksek maliyeti indirgeme çalışmalarını da içermektedir [10].

LİB'ların şu anki döneminde, mobil BT cihazlarını daha fazla güç tüketimi ile güçlendirmek ve elektrikli araçların sürüş alanını genişletmek için daha yüksek enerji yoğunluklarına olan talep giderek artmaktadır. Küresel elektrikli araç pazarının büyümesi, yaklaşık 5 yıl önce tahmin edilenden daha yavaş olmuştur; ki bu durum, batarya endüstrisinin karşılaştığı zorluğu yansıtmaktadır: müşteriler, sürüş mesafesine (ve dolayısıyla enerji yoğunluğuna) ve elektrikli araçların fiyatına çok duyarlı davranmaktadır. Şarj edilebilir bir bataryanın enerji yoğunluğu esas olarak anot ve katodun spesifik kapasiteleri ve çalışma voltajları tarafından belirlendiğinden, aktif malzemeler son yıllarda araştırmaların ana odağı olmuştur [28].

Seperatörler, bağlayıcılar ve bir dereceye kadar elektrolit çözeltisinin (yani, çözücü ve tuz) ana bileşenleri de dahil olmak üzere diğer hücre bileşenleri, daha fazla gelişme için çok az alana sahiptir. Başka bir deyişle, enerji yoğunluğunda dikkat çekici bir artış, interkalasyon mekanizmalarının ötesinde yük taşıyıcı iyonlar ve iyonların yerleştiği materyaller arasında yeni redoks kimyasalları gerektirmektedir. İnterkalasyon temelli malzemeler, enerji taşıyıcı sınırlı iyonları depolamak için sınırlı enerji yoğunluklarına yol açan nispeten az sayıda kristalografik bölgeye sahiptirler. Bu nedenle, alaşımlama ve dönüşüm gibi farklı katı-hal reaksiyonları bazında çalışan veya gaz fazı reaktifleri kullanan elektrotlar, enerji yoğunluklarının, interkalasyon-temelli enerji yoğunluklarını geçme ihtimalleri nedeniyle ilgi görmektedir. Yük taşıyıcı iyon depolaması için yeni kimyalar, "interkalasyon mekanizmasının dışında" ya da "LİB-sonrası" olarak adlandırılanların temelini oluşturur. Bu yeni kimyaların yönettiği sistemler daha yüksek teorik enerji yoğunlukları sunar. LİB sonrası sistemlerin kısa ömür süresinin ciddi bir sorun olduğu giderek daha belirgin hale gelmektedir. Aslında, bu sistemlerle ilişkili asıl teknolojik zorluk, geri dönüşümlerinin düşük olmalarının üstesinden gelmektir. Düşük tersinirlikten sorumlu ana faktörler, aktif malzemelerin faz geçişi sırasındaki dengesizlikler ve / veya elektrot / elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen kontrolsüz reaksiyonlardır. Bu durum da, elektrot yapılarının ve elektrolit çözeltilerinin, LİB sonrası ürünlerin hayata geçirilebilmesi için entegre sistemler olarak geliştirilmesi ve optimize edilmeleri gerektiğini göstermektedir [28].

LİB sonrası kategorisinde yer alan aktif malzemeler, mevcut ticari ürünlerin elektrotlarında kısmi kullanımlarını sağlayacak bir seviyede geliştirilmiştir. Bu aktif malzemeler üzerinde gerçekleştirilen araştırmalar, ilgili LİB-sonrası hücrelerin elektrotlarındaki aktif malzemelerin içeriklerini arttırmak için devam etmektedir [28].

3.1. Lityum- Kükürt (Li-S) Pilleri

Sülfür elementinin pillerde kullanılması, 1675 mAh/g gibi yüksek teorik gravimetrik kapasiteye sahip olması, düşük maliyeti ve yüksek kullanılabilirliği nedeniyle tercih edilmektedir [50]. Bununla birlikte, sülfürün düşük hacimsel kapasitesi, elektrikli araçlarda ve kişisel elektronik cihazlarında kullanımını kısıtlayabilmekte ve bunun yerine kimyayı belirli şebeke ölçeğinde ve hatta havacılık uygulamalarına daha uygun hale getirebilmektedir. Li-iyon kimyasındaki hücre maliyetinin % 40'ının katot malzemelerinden kaynaklandığı göz önüne alındığında, katot olarak hem düşük maliyetli olan hem de daha yüksek bir spesifik kapasiteye sahip olan kükürtün kullanılması, maliyet azaltmada etkili bir yöntem olabilir. Şu anda Li-sülfür bataryalar, ticarileşmenin çok erken bir aşamasında yer almaktadırlar. Kükürt katodu, çok adımlı karmaşık bir dönüşüm reaksiyonu ile işlev görürken, anot genellikle kaplama ve çözülmeye maruz kalan Li metalidir. Tersinir sülfür lithasyonu aşağıda yer alan mekanizma ile gerçekleşir ve potansiyeli yaklaşık olarak 2,2 V (Li/Li⁺)'dur [29].



Tarihsel olarak, araştırmalar düşük elektrik iletkenliği, lithasyon durumunda gerçekleşen % 80 oranında hacim genişlemesi ve karmaşık reaksiyon mekanizmaları nedeniyle kükürt katoduna odaklanmıştır. Lithasyon sırasında, orta ve yüksek oranda çözünür bir polisülfid, elektrotlar arasında geçiş yapabilir, bu da anotta aktif madde kaybına ve katodun pasivasyonuna neden olur. Bu sürecin engellenmesi, kapsamlı araştırmalara konu olmuştur.

Gözenekli karbon malzemelerin kükürtü barındıracak bir malzeme olarak kullanılması, hem iletkenliği artırabilir hem de gözeneklerde polisülfid türlerini

içerebilir ve bu da % 80 hacim genişlemesine uyum sağlanmasına yardımcı olabilir [30]. 0,5 nm'den küçük gözenek boyutları, polisülfidlerin göçünü tamamen ortadan kaldıracaktır, ancak hücre seviyesinde tasarım dikkate alındığında önemli bir faktör olan düşük kükürt içeriğine neden olur. Mikro- (0,5-2 nm) ve meso- (> 2 nm) gözenekler, yüksek kükürt içeriğine izin vermek için faydalıdır, ancak polisülfitleri daha az etkili bir şekilde hapseder ve bu nedenle zayıf çevrim stabilitesine yol açabilir [31].

Polisülfid göçü ve kükürt katodu ile ilgili önemli iyileştirmeler yapılmış olsa da, bir Li-S hücresinin uzatılmış çevrim ömrünün hala Li anotuyla sınırlı olması muhtemeldir. Son zamanlarda, yayınların çoğu hala kükürt katotunun geliştirilmesiyle ilgili olsa da, anotun kararlılığına doğru odaklanma başlamıştır. Anot stabilitesine ilişkin bir husus, polisülfidler içermeye çabalarına rağmen hala anota göç edebilen polisülfidler tarafından anodun korozyona uğramasıdır. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında önemli bir problem olarak Li anodunda dendritik büyüme meydana gelebilir. Bu, toz lityumun oluşumuna yol açar, oluşan bu toz ve dendritlerin artan yüzey alanı nedeniyle büyük polarizasyon ve elektrolit tüketimine sebep olur. Ayrıca, bundan kaynaklanabilecek kısa devre olasılığı güvenlik kaygıları doğurur. Dendrit büyümesini bastırmaya yardımcı olan bir SEI tabakasının oluşumu yoluyla anot stabilitesini arttırmak için elektrolit katkı maddeleri kullanılmıştır [32]. Eter bazlı elektrolitlerde LiNO_3 'ün faydalı olduğu gösterilmiştir, ancak yüksek kükürt yüklemelerinde parazitik reaksiyonları önlemek için yetersizdir ve aynı zamanda katotta 1,6 V'nin altında bozulabilir [33].

Fonksiyonel seperatörlerin, karbon ara tabakaların ve yüzey kaplamaların kullanımı, polisülfid yakalama ve dendrit baskılaması yoluyla anot performansını artırma potansiyelleri bakımından araştırılmıştır [34]. 1000 mAh/g civarında hücre kapasiteleri, >% 99 kulombik verimlilik ile birkaç yüz çevrim için rapor edilmiştir [29].

3.2. Metal-Hava Pilleri

Metal-hava pilleri, aktif katot materyali olarak havadan O_2 kullanımı nedeniyle spesifik enerjide önemli bir artış vaat etmektedir. Li-hava pilleri, en geri dönüşümlü kimyaya sahiptir (Denklem 3.2) ancak yine de çok düşük çevrim ömrü, düşük verim ve düşük hızda çalışma kabiliyetine sahiptir. Tersinir Li-hava pili çalışma mekanizması (3.2) numaralı denklemdeki gibidir ve potansiyeli yaklaşık olarak 2,91 V (Li/Li^+)'dır [35]:



Her iki elektrotta da stabil olan bir elektrolitin seçimi / tasarımı, şimdiye kadarki en umut verici adaylar olarak görünen oda sıcaklığında iyonik sıvılar, birincil araştırma ihtiyacı olarak görülmektedir. Biriktirilen, elektriksel olarak yalıtkan Li_2O_2 de ulaşılabilir kapasiteyi sınırlayacağı için geliştirilmelidir. Karbon karası genellikle hava elektrodu olarak kullanılır ve çevrim ömrünü, başlangıç kapasitesinin % 90'ı ile sınırlar. Katot çözücünün (örneğin NMP) ve tasarımın, başlangıç kapasitesi ve çevrim ömrü için de önemli olduğu gösterilmiştir [36].

Bu nedenle, Li-hava (ve diğer ikincil metal-hava) pilleri ticari olmaktan uzaktır. Li-hava hücreleri, hem sulu hem de sulu olmayan elektrolitlerde çalışabilir ve bir çok araştırmacı, daha yüksek bir teorik enerji yoğunluğu nedeniyle sulu olmayan sistemleri tercih etmektedir. Li-hava hücrelerinin tersinirliği bir dizi işlemle engellenir. Organik elektrolitlerde, Li üzerinde oluşan doğal SEI, dendrit oluşumunu bastırabilir, ancak bu, katot gözeneklerini tıkayan tekrarlı kaplama / çözünme reaksiyonları nedeniyle bozunur. Ayrıca, havadaki nemden dolayı Li metalinin kararlılığı düşüktür, bu da aşırı yüklenmelere neden olur ve böylelikle elektrolit ayrışmasına sebep olarak çevrim ömrünü ciddi şekilde etkiler [29].

Enerji verimliliği aynı zamanda şarj ve deşarj arasındaki aşırı potansiyel nedeniyle Li-hava pillerinde de düşük olabilir. Bu tür sistemlerde gerekli güç yoğunluğunu ve hacimsel enerji yoğunluğunu elde etmek sorun olmaya devam etmektedir. Laboratuvar

çalışmalarının çoğu hala Li / hava yerine Li / O₂'ye odaklanmıştır. Sulu Li / hava pili birçok avantaja sahiptir, ancak hücre yapısı karmaşıktır. Lityum hava sisteminin pratik bir uygulamasının mümkün olup olmadığı konusunda ciddi sorular bulunmaktadır. Basınçlı O₂'nin gerekli olması durumunda, organik elektrolit ve lityum metalini kapsayan güvenlik problemlerinin daha da artacağı düşünülmektedir. Düşük maliyetli, uzun menzilli EV'ler için Li / hava piller varlığını korur - ancak şu anda gerçekçi bir seçenek olmaktan uzaktır [29].

3.3. Katı-Hal Piller

Katı hal pil teknolojisi, yakın zamanda Toyota, BMW, Dyson ve diğerleri gibi şirketler tarafından büyük ilgi görmüştür. Katı hal pillerin (SSB'ler) ticarileştirilmesinin arkasındaki ana itici güç, halihazırda kullanılan karbon anotunun aksine, ~% 20 enerji yoğunluğu iyileşmesine neden olacak şekilde anot olarak lityum metalinin kullanılmasını sağlamaktır [37].

Yüksek voltajlı katotlar, Li-S ve Li-hava pilleri, sıvı elektrolit kullanımına karşılık, gelişmiş elektrokimyasal ve termal stabilite sağlayabilen katı elektrolitlerin geliştirilmesinden büyük ölçüde yararlanabilirler. Hücre seviyesinde gelişmiş stabilite ve güvenliğe ek olarak, bu aynı zamanda paket tasarımı ve termal yönetim sistemlerinin basitleştirilmesine de izin verebilen bir sistemdir [38].

Katı hal elektrolitlerin (SSE'ler) kullanımı, Li metalinin dendrit problemini çözmek için geliştirilen birçok yaklaşımdan biridir. Bu yaklaşımda, bir SSE sıvı elektrolitin yerine geçer ve dendrit penetrasyonuna karşı fiziksel bir bariyer görevi görür. SSE ayrıca sıvı elektrolitten daha az yanıcı ve dolayısıyla daha güvenlidir. Bu bağlamda umut verici olmakla birlikte, SSE'ler genellikle iyonların taşınmasında yavaştır çünkü bir katıdaki iyonik difüzyon, bir sıvıdaki iyonik difüzyondan daha yavaş olma eğilimindedir [39].

Bir çalışmada, Li anot ve ince bir film LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₂ katodu ile tam hücre konfigürasyonunda bir lityum fosfor oksit nitrür "LiPON" katı elektroliti kullanılmıştır.

5C hızında, yaklaşık % 99,98'lik bir kulombik verimlilik ve % 90,6 oranında kapasite korunumu ile pil, 10.000 çevrim çalışmıştır. Bununla birlikte, 0,1C hızında ortalama hücre deşarj voltajı yaklaşık 4,6 V iken, 5C hızında ortalama deşarj voltajı yaklaşık 4 V'a düşerken kapasite de 120 mAh/g'dan 90 mAh/g'e düşmüştür. Sıvı elektrolitte, çevrim hızına bakılmaksızın kapasite 120 mAh/g civarında kalırken, ortalama deşarj voltajı 0,1C ile 10C arasında 0,15 V oranında azalmış, buna rağmen çevrim ömrünün önemli ölçüde daha kısa olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, ölçeklenebilirliği ciddi bir zorluk olan ince filmlerin kullanılması, performansı önemli ölçüde iyileştirme eğilimindedir. Bu, katı elektrolitlerin stabiliteyi artırma potansiyelini göstermeye yardımcı olmakla birlikte, performans geliştirme problemlerinin varlığını sürdürdüğünü de vurgulamaktadır. Yani, oda sıcaklığında katı elektrolitler düşük iyonik iletkenliğe sahip olmaları sebebiyle, katı-hal pillerinin yüksek hız performansı düşük olabilmektedir [40]. İletkenliği yüksek diğer inorganik katı elektrolitler mevcuttur, fakat bu tür elektrolitlerin kullanıldığı durumlarda, düşük elektrokimyasal potansiyel kararlılığı, elektrot uyumsuzluğu, nem hassasiyeti ve/veya zayıf mekanik özellikler gibi başka problemlerle uğraşmak gerekebilmektedir. Polimer katı hal elektrolitleri büyük ölçekli / ebatlı üretime daha uygun olabilirken, çoğu düşük iyonik iletkenlik ve elektrot uyumluluğundaki zorluklar gibi benzer sorunların sıkıntısını ortaya koymaktadır [41].

3.4. Sodyum-İyon (Na-iyon) Piller

Sodyum iyon (Na-iyon) piller, Li-iyon teknolojisine göre daha ucuz, daha güvenli ve daha sürdürülebilir bir alternatif olarak görülmektedir. Dünya kabuğundaki lityumdan 1000 kat daha fazla sodyum bulunduğu ve ayrıca sodyum deniz suyundan kolayca elde edilebildiğinden daha sürdürülebilir olarak kabul edilirler [42]. Bu da daha fazla kullanılabilirlik, metalin daha ucuz olduğu ve ek olarak, daha pahalı bakır gerektiren Li-iyon pillerin aksine, negatif elektrottaki akım toplayıcısı olarak alüminyumun kullanılabileceği anlamına gelir [43]. Bunun nedeni, sodyumun bir alaşım oluşturmak üzere Al ile reaksiyona girmemesidir. Sodyum iyon piller termal kaçaklara daha az eğilimli olduklarından teknolojik olarak daha güvenli oldukları kabul edilebilir [44]. Ayrıca, Na-iyon piller % 0 şarj durumundayken (tamamen boşalmış) depolanabilirler,

bu durum da pillerin nakliye sırasında daha güvenli olmasını sağlar. Bir başka büyük avantaj, iki tek değerlikli iyon oluşturan alkali metallerin çok benzer kimyalara sahip olmasından dolayı, gelecekte sodyum iyonu pil üretiminin hali hazırda Li-iyon için var olan sistemin kullanımıyla kolaylıkla gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, Li-iyon sistemlerine alternatif olarak kullanılacak sodyum-iyon pillerin geliştirilmesinde bazı problemler bulunmaktadır [45]. Na iyonunun daha büyük ve daha ağır olması (Li metaline göre), metalin teorik kapasitesinin daha düşük olduğu anlamına gelir [46], bu da rekabet edecek büyüklükte enerji yoğunluğu elde edilmesini zorlaştırır. Ayrıca, sodyum metalinin daha düşük indirgenme potansiyeli, Li-iyon pillerde görüldüğü gibi yüksek hücre voltajları elde etmenin zor olduğu anlamına gelir. Ek olarak anot ve katot gelişiminin yanı sıra yeni elektrolitlerin de geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [29].

Bir sodyum-iyon pilde, anot genellikle bir miktar sert karbondan üretilir ve karbon tabakalarının arası mesafe, Na^+ iyonlarının interkalasyonu için çok küçük olduğu için anot üretiminde kullanılan sert karbon, grafit değildir. Li-iyon pillere benzer şekilde, katı sodyum-iyon elektrolitlerin iletkenliği büyük ölçüde sıvı olanların gerisinde kalmaktadır, bu nedenle araştırılan en yaygın elektrolitler organik çözücülerin veya iyonik sıvıların karışımlarıdır. En umut verici iki sınıf olan ve en fazla dikkati çeken ve gelişmenin gerçekleştirildiği polianyonik materyaller ve katmanlı geçiş metal oksitler ile bugüne kadar, geniş bir potansiyel sodyum-iyon katot malzemeleri yelpazesi araştırılmıştır. Polianyonik bileşiklerin sağlam yapısı, iyi bir yapısal stabiliteye sahip oldukları ve kolay Na^+ taşınmasına izin veren kanallara sahip oldukları anlamına gelir. Katmanlı NaT_mO_2 yapılarının sentezlenmesinin nispeten kolay olduğu, ayrıca yüksek enerji yoğunlukları ve voltajları sağlayabildiği gözlenmiştir [47].

Katot olarak $\text{Na}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ bileşiği, 125 mAh/g (2,2-3,8 V) spesifik bir kapasiteye sahiptir ve hatta lityum karşılığı için daha üstün bir yüksek hızda çalışma yeteneğine sahiptir [48]. Bununla birlikte, Na^+ iyonu interkalasyon/deinterkalasyonu sırasında meydana gelen büyük yapısal değişiklik nedeniyle, uzun dönem çevrim stabilitesi problemi genel olarak bu katmanlı oksitler ile ilgilidir. Sodyum iyon pillerin spesifik

kapasitesilerinin ve çalışma voltajlarının geliştirilmesi, Na-iyon gelişiminin artmasında kilit rol oynamaktadır. Şimdiye kadar, sodyum-iyon pilleri üzerinde yapılan araştırmaların çoğu katot yapısı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gelecekte, Na-iyon pil teknolojisinin karşılaşacağı en büyük zorlukların büyük ölçüde şu anda Li-iyon pillerle görüldüğü gibi olacağı öngörülmektedir: çevrim ömrü ve kapasite kaybı. Li-iyon sistemlerde grafit ile rekabet edebilecek yüksek kapasiteli anotlar bulmanın önemi, sodyum iyon pillerin ticari olarak alakalı bir seçenek haline gelmesi durumunda da oldukça önemlidir [29].

Lityum-iyon ve sodyum-iyon piller için enerji normalize edilmiş maliyetin, Wh başına sırasıyla 0,11 ve 0,14 \$ olduğu gözlenmiştir. Lityum kobalt oksit gibi yüksek enerjili lityum-iyon sistemleriyle rekabet etmek, özellikle enerji yoğunluğu için imkansız bir başarı gibi görünüyor. Bu nedenle, Li-iyon teknolojisinin yerine, sodyum-iyon pillerin ücretsiz olacağı düşünülmektedir. Daha büyük boyutlarına ve azaltılmış özgül kapasitelerine bağlı olarak, sodyum-iyon pillerin, mobil uygulamalardan çok önce sabit enerji depolama formlarında (büyük ölçekli grid depolama) kullanımı daha olasıdır. Yukarıda bahsedilen zorlukların aşılması ve istenen şartların gerçekleşmesi durumunda, sodyum iyon pillerin yakın gelecekte (muhtemelen önümüzdeki beş yıl içinde) ticari hale gelebileceği ümit edilmektedir [29].

3.5. Birden Çok Değerlikli- İyon (Magnezyum-İyon / Alüminyum-İyon) Piller

İkincil magnezyum-iyon bataryalar, her Mg^{2+} iyonunun iki elektron depolayabilmesi nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu potansiyeline sahiptir [49]. Bununla birlikte, konakçı (host) anyonlar ve Mg^{2+} arasındaki büyük elektrostatik etkileşime bağlı olarak uygun bir katot bulmakta sorun yaşanmaktadır. Bu, difüzyon hızını önemli ölçüde sınırlandırarak elektrokimyasal performansın düşmesine sebep olmaktadır [29].

Alüminyum ve pirolitik grafit/karbondan oluşan Al-iyon piller nispeten daha ucuzdur. Bununla birlikte, düşük enerji yoğunluğu / spesifik enerji (Al^{3+} iyonunun bir katot malzemesine interkalasyonunun zorluğundan dolayı) uygulamaları sınırlayacak ve

kWh başına başlangıç maliyetini artıracaktır. Uygun bir katodun bulunması, Al-iyon ve çok değerlikli iyon kimyasının temel amacıdır [29].

Kısa vadede, Li-iyon pil katotlarında enerji yoğunluğunda kademeli artışlarla (ve dolayısıyla maliyette düşüş) iyileştirmelerin devam etmesi muhtemeldir. Bununla birlikte, bakıldığında elektrokimyasal enerji depolamanın yüzünü tamamen değiştirebilecek çok daha heyecan verici batarya kimyası bulunmaktadır. Ancak, Li-hava gibi bunların çoğu, ticari gelişmeden uzak durmaya devam etmektedir. Yakın gelecekte, Na-iyon ve Li-S pillerin kullanımda olacakları düşünülmektedir [29].



BÖLÜM 4. SİLİSYUM / KARBON HİBRİD ANOTLAR

Mevcut şarj edilebilir elektrokimyasal enerji depolama çözümleri arasında, LİB'lar, güvenli olduklarından, stabil bir çevrim ömrü ve nispeten yüksek enerji yoğunluğu sağladıklarından dolayı en umut verici olanlardan biridir. Bu sebeple LİB'lar dizüstü bilgisayarlar ve akıllı telefonlar gibi çoğu taşınabilir cihazda zaten uygulanmaktadır. Özellikle elektronik araçlarda yaygın olarak kullanılmaları için mevcut hücrelerin kapasiteleri ve enerji yoğunlukları çok küçüktür [50]. LİB'ların performanslarını artırmak için, literatürde gerçekleştirilen araştırmalar son yıllarda LİB'lerin üç ana bölümünü iyileştirmeye odaklanmıştır: elektrolit, katot ve anot [51]. Geleneksel grafit anotlar, uzun çevrim ömrü, düşük geri dönüşü olmayan kapasite kaybı ve düşük hacimsel genişleme (< % 17) gibi şarj ve deşarj sırasında mükemmel elektrokimyasal performans sergilemelerine rağmen, düşük teorik kapasitesi (372 mAh/g) ve Li birikiminin güvenlik problemleri sebebiyle yüksek enerji depolaması için hızlı büyüyen talepleri karşılayamamaktadırlar [52]. Bu hususlar göz önüne alındığında, Li alaşımları, yüksek şarj yoğunluğu ve Li/Li⁺ ile karşılaştırıldığında ılımlı çalışma potansiyeline sahip oldukları için alternatif anotlar olarak büyük potansiyele sahiptirler. Bu alaşımlar arasında Si, yeni nesil LİB anotları için en göze çarpan aday malzeme olarak ilgi görmektedir ve aşağıdaki dikkat çekici avantajlara sahiptir:

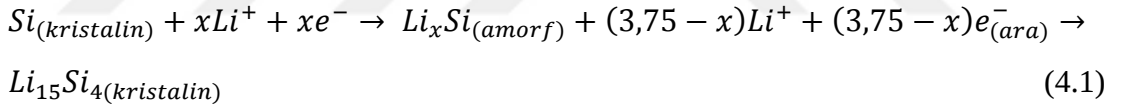
1. Oda sıcaklığında, tam lityumlanmış alaşım durumunda (Li₁₅Si₄) yüksek gravimetrik kapasite (3579 mAh/g) ve hacimsel kapasite (2190 mAh/cm³) sergilemesi [53],
2. Si'nin yüksek teorik kapasitesiyle uyumlu yüksek güçlü ve yüksek enerjili hücrelerin uygulanması için kararlı olan düşük çalışma potansiyeline sahip olması (~ 370 mV vs. Li/Li⁺) [54],

3. Si'un ortalama olarak 0,4 V vs. Li/Li⁺ gibi düşük bir çalışma potansiyeline sahip olması, olumsuz lityum kaplamayı önleyebilir ve yüksek enerjili bir tam hücrede katotla uyumlu çalışmasını sağlayabilmesi [55,56],
4. Grafite kıyasla daha ucuz, daha kolay bulunabilen (Yeryüzünden ikinci en çok bulunan element) ve çevre dostu olması [53,57].

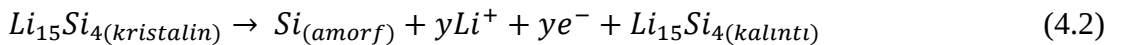
Her bir silisyum atomu, 4 adet lityum atomunu bağlayabilir ki bu durum grafit anodun kapasitesinden yaklaşık 10 kat daha fazla kapasite (yüksek sıcaklıklarda Li_{4,4}Si için 4212 mAh/g, oda sıcaklığında Li₁₅Si₄ için 3579 mAh/g) elde edilmesini mümkün kılmaktadır [56].

Silisyum anotların çalışması sırasında, şarj ve deşarj prosesi süresince kristalin fazdan amorf faza morfolojik transformasyon meydana gelir. Si anotların şarj ve şearj sırasında meydana gelen elektrokimyasal mekanizma aşağıda yer almaktadır [58]:

Lithasyon sırasında:



Delithasyon sırasında:



Yüksek kapasite, Si'un, alaşımlama mekanizmasından doğmaktadır. Her bir Si atomu, 4,4 Li iyonunu barındırabildiği için yüksek kapasite elde edilebilmektedir. Ancak bu yüksek kapasite, lithasyon sırasında gerçekleşen büyük miktardaki hacim genişlemesi (>% 300) nedeniyle zayıf çevrilebilirlik (cyclability) problemini de beraberinde getirmektedir.

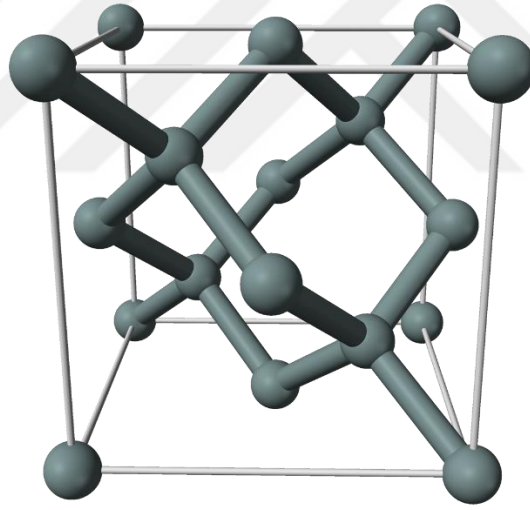
Hacmin değişmesi sebebiyle meydana gelen gerilim, elektrodun çatlamasına ve pulverize olmasına, böylelikle elektriksel temas kaybına ve kapasitenin hızlı bir şekilde düşmesine sebep olur. Dahası, çevrim sırasında meydana gelen sürekli

genişleme/daralma, katı–elektrolit ara yüzey tabakasını (SEI) bozabilir, bu da tekrarlanan SEI oluşumundan dolayı düşük kulombik verimliliğe (CE) sebep olabilmektedir [7].

4.1. Si Anotlarının Temel Zorlukları ve Çözümleri

4.1.1. Silisyum (Si) özellikleri

Kristalin silisyum (c-Si), (c-Si), 0,5431 nm kafes parametresi olan yüzey merkezli kübik sıkı paket yapıya sahiptir (Şekil 4.1.) [6]. Silisyumun birim hücresi, sekiz atom içerir ve atomlar, yüzey merkezli bir kübik (fcc) Bravais kafesini takip eder. Her fcc kafes noktasında iki atom vardır (motif): biri kafes noktasında ve ikincisi birim hücre uzunluğunun 1/4'ü [111] yönünde kaydırılır [59].



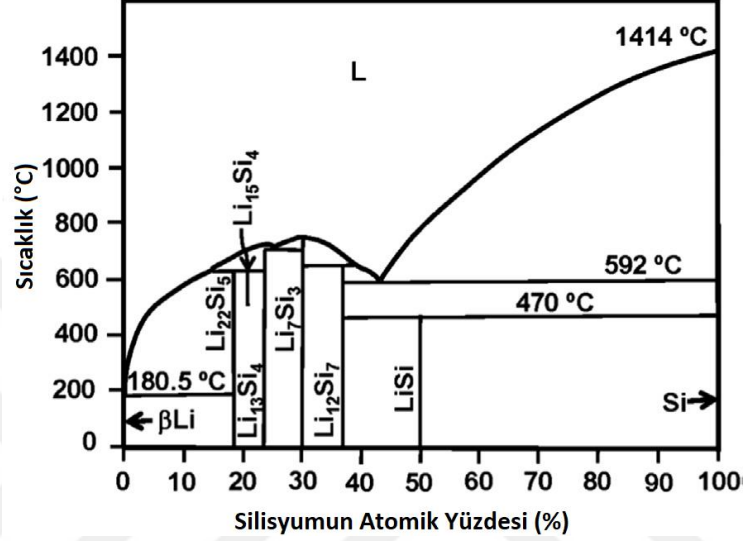
Şekil 4.1. Kristalin Si'un elmas kübik yapısı [6]

Si'nin atom numarası 14'tür ve periyodik tablonun IVA grubunda yer alır. Si'un elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Si, germanyumla benzer fiziksel özellikler gösterir [60].

Standart sıcaklık ve basınçta, silisyum, mavimsi gri metalik bir parlaklığa sahip bir yarı iletken ve yarı iletkenler için tipik olarak, sıcaklık arttıkça direnci düşer. Bunun nedeni, silisyumun işgal ettiği en yüksek enerji seviyeleri (değerlik bandı) ve en düşük

boş olanlar (iletim bandı) arasında küçük bir enerji boşluğuna sahip olmasıdır. Dolayısıyla saf silisyum oda sıcaklığında bir yalıtkandır [59].

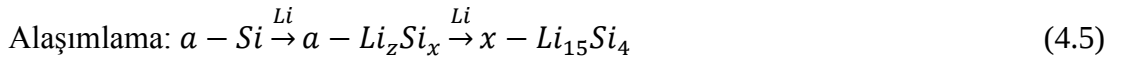
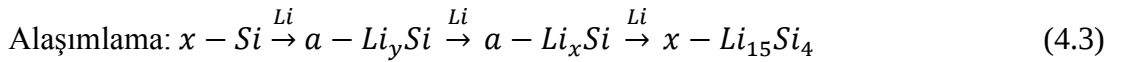
Si'nin LİB'larda uygulaması için, Şekil 4.2.'de yer alan Li-Si faz diyagramının anlaşılması önemlidir.



Şekil 4.2. Li-Si sistemi faz diyagramı [3]

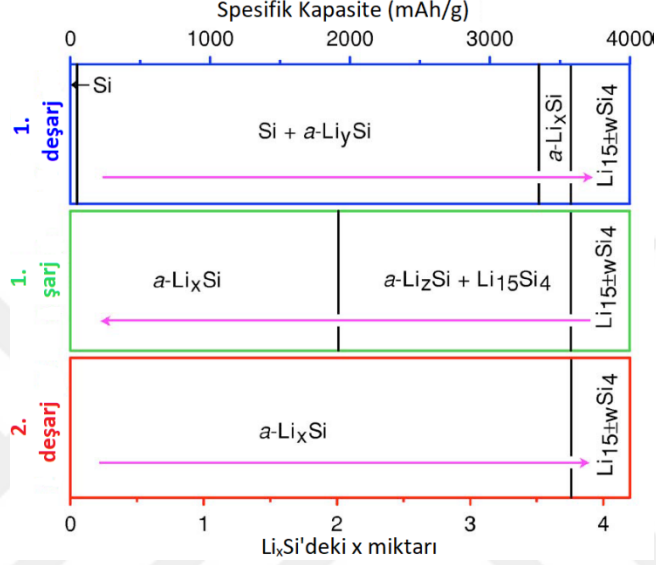
Li ve Si alaşımı, ısıtılma işlemiyle, yani LiSi, Li₁₂Si₇, Li₁₃Si₄ ve Li₂₂Si₅ gibi bir dizi katı kristal faz oluşturabilir. Li₂₂Si₅'in Si anotun terminal reaksiyon ürünü olduğu varsayılmıştır ve teorik spesifik kapasitesinin 4200 mAh/g olduğu bildirilmiştir [61,62].

Anot olarak, LİB'larda oda sıcaklığında kullanıldığında, c-Si elektrotları, kristalin bileşik formasyonu olmadan bir kristalin-amorf bir faz geçişine uğrar ve bu bir çok rapor tarafından da kanıtlanan spesifik bir 3579 mAh/g kapasitesi ile nihai bir Li₁₅Si₄ ürününe yol açar [63,64]. Si anodun, Li ile ilk iki çevrim için alaşımlama/alaşımdan ayrılma reaksiyonları aşağıdaki gibidir [65].



Burada “ x ”, kristalin fazı temsil ederken, “ a ” da amorf fazı temsil etmektedir.

Deşarj/şarj sırasında Si anotlarda meydana gelen yapısal değişim, ex-situ ve in-situ XRD analizleriyle incelenmiştir. XRD analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.’de verilmiştir [64].



Şekil 4.3. Li/Si elektrokimyasal bir hücrenin 0,005 ila 0,9 V arasında şarj-deşarj çevrimi sırasında fazların gelişimini açıklayan faz diyagramı [64]

c-Si’un ilk lithasyon sırasında kademeli olarak c-Si ile birlikte amorf Li_xSi alaşımına dönüştüğü ortaya çıkmıştır. Amorf Li₁₅Si₄ (a-Li₁₅Si₄), potansiyel yaklaşık 60 mV olduğunda oluşur ve voltaj 60 mV altına düştüğünde derhal kristal Li₁₅Si₄e (c-Li₁₅Si₄) dönüşür. Delithasyondan sonra c-Li₁₅Si₄, c-Si yerine amorf Si (a-Si) 'ye dönüşür. Sonraki çevrimlerde, sadece a-Si ve c-Li₁₅Si₄ arasındaki geçiş vardır (Şekil 4.3.) [64]. Literatürde yapılan çalışmalarda Li-Si reaksiyon süreçleri ile ilgili şu bilgiler gözlenmiştir:

1. Katı hal amorfikasyon prosesi, c-Si bağlarını yok etmek için gereken büyük aktivasyon enerjisinden kaynaklanır.
2. a-Li₁₅Si₄ ile c-Li₁₅Si₄ geçişinin, uzun mesafeli atom difüzyonu veya faz ayrımı olmadan kendiliğinden gerçekleşen, uyumlu bir işlem olduğu tespit edilmiştir.
3. c-Li₁₅Si₄, tercih edilmesinin sebebi olarak elektronik yapıdaki a-Li₁₅Si₄ ile olan benzerliği ile açıklanmıştır [66].

Tablo 4.1.'de, Si'nin, lithasyon sırasında adım adım hacim genişlemesine maruz kalacağı ve Si'nin birim hücre hacminin 160Å'dan 659 Å'a yükseldiğinde, tam lithasyon sırasında yaklaşık olarak % 300 hacim değişikliği yaşayacağı gösterilmiştir [67].

Tablo 4.1. Li-Si bileşiklerinin kristal yapısı, birim hücre hacimleri ve Si atomu başına düşen hacimleri [65]

Bileşik ve kristal yapısı	Birim hücre hacmi (Å ³)	Si atomu başına hacim (Å ³)
Si, kübik	160,2	20,0
Li ₁₂ Si ₇ , ortorombik	243,6	58,0
Li ₁₄ Si ₁₆ , ortorombik	308,9	51,5
Li ₁₃ Si ₄ , ortorombik	538,4	67,3
Li ₂₂ Si ₅ , kübik	659,2	82,4

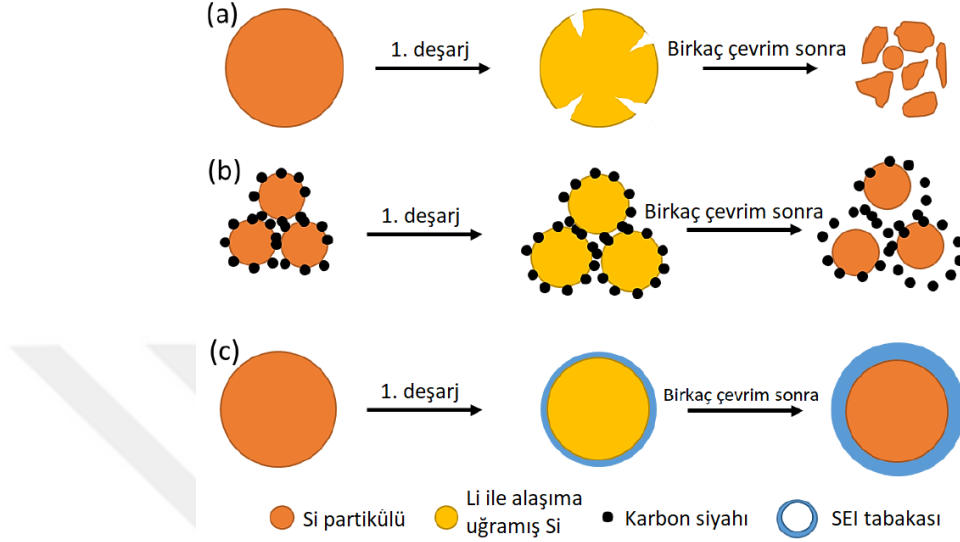
Büyük hacimli genişleme, malzemelerin pulverizasyonuna, elektriksel temas kaybına ve sonuç olarak hızlı kapasite kaybına neden olur. c-Si'nin, Li'nin girişi için (110)'un tercih edilen lithasyon yönü olduğu ve bu yönde anizotropik bir genişleme gösterdiği, a-Si'nin ise anormal izotropik lithasyon gösterdiği belirtilmektedir [68]. Hacim genişlemesi, akıllı yapılar tasarlanarak iyi bir şekilde kontrol edilebilir, böylece malzeme kırılması hafifletilebilir ve hatta azaltılabilir.

4.1.2. Malzeme pulverizasyonu

Si, uzun süre önce ilgi çeken özelliklerinden dolayı yeni nesil LİB anotları için en umut verici adaylardan biri olarak tanımlanmıştır:

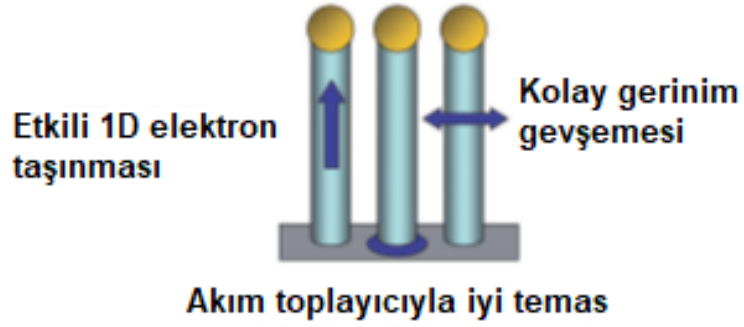
1. Si, yer kabuğunda ve çevre dostu olarak en fazla bulunan ikinci elementtir.
2. Yarı-iletken endüstrisi sayesinde Si'nin büyük ölçekli üretimi problem değildir.
3. Si, olan Li₁₅Si₄ alaşımının oluşturulmasına karşılık gelen 3579 mAh/g spesifik kapasite ile 372 mAh/g teorik kapasite sunabilen ticari grafit anotlarından 10 kat daha fazla gravimetrik kapasite sunabilmektedir. Ayrıca 8322 mAh/cm³'lük hacimsel kapasitesi sunmaktadır.
4. Si anotun çalışma potansiyeli, ~ 370 mV olup, yüksek enerji yoğunluğuna ve pillerin emniyetli bir şekilde çalışmasına neden olur [69].

Bu heyecan verici avantajlara rağmen, Si anotların büyük ölçekli uygulaması, düşük çevrimsel kararlılık ve düşük hız kapasiteleri nedeniyle henüz gerçekleşmemiştir. Si elektrodun başarısızlık mekanizmaları Şekil 4.4.'de gösterilmiştir [69].



Şekil 4.4. Si elektrotunun başarısızlık mekanizmaları (a) malzemelerin çatlaması ve pulverize olması; (b) hacim genişlemesi ve elektriksel temas kaybı ve (c) kararsız SEI katmanı oluşumu [69]

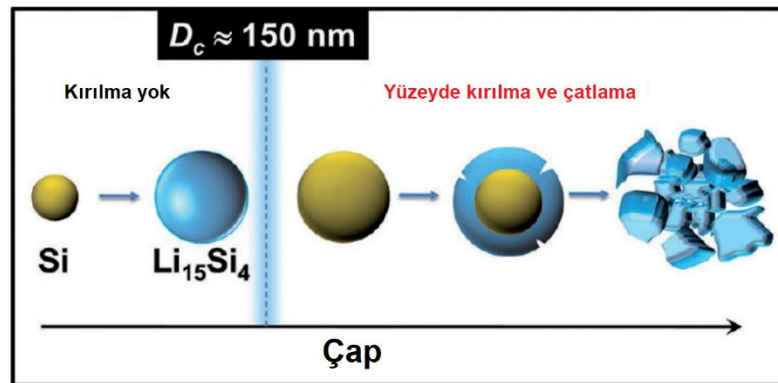
Silisyum bir alaşım anodudur ve her bir silisyum atomu dört lityum atomuna ev sahipliği yapabilir. Bu lithasyon mekanizması, büyük miktarda lityum alımından dolayı büyük hacim değişimini de beraberinde getirir. Si'den $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 'ye dönüşürken, gerçekleşen hacim genişlemesi yaklaşık % 420'dir. Lityumun lithasyonu / delithasyonu sırasındaki bu büyük hacimli genişlemesi / daralması, Si'un çatlamasına ve pulverizasyonuna neden olabilecek büyük gerilimlere neden olarak, elektriksel temasın kaybına ve kapasite kaybına yol açabilmektedir. Malzeme pulverizasyon problemini çözmek için, silisyum nanotelin pulverize olmadan büyük bir gerilimi barındırabileceği için, pulverizasyon sorununu çözmede kullanılabileceği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada yazarlar, lityum elde edilen yapının difüzyon mesafelerini kısalttığı ve Şekil 4.5.'de gösterildiği gibi iyi elektronik temas ve iletim sağlandığını da belirtmişlerdir [70].



Şekil 4.5. Silisyum nanotellerin şematik görüntüsü [71]

Lityum iyonları silisyum nanotellerin içine ve dışına taşındığında, nanotellerde küçük kırılmaların olduğu, silisyum anotlar için teorik şarj kapasitesinin 10 çevrimden sonra % 75 kapasite korunumu ile elde edildiği belirtilmiştir [70].

Literatürde nano ölçekli silisyum partiküllerinde pulverizasyon gerçekleşmediğini belirten bir çok çalışma bulunmaktadır. Huang ve ark., bireysel küresel Si nanopartiküllerinin lithasyon davranışını inceleyerek, kırılmanın güçlü bir şekilde boyuta bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Yazarlar, kritik partikül çapının ~150 nm olduğunu, partiküllerin çapının 150 nm'den küçük olduğu durumlarda, partiküllerin lithasyon sırasında pulverizasyona uğramayacaklarını belirtmişlerdir [71].



Şekil 4.6. Malzeme pulverizasyon problemi için silisyum nanopartikülün boyuta bağlı kırılması [71]

Parçacıkların çapının 150 nm'den fazla olması durumunda ise Şekil 4.6.'da gösterildiği gibi, lithasyon kaynaklı gerilme sebebiyle pulverizasyon meydana geleceğini bildirmişlerdir [71].

Malzeme pulverizasyon problemini çözmek için farklı partikül yapıları çalışılmıştır. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili nanoyapılar ve gözenekli ağlar gibi gözenekli veya boş alan kontrolüne sahip çeşitli yapılar, büyük hacim genişlemesine rağmen kararlı ara yüzeyler ve yapılar sağlamak için başarılı bir şekilde kullanılmış ve yapılan çalışmalarda daha iyi bir çevrim performansı elde edildiği gözlenmiştir [56].

4.1.3. Stabil olmayan (kararsız) SEI tabakası

Pulverizasyon dışında, elektrokimyasal çevrim süresince meydana gelen büyük hacim değişiminin yol açtığı başka bir problem de kararsız katı-elektrolit arayüzeydir. Anotun potansiyeli yaklaşık olarak 1V'un (Li/Li^+ 'ya karşı) altında olduğunda, anot yüzeyi organik elektrolitin indirgeyici bozunmasından dolayı bir SEI filmi ile kaplanır. Daha fazla yan kimyasal reaksiyonun oluşmasını önlemek için, bu tabakanın yoğun ve kararlı olması, elektronik olarak yalıtkan fakat iyonik olarak iletken olması gerekir. Ancak SEI, çevrim süresince Si anotların hacim değişiminden dolayı sürekli kırılır. Açığa çıkan yeni elektrot yüzeyi, düşük kulombik verimlilik, düşük elektronik iletkenlik ve tüm elektrotun iyonik taşınmasına karşı daha yüksek direnç ile sonuçlanan çok kalın SEI katmanının oluşumuna neden olur. Bu nedenle, çevrim süresince kararlı bir SEI katmanı sağlamak büyük bir mücadeledir [56]. İnce, pürüzsüz ve stabil bir SEI, çevrim sırasında kapasitede az kayıp olması için oldukça önemlidir [51].

Anot malzemelerinin yüzeyinde stabil bir SEI tabakası oluşturmak, uzun süreli yüksek kapasiteli performans elde etmek için hem ticari grafit ve hem de silisyum bazlı anotlar en önemli faktörlerdendir [51].

2007 yılında, Xie ve ark. elektrolit içine ağırlıkça % 1 oranında vinilen karbonat (VC) ilavesinin, silisyum filmi elektrotlarının hem kulombik verimini hem de çevrim stabilitesini iyileştirdiğini, elektrotun 500 çevrimden sonra başlangıç kapasitesinin %50'sini koruduğunu bildirmişlerdir. Si filminin, VC içeren elektrolitteki üstün elektrokimyasal performansını, ilk birkaç çevrimde oluşan, pürüzsüz ve homojen morfolojili bir SEI tabakası elde edilmesine atfetmişlerdir [72].

Floroetilen karbonat (FEC) da, SEI film oluşumunda etkili olan bir elektrolit eklentisidir. Choi ve ark. elektrolite ağırlıkça % 3 oranında FEC eklenmesiyle silisyum film üzerinde daha yumuşak ve daha stabil bir SEI tabaka yapısının oluştuğunu ileri sürmüşlerdir [73]. Pratik uygulamaya dönük toz silisyum elektrotlar için FEC, elektrokimyasal performans üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir [74].

Lityum bis (oksalat) borat (LiBOB) gibi lityum tuzları, istikrarlı SEI oluşumunu sağlamada etkili bir rol almaktadırlar. Choi ve ark., 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada kullanılan LiBOB bazlı elektrolitin (0,7 M), silisyum filmin geri dönüşümlü kapasite korunumunu artırabildiğini ve aynı zamanda daha az gözenekli bir yapıya sahip stabil bir yüzey tabakasının oluşumuna yol açtığını belirtmişlerdir [75].

4.1.4. Başlangıç kulombik verimlilik

Kulombik verimlilik, deşarj kapasitesi ve şarj kapasitesinin oranını ifade eder ve batarya reaksiyonunun tersinirliğini değerlendirmek için önemli bir ölçüttür. Yukarıda bahsedildiği gibi, şarj prosesi sırasında anotun potansiyeli 1 V'nin (Li/Li^+ 'ya karşı) altında olduğunda, elektrolit, SEI oluşturmak için anot yüzeyinin ve elektrolitin arayüzeyünde bozunur. İdeal SEI tabakası, lityum iyon taşınmasına izin verebilir, elektrot yüzeyinde daha fazla elektrolit ayrışmasını önleyebilir ve elektrokimyasal çevrim ömrünü ve kararlılığı artırabilir. Bununla birlikte, birinci çevrimde, SEI film oluşumundan dolayı aktif Li^+ tüketilir, bu da geri dönüşümsüz kapasite kaybı ve ekstra katot elektrot tüketimi ile sonuçlanır [56].

4.1.5. Alansal kapasite

Li-iyon pillerin pratik uygulamaları, pildeki metal folyo akım toplayıcılarının ağırlık yüzdesini en aza indirmek için elektrot birim alanı üzerindeki kapasite olarak tanımlanan alansal kapasitenin yüksek olması gerekmektedir. Silisyum anottaki büyük hacimli değişimler, düşük alansal kapasitede stabil bir çevrim ömrü sergilemesine rağmen, yüksek alansal kapasitede stabil bir çevrim ömrü elde etmeyi zorlaştırmaktadır [56].

Literatürde silisyum-karbon anot malzelerinin düşük ilk deşarj verimliliği, düşük iletkenlik ve düşük çevrim performansı gibi ana problemlerinin iyileştirilmesine yönelik bir çok çalışma bulunmaktadır. Silisyum-karbon anot malzemelerinin modifikasyonunu araştırılırken, dikkati çeken benzer özellikler şunlardır [76]:

1. Silisyumun hacim genleşmesini tamponlamak için farklı nanoyapıların kullanılması, elektrot yüzeyinde üzerinde üretilen SEI tabakasının zararından kaçınılması ve geri dönüşümsüz kapasite kaybını azaltmak ve çevrim kararlılığını geliştirmek için çevrim süresince yeni yüzeylerin ortaya çıkmasını engellemek;
2. Metalik olmayan elementler (bor, azot, kükürt, fosfor) ve metal elementler (K, Al, Ga, V, Ni, Co, , Cu, Fe gibi) dahil olmak üzere karbon malzeme elementlerini ve yüzey aktivitesini önemli ölçüde değiştirilmesi ve heteroatom doplama yoluyla elektrokimyasal özelliklerin iyileştirmeye çalışılması,
3. Yüksek elektriksel iletkenlik, iyi bağlanma ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip silisyum-karbon kompozit malzemeleri hazırlamak ve homojen iletken ağ yapıları oluşturmak için karbonun farklı formlarıyla silisyumu biraraya getirecek modifikasyon çalışmalarının yapılması.

Grafit ve gözenekli karbon, interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında nispeten küçük hacimli değişime (örneğin grafitin hacim genişleme oranı yaklaşık %10,6), mükemmel çevrim stabilitesine ve elektronik iletkenliğe sahip potansiyel anot malzemeleridir. Silisyumla karşılaştırıldığında, karbon malzemeler benzer bir yapıya sahiptir ve birbirleriyle kolaylıkla birleşebilirler, bu yüzden doğal olarak silisyum partiküllerini dağıtmak için matris malzemesi olarak seçilirler (yani taşıyıcıları dağıtma) [14,15]. Bu nedenle, silisyum-karbon kompozit anotlar, daha yüksek kapasiteleri, daha iyi elektronik iletkenlikleri ve çevrim kararlılıkları nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [16]. Ancak, düşük ilk deşarj verimi, zayıf iletkenlik ve düşük çevrim performansı gibi silisyum-karbon problemlerinin üstesinden gelinmesi gerekir [77,78].

Çekirdek-kabuk yapıları Si/C kompozitleri, katı bir Si çekirdeğini iletken karbon kaplama kabuğuyla enkapsüle etme ya da tamamen kaplama yoluyla üretilir. Bu karbon kabuğunun bazı avantajları vardır:

1. Elektronik iletkenliği artırır,
2. Lityum giriş/çıkışı süresince silisyumda meydana gelen hacim genişmesini tolere eden mekanik destek sağlar,
3. Si çekirdeğini izole ederek, elektrolitle yan reaksiyonların oluşmasını azaltır ve böylelikle SEI tabakasını stabilize eder. Bunun sonucunda da başlangıç kulombik verimliliğinin geliştirilmesine yardımcı olur [79].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde araştırmacıların, 1999'da nanoboyutta Si tozu ile karbon siyahını biraraya gelmesiyle meydana gelen çekirdek-kabuk yapıları Si/C anot malzemelerini sentezlemeyi kapsamlı bir şekilde araştırdıkları ve Si nanopartikülleri ile karbon kaynaklarını biraraya getirebilmek için mekanik öğütme, piroliz, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemler geliştirdikleri görülmektedir [80].

Zhang ve ark., Si nanopartiküllerin varlığında akrilonitrilin emülsiyon polimerizasyonunu izleyen piroliz prosesi aracılığıyla çekirdek-kabuk yapıları (Si@C) Si/C kompozitleri hazırlamışlardır. Amorf karbon kabuğun varlığı, şarj/deşaj sırasında ince Si nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemiş, böylelikle elektrodun çevrim performansı geliştirilmiştir. Saf Si ile karşılaştırıldığında, saf Si 20 çevrim sonra hızla kapasite kaybı yaşarken, Si@C kompoziti başlangıç kapasitesinin yarısını sürdürebilmiştir [81].

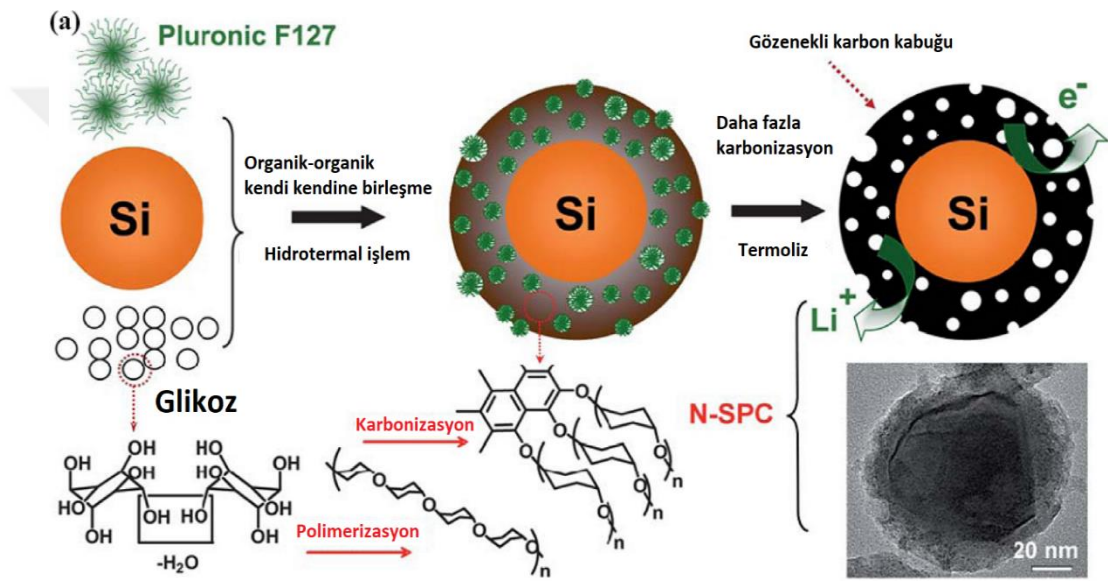
Benzer bir şekilde Hwa ve ark. 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, polivinil alkolün pirolizi aracılığıyla, 5-10 nm karbon kabuğu kalınlığına sahip Si@C çekirdek-kabuk kompoziti üretmişlerdir. Ürettikleri Si@C kompoziti 100 mA/g akım yoğunluğunda 50 çevrim sonunda 1800 mAh/g kapasite sergilemiştir. Bununla birlikte saf Si partikülleri ise aynı akım yoğunluğunda 200 mAh/g kapasiteden daha düşük bir kapasite sergilemiştir [82].

Literatürde yapılan çalışmalardan çekirdek-karbon yapıların, Si anotların çevrim performansını geliştirebildiği görülmektedir. Ek olarak, kullanılan karbon kaynağı ve karbonun kabuk yapısının da Si@C çekirdek-kabuk kompozit sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Bununla ilgili olarak Lui ve ark. 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada polivinilidin florür (PVDF), klorlanmış polietilen (CPE), polioksietilen (PEO), polivinil klorür (PVC), polietilen, reçine ve sukroz gibi farklı karbon kaynaklarının pirolizi aracılığıyla, çekirdek-kabuk yapılı S/C kompoziti üretmişlerdir. Yazarlar Si-pirolize PVDF kompozitinin optimum morfolojik kararlılığı gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca yazarlar bu avantajı, flüorinin bir kısmını Si-Si bağına sokan ve böylece karbon kabuğu ile silisyum çekirdeği arasındaki ara yüz uyumluluğunu güçlendiren piroliz işlemi sırasında flüorinin silisyumla güçlü bağlanmasına atfetmişlerdir. Elementlerle katkılanan karbon kabuğunun, karbon ve silisyum arasında daha kompakt ve kararlı bir arayüz oluşturmak için bir fayda olduğu, böylece daha iyi bir elektrokimyasal performans elde edildiği sonucuna ulaşmışlardır [83].

Bu kapsamda Zhou ve ark. 2012 yılında Si/grafit-azot katkılanmış karbon içeren çekirdek-kabuk yapılı elektrot üretmişlerdir. Silisyum/Grafit partiküllerini, sıvı karıştırma ve sprej piroliz prosesleri aracılığıyla elde etmişlerdir. Sonraki aşamada küresel silisyum/grafit partikülleri, dopaminin oksidatif polimerizasyonu sırasında karbon kaplanmış. Yazarlar, N-katkılı karbon tabakasının sadece Si ile elektrolit arasındaki direk teması değil, aynı zamanda lithasyon/delithasyon prosesi süresince Si/grafit çekirdeğinin hacim genişlemesi için tolere edici olarak davrandığını; ek olarak, N-katkılı karbon tabakasının hem silisyum malzemesinin elektrik iletkenliğini arttırdığını hem de Li^+ iyonunun taşınmasını hızlandırdığını belirtmişlerdir. Elde edilen kompozit 100 çevrim sonunda 611,3 mAh/g kapasite sergilemiştir [84].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, daha sonra gözenekli karbon tabakalarının, geliştirilmiş kapasite ve kararlılık elde etmek için Si çekirdeği ile birleşmek üzere iletken matris olarak tanıtıldığı gözlenmiştir.

Karbon kaplamananın eşsiz gözenekli yapısı, şarj deşarj prosesi süresince Si çekirdeğin hacim genişlemesi için boşluk sunabilmektedir. Bununla birlikte Li^+ iyonlarının ve elektronların transferini kolaylaştırarak yük taşıma direncinin düşmesine sebep olur [79]. Gözenekli karbon tabakası çalışmaları kapsamında, Shao ve ark. hidrotermal proses ve yumuşak şablon metoduyla, karbon kaynağı olarak glikoz ve gözenek oluşturma ajanı olarak pluronik F127 kullananak nanoyapılı silisyum/gözenekli karbon küresel kompozit (N-SPC) üretmişlerdir [85]. Elde etme yöntemi ve elde ettikleri kompozit Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Tekil dağılımlı nanoyapılı silisyum/gözenekli karbon kürelerinin sentezinin illüstrasyonu [85]

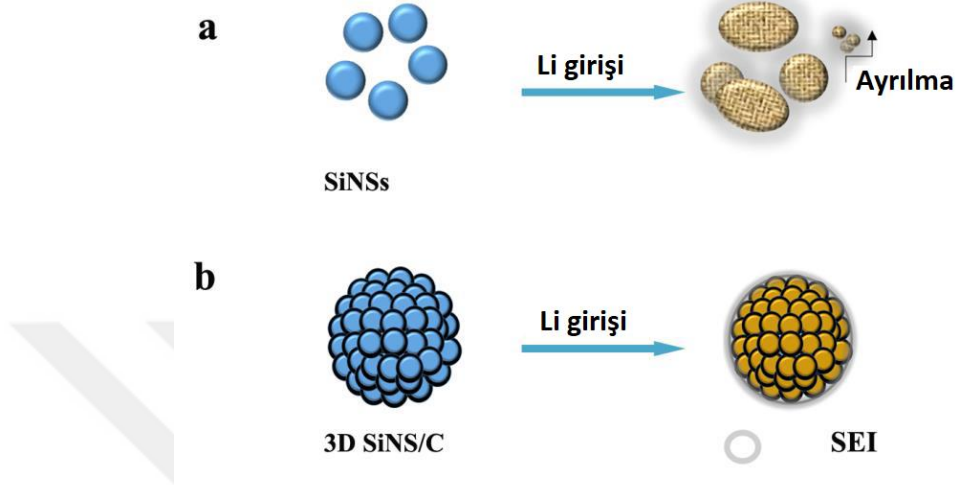
Yazarlar ürettikleri N-SPC kompozitinin, nanoboyutlu gözenekli karbon kabuğundan dolayı elverişli elektrokimyasal kinetik performans sergilediğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak kompozit elektrot, 0,4 A/g akım yoğunluğunda, 100 çevrim sonunda % 85 kapasite korunumu ile 1607 mAh/g kapasite sergilemiştir [85].

Benzer olarak, Jeong ve ark. 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, karbon kaynağı olarak melanin-formaldehit reçinesi kullanarak silisyum/gözenekli azot katkılanmış karbon küreleri ile ürettikleri elektrotların, C/10 akım yoğunluğunda 300 çevrim sonunda %94 kapasite korunumu ile 1579 mAh/g tersinir kapasite sergilemiştir [86].

Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, çekirdek-kabuk yapısının Si parçacıklarının yüzeyi üzerindeki iletken karbon kabuk tarafından çevrim kararlılığını artırabildiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, lithasyon süresince Si çekirdeğinin kaçınılmaz olarak hacimsel genişlemesi, tüm çekirdek-kabuk kompozitlerinde hacim genişlemesine yol açacağı için, bazı durumlarda çekirdek-kabuk yapısının avantajları sınırlıdır. Karbon kabuğunun kırılması, Si çekirdeğini elektrolite maruz bırakacak, böylelikle SEI tabakasının oluşumuna ve elektrot yapısının tamamını sarmasına neden olacaktır. İletken karbon kabuğunun mükemmel mekanik özelliklerinin, parçacıklar arasında daha kararlı bir arayüz oluşturmak ve SEI tabakasının kırılmasını en aza indirmek için Si çekirdeğinin hacim genişlemesinin bastırılmasının şart olduğu dikkat çekmektedir [79,87]. Bu problemi çözmek için, Tao ve ark. tarafından çift duvarlı çekirdek-kabuk yapısı tasarlanmış ve üretilmiştir. Bu çalışmada nanoboyutta silisyumlar, silisyum dioksit ve pirolitik karbon içeren çift kabukla kaplanmış ve elde edilen malzeme $\text{Si@SiO}_2\text{@C}$ olarak tanımlanmıştır. Çekirdek- tek karbon kabuk yapıları ile karşılaştırıldığında, $\text{Si@SiO}_2\text{@C}$ kompoziti daha kararlı çevrim davranışı sergilemiştir ve 100 çevrim sonunda % 0,13 kapasite kaybı ile 785 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, ince SiO_2 tabakasının, karbon kabuğun Si çekirdeğine yapışmasını arttırdığını ve çevrim süresince silisyumun stresini azalttığını belirtmişlerdir [88].

Kim ve ark. pirolitik reaksiyon kullanarak üç boyutlu (3D) Si/C çekirdek-kabuk partikülleri hazırlamışlardır. Elde ettikleri elektrottaki homojen karbon kaplama kalınlığının 5-7 nm arasında olduğu bildirmişlerdir. 3D Si/C çekirdek-kabuk anot, 300 çevrim sonunda 1200 mAh/g'ın üzerinde kapasite sergilemiştir. Ek olarak, 8 A/g akım yoğunluğunda 1170 mAh/g kapasite ile yüksek akım yoğunluğunda çalışma kabiliyeti göstermiştir. Yazarlar elde ettikleri elektrokimyasal performansın, saf Si ve Si@C anotlardan daha iyi olduğunu, bu sonucun da geniş hacim genişlemesini tolere edebilen boşluğa sahip koruyucu karbon tabakası sayesinde elde edildiğini belirtmişlerdir [89].

Hou ve ark. 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, yarı endüstriyel ölçekli bir üretim yöntemi kullanarak bir nar yapısına benzer morfolojiye sahip yeni bir Si/C mikro-/nanokompozit (SiNS/C) sentezlemişlerdir (Şekil 4.8.a) [90].



Şekil 4.8. a) Li⁺iyonunun SiNS ve b) SiNS/C içine eklenmesinin şematik gösterilmesi [90].

Sentez sırasında radyo frekans indüksiyon termal plazma prosesi ve sprey kurutma yöntemi kullanmışlardır. Yazarlar, Si nanopartiküllerin 3D mikroküreler gibi nar şeklinde topaklandığını ve sentezlenen Si nanopartiküllerin üzerinde ince bir (~10 nm) karbon kaplama kalınlığının olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuç olarak, elde edilen Si/C elektrot % 88 ile yüksek bir başlangıç kulombik verimlilik, 1277 mAh/cm³ kapasite ile yüksek bir hacimsel kapasite ve basit Si nanoküreler göre daha stabil hız performansı sergilemiştir. Yazarlar gözlemledikleri geliştirilmiş elektrokimyasal performansı, homojen karbon kaplama aracılığıyla 3D gözenekli ve küresel çerçevenin varlığına atfetmişlerdir [90].

Literatürde çekirdek-kabuk yapıları silisyum anot çalışmaları incelendiğinde, istenen stabil çevrim kararlılığına ve yüksek kulombik verimlilik özelliklerine sahip Si/C bazlı kompozitlerin elde edilebilmesi için aşağıdaki koşulların dikkate alınması gerektiği sonucuna varılabilir:

1. Nano yapıları silisyum kullanımı,
2. Si çekirdeğinin etrafında iletken ve elektrokimyasal karbon kabuğunun olması,

3. Düzgün ve mekanik olarak güçlü bir kabuk elde etmek için uygun sentez faktörlerinin varlığı [79].

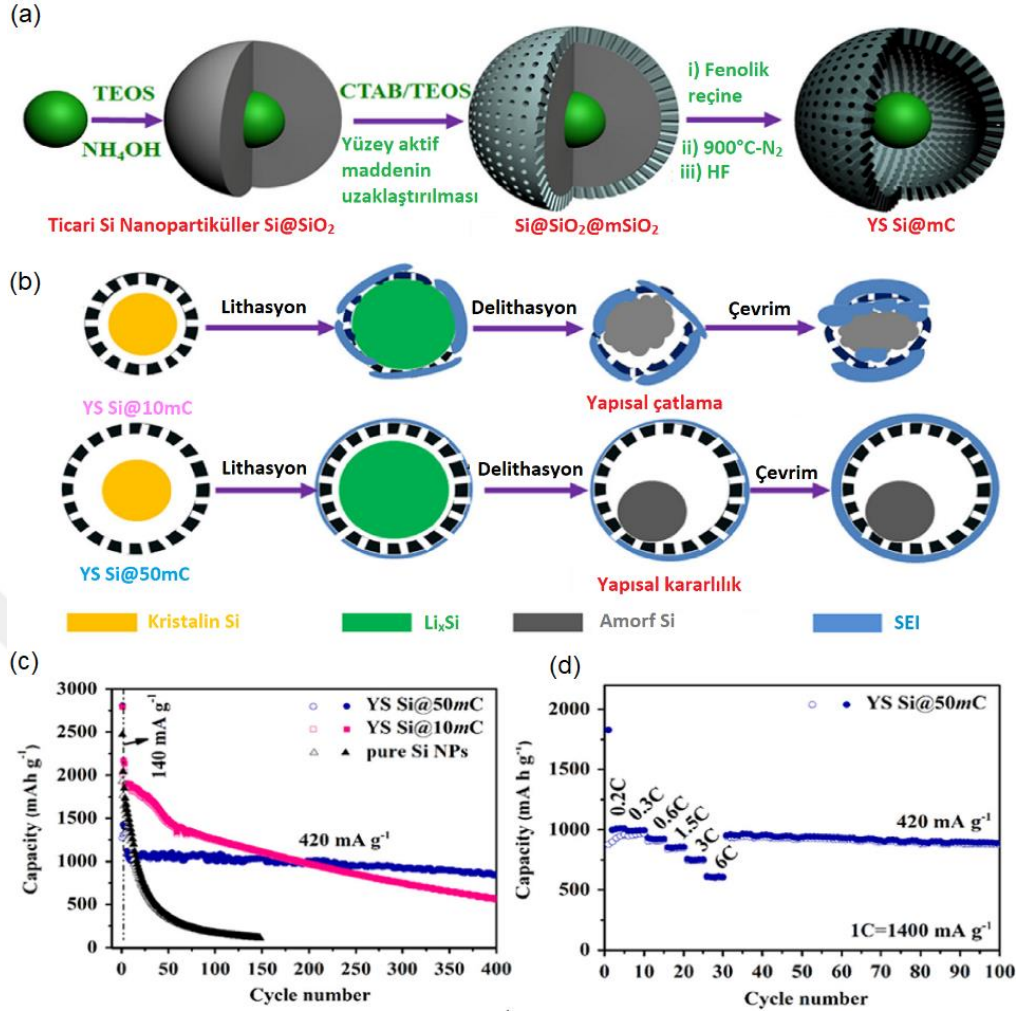
4.1.6. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili yapılar

Yumurta sarısı-kabuk morfolojisi, katı Si@C çekirdek-kabuk yapı bazında, bir silisyum çekirdek ve karbon kabuk arasına ilave iç boşluklarının sokulmasıyla yeni bir Si/C çok fazlı nano-kompozit sınıfından ortaya çıkarılmıştır. Yumurta sarısı-kabuk yapısı, partiküller arası iyi temas için stabil bir arayüzey sunan, Li^+ iyonu ve elektron transferini kolaylaştıran ince bir karbon tabakasıyla tamamen korunan Si partiküllerinden oluşmaktadır. Yumurta sarısı-kabuk yapılarının içindeki boşluklar, hacim genişlemesini tolere etmek için etkili bir yoldur ve Si çekirdeğin pulverizasyon olmadan serbestçe genişleyip, büzülmesine izin verir. Bu akıllı tasarım, kararlı SEI tabakasının oluşmasına ve elektrodun bütünlüğünün sürdürülmesine fayda sağlar [79].

Yumurta sarısı-kabuk yapıları Si/C kompozitler, genellikle üç aşamadan oluşan şablona dayalı sentez yöntemiyle hazırlanır:

1. Şablonların hazırlanması,
2. Karbonun şablonlar üzerine biriktirilmesi,
3. Ve şablonların dağlama veya kalsinasyon ile uzaklaştırılması [79].

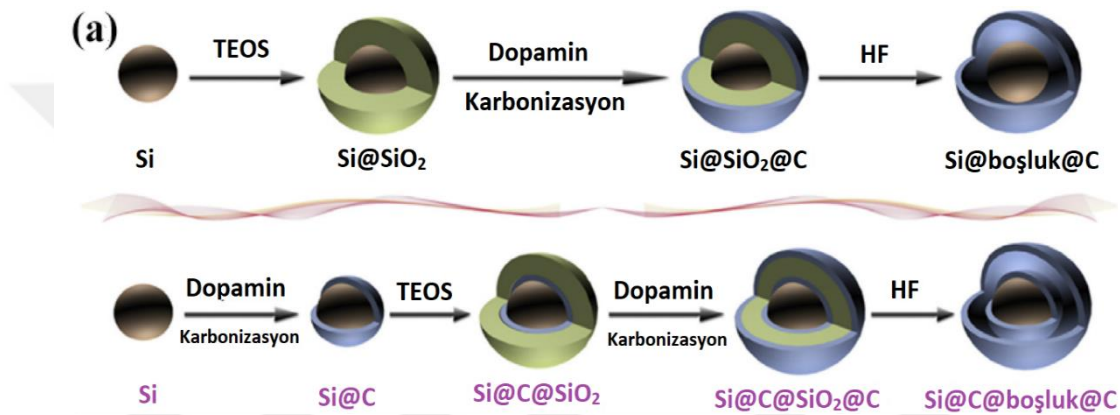
Yang ve ark., porojenik ajan olarak hekzadesildimetilamonyum bromidin (CTAB) yardımıyla mezogözenekli SiO_2 kabuklarının homojen kaplanması için Si nanopartiküllerin yüzeyinde bir SiO_2 tabakası kaplanmıştır. Daha sonra fenolik prekürsör, kapılar kuvvet aracılığıyla mezogözeneklere emdirilmiştir. Karbonizasyon ve silikanın HF dağlama ile uzaklaştırılmasıyla, Si@boşluk@mezo-C yapıları elde edilmiştir. Bu yapıda, bireysel Si nanopartikülleri, katı karbon tabakaları yerine açık ve ulaşılabilir mezo gözenekli karbon tabakaları ile enkapsüle edilmiştir (Şekil 4.9.a).



Şekil 4.9. (a) Si@boşluk@mezo-C yumurta sarısı-kabuk morfolojili nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi; (b) YS Si@10mC ve YS Si@50mC elektrotlarının şematik lithasyon ve delithasyon işlemleri [91]

Hacim genişlemesi için yeterli alan sunan boşluğun dışında, karbon kabuğunun gözenekliliği, Li^+ iyonunun elektrolit ve çekirdekte yer alan silisyum arasında hızlı bir şekilde taşınmasını sağlamıştır. Dahası, yumurta sarısı-kabuk yapısındaki bu boşluğun etkisini incelemişlerdir ve ~ 10 nm boşluk içeren kompozitin (YS Si@10mC) 100 çevrimden sonra yapısal bozulma gösterdiğini, oysaki 50 nm boş alana sahip yapının (YS Si@50mC), orjinal yapısını iyi koruduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 4.9.b). Yazarlar, karbon dış kabuğunun kırılmasına neden olmadan, içeride yer alan silisyumun hacim değişimini tolere etmek için yapıda yeterli bir boşluğun olmasını gerektiğini vurgulamışlardır. Böylelikle YS Si@10mC numunesi 400 çevrim sonunda sadece %27,7 kapasite korunumu sergilerken Si@50mC numunesi yaklaşık olarak %78,6 oranında kapasite korunumu sergilemiştir [91].

2017 yılında Xie ve ark. yaptıkları bir çalışmada ticari nanoboyutta silisyum partiküllerinden yeni bir tür yumurta sarısı-kabuk morfolojili Si@C@boşluk@C nanokompozitleri üretmişlerdir. Yapılan çalışmada silisyum nanopartiküllerin yüzeyinde, polidopaminin karbonizasyonu ile homojen bir karbon tabakası kaplanmıştır. Daha sonra TEOS ilavesi, sol-jel işlemi ile çekirdek-çift-kabuklu Si@C@SiO₂ nano-yapısının oluşmasına neden olmuştur. Si@C@SiO₂ şablonu daha sonra polidopamin ile yeniden kaplanmış ve ardından bir piroliz ve HF aşındırma işlemi, nihai Si@C@boşluk@C yapısının oluşumuna sebep olmuştur (Şekil 4.10.a).

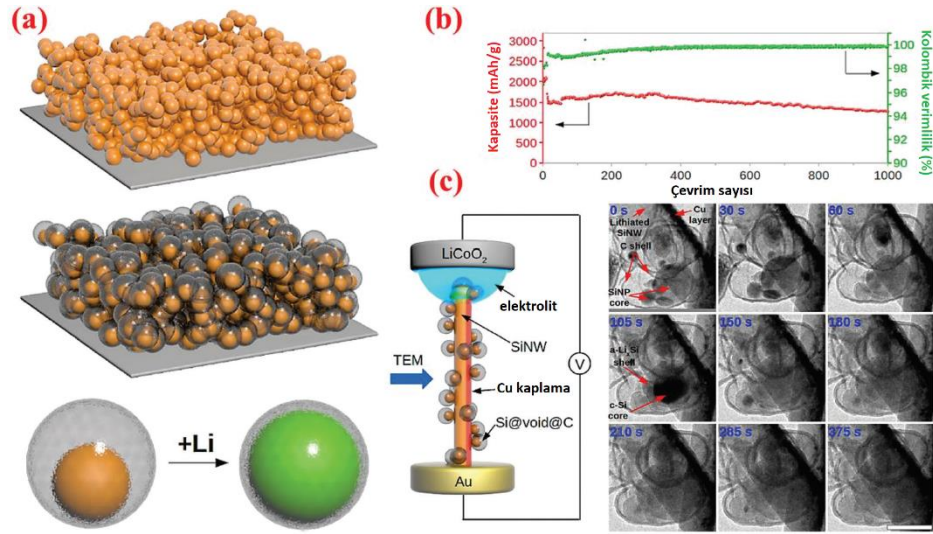


Şekil 4.10. (a) Geleneksel yumurta sarısı-kabuk morfolojisine sahip Si@boşluk@C ve yeni çift karbon katmanlı Si@C@boşluk@C'nin oluşum sürecinin şematik diyagramı [92]

Yazarlar, Si@boşluk@C malzemeleri ile karşılaştırıldığında, ilave iç karbon kabuğunun, Si çekirdeği ve dış karbon kabukları arasında daha iyi bir elektronik taşıma sağlayabileceğini, bunun da Si@boşluk@C yapısında çok daha küçük yük transfer empedansına yol açabileceğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, iç ve dış karbon kabukları, Si çekirdeği tamamen kaplamak, elektrolitin Si nanopartiküllerine ulaşmasını engellemek için ve böylelikle elektrodu elektrolitle geri dönüşümsüz reaksiyondan koruyabilmek için etkili bir şekilde birlikte çalışmaktadırlar. Si@C yapısı 50 çevrim sonunda 552 mAh/g kapasite sergilerken, bu Si@C@boşluk@C yapısı 50 çevrim sonunda 1910 mAh/g kapasite sergilemiştir. Ek olarak, 4 A/g akım yoğunluğunda elde edilen Si@C ve Si@boşluk@C'un kapasite korunumları sırasıyla %10 ve %41 iken, Si@C@boşluk@C'unun %60 civarında olduğu gözlenmiştir [92].

Ma ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, ara tabaka olarak MgO biriktirme yöntemiyle Si@boşluk@C yapıları hazırlamışlardır. Prosese MgSO_4 ve Na_2CO_3 eklenmesini izleyen sulu amonyak kullanımıyla silisyumun yüzeyini oksitleyerek başlamışlar, ardından çöktürme yöntemi ile Si@SiO₂@MgCO₃ prekürsörünün oluşmasını sağlamışlardır. Ardından kalsinasyon ve CVD metoduyla Mg₂SiO₄@MgO@C kabuğu elde edilmiştir. Magnezotermik indirgeme ve HCl ile dağlama işlemleri ile ara tabakanın uzaklaştırılmasından sonra yumurta sarısı-kabuk yapısı oluşmuştur. Elde edilen Si@boşluk@C anot 1 A/g akım yoğunluğunda ilk çevrimde 901 mAh/g kapasite sergilerken, 100 çevrim sonunda yaklaşık olarak % 88,3 kapasite korunumu ile 796 mAh/g kapasite sergilemiştir [93].

Literatürde yumurta sarısı-kabuk yapısıyla ilgili yer alan çalışmalara bakıldığında yumurta sarısı-kabuk yapısının, düşük alansal miktar yüklemeli ($\leq 0,2 \text{ mg/cm}^2$) Si bazlı kompozitlerin çevrimsel stabilitesini önemli ölçüde geliştirebildiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu yapının kendine özgü geniş spesifik yüzey alanı ve içindeki boş alan, elektrotun paketleme yoğunluğunu kaçınılmaz olarak düşürmekte, bu da düşük hacimsel kapasiteye yol açarak bu yapının Li-iyon pillerdeki pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu problemi elimine etmek için, mikrometre boyutundaki partiküllerin gelişmiş versiyonu ile yumurta sarısı-kabuk yapılı nanopartiküller tasarlanmış ve bu kapsamda Liu ve ark., 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada Si@boşluk@C yumurta sarısı-kabuk yapısı bazlı yeni bir tasarım üretmişlerdir. Bu tür hiyerarşik yapının içerdiği boşluğun, Si nanopartiküllerin genişlemesini/daralmasını barındırabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 4.11.) [94].



Şekil 4.11. a) Yumurta sarısı-kabuk silisyum yapısının şeması ve nasıl lithasyona uğradığının, (b) yumurta sarısı-kabuk tasarımlı anotların çevrim performansı ve kulombik verimliliği ve (c) lithasyon işlemi sırasında yerinde TEM gözlemleri [94]

Birbiri ile temas halindeki karbon kabuklar sayesinde kompozitin bütünlüğü, bireysel nanopartiküllerin elektriksel temasını artırırken aynı zamanda bu partiküllerin elektrolitle olan temas alanını da azaltır. Sonuç olarak, bu tip bir hiyerarşik mikroyapı C/2 hızında, 1000 çevrim sonunda, % 0,003'lük bir kapasite kaybı ile 1160 mAh/g kapasite sergilemiştir. Bu mikropartiküller, orijinal silisyum nanopartiküllerden ($0,15 \text{ g/cm}^3$) $0,53 \text{ g/cm}^3$ daha fazla sıkıştırılmış yoğunluk sergilemişlerdir. Böylelikle, $3,12 \text{ mg/cm}^2$ yükleme miktarı ile bu mikropartikül elektrot, $0,7 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 200 çevrim sonunda $\sim 3,1 \text{ mAh/cm}^2$ alansal kapasite sergilemiştir (gravimetrik kapasite: 950 mAh/g) ki bu kapasite ticari grafitle karşılaştırılabilir düzeydedir [94]. Bununla birlikte Lin ve ark. yaptıkları bir çalışmada, silika kaplı Si nanopartiküllerin pelletler şeklinde mekanik olarak sıkıştırılmasıyla başlayan, daha sonra mikro boyuttaki Si@SiO₂ tozunu, nanopartikülleri birbirine bağlamak için 600°C'de 2 saat süresince sinterleme işlemiyle ortalama çapı $\sim 4,4 \mu\text{m}$ olan Si@SiO₂@C yapısını oluşturmak için karbonla kaplama yöntemiyle devam eden yeni bir prosesle Si@boşluk@C kompoziti üretmişlerdir. Son olarak, SiO₂ yapısı, Si hacim genişlemesi için yeterli boşluk sağlamak için dağlanmıştır. Yazarlar, mikrometre boyutlu partiküllerin sıkıştırılmış yoğunluğunun $0,91 \text{ g/cm}^3$ olduğunu, ki bunun mikrometre boyutundaki Si/C kompozitinin değerinin yaklaşık olarak 2 katı olduğunu belirtmişlerdir. $2,02 \text{ mg/cm}^3$ ile yüksek yükleme miktarına sahip olan anotlar $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda yaklaşık olarak $3,5 \text{ mAh/cm}^2$ (1733 mAh/g) yüksek bir

alan kapasitesi sergilemiştir. Yazarlar, bu özel forma dayanan elektrotların hem yüksek yükleme miktarları (yüksek sıkıştırılmış / paketlenme yoğunluğu) hem de iyi çevrim stabilitesine (hacim değişiminin etkin şekilde azaltılması) sahip olduğunu, bunun hem kütle hem de nano ölçeğin avantajlarını iyi bir şekilde birleştirdiğini düşündüklerini belirtmişlerdir [94].

Xiao ve ark. sıvı faz sentez, karbonizasyon ve HF ile dağlama yöntemlerinin kombinasyonunun aracılığıyla, Si/C yumurta-kabuk morfolojili nanopartiküller sentezlemişlerdir. Elde ettikleri Si/C nanokompozit C/10 hızında yaklaşık olarak 1430 mAh/g gibi yüksek kapasite, yüksek kulombik verimlilik ve 100 çevrim sonunda %85 oranında kapasite korunumu sergilemiştir. Ek olarak karbon kabuğunun sonucu olarak elektriksel iletkenliğin geliştirilmesiyle elektrodun daha düşük elektrokimyasal empedans sergilediğini gözlemlemişlerdir. Dahası, Si/C yapısında yaratılan boşluk sayesinde zayıf elektrik iletkenliği ve hacim genişlemesinin neden olduğu dengesiz SEI filmleri gibi Li-iyon bataryalarda anot malzemesi olarak Si kullanımında ortaya çıkan kritik sorunların büyük ölçüde azaltılabileceğini belirtmişlerdir [95].

2017 yılında yapılan bir çalışmada, Su ve ark. sol-jel metodunu izleyen karbonizasyon ile Si nanopartikül/C kompoziti hazırlamışlardır ve elde ettikleri kompozitin ince karbon kabuklarıyla (~10 nm) kaplı olduğunu ve bireysel Si/C partiküllerinin yumurta sarısı-kabuk yapısını sergilediğini rapor etmişlerdir. Elde edilen kompozitin C/10 hızında 200 çevrim sonunda 740 mAh/g kapasite sergilediğini bildirmişlerdir [96].

Literatürde yumurta sarısı-kabuk morfolojili çalışmalar incelendiğinde, Si çekirdekler ve karbon kabuklar arasında boşluk elde edilmesiyle, Li-iyon bataryalarda Si anotları için kritik sorunların (örnek olarak, büyük miktarda hacim genişlemesi) büyük ölçüde hafifletilebileceği ve böylelikle daha iyi çevrim stabilitesi sağlanmasına yardımcı olabileceği gözlenmiştir. Sonuç olarak, Si nano partikül/C yumurta sarısı-kabuk anotları üzerine yapılan araştırmaların, Si nano partikül/C çekirdek-kabuk yapıli anotlara göre daha kapsamlı olduğu gözlenmiştir [80]. Ayrıca literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde yumurta sarısı-kabuk morfolojili anot malzemelerinin genellikle

çekirdek-kabuk morfolojili anot malzemelerinden daha uzun bir çevrim ömrüne sahip olduğu gözlenmiştir [87].

Li ve ark. basit ve kolay ölçeklenebilir bir yöntem kullanarak yumurta sarısı-kabuk yapılı gözenekli Si@C nanokompozitlerini sentezlemek için tamamen farklı bir strateji geliştirmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar, başlangıç malzemesi olarak tetraetoksisilan (TEOS), setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ve polioksietilen (10) setil eter (Brij-56) kullanılarak mezo gözenekli SiO₂ sentezlemişlerdir. Daha sonra, homojen bir çözelti oluşturmak üzere saf etanolde sitrik asit (CA) ile karıştırıldıktan sonra magnezyotermik indirgeme yöntemiyle mezo gözenekli silisyum (M-Si) elde edilmiştir. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili MSi@C elektrodu 1500 çevrim sonunda, yaklaşık olarak % 99 oranında kulombik verimlilikle 1264,7 mAh/g kapasite sergilemiştir [97].

Zhou ve ark. 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, sol-jel metoduyla silisyum nanopartiküllerini SiO₂ kabukla kaplanmasıyla başlayıp, Si@SiO₂ partiküllerinin 800C'de sukroz kullanarak karbon kaplanmasıyla Si@boşluk@C yumurta sarısı-kabuk yapısını sentezlemişlerdir. Daha sonra, Si@boşluk@C yumurta sarısı-kabuk yapısının oluşmasına yol açan Si çekirdek etrafındaki silikanın uzaklaştırılma prosesi için HF kullanılmıştır. Yazarlar, çekirdek ve kabuk arasındaki boşluğun, karbon çekirdeğinde çatlama meydana getirmeden lithasyon sırasında silisyum çekirdeğin genişlemesi için yeterli alan sağlayacağını belirtmişlerdir. Yumurta sarısı-kabuk yapılı elektrot ilk çevrimde 813,9 mAh/g kapasite sergilemiş ve 40 çevrimden sonra ~500 mAh/g kapasite sergilemiştir. Si@boşluk@C elektrodu, Si nanopartiküllerden daha uzun bir çevrim ömrü sergilemiştir [55].

4.1.7. Gözenekli yapılar

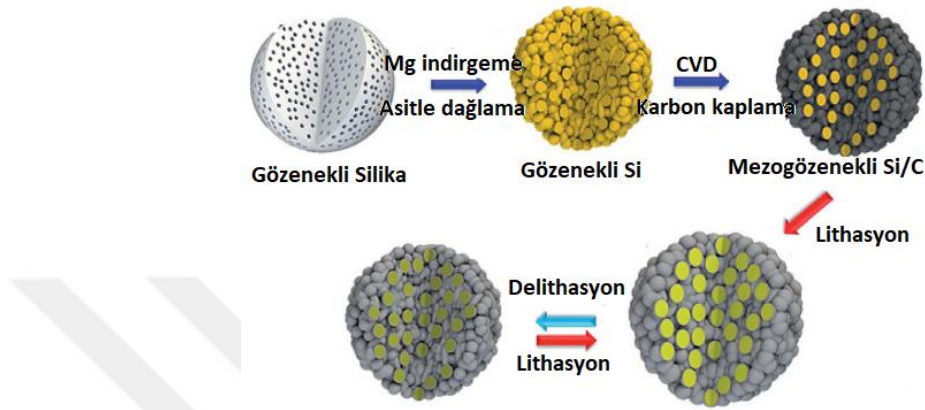
Bir diğer yapı olarak gözenekli yapı tasarımları ortaya çıkmıştır. Üç boyutlu (3D) Si bazlı gözenekli yapılar, gözenekli karakterlerinden dolayı hacimsel değişiklikleri barındırabilmekte ve böylelikle daha düşük paketleme yoğunluğuna sahipken yapısal bütünlüğü korumakta, dolayısıyla da nanoyapılardan çok daha yüksek hacimsel kapasiteye sahip olmaktadır [98].

Gözenekli yapı tasarımlarının adapte edilmesinin amacı, yumurta sarısı-kabuk yapısının amaçlarına benzer olarak, Li-Si alaşımlama prosesi süresinde meydana gelen hacim genişlemesi için yeterli boşluk alan sağlanması ve buna karşılık partikül temas kaybını en aza indirmek ve gerilmeleri azaltmak, böylelikle Si/C anotların performansını geliştirmektir. Gözenekli Si/C kompozitler bazındaki elektrotlar, olağanüstü bir şekilde çevrim süresince kararlılık sergilemişlerdir. Ek olarak, geniş yüzey alanı ve homojen dağıtılmış kanallar, Li^+ iyonlarının difüzyon mesafesini kısaltıp, kompozitin reaktivitesini artırarak, hız kabiliyetinin artırılmasına yol açmaktadır. Bu Si/C kompozitler, Li-iyon bataryalarda hızlı şarj için önemli bir potansiyele sahiptir. Gözenekli Si/C yapıları genellikle iki farklı tip içerir: (1) p-Si/C olarak adlandırılan karbon tabakaları ile kaplı gözenekli silisyum matris; (2) Si/p-C olarak adlandırılan ve gözenekli karbon matrisinde dağıtılan silisyum nanopartikülleri. Bu koşulda p-Si/C yapısı genellikle magneziyotermik indirgeme yöntemi aracılığıyla silikadan elde edilmektedir [99,100].

Wang ve ark., hammadde olarak diatomitten magneziyotermik indirgeme yönteminin ardından fenolik reçinenin karbonizasyonu ve emdirme (impregnation) prosesleri aracılığıyla gözenekli Si/C kompozitleri üretmişlerdir. Si ve karbonun farklı oranlarının etkisi araştırılmış ve % 33 oranında karbon içeren gözenekli Si/C kompozitinin, 1628 mAh/g ile en yüksek başlangıç geri dönüşebilir kapasiteyi sergilediği gözlenmiştir. Yazarlar, akım yoğunluğunu 2000 mA/g'a yükselttiklerinde, geri dönüşebilir kapasitenin hala 776 mAh/g olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen bu yüksek performans, sırasıyla çevrim sırasında yüzey üzerindeki SEI'yi kırmadan büyük hacimli Si genişlemesini barındıran fazla sayıda gözenek kanallarına ve kompozit elektrik iletkenliğini geliştiren iyi karbon iletken ağına atfetmişlerdir [99].

Bu kapsamda Li ve ark. silika aerogellerden magneziyotermik indirgeme yoluyla birbiri ile bağlantılı, gözenekli Si/C yapıları sentezlemişlerdir. Si nanokristalleri, Si nanoyapraklar üzerinde büyütmüşler ve 3D birbirine bağlı gözenekli Si yapılarına dahil etmişlerdir. Elde edilen anotlar 200 mA/g akım yoğunluğunda, 200 çevrim sonunda 1552 mAh/g kapasite sergilemişlerdir [100].

Gözenekli Si/C yapıları ile ilgili bir başka bir çalışma, Xu ve ark. tarafından, gözenekli silisyumun magneziyotermik indirgenmesiyle ~ 165 nm partikül çapına sahip gözenekli Si/C mikro kürelerini hazırlamışlar ve ardından CVD yöntemiyle ince karbonlu bir tabaka ile kaplanmasını sağlamışlardır (Şekil 4.12.) [101].



Şekil 4.12. Gözenekli Si / C mikro kürelerinin sentetik prosedürü için şematik diyagram [101]

Araştırmacılar, tüm Si/C mikro kürelerinde oluşan karbon kaplamanın çok homojen olduğunu, bu sebeple de yüksek kapasite ve çevrim kararlılığı sağlandığını belirtmişlerdir. Si/C elektrotları, 0,1 A/g'da yaklaşık olarak 1500 mAh/g geri dönüşümlü bir kapasite sergilemiştir. Ek olarak, 100 çevrim sonunda yaklaşık olarak 990 mAh/g kapasite sergilemiştir [101].

Gözenekli Si/C yapılar kapsamında Chen ve ark. yeni bir tip olan gözenekli Si@C eşeksenli nanotüpler üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada ilk olarak ZnO nano çubuklarını, çekirdek destekli bir yöntemle sentezlemişlerdir. Daha sonra, ZnO nano çubuk şablonu, art arda SiO_2 ve karbon katmanları ile biriktirilmiştir. Magneziyotermik reaksiyonunun ardından, SiO_2 katmanı gözenekli bir Si katmanına dönüşerek gözenekli Si@C eşeksenli nanotüplerin oluşumu sağlanmıştır. Yazarlar, eşeksenli nanotüp yapıların, büyük hacimli genişlemeyi hafifleterek lithasyon reaksiyonları için daha fazla reaksiyon için yeterli alan sağlayabileceğini, bununla birlikte karbon tabakasının elektronik iletkenliği artırabileceğini, nanotüp yapısını ve lithasyon/delithasyon işlemi sırasında silisyum-elektrolit arayüzünü stabilize edebileceğini belirtmişlerdir. Gözenekli Si@C eşeksenli nanotüpleri, VC içeren elektrolit içinde 200 mA/g'de 200 çevrimden sonra yaklaşık olarak 1300 mAh/g

kapasite ve ilk çevrimden sonra %98'in üzerinde bir kulombik verimlilik sergilemişlerdir [102].

p-Si/C'nin ucuz kaynaktan ölçeklenebilir yöntemlerle sentezi, günümüzde en önemli sorunlardan biri olmuştur. Ayrıca p-Si/C üretiminde kullanılan magneziyotermik indirgeme reaksiyon yönteminin yanı sıra, birçok araştırmacı, her koşulda p-Si/C yapısını sentezlemek için başka basit, düşük maliyetli ve geçerli yollar araştırmaktadır.

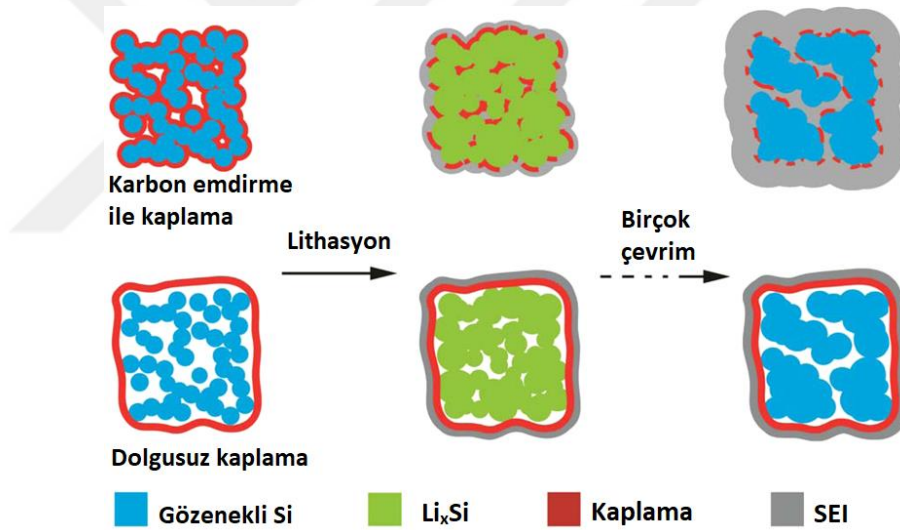
Tian ve ark., kolaylıkla bulunabilen ve düşük maliyetli Al-Si alaşım ingotundan gözenekli Si/C anotları üretmek için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu metod, asitle dağlama, bilyalı değirmende öğütme ve karbonizasyon prosedürlerinden oluşmaktadır. Bu yöntemle, 2-10µm boyutlarında, nanoboyutta gözenek içeren Si/C kompozitleri üretmek hedeflenmiştir. Araştırmacılar, karbon kaplamalı hiyerarşik gözenekli yapının, SEI tabakasını stabilize edebileceğini ve içerdiği nano gözeneklerin, gerilim/gerinimi rahatlatmasının yanında hacim genişleşmesi için de yeterli boşluğu sağlayabileceğini belirtmişlerdir. Gözenekli Si/C anotlar, 500 mA/g akım yoğunluğunda 300 çevrim sonunda 815 mAh/g kapasite sergilemişlerdir [103].

Ma ve ark. 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, TEOS ve resorsinol-formaldehitin polimerinin kondensasyonu, hidrolizi ve ardından karbonizasyon ve magneziyotermik indirgenme yöntemleri ile ürettikleri Si@C mikroküre malzemesinin, iyi elektrokimyasal geri dönüşebilirlik ve yapısal bütünlük gösterdiğini belirtmişlerdir. Elde edilen Si@C mikro küreler, 50 mA/g akım yoğunluğunda, %98 kulombik verimlilikle 100 çevrim sonunda 1375 mAh/g kapasite sergilemiştir. Araştırmacılar, elde edilen bu iyi elektrokimyasal performansın, Si nanopartiküller ve karbon çerçeve arasındaki, Si nanopartiküllerin hacim değişimini karşıyabilen ve böylelikle lithasyon/delithasyon prosesleri süresince elektrodun bütünlüğünün korunmasını sağlayan mezo gözenekli boşluklardan dolayı elde edildiğini belirtmişlerdir [104].

Yukarıda belirtilen gözenekli Si/C kompozitlerinin çoğu nano ölçekte büyük bir yer kaplamaktadır, ancak sıkıştırılmış / paket yoğunluğunu arttırmak için ve yüksek miktar yüklemeli yüksek performanslı Si anotlar üretmek için daha büyük boyuta sahip

gözenekli Si/C bileşiklerin tasarımına ihtiyaç duyulmaktadır. Mikro boyutlu gözenekli yapılar, anotların alansal / gravimetrik / hacimsel kapasitelerini ve çevrim performanslarını (Si'nin çevrim süresince hacim değişimini karşılayarak) etkili bir biçimde geliştiren nano boyutlu karbon kaplama kabuğu ile çok ince nano yapılardan oluşur [79].

Bu çerçevede Lu ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada reçine kaplamadan sonra ticari SiO mikropartiküllerini ısıtarak mikro boyutlu içi boş karbon kaplı gözenekli Si partikülleri üretmişlerdir. Bu yapı, içte gözenekli mikro boyutlu çekirdek (birbirine bağlı Si nanopartiküller) ve dışında karbon kaplama kabuğu, Si yüzeylerine nüfuz eden dış karbon kaplama kabuğuyla diğer karbon kaplı gözenekli Si yapılarından farklı olarak oluşmuştur (Şekil 4.13.).

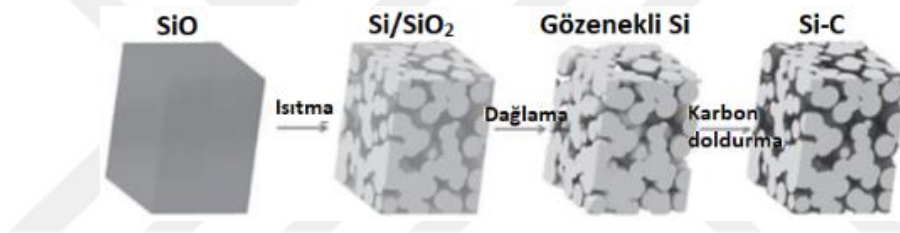


Şekil 4.13. Gözenekli Si mikropartikülleri (pSiMP'ler) üzerinde kaplama tasarımının şematik gösterimi ve çevrim süresince yapıdaki yapısal değişimi [105]

Araştırmacılar, gözenekli çekirdek Si'nin hacim değişimini karşıladığını, aynı zamanda karbon kabuğunun kararsız SEI tabakasının oluşumunu önlediğini ve elektriksel iletkenliği arttırdığını belirtmişlerdir. Elde edilen elektrot, 2,01 mg/cm² yüksek yükleme ile 0,25 mA/cm² (500 mA/g) akım yoğunluğunda 100 çevrim sonunda 2,84 mAh/cm² alansal kapasite (1413 mAh/g, 789 mAh/cm³) sergilemiştir [105].

Burada vurgulanan gözenekli silisyum yapıları, yüksek hacim genişlemesinin neden olduğu mekanik gerilmeyi ve zorlamayı etkin bir şekilde karşılayabilen benzersiz yapılar olmaları nedeniyle yüksek performanslı silisyum bazlı anotların tasarımında uygulanabilir bir seçenektir. Ek olarak, gözenekli yapı hızlı lityum difüzyonunu kolaylaştırır ve bu da yüksek performans elde edilmesini sağlar [98].

Yi ve ark. mikro boyutlu gözenekli Si partikülleri için yapı taşları olarak nano boyutlu silisyum partikülleri kullanarak gözenekli Si malzemelerinin sentezlenmesi için farklı bir yöntem geliştirmiştir. Başlangıç malzemesi olarak ticari SiO tozu, yöntem olarak ise sırasıyla 950°C’de 5 saat süresince oksitleme, sonrasında HF ile dağlama ve 620°C’de 20 dk. süresince asetilenin dekompozisyonu ile karbonizasyon yöntemlerini kullanmışlardır (Şekil 4.14.) [106].



Şekil 4.14. Mikron boyutlu gözenekli Si/C kompozitlerin sentez prosedürünün şeması [106]

Elde ettikleri Si-C kompozitinin, birbiriyle bağlantılı karbon kaplı silisyumlardan oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu gözenekli Si-C malzemesi, 1 A/g akım yoğunluğunda 200 çevrim sonunda 1450 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, ayrıca sıkıştırılmış yoğunluğunun 0,78 g/cm³ olduğunu ve 400 mA/g akım yoğunluğunda 50 çevrim sonunda 1326 mAh/cm³ kapasite sergilediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar gözlenen iyi elektrokimyasal performansı, nano boyuttaki birincil partiküllere, iç elektriksel teması sürdüren ve çevrim kararlılığı sağlayan birbiri ile bağlantılı karbon ve Si ağlarına atfetmişlerdir [106].

Mikro boyutlu gözenekli Si/C malzemeler üzerine yapılan diğer çalışmalarda da iyi çevrim kararlılığına sahip yüksek bir spesifik kapasite gözlenmiştir. Bu mikro boyutlu gözenekli Si bazlı malzemelerin bir başka önemli avantajı, yüksek paketleme yoğunluğuna ve yüksek hacimsel kapasiteye sahip olmalarıdır. Örnek olarak, yakın zamanda yapılan bir çalışmada, mikro gözenekli Si-C kompozit 1088 mAh/cm³

hacimsel kapasite sergilemiştir ki bu kapasite, ticari ulaşılabilir nano boyutlu Si notların hacimsel kapasitesinin 5 katı kadardır [107]. Sonuç olarak, mikro gözenekli Si-C kompozit malzemeleri, gelecek nesil için yüksek hız, yüksek kapasite ve çevrime dayanıklı anot olarak güçlü bir adaydır [87].

4.1.8. Gömülü sistemler

Gömülü tip Si/C kompozitler, silisyumun sürekli bir karbon matris içine gömülü olduğu kompozit tipidir. Tamponlayıcı ortam olarak farklı karbonlardan oluşan matrislerle silisyum içeren kompozit, lithasyon/delithasyon çevrimleri süresince hacim genişleşmesini barındırarak ve silisyumun mekanik stresini rahatlatarak, Si bazlı anotların yüksek çevrim sayılarında kapasite sergilemesini etkili bir biçimde geliştirebilmektedir. Özellikle, grafit, karbon nanotüpler / nano lifler ve grafen gibi karbonlu malzemeler matrisler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [79].

4.1.8.1. Grafit

Si partikülleri ile grafitin biraraya getirilmesiyle kompozit oluşturulması, Si bazlı anotun elektrokimyasal performansını iyileştirmek için etkili bir strateji olarak kabul edilmiştir.

Son kompozit malzeme, grafit yapraklarının arasına yerleştirilmiş Si partiküllerinden oluşur; burada, grafit, sadece SEI tabakalarını stabilize etmek için sadece etkili alt katmanlar olarak çalışmaz, aynı zamanda Si partiküllerinin topaklanmasını önler ve anotta gerçekleşen elektronik transferi destekler [108].

Literatürde Si/Grafit kompozitleri elde etmek kullanılan bir çok yöntem bulunmaktadır. Kim ve ark., 2004 yılında yaptıkları çalışmada nano-Si/Grafit kompozit üretmek için, yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesini kullanmışlardır. Grafit matris içinde dağılmış nanometre boyutunda Si tozuna sahip yapı, silisyumun hacim değişimini hafifletmek ve şarj/deşarj sırasında Si ve elektrolit arasındaki reaksiyonu engellemek amacıyla tasarlanmıştır. Nano-Si/Grafit anot kullanımında, saf

Si anoda göre, daha iyi çevrim kararlılığı elde edilmiştir. Yazarlar özellikle, nano boyutlu Si partiküllerinin kullanılmasının, iyi plastisite ve deforme olabilme özellikleri nedeniyle çevrim stabilitesinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığına dikkat çekmiştir [109]. Doğrudan öğütme yönteminin yanı sıra Holzapfel ve ark., 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada ince grafit partikülünün yüzeyine Si'nin termal buharla çökeltmesi yoluyla Si nanopartikül/grafit kompoziti hazırlamışlardır. % 20'si Si olan Si/grafit kompozit, 1350 mAh/g'lık bir başlangıç kapasitesi sergilerken, takip eden 100 çevrimde için deşarj kapasitesi olarak yaklaşık 1000 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, çevrim sırasında gerçekleşen görece yavaş kapasite kaybını, homojen dağılıma ve Si nanopartiküllerin grafit yüzeyine iyi yapışmasına atfetmişlerdir. Ayrıca, buradaki grafit matrisin amacının Si partiküllerinin genişlemesini kontrol etmek olduğunu, dolayısıyla Si anotun mekanik stabilitesinin arttırıldığını belirtmişlerdir [110].

Bununla birlikte, Si / grafit kompozitte olduğu gibi, gömülü Si partikülleri için çevrim ömründe hacim değişikliklerinin azalmasından kaynaklanan limitli bir gelişme elde edilebilmektedir. Daha sonra gerçekleştirilen çalışmalarda pul yapıdaki grafit partikülleri arasındaki temasın sağlam olmadığı ve grafit ile Si arasındaki zayıf arayüz yapışmasının, hacim değişimlerinin tamamen kontrol edilmesine izin vermeyebileceği görülmüştür. Bunun üzerine Si / grafit kompozit için, yüksek kapasite ve iyi çevrilebilirlik elde etmek için, başka bir iç organik karbon kaynağının sisteme eklendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Datta ve Kumta, yaptıkları bir çalışmada, aktif Si partiküllerini grafit matrisinde dağıtarak, daha sonra termal olarak parçalanmış ürün poliakrilonitril (PAN) bazlı amorf karbon (PAN-C) ile kaplayarak yeni bir Si/grafit/PAN-C kompoziti sentezlemişlerdir. Yazarlar, PAN'in varlığının, grafit ve Si arasındaki arayüzey difüzyon reaksiyonunu engelleyerek grafitin, istenen grafitik yapısının korunmasının sağlandığını belirtmişlerdir. PAN-C ile birlikte bu tür bozulmamış grafit, Si'nin hacim değişimini hafifletmek için sünek karbonlu matriks olarak parçalanmış ve anotun geri dönüşümsüz kapasite kaybını azaltmada etkin rol oynamıştır. Elde edilen kompozitler, 160 mA/g sabit 660 mAh/g geri dönüşümlü bir kapasite sergilemiştir [111].

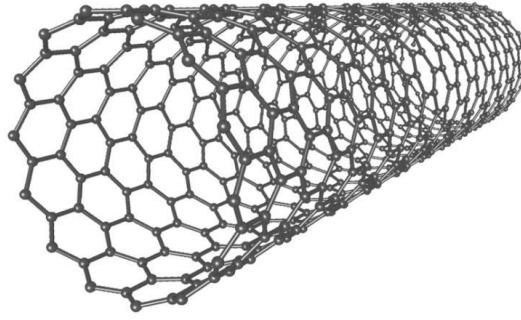
Wang ve ark., 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, bilyalı öğütme ve sprey kurutma yöntemini birleştiren bir sistem ile gözenekli küresel bir şekle sahip olan Si@grafit/amorf-karbon (Si@FG/C) mikrokürelerini sentezlemişlerdir. Üretim sırasında glikoz ve polivinilpirolidin (PVP), Si ve grafitin birleştirilmesi için bağlayıcı olarak ve daha sonra Si ve grafitin kaplanması için karbon kaynağı olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri mikroküreler, 500 mA/g sabit akım yoğunluğunda, 300 çevrim sonunda 400 mAh/g'nin üzerinde bir kapasite sergilemiştir. Burada, glikozun ve PVP'nin yanı sıra ortaya çıkan amorf karbonun bağlanma etkisi, mükemmel çevrim kararlılığı için kritik olan bu gibi gözenekli küresel yapının oluşumundan sorumlu olmuştur. Yazarlar amorf karbonun, Si'nin hacim genişlemesinden kaynaklanan mekanik zorlamayı absorblarken, gözenekli yapının, çevrim boyunca Si'nin hacim değişimini tamponladığını belirtmişlerdir [112].

4.1.8.2. Si/KNT-KNF

Grafit parçacıklarının yanı sıra, bir boyutlu (1D) karbon nanotüpler (KNT'ler) ve karbon nano fiberler (KNF'ler) de Si ile kompozit oluşturmak için alternatif malzemelerdendir. Grafit ile karşılaştırıldığında, KNT'ler ve KNF'ler daha mükemmel elektriksel iletkenliğe ve yüksek derecede esneklik sağlayan üstün mekanik mukavemete ve rezilyansa sahiptir [113].

KNT'ler benzersiz mekanik ve elektriksel özellikler sergilerler, böylece geniş bir uygulama yelpazesi sunarlar [114].

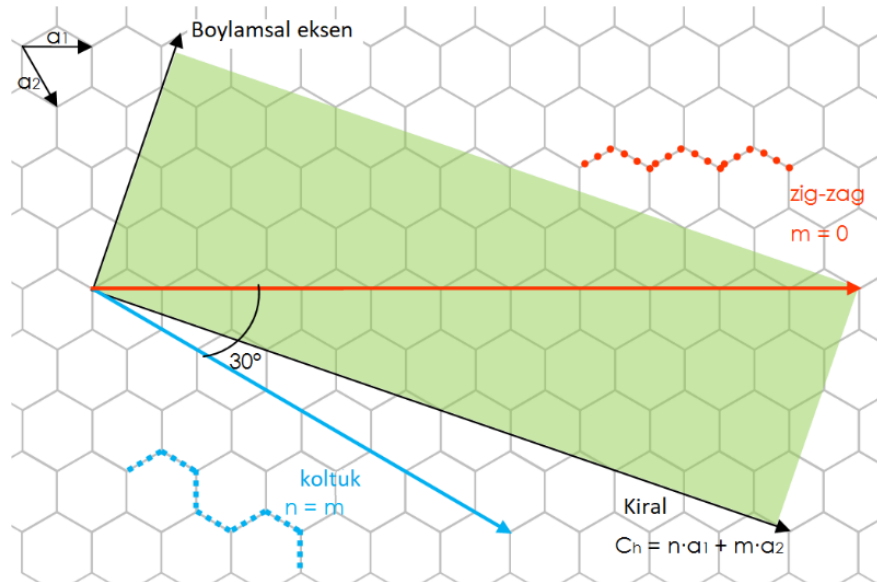
Literatürde yer alan çalışmaların çoğunda, KNT'ler tek duvarlı (TDKNT) ve çok duvarlı (ÇDKNT) olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Şekil 4.15.'de gösterildiği gibi tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), grafen tabakalarının sorunsuz şekilde yuvarlanmasıyla oluşturulan tek tüpler olarak tanımlanabilir [115].



Şekil 4.15. Zig-zag konfigürasyonlu açık TDKNT [114]

Grafen, yalnızca bir atom yüksekliğinde tek bir grafit tabakasıdır. Böylece bir TDKNT içi boştur ve duvarı karbon atomlarının tek bir tabakasından oluşur. ÇDKNT'ler, birbiri içlerinde istiflenmiş farklı çaplarda birkaç TDKNT'lerden oluşur [115].

KNT'leri sınıflandırma sırasında, duvar sayısının yanı sıra birçok başka faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Açık/kapalı uçlu olma, uzunluk ve fonksiyonellik özelliklerinin KNT'lerin özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır [116]. KNT özelliklerini etkileyen bir daha önemli faktör, Şekil 4.16.'da gösterilen kiral konfigürasyondur.



Şekil 4.16. Bir grafen düzlemi üzerinde KNT kiralitesinin tanımı [114]

Metal benzeri iletkenlik özelliği gösteren KNT'ler, uzun menzilli balistik elektron taşınımı özelliği gösterirler ve böylelikle düşük iç dirence sahiptirler [115]. KNT'lerin özel konfigürasyonu, çok iyi iletkenlik sağlayan serbest p-elektronlarının iletken bantlarını oluşturur [117]. Ayrıca, yüksek elektrik akımlarına karşı mükemmel direnç gösterirler. Bir yandan, gerçek metallere kıyasla, metal benzeri KNT'ler küçük bir katı hal yoğunluğuna sahiptir. İletken bantta sadece birkaç serbest elektron bulunur. Öte yandan, KNT'lerin yük taşıyıcı mobilitesi metalden çok daha yüksektir. Küçük hal yoğunluğu ve yüksek taşıyıcı hareketliliğinin kombinasyonu, metale kıyasla çok daha küçük bir elektrik direncine sahip elektron iletkenliğine yol açar [115].

Güçlü ve kesintisiz kovalent karbon-karbon bağları ve hatasız şekli nedeniyle idealize edilmiş KNT'ler aşırı yüksek çekme gerilmesine dayanabilir. KNT'ler çok sert olabilse de, basınç veya burulma yükü altındayken oldukça esnek özellikler gösterirler. KNT'lerin aşırı esnekliği tamamen geri dönüşümlü deformasyona izin verir [118].

Treacy ve ark., 1996 yılında yaptıkları bir çalışmada, tek ÇDKNT fiberi için ortalama 1800GPa Young modülününe sahip olduğu belirtmişlerdir [119]. Yu'nun 2000 yılında yaptığı bir çalışmada, KNT'in Young modülünün 270-950 GPa aralığında olduğunu, gerilme mukavemetinin ise alaşımlı yay çeliğinden 4 ila 25 kat daha iyi olan 11- 63 GPa arasında olduğunu rapor etmişlerdir [120].

Yüksek elektron iletkenliği ve hem kimyasal hem de mekanik stabilitesinin yanı sıra yüksek yapısal esneklik, lityum-iyon hücrelerinde ihtiyaç duyulan spesifikasyonlar için ideal olan KNT'lerin özellikleridir. Bu nedenle, KNT'lerin hem anot hem de katotta kullanım için potansiyel bir malzeme adayı olduğu kabul edilir [114].

Her ne kadar grafit içindeki interkalasyon işlemi yüksek lityum kapasitesi ve yeterli dayanıklılık arasında iyi bir uzlaşmaya sahip olsa da, SEI katmanı sorunları ve grafitin dökülmesi lityum-iyon hücre bozulmasında önemli faktörlerdir. KNT'lerin benzer bir interkalasyon işlemi sunması beklendiğinden, büyük olasılıkla daha büyük yüzey alanı sunmaları nedeniyle çok daha yüksek bir kapasite sağlayabilecekleri düşünülmektedir [121].

Anot amaçlı kullanılan KNT'ler, diğer mekanik veya elektrik uygulamalardaki KNT'lerden önemli ölçüde farklı özellikler gerektirir. Yüksek kusur oranına sahip kısa KNT'ler gereklidir [53]. Her ne kadar KNT-anotlara yapılan bağlanma işlemi henüz tam olarak anlaşılmamış olsa da, KNT-yüzey alanını spesifik üretim teknikleri veya ek dağlama yoluyla arttırmanın yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Kapalı uçlu ve arızalı olmayan KNT'ler yetersiz lityum deposu sergilerken, arızalı KNT'ler yüksek kapasite sunarlar [121].

Silisyum anotlar, geniş hacimli genişlemeden dolayı hızlı bir bozulmaya maruz kalırken anot kapasitesinde on katlık bir artış vaat etmektedirler. Silisyum dayanıklılığının ümit verici bir artış gösterdiğini gösteren silisyum ve KNT'lerin kombinasyonu ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Yüksek esneklikleri ve iyi iletkenlikleri nedeniyle KNT'ler, büyük hacimli dalgalanmalarda bile silisyum partikülleriyle elektrik temasını koruyabilmektedirler [122].

KNT'lerin lityum difüzyonunu etkileyebileceği önemli ve etkili morfolojik faktör KNT'lerin uzunluğudur. Bunun nedeni, yanal defektli kısa KNT'lerin, Li iyonlarının daha kolay interkalasyonuna ve de-interkalasyonuna izin vermesi olabileceği düşünülmektedir. Li iyonları interkale olmuş KNT'ler, karbon nanotüpün içinde tek boyutlu rastgele bir dolaşıma maruz kalır ve tüp çok uzunsa, lityum iyonları yapıya girebilip, ancak nadiren çıkabildiklerinden dolayı etkili difüzyonları azalır [123].

Yaygın olarak kullanılan kimyasal dağlama ve bilyalı öğütme yöntemleri yalnızca KNT yapılarında kusurlar oluşturmak için değil, aynı zamanda KNT'leri daha kısa uzunluklarda kesmek için de kullanılabilir [124]. Kimyasal dağlama ve bilyalı öğütme işlemleri, KNT'lerin morfolojisini değiştirmek için en yaygın yöntemlerden ikisidir. Hem kısa hem de hatalı KNT'ler, kimyasal dağlama veya mekanik kesim yoluyla veya bunların bir kombinasyonu ile üretilir. KNT'lerin kimyasal dağlanması, KNT'lerin yapısının büyük biçiminde tahrip olmasına neden olan güçlü asit (nitrik asit, sülfürik asit ve diğerleri) ile reaksiyonunu içerir ve KNT yapısında çok miktarda oksijen içeren gruplar üretir [125].

Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan KNT demetlerinin ara yer boşluklarının, lityum iyonlarını interkale etmede yüksek bir yetenek göstermesiyle daha yüksek enerji depolama kapasitesini elde edilmesi beklenir. Shimoda ve ark., 2002 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, kimyasal olarak dağlanmış KNT'lerin demetlerinin geri dönüşümlü Li depolama kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir [126]. Song ve ark., bir KNT demeti içindeki lityum iyonlarının interkalasyonu ve difüzyonunu, moleküler dinamik simülasyonları ile araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda yazarlar, lityum iyonlarının hızlı bir şekilde KNT'lere ve komşu KNT'ler arasındaki ara yer boşluklarına nüfuz edebileceğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada, lityum iyonlarının komşu iki KNT arasında kalabileceği de gözlenmiştir [127]. Bununla birlikte, komşu üç KNT arasında yer alan lityum iyonları çok güçlü adsorpsiyon potansiyellerine sahiptir, bu da lityum iyonlarının nanotüp demetlerinden çıkmasını zorlaştırır [126].

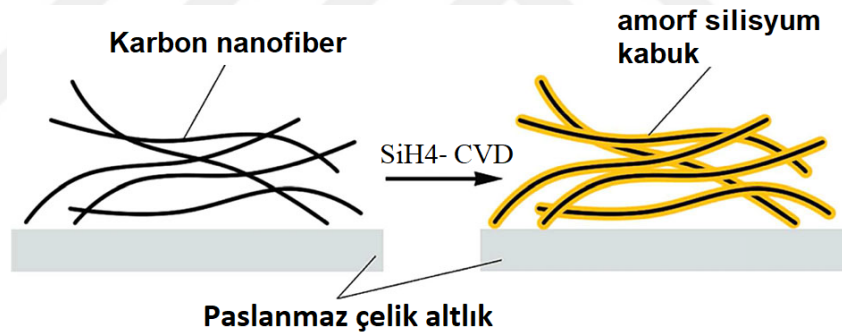
Üretilen daha fazla yüzey fonksiyonel grubu miktarı, Li interkalasyon kapasitesi üzerinde etkisi olan SEI tabakasının yapısını değiştirebilir [128]. Bunun nedeni, yüzey fonksiyonel gruplarının Li iyonlarıyla reaksiyona girerek yüzey Li karboksilik tuzu (-COOLi) ve / veya yüzey-OLi gruplarını oluşturmalarıdır [129].

Li_2CO_3 ve EC-, DEC-, DMC- veya PC bazlı elektrolitlerin oluşturduğu SEI, -COOLi veya -OLi gruplarına bağlanabilir ve kimyasal olarak bağlanmış SEI (CB-SEI) oluşturabilirler. Bu CB-SEI, çözücü moleküllerinin karbonlu malzemenin yüzeyine erişimini azaltmak için moleküler bir elek olarak hareket etme kabiliyeti gösterdiğini, böylece ilk yerleştirme işleminde geri dönüşümsüz kapasitans miktarlarını azalttığını, bir karbonlu elektrot stabilitesinde artış olduğunu göstermiştir [128].

Tüm iletken karbon malzemeleri arasında, karbon nanotüp (KNT), kıvrılmış bir grafen yapısı içeren içi boş tüp ve bir yarıküresel fulleren yapısına sahip tek boyutlu bir malzemedir. Bir grafit allotropu olan KNT'lerin, benzersiz yapıları ve özellikleri nedeniyle grafit ile karşılaştırıldığında çok daha fazla lityum atomu depolama kapasitesi gösterdiği rapor edilmiştir [76]. Yaygın karbon malzemelerle karşılaştırıldığında, karbon nanotüpler (KNT'ler), daha yüksek bir esneklik derecesi ve daha iyi bir elektrik iletkenliği sağlayan daha küçük çapa ve yüksek en/boy oranına

Si nanopartiküller, KNF'ler tarafından tamamen sarılmıştır (Şekil 4.17.(b-d)). Yazarlar, KNF'lerin, sürekli elektronik yolların oluşumu yoluyla elektrotun elektronik iletkenliğini artırabildiğini ve Si nano partiküllerin geniş hacimli genişlemesini hafifletebileceğini belirtmişlerdir. Elde edilen Si nanopartikülleri / KNF kompozit, 3C'lik bir hızda test edildiğinde, ilk kapasitesinin sadece % 1'ini 300 çevrimden sonra kaybettiği gözlenmiştir. Ayrıca, hızın C / 10'dan 12C'ye yükseltilmesiyle, orijinal kapasitesinin % 52,2'sini (-750 mAh/g) devam ettirmesiyle hala yüksek çevrim kabiliyeti ve iyi çevrim stabilitesi göstermiştir [144].

Literatürde, çapları 50 nm ile 100 nm arasında olan çeşitli nanotel üretimlerinin gerçekleştirildiği çalışmalar yer almaktadır [49]. Cui ve ark., 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, amorf silisyumu, bir çekirdek-kabuk yapısı oluşturmak için karbon nano lifler üzerine CVD yöntemiyle kaplamış ve çekirdek-kabuk nanotelleri elde etmişlerdir. Prosesin şematik gösterimi Şekil 4.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Karbon nanofiberler üzerine Si kaplamanın şematik gösterimi [133]

Üretimi gerçekleştirilen anot malzemesi ilk çevrimde %90 kulombik verimlilikle ve çevrim süresince % 98-99 oranında kapasite korunumuyla yaklaşık olarak 2000 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, amorf Si kabukları ve kristalin Si çekirdeğinin farklı lithasyon potansiyeline sahip olduğunu, bu nedenle de kristalin Si çekirdeğinin, amorf Si kabuğunun lithasyon işlemi sırasında kararlı bir mekanik destek ve verimli bir elektriksel iletken yolu olarak işlev gördüğünü belirtmişlerdir [133].

Bogart ve ark., solüsyon bazlı bir yöntemle iletken karbon kabuklu Si nanotellerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Pirolize olmuş karbon kabuklarıyla kaplanmış Si nanotelleri ile yapılan elektrotlar, 2000 mAh/g'nin üzerinde yüksek kapasite

sergilemişlerdir. Yazarlar, homojen ve bütünlüğünü koruyan karbon kaplamaların, nanotelin tam olarak lithasyona uğraması için gereken tam nanotel genişlemesini önlediğini, bu sebeple çevrim kararlılığı sağladıklarını belirtmişlerdir [132].

Literatürde yer alan hibrid nano yapıları Si/KNF anotları içeren çalışmalarda, elde edilen anot malzemelerinin hem spesifik kapasite hem de çevrim ömrü açısından önceki çalışmalarda kullanılan malzemelere göre üstün performans sergilediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda yazarlar, KNF'lerin sadece iyi bir gerilme/gerilme gevşeme katmanı değil, aynı zamanda iletken bir elektron yolu da sağlayarak, elektrokimyasal performansın geliştirilmesinde etkin rol oynadığını belirtmişlerdir [145].

Shu ve ark., katalizör kaynağı olarak demir nitrat ve karbon kaynağı olarak asetilen ile CVD tekniği ile içi boş karbon nanofiber/Si kompozitleri geliştirmişlerdir. Üretilen anot malzemesinin başlangıç deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 1197,8 mAh/g ve 941,4 mAh/g'dir. Yazarlar, KNF/Si kompozitlerinde yer alan KNF'lerin elektron taşınması için sadece Si partikülleri ve akım toplayıcı arasında elektronik iletken köprüler sağlamakla kalmadığını, aynı zamanda lithasyon ve delithasyon reaksiyonları sırasında Si partiküllerinin hacim genişlemesini bastırmak için bir tampon görevi gördüğünü, bu sebeple KNF/Si kompozitlerinin mükemmel elektrokimyasal performans sergilediklerini belirtmişlerdir [135].

Xu ve ark., 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada yeni bir esnek, 3-D Si/C fiber kağıt anotları, eş zamanlı olarak bir nano-Si poliakrilonitril (PAN) dispersiyonunun elektro spreylenece ve PAN kaplı nano-Si kümelerinin argon gazı içindeki karbonizasyonun ardından, PAN nanofiber kağıdına eşit şekilde dağıtılması için bir PAN çözeltisinin elektro spinlenme yönteminde kullanılmasıyla sentezlemişlerdir. Üretilen elektrot, 600 çevrim süresince, çevrim başına % 0,079'dan daha az kapasite kaybıyla, yaklaşık 1600 mAh/g kapasite sergilemiştir [136]. Bu sonuçlar, KNF'lerin ve Si'nin kombinasyonunun elektrik iletkenliğini önemli ölçüde geliştirdiğini ve toplam hücre direncini azalttığını ve bunun da Si/KNF nanokompozit elektrotların iyi performans göstermesine yol açtığını doğrulamaktadır [76].

Ayrıca KNT'lerin ve KNF'lerin, Si anotlarının hacim değişimlerinin neden olduğu olumsuz etkilerin hafifletilmesinde, iletken ağı ve daha uygun sünek matrisin oluşturulmasında daha etkili olduğu gözlenmiştir [79].

KNT'lere ve KNF'lere benzer bir tek boyutlu (1D) yapıya sahip olan silisyum nanotüpler (SiNT'ler) ve silisyum nanoteller (SiNW'ler), Si'un tel çapında çatlama veya kırılma olmadan silisyumun genişlemesine izin verme avantajına sahiptir. Ayrıca, yüzeyde elektriksel olarak iletken bir kaplama bulunduğunda, bu 1D Si nanoteller, tel eksen boyuncu sağlam elektriksel transfer sağlarken, Li^+ difüzyon mesafesini kısaltır. Bu nedenle, bu 1D Si nanofiber/C kompozitlerinin yüksek çevrim kapasitesine ve uzun çevrim süresince hız kabiliyetine sahip oldukları iyi bilinmektedir [79].

Genel olarak, Si nanoteller ve Si/ KNF'ler gibi kontrollü tek boyutlu morfolojilere sahip tek boyutlu Si/C kompozitler, elektron taşınmasını ve Li^+ difüzyonunu etkili bir şekilde kolaylaştırabilir, hız kabiliyetini artırabilir ve elektrotun çevrim kararlılığını artırabilir. Bununla birlikte, bu bir boyutlu Si/C kompozitlerinin dezavantajlarından biri, ticari olarak kabul edilen mevcut grafit bazlı elektrotunkinden farklı olan elektrot sentezi işlemleridir.

Bu nedenle, ortaya çıkan bu malzemeler için düşük maliyetli yeni elektrot üretim yöntemlerine ihtiyaç vardır. Üstelik, artan kütle yükleri ve maliyetlerin düşürülmesi, bu tek boyutlu Si/C anotlarının sanayileşme sürecinin iki ana zorluğudur [145].

Si anot malzemeleri içeren KNT ile ilgili daha önce yayınlanan yayınlarda, temel olarak KNT dış yüzeyi ile Si'un elektriksel temasının basit mekanik karıştırılmayla, Si üzerinde KNT'lerin büyütülmesiyle, KNT yüzeyinde Si'nin sabitlenmesiyle ve Si / KNT kompozit üretmek için bir KNT filmi üzerinde Si'nin biriktirilmesiyle Si ile elektrik teması sağlanması vurgulanmıştır. Bununla birlikte, KNT'lerin hapsedme etkisi, Si parçacıklarının homojen olmayan dağılımı ve bir nano-uzay içinde KNT ağı tarafından güçlü bir şekilde hapsedilmemiş olmaları nedeniyle tatmin edici değildir [145].

Chen ve ark., başlangıç malzemesi olarak önceden sentezledikleri CDKNT@SiO_2 nano kabloları kullanarak, magnezyotermik indirgeme yöntemi ile homojen CDKNT@Si nanokompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Homojen CDKNT@Si nanokompozit elektrotları, 200 mA/g akım yoğunluğunda yaklaşık olarak 900 mAh/g kapasite sergilemişlerdir [138].

Epur ve ark. [43], bakır folyo üzerinde elektrokimyasal olarak aktif, orta derecede kalın Si-KNT nanokompozit kaplamaları elde etmek için basit ve yeni bir teknik bildirmişlerdir. Basit iki aşamalı CVD tekniği ile sentezlenen Si-KNT heteroyapıları, daha sonra herhangi bir katkı maddesi ve bağlayıcı içermeyen final elektrotunu oluşturmak için elektrodu bakır bir folyo üzerine yerleştirmek için kullanılan geleneksel bir soğuk presleme tekniği kullanılarak bir pelet halinde sıkıştırılmıştır. Elde edilen elektrot, % 81 oranında ilk kulombik verimlilikle 3112 mAh/g ilk çevrim deşarj kapasitesi sergilemiştir. 50 çevrim sonunda ise %76 kapasite korunumu sergilemiştir [139].

Oha ve ark., benzer CVD yöntemiyle çekirdek/kabuk morfolojili Si/KNT kompozitini üretmişlerdir. Ürettikleri Si/KNT kompozit elektrotun performansının, saf Si elektrodun performansından daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Yazarlar, Si/KNT kompozitinde elde edilen bu yüksek performansı, KNT tampon tabakalarının esnek karakteristikleri ve içerdikleri boşluğun, Si çekirdeğin hacim genişlemesini, ciddi hacim genişlemesi olmadan tamponlayabilmesine atfetmişlerdir [146].

Laik ve ark., 2012 yılında yaptığı bir çalışmada iki kademeli bir CVD işlemi ile doğrudan metal folyo üzerinde büyütülmüş, Si dekore edilmiş ve dikey olarak hizalanmış KNT'lerin elektrokimyasal performansını araştırmışlardır. Performans testleri, elektrotun, 1,3C akım hızında 3000 mAh/g kapasite sergilediğini, 15C akım hızında ise 760 mAh/g kapasite sergilediğini göstermiştir. Yazar, iyi çevrim özellikleri için kilit faktörün, elektron ve lityum iyon taşınımını kolaylaştıran mevcut akım toplayıcılara doğrudan bağlanan KNT'ler ve Si partikülleri arasındaki mükemmel yapışma olduğunu belirtmiştir [147].

Genel olarak, CVD yöntemiyle üretilen Si / KNT kompozitlerinin iyi performans göstermesi iki nedenden kaynaklanmaktadır. İlk olarak, KNT'lerin Si parçacıklarına sağlam yapışması nedeniyle elektronik iletken ağın iyi bir şekilde sürekliliğinin sağlanmasıdır. İkincisi ise, KNT'lerin mükemmel esnekliği, Si'un büyük hacim değişimine uyum sağlamaya yardımcı olması ve lithasyon/delithasyon süresince meydana gelen Si'nin mekanik gerilmesini absorblayabilmesidir [130].

Mangolini ve diğ., Si kuantum noktalarını, KNT'ler ve polivinilpirolidon içeren sıvıyı bakır folya üzerinde dağıtmış ve ardından inert atmosferde ısıtma işlemi tabii tutmuştur. Bu metot ile Si kuantum noktaları KNT'ler içinde iyi dağılmış, Si ve KNT'ler arasında bağlanmalar oluşturulmuştur. % 99,8 kulombik verimlilikle 200 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1000 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [148].

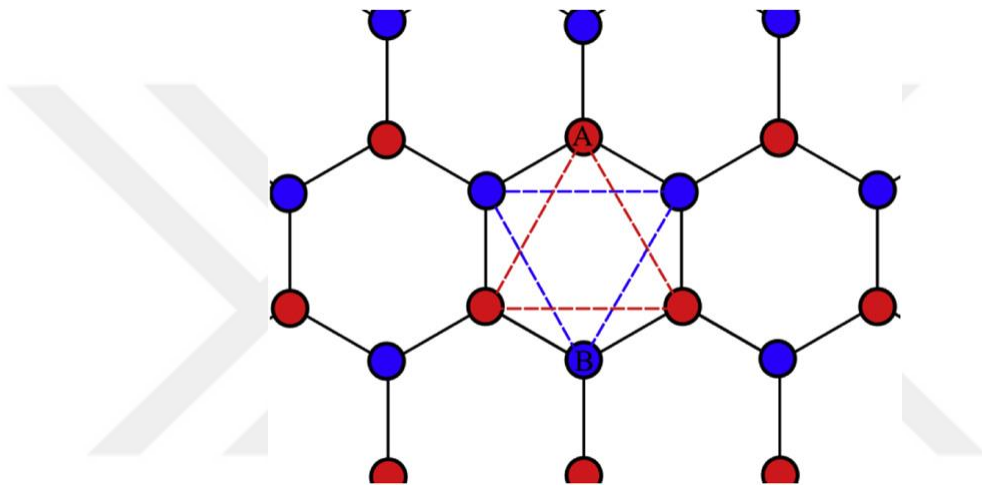
Literatürde KNT'lerin yerinde büyümesinin yanı sıra, Si ve KNT'lerin doğrudan karıştırıldığı çalışmalar da yer almaktadır. Zhang ve ark., 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, bilyalı öğütme sistemi ile Si/KNT kompoziti üretmişlerdir. Si/KNT kompoziti, ilk çevrimde 2274 mAh/g bir deşarj kapasitesi sergilemiş ve 35 mA/g sabit bir akımda, 204 çevrimden sonra 584 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, bu performansın Si / grafit kompozitten çok daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [122].

4.1.8.3. Si/Grafen (indirgenmiş grafit oksit)

Grafen, sp^3 bağ yapısına sahip elmas ve amorf karbon malzemelerinin aksine, sp^2 bağlı karbon atomlarının hekzagonal 2D dizilimine sahip olan bir malzemedir. sp^2 ve sp^3 , karbon-karbon bağlarının, hibridizasyon ve atomik orbital çakışmasının konsept temelinde tanımlarıdır. S ve p, bağlardaki atomik orbitalleri tanımlar. Grafen kafesindeki her bir karbon atomu, düzlemdeki kuvvetli kovalent bağlarla en yakınındaki üç karbon atomu ile bağlanır. Bunlar σ bağlarıdır ve 2s, $2p_x$ ve $2p_y$ valans orbitallerindeki elektronlar aracılığıyla kurulur. Dördüncü elektron $2p_z$ orbitalinde var olur ve grafen yaprağının düzlemine dikey olarak yönelir, sonuç olarak düzlem içindeki σ elektronları ile etkileşime girmez. Komşu atomlardan gelen

$2p_z$ orbitalleri üst üste binmesi, serbest π (dolu veya değerlik) ve π^* (boş veya iletken bantlar) ile sonuçlanır [149].

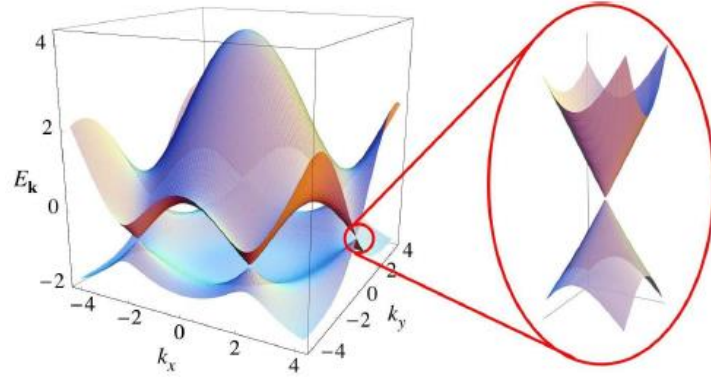
Hekzagonal grafen kafesinin birim hücresi, $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ ile ayrılmış iki atomdan meydana gelir. Grafen kafesi, genellikle A ve B olarak adlandırılan iki ayrılmış üçgen alt kafes olarak tanımlanabilir. Bu alt kafes açıklaması, Wallace (1947) tarafından, Geim ve Novosolov'un dönem ödevinin yayınlanmasından 57 yıl önce, tek katmanlı grafenin bant yapısının ilk hesaplanmasında kullanılmıştır [149].



Şekil 4.19. Grafenin alt kafes açıklaması [149]

Karbon nanotüplerin yanısıra, sahip oldukları mükemmel özellikleri nedeniyle Si ile kompozit oluşturmak için grafen kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle, grafenin iki boyutlu (2D) yapı özelliği nedeniyle, kapsülleme ve sandviç yapılarını içeren özel hiyerarşik Si / grafen kompozit üretimleri gerçekleştirilmiştir. Grafen, mekanik gerilimi tamponlamak için iskelet desteği sağlamanın yanı sıra, ayrıca lityum iyon taşınmasını ve elektrokimyasal reaksiyonu da geliştirebilen bir malzemedir [130].

Grafen, sıfır örtüşen bir yarı metal veya sıfır bant aralıklı bir yarı iletkendir. Brillouin bölgesinin altı köşesinin yakınında, düşük enerjiler için dağılma ilişkisi konik hale gelir, bu da elektronların (ve boşlukların) sıfır etkili bir kütleye sahip olmasını sağlar (Şekil 4.20.).



Şekil 4.20. Grafen Brillouin Bölgesi ve elektronik enerji dağılımı [130]

Elektronik özellikler açısından grafen, kendisinde yer alan ve bir Dirac benzeri denklem ile tanımlanan yük taşıyıcıları sebebiyle eşsiz elektronik özelliklere sahip bir malzemedir. Mükemmel kristal yapısından dolayı, grafende yer alan düşük enerjili quasi partiküller, lineer dağılma ilişkisine uyarlar ve kütesiz göreceli partiküllere benzerler. Bir boşluksuz yarı iletkenin bu esas karakteristiği birçok kendine özgü elektronik özellik gözlemine yol açmaktadır. Örneğin, grafen $\sim 15,000 \text{ cm}^2/\text{V.cm}$ veya $10^6 \Omega.\text{cm}$ değerleri ile en hızlı elektron mobilitesine, $200,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ile (Si'dan 200 kat daha fazla) sıcaklıktan bağımsız bir mobiliteye ve oda sıcaklığında 10^6 m/s etkili Fermi hızına sahiptir. Daha da önemlisi, grafen sadece mükemmel elektronik özellikler sunmaz, aynı zamanda karbon allotropları olan grafit, KNT ve fullerene kıyasla mükemmel mekanik, optik, termal ve elektrokimyasal özellikler sergiler. Tek tabakalı grafenin, Young's modülüsü 1TPa ve sertliği ise 130 GPa civarındadır. Bununla birlikte termal iletkenliği 5000 W/m.K (Bakır'ın yaklaşık olarak 100 katı) ve optik geçirgenliği ise $\sim 97,7\%$ civarındadır. Ayrıca grafen, $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu için, olağan dışı elektriksel iletkenlik ve iyi esneklik gösterebilmektedir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı, grafen, bir çok uygulamada kullanılmaktadır [150].

2004'den beri, grafenin sentezi için bir çok çalışma yapılmıştır. Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen üretimi için kullanılan bir çok yöntem bulunmaktadır. Bunlar:

1. Selo bant kullanımıyla doğal grafit yaprakları veya düzenli pirolitik grafitin mikromekaniksel klivajıyla grafen eldesi,
2. SiC üzerinde grafenin epitaksal olarak büyütülmesi,

3. Grafenin, metal altlıklar (Ni, Cu, Pt gibi) veya metal oksitler (Al_2O_3 , MgO gibi) üzerinde, yüksek sıcaklıklarda, hidrokarbonların dekompozisyonundan termal veya plazma destekli buhar yöntemiyle biriktirilmesi,
4. Grafitik malzemelerin kimyasal olarak soyulması,
5. Organik bileşenlerden aşağıdan yukarıya üretim yöntemiyle grafen sentezi,
6. Grafitin elektrokimyasal soyulmasıyla grafen sentezi [150].

Şu anda sadece kimyasal soyma metodunun, çok miktarda ve düşük maliyette grafen üretimine imkan verdiği belirtilmiştir [151]. Bu yöntem ilk olarak sıkı paketlenmiş grafenin grafen okside oksidasyonunu ve sonrasında indirgenmiş grafen oksit elde etmek için grafen oksidin kimyasal indirgenmesi işlemlerini içermektedir [152]. Genel olarak oksidasyon, d-mesafesinde ve grafen tabakaları arasındaki interkalasyonun artmasıyla sonuçlanır ve bu tabakalar arasındaki etkileşimi zayıflatır, böylelikle GO'nin bir sulu solüsyonda kolaylıkla dağılmasına yol açar. NH_2NH_2 [153], KOH [154] gibi kimyasal bileşikler kullanarak indirgeme ve grafit oksitin termal indirgenmesi [155], genellikle GO'dan grafen eldesinde kullanılan işlemlerdir.

Bu sentez yöntemine ek olarak, hem GO hem de RGO'nin en büyük avantajı, grafen yapraklarının yüzeylerinde ve kenarlarında oksijen içeren grupların kontrollü bağlanmasıdır. Bu, kararlı GO veya RGO'nin oluşumuna ve organik ve sulu çözücülerde kolay fonksiyonelleşmeye izin verir [156], böylelikle yapıdan bağımsız fonksiyonelleşmiş grafen bazlı malzemelerin üretimi için çeşitli kolay olanaklar sunulmuş olur [157].

Grafen, geniş yüzey alanı, yüksek esnekliği, iyi kimyasal ve termal kararlılığı, geniş potansiyel pencereleri, zengin yüzey kimyası ve olağanüstü elektriksel, termal ve mekanik özellikleri gibi depolama ve dönüşüm sistemleri için avantaj olan bu özellikler nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama alanında yoğun ilgi görmüştür. Bu nedenle grafen, LİB'lar gibi elektrik enerjisi depolama aygıtlarında bir elektrot malzemesi olarak araştırılmaktadır [150].

LİB'lar için grafenin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda, bir grafen elektrotta çeşitli lityum iyonu depolama alanları olması sebebiyle lityum depolama mekanizmasının tam olarak nasıl gerçekleştiği henüz net belirlenememiştir. Li iyonu depolama mekanizma olasılıkları şunlardır:

1. Lityum iyonları birkaç tabakalı grafen tabakaları arasına LiC_6 interkalasyon mekanizması ile giriyor olabilir,
2. Lityum iyonları grafenin her iki yüzeyinde de birikmiş olabilir,
3. Lityum iyonları, grafenin kovalent bölgelerinde ve tabaka köşelerinde depolanabilir,
4. Lityum iyonları hata içeren bölgelerde ve nano gözeneklerde depolanabilir,
5. Lityum iyonları grafenin boşluklarında ve tabakaları arasında depolanabilir,
6. Lityum iyonları kalıntı hidrojen gibi farklı atomlar veya oksijen içeren fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilir [150].

Son yıllarda grafen, yüksek iletkenlik, yüksek mekanik dayanım, yüksek kimyasal stabilite, yüksek spesifik yüzey alanı ve açık gözenekli yapı gibi özelliklerinden dolayı silisyum bazlı kompozit anotlar hazırlamak için en iyi aktif karbon kaynaklarından biri olarak önerilmiştir. Grafen, LİB'larda kompozitteki hacim değişikliklerini tolere etmek için esnek bir hapsedme fonksiyonu olarak görev alır. Grafen geniş bir yüzey alanına, yüksek elektriksel iletkenliğe ve deşarj kapasitesine sahip olduğu için Si-bazlı kompozit elektrotların elektrokimyasal performansını iyileştirmek için ilgi çekici bir karbon materyalidir [76].

Sun ve ark., çevrim kabiliyetini ve elektronik iletkenliğini arttırmak için karbon kaplamalı Si nanopartiküllerinin grafen tabakalarının matrisinde eşit şekilde dağıldığı, eşsiz bir yapıya sahip silisyum@karbon/grafen tabakaları (Si@C/G) hazırlamak için yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Elde ettikleri Si@C/G kompoziti ilk çevrimde, 0,2 A/g akım yoğunluğunda 1259 mAh/g Li-depolama kapasitesi sergilemiştir [158].

Chen ve ark, tipik olarak şarj/deşarj prosesleri sırasında meydana gelen büyük hacimli değişikliklerin neden olduğu silisyum elektrotlarının parçalanmasını engellemek için

sandviç yapılı silisyum bazlı bir anot hazırlamışlardır. Elde ettikleri Si/KNF/rGO kompoziti, 0,1 A/g akım yoğunluğunda, 130 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1055,1 mAh/g kapasite sergilemiştir. Elektrotlara uygulanan EIS analizi sonucunda, Si/KNF/rGO elektrotunun, Si/KNF elektrodundan daha düşük empedansa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yazarlar, indirgenmiş grafen oksit katmanının, elektrodun elektriksel iletkenliği ve yapısal bütünlüğü önemli ölçüde geliştirdiğini belirtmişlerdir [159].

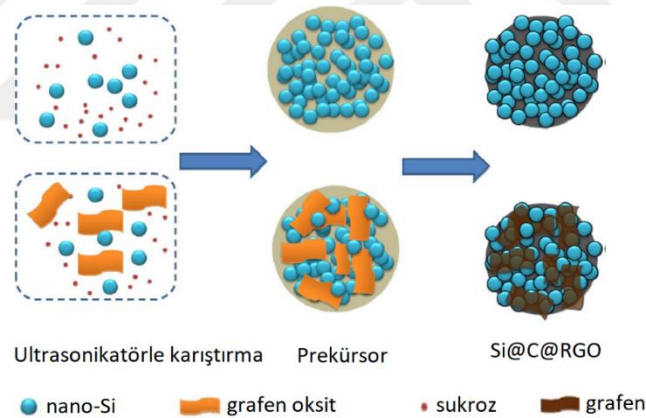
Tao ve grubu, spreyle kurutma yoluyla gözenekli Si/C/indirgenmiş grafen oksit (Si/C/rGO) mikroküreleri hazırlamışlar ve daha sonra çapraz bağlama maddesi olarak polivinil alkol (PVA) kullanarak karbonizasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yazarlar, tasarlanan mikrometre boyutundaki indirgenmiş grafen oksit sarılı Si/C bilya yapısının, şarj/deşarj süresince Si'nin hacim genişlemesi için boşluk sunacağını belirtmişlerdir. Üretilen Si/C/rGO mikroküreler, 100 mA/g akım yoğunluğunda, 70 çevrim sonunda 928 mAh/g kapasitesi sergilemişlerdir [160].

Cai ve grubu tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, 3D sandviç yapılı Si/KNT/grafen kağıt anotlar üretilmiştir. Sandviç yapılı, bağlayıcı içermeyen Si – KNT/grafen kağıt anot, % 99'un üzerinde bir kulombik verimlilikle, 200 mA/g akım yoğunluğunda 100 çevrimden sonra bile 1100mAh/g gibi yüksek bir spesifik kapasite sergilemiştir [161].

He ve ark., 2017 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada hiyerarşik bir yapıya sahip silisyum/grafen/karbon nano fiber kompozitini (Si@RGO@KNF'ler), elektrosinleme teknolojisiyle, birbirine bağlı karbon nano fiberler içine grafen kaplı Si nanopartiküllerinin enkapsüle edilmesiyle hazırlamışlardır. Si@RGO@KNF'ler, 800 mA/g akım yoğunluğunda, 100 çevrim sonunda, %72 kapasite korunumu ile 1228 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, bu mükemmel elektrokimyasal özellikleri, Si@RGO@KNF'in için hiyerarşik çekirdek-kabuk yapısına ve çapraz bağlı ağ yapısına atfetmişlerdir [162].

Lee ve ark., 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, yüksek kapasiteli LİB'larda kullanılmak üzere Si bazlı anotlar için sürdürülebilir ve ölçeklenebilir bir üretim yönteminde, Si atıklarına dayalı yeni bir sistem sergilemiştir. Elektrot üretimi sırasında, mikron altı boyutta Si partikülleri, üzerinde karbon kaplaması olan Si partikülleri ve Si'nin hacim değişimini azaltabilen ve aynı zamanda elektriksel iletkenliği destekleyebilen birbirine bağlı indirgenmiş grafen oksit tabakaları içeren 3-D karbon matrisi ile kaplanmıştır. Mikron altı boyutlardaki Si partikül bazlı elektrotlar, başlangıçtaki kapasitesinin % 84'ünü koruyarak 100. çevrimde 1192 mAh/g tersinir kapasite sergilemiştir [163].

Pan ve ark., 2017 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, endüstriyel olarak ölçeklendirilebilir bir spreyci kurutma yaklaşımı ve ardından bir kalsinasyon işlemi ile mikro-boyutta silisyum@karbon@grafen küresel kompozitleri (Si@C@RGO) hazırlamışlardır (Şekil 4.21.).



Şekil 4.21. Si@C@RGO sentezinin şematik illüstrasyonu [164]

Elde edilen Si@C@RGO anot, 100 mA/g akım yoğunluğunda, % 94,9 başlangıç kulombik verimlilik oranıyla, ilk tersinir kapasite olarak 1599 mAh/g kapasite sergilemiştir. Şekil 4.21.'de gösterildiği gibi, karbon kabukları ve esnek grafenin kombinasyonu, kompozitin elektrik iletkenliğini etkili bir şekilde artırabilir ve çevrim sırasında meydana gelen silisyumun hacim değişimini barındırabilir [164]. Literatürde yer alan Si/grafen çalışmalarından elektrot yapısına grafen eklenmesinin, SEI tabakasının büyümesini engelleyebileceğini ve Si@C@RGO kompozitinin benzersiz yapısının iletkenliği etkin bir şekilde artırabileceğini, böylelikle elektrotun çevrim

kararlılığını arttırabileceği gözlenmiştir [76]. Ayrıca tez kapsamında gerçekleştirilen literatür taramasından, grafenin, Li^+ iyonu alaşımlama/de-alaşımlama işlemleri sırasında elektrotun hacim genişlemesine karşı yapısal değişikliklerini önlemek için etkili bir tampon element olduğu sonucuna varabiliriz. Böylelikle grafenin, geri dönüşümlü kapasiteyi, çevrim kararlılığını ve hız kapasitesini büyük ölçüde geliştirdiği söylenebilir [165,166].

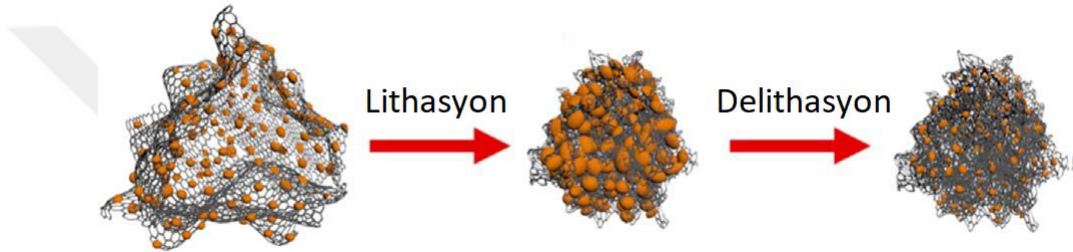
Xia ve ark., grafen levhalar üzerinde in situ olarak üretilen SiO_2 partiküllerinin magneziyotermik indirgenmesiyle Si/grafen kompoziti hazırlamışlardır. Kompozit, başlangıçta 100 mA/g akım yoğunluğunda 1750 mAh/g başlangıç kapasitesi sunmuş, 120 çevrim sonunda 1374 mAh/g kapasite sergileyerek mükemmel bir çevrim kararlılığı göstermiştir [167]. Wang, Si partiküllerinin grafen okside kovalent olarak bağlandığı eşsiz bir Si/grafen kompoziti sentezlemiştir. Elde ettikleri kompozit 100 mA/g akım yoğunluğunda 2250 mAh/g şarj kapasitesi sergilemiş ve 120 çevrim sonunda %85 kapasite korunumu göstermiştir. Yazarlar, Si partikülleri ile grafen arasında sağlanan bağın elde edilen iyi performansta etkin rol aldığını velirtmişlerdir [168].

Zhou ve ark., 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, Si/grafen kompozit anodunun elektronik iletkenliğini ve yapısal stabilitesini daha da arttırmak için, çift tabaka koruma stratejisi ile grafen/Si/amorf karbon hibrit anotlar geliştirmişlerdir. Grafen ve amorf karbon kaplama tabakaları, hacim genleşmesini etkili bir biçimde barındırmak, Si partiküllerinin kırılmasını ve topaklanmalarını engellemek için birlikte çalışmışlardır. Sonuç olarak, elde edilen elektrot 100 çevrim sonunda 902 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir [169].

Xie ve ark., silisyum partiküllerinin yüzeylerini polianille aşıl原因arak modifiye etmiş, ardından polianil aşıl原因mış silisyum nanopartikülleri ve grafen oksidin arasında elektrostatik etkileşim ve π - π etkileşimlerinin tetiklemeyle bir birleştirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Son olarak da karbonizasyon işlemi ile Si/C/G hibrid kompozitini elde etmişlerdir. Kompozitler, 50 mA/g akım yoğunluğunda 1500 mAh/g spesifik kapasite sergilemişlerdir [170].

Guo ve diğ., 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, Si ile kompozit oluşturmak için grafen yaprakları ve karbon partiküllerinden oluşan, 3D iletken bir ağ yapısına sahip kompozit üretmişlerdir. Üretim sürecinde elektro spinleme ve piroliz proseslerini kullanmışlardır. Elde ettikleri Si/G/C kompozitler, 840 mA/g akım yoğunluğunda, 200 çevrim sonunda 1521 mAh/g kapasite sergilemiştir [171].

Cho ve ark., Si anotlarının kinetik ve çevrimsel kararlılığını geliştirmek için amorf Si nanopartikülleri ve grafen tarafından oluşturulan bir nanokompozit üretmişlerdir (Şekil 4.22.) [172].



Şekil 4.22. Elektrokimyasal çevrimden önce ve sonra Si omurgalı-grafen nano kompozitlerin şematik gösterimi [172]

Nano silisyumun (partikül büyüklüğü <10 nm) amorf doğasından ve grafen yüzeyinin kısmen açığa çıkması sebebiyle, anotlar, 56 mA/g akım yoğunluğunda, % 92,5 başlangıç kulombik verimlilik ile 100 çevrim sonunda 2858 mAh/g bir spesifik kapasite sergilemişlerdir. 1000 çevrim sonunda kapasitenin hala 1103 mAh/g olduğu gözlenmiştir [172].

4.1.8.4. Si/Grafen/ÇDKNT

Grafen yapraklarının kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmesi, ya kovalent veya kovalent olmayan metotlarla gerçekleştirilebilir. Kovalent fonksiyonelleştirme, sp^2 bağlarının kırılmasını gerektirir ve geniş bir reaksiyon aralığında gerçekleştirilebilir. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirme, grafen kafesi ve aromatik moleküller arasındaki π - π istiflemesinden kaynaklanan van der Waals kuvvetlerinin değişimine dayanmaktadır [149].

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit, grafen kafesinde reaktivite için alan görevi gören kusurların varlığından dolayı kovalent fonksiyonelleşmeye sebep olmaktadır [149].

Grafen oksidin kimyasal indirgenmesi, grafen elde etmek için bir alternatiftir. Grafen yapısında, indirgenme prosesi süresince kafes hataları meydana gelir [149]. İndirgenmiş grafen oksit (RGO), oksijen içeriğini azaltmak için kimyasal, termal ve diğer yöntemlerle işlenen GO şeklindedir; grafit oksit ise, ara tabaka aralığının artmasına ve grafitin bazal düzlemlerinin fonksiyonelleştirilmesine neden olan grafit oksidasyonu ile üretilen bir malzemedir [150].

Geniş yüzey alanı, enerji depolama için daha fazla elektrokimyasal reaksiyon aktif bölgesi sağlayabilmektedir. Grafenin diğer ayırt edici avantajı ise, kırılkan grafitte göre daha esnek olması, ki bu özellik yapısal esnek enerji depolama cihazları için oldukça faydalıdır. Grafitte, yüksek hızda mikro boyutta lityum difüzyonu bir dar boğaz iken grafitle kıyaslandığında, grafenin yüksek yüzey-hacim oranı ve açık gözenekli sistemleri hızlı iyon transferine izin vererek yüksek hızda çalışma sürecine harika bir avantaj getirmektedir. Grafenin kontrol edilebilir yüzey kimyasal grupları, grafitte kıyasla, çeşitli uygulamalar için grafeni daha kolay işlevsel hale getirmektedir [150].

Grafen, (1) grafitik karbona kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenliğe, (2) yüksek yüzey alanına, (3) iyon adsorpsiyonu ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar için daha fazla aktif bölgeler sağlayan yüksek yüzey-hacim oranına, sahip olması, (4) iyonların difüzyon mesafesini kısaltan çok ince yapıda olması, (5) yapısal esnek elektrotlar için zemin hazırlayan esnek yapıda olması, (6) sert çevrelerde kullanımını garanti eden kimyasal ve termal kararlılığına sahip olması, (7) sulu çözeltilerde grafeni hidrofilik yaparak dağılmasını sağlayan yüzey fonksiyonel gruplara sahip olması, (8) fonksiyonel gruplar veya başka atonlarla bağlanma bölgeleri sağlayan fonksiyonel gruplara sahip olması, (9) enerji yoğunluğunu arttırmak için kritik olan geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olması gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde, LIB’larda anot malzemesi olarak kullanımı umut vericidir [171].

Grafen ile oluşturulan bir kompozit yapısında, şu avantajlar elde edilebilir: (1) 2D boyutlu grafen desteği, metal/metal oksitlerin yapıda homojen olarak dağılmasına yardımcı olur, (2) grafen 2D boyutlu iletken şablon olarak davranır veya 3D boyutlu iletken gözenekli ağ yapısı ile iyonların yük transfer mesafelerini ve zayıf elektriksel özelliklerini iyileştirir, (3) kompozitte yer alan partikülleri grafen tabakalarının yeniden yapışmasını engeller, (4) grafen, kompozitte yer alan partiküllerin hacim genişlemesini engelleyebilir, (5) grafendenki oksijen içeren fonksiyonel gruplar, partiküller ve grafen arasında iyi bağlanmayı sağlayarak, elektriksel teması ve arayüzey etkileşimlerini iyileştirir [171].

Grafen veya RGO'nun metal veya metal oksit nanoparçacıklarını sabitlemek için mükemmel bir 2D desteği olarak işlev görebileceği gösterilmiştir. Konu ile ilgili gerçekleştirilen son çalışmalarda, metal veya metal oksit partiküllerinin RGO'nun yüzeyinde ve kenarlarında tutunduğunu göstermektedir [173,174].

Sol-jel prosesi, hidrotermal sentez ve in-situ biriktirme gibi yöntemler, metal/metal oksit ve grafenden oluşan kompozit üretiminde sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemlerde ilk olarak, hem GO hem de RGO'nun sulu veya organik bir çözeltide, elektrostatik stabilizasyon ve kimyasal fonksiyonelleştirme ile dağıtılması gerekmektedir. RGO yüzeyleri üzerindeki epoksiler, hidroksiler ve karboksil gruplar gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı, RGO'nun sulu veya organik çözeltilerde kolaylıkla dağılmasını sağlamaktadır. Çalışma sırasında anyonik sülfat içeren yüzey aktif maddelerin kullanımı, sulu çözeltilerde grafenin kararlılığını destekleyebilmektedir [175].

Grafenin, grafit ve KNT gibi diğer karbon malzemelerine göre asıl avantajı, GO'nun ve RGO'nun yüzeyinde ve kenarlarında oksijen içeren bir çok fonksiyonel grubun bulunmasıdır. Bu fonksiyonel gruplar, grafen üzerindeki partiküllerin dağılımını, şeklini ve boyutunu etkileyebilmektedir. GO ve RGO ile yapılan bir çalışmada, yapılarında var olan oksijenin, 2D boyutlu grafen desteğinin üzerindeki dağılmış ince nanopartiküllerin tutunmasında önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir [176]. Genellikle metal oksitlerin, GO ile, hem (i) fonksiyonel gruplar üzerinde kimyasal

tutunma ile ($\text{HO}=\text{C}$ ve $-\text{OH}$ gibi) oksijen-hata bölgelerindeki karboksil veya hidroksil grupları ile metal merkezi arasında köprü kurarak, hem de (ii) partiküller ve grafenin bozulmamış bölgeleri arasındaki van der Waals etkileşimleri aracılığıyla etkileşime sahip oldukları düşünülmektedir [175].

Grafen bazlı 3D boyutlu yapılar, metal/metal oksit partiküllerinin hacim genişlemesi/büzüşmesini barındırmak için geniş elastik bir destek boşluğu sunarlar ve bu partikülleri Li iyonu interkalasyonu/de-interkalasyonu sırasında yapı içerisinde tutarlar. Bu verimli bir biçimde çevrim süresince elektrot malzemesinin parçalanmasını veya çatlmasını ve aglomerasyonunu önler, böylelikle daha yüksek kapasite, daha iyi çevrim performansı ve yüksek hızda çalışabilme kabiliyeti elde edilmiş olur.

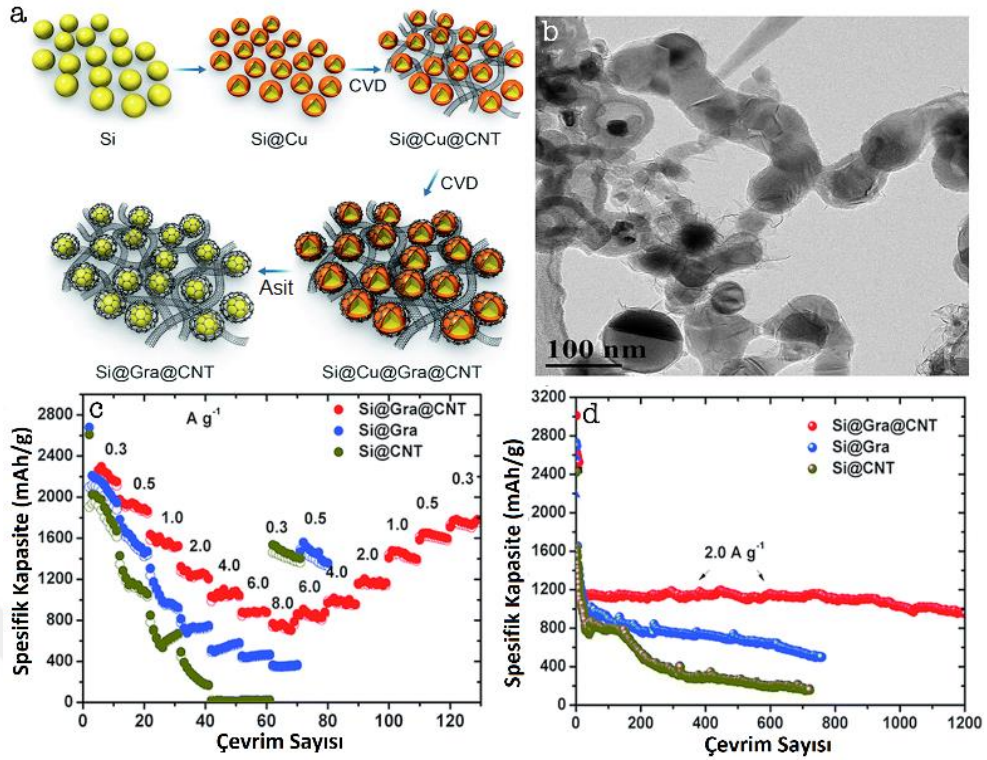
Literatürde grafen, GO ve RGO ile ilgili yapılan çalışmalar, elastik esnek bir çerçeve ile 3D grafen bazlı yapıların tasarlanmasının, LIB'larda elektrokimyasal performanslarına faydalı olduğunu göstermektedir. 2D boyutlu esnek destek olarak grafen, kompozit içerisindeki partiküllerin grafene güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlayarak, hacim değişimlerini engeller, partiküllerin elektriksel iletkenliğini iyileştirir ve elektrolit teması sağlar, lityum iyon ve elektronların taşınım mesafelerini kısaltır ve böylelikle metal oksitlerin/metallerin çevrim performansının geliştirilmesini destekler [150].

Kimyasal indirgeme sırasında grafen tabakalarının yeniden bir araya gelmelerini minimize etmek, sadece tabakalar arası mesafeyi arttırmak için değil aynı zamanda aktif malzemenin iletkenliğini ve genel yüzey alanına katkıda bulunmak için uygulanan bir strateji, tabakalar arasına bir boşluk malzemesi koymaktır [177]. Son zamanlarda gerçekleştirilen grafen tabakalarından elektrokimyasal anlamda faydalanmayı arttırma girişimleri, grafenlerin KNT'ler, fulleren ve karbon siyahı gibi diğer karbon malzemelerle birleştirildiğinde üstün elektrokimyasal performans sergilediklerini göstermiştir [178,179].

Bazal düzlemlerinde ve kenarlarında yüksek oranda hidrofilik hidroksil, epoksiler ve karboksil fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle, GO tabakaları su içerisinde dağılabilmektedirler [26]. GO'nun indirgenmesi sırasında, içsel sp^2 karbon ağı, bu oksijenli fonksiyonel grupların çıkarılmasıyla geri yüklenirken, grafen tabakaları arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimleri, aglomerasyona neden olacak şekilde hızla artar [180].

Wimalasiri ve Zou, 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, GO'ın grafene indirgenme sürecinde, grafenin sahip olduğu kuvvetli van der Waals bağlarından dolayı yeniden yapışma problemini çözmek için, grafen/KNT kompozitleri hazırlamışlardır. Yazarlar, KNT'lerin, grafen tabakaları arasında sıkıştırılarak, bazal düzlemler arası mesafeyi arttırdıklarını ve bir difüzyon yolu sağladıklarını, böylelikle elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içinde hızlı taşınmasını kolaylaştırarak grafenin etkin elektrokimyasal potansiyelini gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir [181].

Ding ve ark., 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, 0D, 1D ve 2D malzemeleri içeren bir 3D ağ yapısına sahip olan (Si@Gra@KNT) kompozit üretmişlerdir. Kompozit üretiminde grafen ve karbon nanotüp (KNT) büyümesi için, katalizör olarak Cu kullanılarak CVD yöntemiyle üretimi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 4.23.a).



Şekil 4.23. a) Si@Gra@KNT kompozitinin sentez şeması, b) KNT'leri, Si NP'leri ve grafen sargısını gösteren son numunenin TEM görüntüsü, c) Si@Gra@KNT yapısını c-hızı performansı, d) Si@Gra@KNT yapısının elektrokimyasal çevrim performansı [182]

Karşılaştırma için, Si@KNT kompozitleri de üretmişlerdir. Üretilen Si@KNT elektrotunun ilk kulombik verimliliğinin, grafenli numunelerden önemli ölçüde daha küçük olduğu gözlenmiştir. Yazarlar bu sonucu, koruyucu grafen sargısının eksik olması nedeniyle kalın ve homojen olmayan bir SEI oluşumuna atfetmişlerdir. Genel olarak, Si@Gra@KNT anot, 8000 mA/g akım yoğunluğunda, 800 mAh/g kapasite ve 1200 çevrimden sonra 983 mAh/g kapasite sergilemiştir (Şekil 4.23.c). Yazarlar bu etkileyici performansı, Si@Gra@KNT tasarımında yer alan KNT'lerin esnek yapısına, Si nano partikülleri ve grafen kafesleri aralarındaki boşluk ile birlikte Si'nin şarj/deşarj sırasındaki hacim değişimini barındırabilmelerine ve böylece mekanik stresi azaltarak yapısal bütünlüğü korumalarına atfetmişlerdir. Ek olarak, grafen, elektrolit ve Si arasında doğrudan teması önleyen ve böylece kararlı, pürüzsüz ve ince bir SEI tabakası oluşturulmasına yardımcı olan bir koruma tabakası olarak görev yapar. Son olarak, grafen ve KNT'lerin karbon matrisi son derece iletken ve hızlı yük transferi için elektrokimyasal işlemlerin kinetiğini artıran verimli kanallar sağlar [182].

4.1.8.5. Bağlayıcı çalışmaları

Aktif malzeme ve elektrolite ek olarak, bağlayıcılar elektrotun kapasitesini ve çevrim ömrünü doğrudan etkiler. Polivinidiflorür (PVDF), iyi bir kombinasyon özelliklerine sahip ticari grafit ve LiCoO_2 elektrotlarında yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcıdır. PVDF, zayıf van-der waals kuvvetleri sebebiyle silisyum bazlı anotların elektrokimyasal çevrimi sırasında ortaya çıkan büyük hacim değişimlerine dayanamaz [183]. Bu sebeple aktif maddelerin pulverize olmasına, zayıf elektrik temasına ve hızlı kapasite kaybına yol açar. PVDF, EC/DMC çözücülerinde ciddi şekilde şişebilir, bu durum çözücünün PVDF aracılığıyla silisyum partiküllerinin yüzeyine ulaşabileceği ve SEI oluşturabileceği anlamına gelir. Silisyum yüzey ve PVDF bağlayıcı arasındaki arayüzde büyük miktarlarda sıkıştırılmamış ve kalın SEI tabakasının oluşması birkaç çevrimden sonra PVDF bağlama fonksiyonunun hızlı bir şekilde başarısız olmasına yol açmaktadır. PVDF kullanılması durumunda, her ne kadar çevrimsel kararlılık elektrokimyasal çevrimden önce ısıtma işlemiyle geliştirilebilse de, birkaç çevrim içinde ciddi kapasite kaybı hala görülebilmektedir. Ek olarak, PVDF, flüor ve organik çözücü N-metilpirrolidinon (NMP) açısından çevresel olarak zararlıdır [184]. 2000'li yılların ortasından beri, silisyum anotları içeren LIB'ların performanslarını geliştirmek için PVDF'in üzerinde değişiklik yapmak veya PVDF'i değiştirmek için bir çok çalışma yapılmıştır. Li ve ark., 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, argon atmosferinde 150-350°C'de PVDF bazlı silisyum anotların ısıtma işlemini denemişler ve bu metodun, 50 çevrim sonunda yaklaşık 600 mAh/g bir kapasite sağlayarak performans gelişimine yardım ettiğini göstermişlerdir [185]. Aynı zamanda Chen ve ark., PVDF bazlı Si-Sn anotların çapraz bağlanmasını kullanmışlar ve bu metodun anodun kararlılığını geliştiren, bağlayıcı elastik modülünü ve mukavemetini arttırdığını gözlemlemişlerdir [186].

Yeni ve etkili bağlayıcılar araştırılmaya başlanmış ve bu yeni geliştirilen bağlayıcılar, silisyum bazlı anotların hacim genişlemesini daha iyi kompanse etmek için kullanılmaktadırlar. Silisyum bazlı anotlarda daha iyi kararlılık sağlayan iki potansiyel bağlayıcı poliakrilik asit (PAA) ve karboksimetil selüloz (CMC)'dir. Bu bağlayıcıların silisyum bazlı anotlarda iyi performans göstermelerinin sebebi, PVDF'e göre daha

yüksek elastik modülüne sahip olmalarıdır. PAA'nın ve PVDF'in elastik modülleri sırasıyla 4000 MPa ve 650 MPa'dır. Ek olarak, Na-CMC'nin young's modülü, PAA'ninkine yakındır [74]. Daha yüksek elastik modül, daha fazla çevrim için hacim genişlemesini içermesini daha etkili hale getiren ve silisyumun parçalanmaya devam etmesine rağmen, tüm anot malzemeleri ile daha iyi temas kurmasını sağlayan daha düşük deformasyon oranlarıyla sonuçlanır. Bu bağlayıcıları asıl çekici yapan, silisyum yüzeyi ile yaptıkları kimyasal etkileşimdir. Bu bağlayıcıların fonksiyonel karboksil grupları, SiO₂ yüzeyi ile hidrojen bağları meydana getirerek güçlü bir şekilde bağlanabilmektedirler [187]. Ayrıca PAA ve Na-CMC, suda çözünebilen bağlayıcılardır, PVDF ise sadece NMP'de çözünebilir. Dolayısıyla bu bağlayıcılar daha çevre dostu, daha kolay bulunan ve daha ucuz olan sistemler için uygundur. Su, silisyum yüzeyini oksitleyebileceği için, PAA etanol gibi organik çözücüde de çözünebilir. Bazı çalışmalarda, CMC ve stiren bütadien (SBR) gibi bağlayıcıların karışımlarının kullanıldığı görülmüştür.

Magasinski ve ark., 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, PAA, Na-CMC ve PVDF bağlayıcılarının karbon kaplı silisyum partiküllerinden oluşan anodun elektrokimyasal performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, PAA ve CMC, benzer elastik özelliklere sahip oldukları için benzer performans gösterirken, PVDF kullanılan anot ilk 2 çevrimde kapasite kaybı sergilemiştir [74].

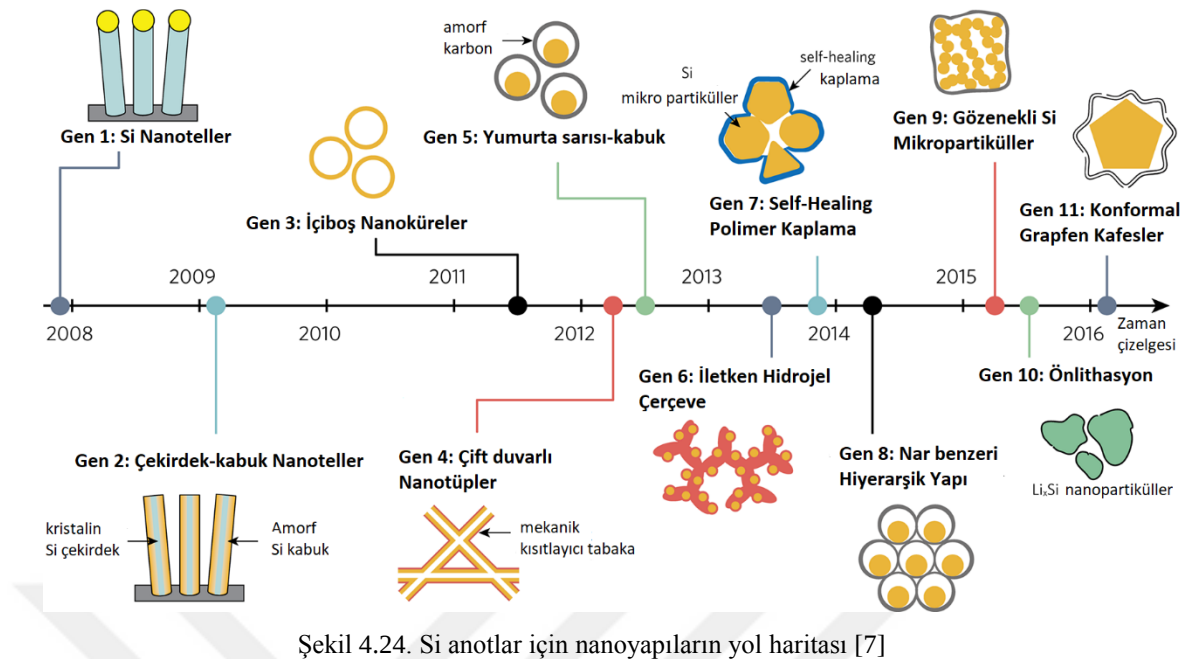
CMC bazlı ve PAA bazlı bağlayıcıların kullanılmasıyla elektrokimyasal performansta elde edilen çarpıcı gelişme, iki temel nedenden kaynaklanmaktadır. Birinci sebep, çözücü moleküllerinin Si-bağlayıcı sınırına ulaşmasını ve böylelikle dengesiz ve kalın SEI tabakasını oluşmasını önleyen bağlayıcı ile elektrolit arasındaki zayıf etkileşimdir. Böylelikle bu yüksek performanslı bağlayıcı, SEI oluşumunu bir dereceye kadar kontrol edebilir. İkinci neden ise, aktif malzeme ile bağlayıcı arasında meydana gelen esterleşme reaksiyonudur. Silisyum yüzeylerindeki hidroksil fonksiyonel grupları, yüksek sıcaklıkta (150°C) karboksilik asit ile fonksiyonelleştirilmiş bağlayıcılarla reaksiyona girerek, bağlanma performansının artmasına ve elektrot yapısının kararlılığının artmasına yol açabilmektedir [184].

İlgi çekici bir diğer bağlayıcı ise, PFFOMB (poli (9,9-dioktilflorene-ko fluorenon ko-metilbenzoik asit) gibi elektronik iletken polimerdir. Liu ve ark., yaptıkları bir çalışmada, gelişmiş malzemelerin sentezi, spektroskopik analiz ve teorik retikal simülasyonlarının bir kombinasyonuna dayanarak PFFOMB bağlayıcının, elektriksel teması koruyan ve aynı anda Si hacim değişimini barındırabilen çok daha iyi elektriksel iletkenlik ve sağlam mekanik bağlanma kuvvetine sahip olduğunu göstermişlerdir [188].

İki tür bağlayıcı madde çevrimsel performansı iyileştirebilir, ancak çatlama problemini çözemez. Son zamanlarda, Bao ve ark., silisyum anotlarda kullanılan, kendi kendini iyileştiren polimerler (SHP'ler) geliştirmişlerdir. SHP'lerin hem mekanik hem de elektriksel iyileştirme kabiliyetlerine sahip olduklarını, oda sıcaklığında hidrojen bağlarının dinamik yeniden birleşmelerinden dolayı çevrim süresince çatlakların ve hasarın tekrarlı iyileşmesine izin vererek mikro silisyum anodun çevrim performansını arttırdıklarını iddia etmişlerdir [189].

Bağlayıcı, daha iyi performans elde etmek için aşağıdaki üç zorluğun üstesinden gelmek zorundadır. İlk olarak, bağlayıcı, yüzlerce çevrim boyunca, özellikle de yüksek Si miktarı yüklemesi varlığında, büyük hacimli deformasyon karşısında elektrotların bütünlüğünü koruyabilmelidir. İkincisi, bağlayıcı uzun süre elektrolit çözücü şişmesine dayanabilmelidir. Üçüncü olarak da, düşük potansiyelde bağlayıcı elektrokimyasal olarak stabil olmalıdır, bu da bağlayıcının tam lithasyona uğramış Si ile reaksiyona girmemesi anlamına gelmektedir [184].

Cui ve grubu, silisyum anotlarının kademeli olarak geliştirilmesini içeren ve 11 kuşak malzeme tasarımları içeren yol haritasını açıklamışlardır [7]. Cui ve grubun yaptığı çalışmalarda, pratik uygulamalar için Si'yi geliştirmeye yönelik 11 kuşak nanoyapısal tasarım yer almaktadır (Şekil 4.24.).



İlk yapılan çalışmada pulverizasyon sorunu, Si'nin partikül boyutunu nano ölçüye indirgeyerek giderilmiştir. Kritik kırılma boyutu olarak bilinen 300 nm'den daha düşük boyutlu silisyumların pulverize olmadan genişleyeceği rapor edilmiştir [190]. Örneğin, grubun 2007 yılı sonunda bildirdiği ilk nesil Si anotu çalışmasında, bir buhar – sıvı – katı metot ile doğrudan mevcut akım toplayıcı üzerinde büyütülen Si nanotellerini kullanmışlar ve kalın Si film ve büyük partiküller karşılaştırıldığında, Si'nin elektrokimyasal performansında belirgin bir gelişme gözlediklerini belirtmişlerdir [191].

Daha sonra sırasıyla 2009 ve 2011 yılında yaptıkları çalışmalarda, kristalin Si çekirdek – amorf Si kabuk nanotellerini (Gen 2) ve içi boş Si nanoküreleri (Gen 3) üretmişlerdir [192,193]. Yazarlar, Gen 2 çalışmasında, lithasyon potansiyellerindeki farkdan dolayı, sadece amorf kabuğun seçici bir şekilde çevrime girerken, kristalin çekirdeğin mekanik bir destek ve elektron taşıma yolu olarak korunduğunu belirtmişlerdir [192].

Yazarlar, Gen 2 ve Gen 3’de yer alan nanoyapıların pulverizasyona karşı yüksek direnç göstermiş olduklarını ancak yapının lithasyona uğradığında dışarıya doğru genişlemesinden ötürü SEI tabakasının karasızlığını sürdürdüğünü belirtmişlerdir. Cui ve grubu, arayüzeyi stabil hale getirmek için, çeşitli yaklaşımlar geliştirmişlerdir.

Bunlardan bir tanesi çift duvarlı Si-SiO_x nanotüpler (Gen 4) ve Si nanopartikül- karbon yumurta sarısı-kabuk yapılarıdır (Gen 5) [194,195]. Yazarlar, bir iç boşluğun varlığı ve güçlü bir mekanik kenetleme dış tabaka (SiO_x veya karbon) ile Si'nin, dış yüzey üzerindeki SEI'yı kırmadan içeriye doğru genişleyebileceğini ve bu durumun % ~99.9'a varan kulombik verimlilikle binlerce kararlı çevrime izin verdiğini belirtmişlerdir [195].

Cui ve Grubu, Si için gelişmiş bağlayıcılar geliştirmenin de çok önemli olduğunu bildirmişlerdir. Geleneksel poli (viniliden florür) bağlayıcı Si'ya sadece zayıf van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla bağlanır ve büyük hacimli genişleşme varlığında partikülleri bir arada tutamaz. 2013 yılında üç boyutlu (3D) yerinde polimerizasyon (Gen 6) ve kendi kendini iyileştiren bir polimer (Gen 7) ile oluşturulan iletken hidrojel, Stanford grupları tarafından yeni bağlayıcılar olarak önerilmiştir. 2013 yılında, Stanford grupları tarafından yeni bir üç boyutlu (3D) in situ polimerizasyon ile hidrojel formda hazırlanan bir üç boyutlu (3D) iletken bağlayıcı (Gen 6) ve kendi kendini iyileştiren bir polimer (Gen 7), bağlayıcılar olarak önerilmiştir. Kendi kendini iyileştiren polimer bağlayıcısının, mikro boyutta Si kullanılması durumunda çevrim ömrünü 10 kata kadar uzattığı gözlenmiştir [189,196].

Uygulanabilir Si anotlarının üretimini gerçekleştirmek için iki konu daha dikkate alınmalıdır: (1) ilk çevrimlerdeki yan reaksiyonların en aza indirilmesi ve (2) endüstriyel standartları karşılamak için alansal ve hacimsel kapasitelerin artırılması gerekmektedir. Nano boyutta Si'un karşılaştığı asıl engel, yan reaksiyonları arttıran yüksek yüzey alanıdır. Ayrıca, nano-Si'un paket yoğunluğu nispeten düşüktür, bu da düşük hacimsel kapasiteye neden olmaktadır. Cui ve grubu bu problemleri ele almak için, nar meyvesinin yapısından esinlenilmiş bir hiyerarşik Si yapısını (Gen 8) ve içi boş karbon kaplı gözenekli Si mikropartiküllerini (Gen 9) geliştirmişlerdir [105,197]. Spesifik olarak, bir Si nano partikül topluluğu, mikron büyüklüğünde ikincil partiküller elde etmek için kalın, elektrolit geçirmez bir karbon tabakası ile kaplanmıştır. Yazarlar elde edilen bu hiyerarşik yapının, elektrot – elektrolit temas alanını düşürdüğünü, böylelikle yüksek kulombik verimlilik, üstün çevrim özelliği ve yüksek hacimsel kapasite elde ettiklerini belirtmişlerdir [105].

Cui ve grubu, SEI oluşumuna bağlı olarak birinci çevrim kapasite kaybını telafi etmek için anot ön lithasyon reaktifleri (Gen 10) geliştirilmişlerdir. Örneğin, termal alaşımlama ile $\text{Li}_x\text{Si} - \text{Li}_2\text{O}$ çekirdek – kabuk nano partikülleri sentezlemişlerdir. Elde edilen Li_2O kabuğunun çözücüyü aldığını ve reaktif Li_xSi çekirdeğine çözücü ve kuru hava stabilitesi kazandırdığını, böylelikle yüksek bir deşarj kapasite (1400 mAh/g) elde ettiklerini belirtmişlerdir [197].

Cui ve grubu, gerçekleştirdikleri son tasarımlarında (Gen 11), ekonomik açıdan endüstriyel uygulamalara daha uygun olan Si mikropartiküllerini enkapsüle eden nanomalzemeler kavramını genişletmişlerdir. Si mikropartiküller, önceden tasarlanmış boş alana sahip çok katmanlı grafen kafesleri ile uyumlu bir şekilde kaplanmıştır. Çevrim süresince Si'nin kırılmasına rağmen, mekanik olarak güçlü ve iletken grafen kafes, bir yandan SEI tabakasını stabilize ederken ve temel elektriksel teması sürdürürken bir yandan da Si partiküllerini hapsedebilir [11].

Sonuç olarak, yıllar boyunca Si için geliştirilen nano ölçekli tasarım ilkeleri, Sn ve Ge anotları ve geçiş metali oksitleri gibi büyük hacimli değişikliklere uğrayan diğer pil malzemelerine aktarılabilir [198].

Elektrikli araç teknolojisinde şu anda ticari hücrelerde kullanılan son teknolojilerin ötesinde bir ilerleme sağlamak için, İleri Düzey Malzemelerde önemli gelişmelerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu gibi İleri Düzey Malzemeler ve hücre tasarımı, diğerleri arasında, aşağıdaki koşullarda gerçekleştirilebilir:

1. Yüksek kapasiteli nikel bakımından zengin veya Li bakımından zengin NMC bileşiklerinden katotların üretimi, yüksek voltajlı spinel yapıları veya fosfatlar,
2. Grafit-silisyum kompozitleri, silisyum alaşımları, lityum alaşımı ve lityum metali bazında anotlar,
3. 5 V'a kadar elektrokimyasal stabilite penceresi olan yeni oksidasyon dirençli elektrolitler,
4. Separatör için seramik kaplı membranlar veya katot / elektrolitte arayüz katmanları veya anot/ elektrolit arayüzeyleri,

5. Güvenliği artırmak için katkı maddeleri veya malzeme modifikasyonları,
6. Güç yoğunluğundan ödün vermeden hücrede aktif madde içeriğini (enerji yoğunluğu) maksimize eden elektrot ve hücre tasarım yöntemleri [199].

4.1.9. Si anot üretiminde maliyet parametresi

Li-iyon pillerde nano yapılı silisyum anotlar mükemmel potansiyel göstermelerine rağmen, ticari uygulamaları, geniş hammaddeler ve kompleks üretimlerine bağlı olarak yüksek maliyetleri sebebiyle limitlenebilmektedir. Geleneksel olarak, silisyum nano yapıları ya yukarıdan-aşağıya (kimyasal dağlama) ya da tipik olarak toksik silan prekürsör ve/veya pahalı yüksek saflıkta silisyum kaynakları içeren aşağıdan-yukarıya (CVD) metodu ile üretilmektedir [200].

Berkmans ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, Grafit-NMC elektrotlarından ve silisyum alaşımı-NMC elektrotlarından oluşturulan iki bataryanın maliyet analizi yapılmıştır. Tablo 4.2.'de bahsedilen iki batarya kimyasına genel bakış ve bu bataryaların enerji yoğunlukları verilmiştir. Grafit-NMC elektrotlarına sahip batarya, Batarya I olarak, silisyum alaşımı-NMC elektrotlarına sahip batarya Batarya II olarak adlandırılmıştır [200].

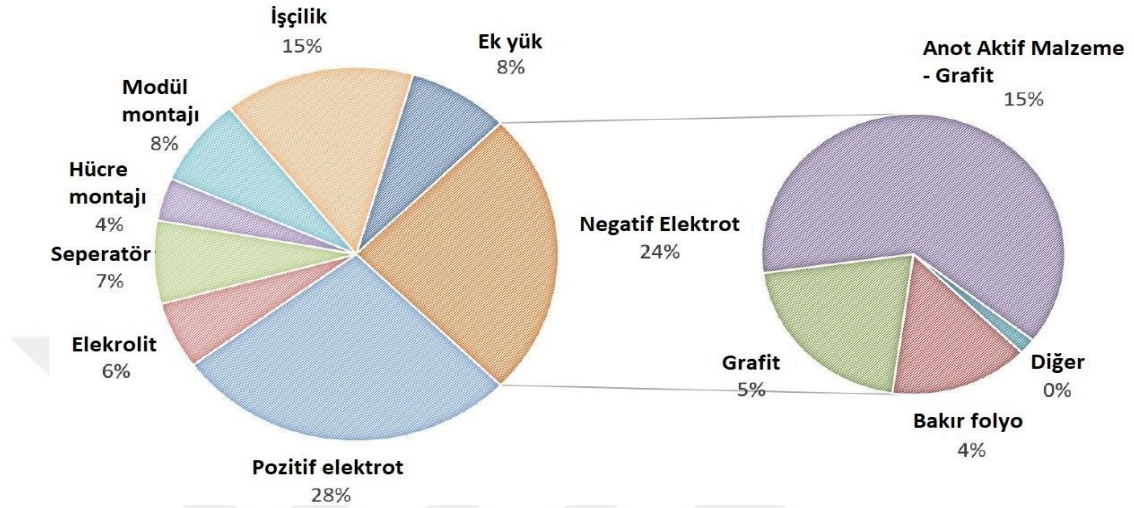
Tablo 4.2. Batarya I ve Batarya II hücre kimyasallarına genel bakış [9]

	Batarya I	Batarya II
Pozitif elektrot	NMC (6:2:2)	NMC (6:2:2)
Negatif elektrot	Grafit	Silisyum alaşımı
Enerji yoğunluğu	155 Wh/kg	205 Wh/kg

Aşağıda yer alan batarya maliyet hesaplamasında, nikel bakımından zengin türün yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olduğu ve teknolojinin şu anki durumu olduğu kabul edildiğinden, temel olarak 6: 2: 2 oranına sahip bir NMC kullanılmıştır. Yazarlar tarafından, bu seçimin, gelecekteki eğilimlerden biri olarak tanımlanan toplam hücre voltajını artırmak için de uygun olduğu belirtilmiştir. Bu NMC 6: 2: 2 katot, standart bağlayıcılar, iletken ajanlar ve anot olarak grafit ile birlikte kullanılmıştır. Basit bir pasif batarya yönetim sistemi (BMS) içeren bir batarya paketinin maliyet fiyatı

hesaplamaları görsel olarak Şekil 4.25.'de gösterilmektedir. 432 dolar / kWh'lık maliyete, toplam maliyetin% 65'ini temsil eden malzeme maliyeti hakimdir [200].

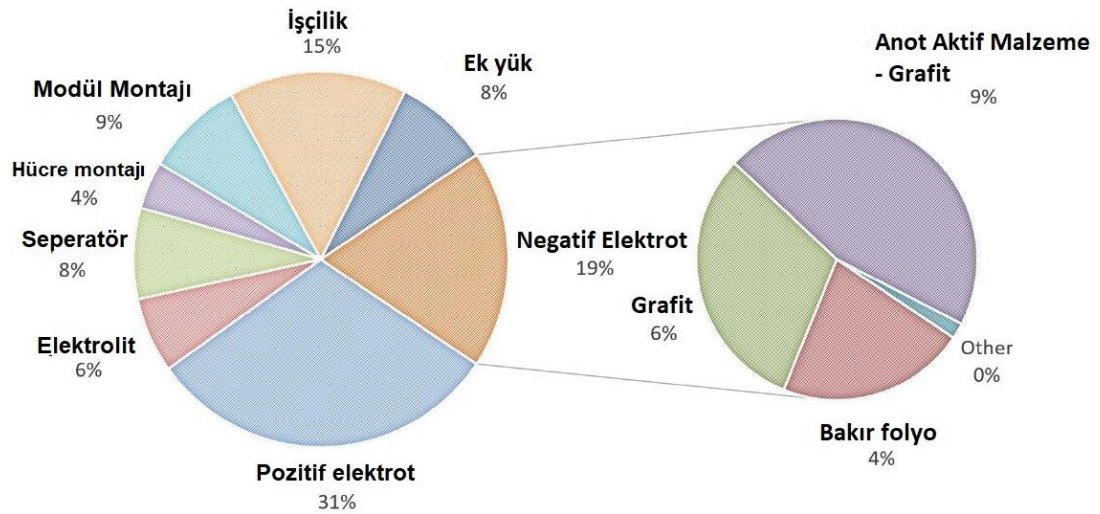
BATARYA I'İN MALİYET ANALİZİ



Şekil 4.25. Batarya I'in maliyet analizi [200]

En pahalı iki bileşenin, pozitif ve negatif elektrot olduğu görülmüştür. Şekil 4.25.'de gösterilen negatif elektrotun ayrıntılı maliyet analizinde, negatif elektrodun aktif malzemesinin elektrot maliyetinin ana sürücüsü olduğu açıkça görülmektedir (negatif elektrot maliyetinin %62'si). Pozitif elektrotta da benzer bir eğilim görülebilir [200].

BATARYA II'NİN MALİYET ANALİZİ



Şekil 4.26. Batarya II'nin maliyet analizi [200]

Gerçekleştirilen çalışmada, Batarya I ve batarya II için , sırasıyla 155 Wh/kg ve 205 Wh/kg enerji yoğunlukları kullanılmıştır. Enerji yoğunluğunda elde edilen %33'lük artış, malzeme hesaplamalarından beklenen bir artıştır. Silisyum, grafitten 10 kat daha yüksek bir teorik kapasiteye sahiptir, ancak kompozisyonu tarafından gösterildiği gibi bir karışım olarak kullanılır. Maliyet dağılımında, negatif elektrot maliyetinin Batarya I için % 24'ten, Batarya II için % 19'a düşürüldüğü Şekil 4.26.'da gösterilmektedir. Ancak asıl etki, yüksek NMC'ye kıyasla silisyum bazlı pillerin maliyetini önemli ölçüde azaltan daha yüksek enerji yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Batarya I'in kWh başına satış fiyatı 670\$ iken Batarya II'ninki kWh başına 456\$ olduğu gözlenmiştir. Bu, % 30'luk bir büyük fiyat indirimidir. Ancak, bu pilin henüz ticari bir ürün olmadığı ve kullanım ömrünü artırmak için bazı ilave araştırmalar yapılması gerektiği belirtilmelidir [200].

Si waferlar ve mikro boyutlu Si partikülleri gibi büyük boyutlardaki Si malzemeleri, yukarıdan aşağıya bir yaklaşımla gözenekli veya nano boyutlu silikonları sentezlemek için sıklıkla başlangıç malzemeleri olarak kullanılır. Si nano partiküllerinin (SiNP'ler) büyük boyutlu silisyumdan sentezi için uygulanan metotlar oldukça olgun ve ticari olarak temin edilebilir, bu da SiNP'lerin ticari LİB elektrotları için geleneksel üretim işlemleriyle uyumlu olduğu anlamına gelir [201].

Son zamanlarda, çeşitli düşük kalitede silisyum ve doğal kaynakların, Li-iyon batarya için nanoyapılı silisyum üretmek için maliyet etkili kaynaklar olarak kullanılabileceği gözlenmiştir [107,202–207].

Amerika Enerji Bakanlığı, Araç Teknolojileri'nin başlıca hedeflerinden biri, ABD'li yenilikçilere, şarj edilebilir elektrikli araçların yaygın olarak benimsenmesi için gerekli maliyet, aralık ve ücretlendirme altyapısını sağlayacak yeni nesil teknolojileri hızla geliştirmelerini sağlamaktır [10].

Bu kapsamda batarya maliyetini önemli ölçüde azaltmak, ömrünü artırmak ve performansı artırmak için güçlü batarya hücrelerinin ve modüllerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır [208].

Gerçekleştirilen faaliyetler arasında, 2017 yılı Batarya ile ilgili yapılan çalışmaların bir tanesinde; Navitas grubu, mikro gözenekli silisyum (μpSi) anot üretimi gerçekleştirmişlerdir. Navitas Systems, ANL ve NexTech Materials ile birlikte, yeni nesil Li-iyon hücreler için μpSi üretimine yeni ve ölçeklenebilir bir yaklaşım göstermişlerdir [10].

Navitas, μpSi 'yi, Si anot kompozitlerinin üretimi için başlangıç malzemesi olarak niteleyebilmek için elektrokimyasal testler gerçekleştirmişlerdir. Temel bir kompozit yapmak için ticari olarak temin edilebilen mikron boyutunda Si tozu kullanılmıştır. Elektrotları üretmek için Si tozları ile % 50 oranında grafit içeren bir kompozit haline getirilmiştir. Her iki kompozit elektrot da 2 mAh/cm^2 yükleme ile elle döküm yöntemiyle üretilmişlerdir [8].

Elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansları Tablo 4.3.'de gösterilmiştir.

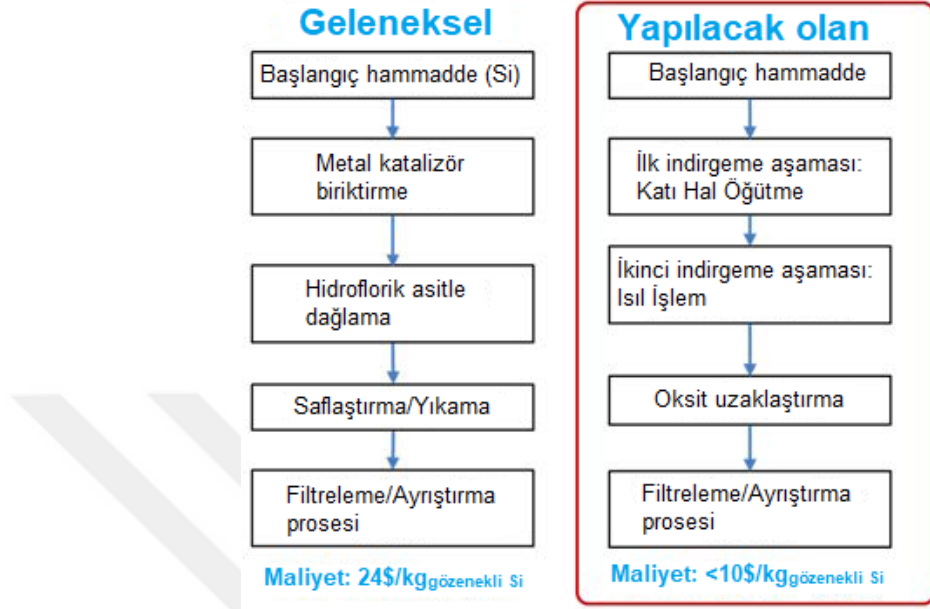
Tablo 4.3. Navitas μpSi ve doğal grafit ile üretilen yarım hücreler için elektrokimyasal performans sonuçları [8]

Anot	Başlangıç Malzemesi	C/20 hızında Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Başlangıç Kapasite Kaybı (%)
Si kompozit	1-5 μm ticari Si	1115	15
μpSi kompozit	Navitas μpSi	1170	17

Gelişmiş pil araştırmacıları, silisyum nanokompozit malzemeleri, EV pilleri için uygun bir anot teknolojisi olarak tanımlamışlardır. Hala, yüksek kapasiteli silisyum bazlı anotların üretimi, pahalı olan malzemelere (örneğin, silan veya nano-silisyum tozu) veya düşük verimli yöntemlerle (örneğin kimyasal buhar biriktirme) sınırlandırılmış işlemlere dayanmaktadır. Mikro gözenekli silisyum, bu sınırlamaları potansiyel olarak önlemekte ve yüksek kapasiteli silisyum bazlı anotların üretimi için düşük maliyetli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. EV pilleri için uygun olan mikro gözenekli silisyumun, şu anda ticari olarak satışı bulunmamaktadır. Mikro gözenekli silisyum, laboratuarda, metal katalizli bir hidroflorik asit dağlama işlemi yoluyla üretilebilir. Bununla birlikte, bu işlem pahalı ve tehlikelidir [8].

Navitas ve Grubunun gerçekleştirdiği çalışmada, ilk olarak dönme hızı, öğütme süresi, bilye toz oranı (BPR) ve reaktantların göreceli oranı gibi mekanik öğütme

parametreleri, laboratuvar ölçeğinde aşağıda yer alan şekildeli gibi seçilmiştir (Şekil 4.27.) [8].



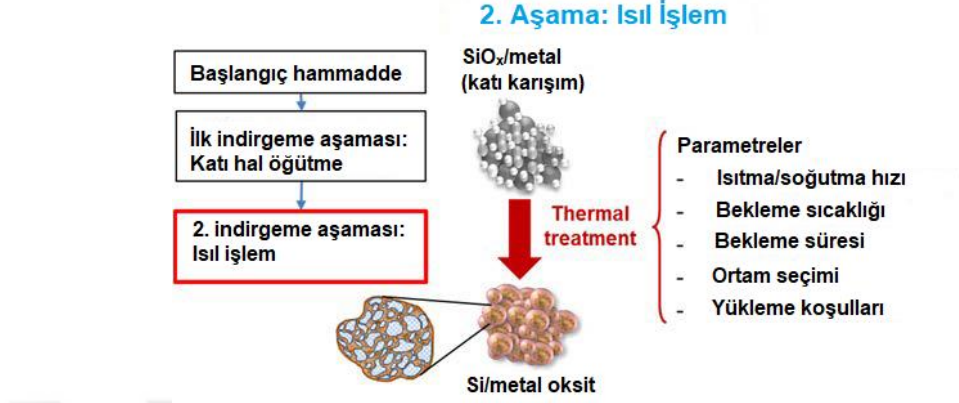
Şekil 4.27. Navitas'ın kullandığı yöntem şeması [8]

Gerçekleştirdikleri ilk deneylerde, başlangıç malzemesi olarak SiO_2 kullandıkları sistemde, gözenekli silisyumun mekanik bir öğütme aktivasyon aşaması, bir termal indirgeme aşaması ve bir dağlama işlemi kombinasyonu kullanılarak üretilebileceklerini göstermişlerdir. Prosesin ilk aşaması Şekil 4.28.'de verilmiştir [8].



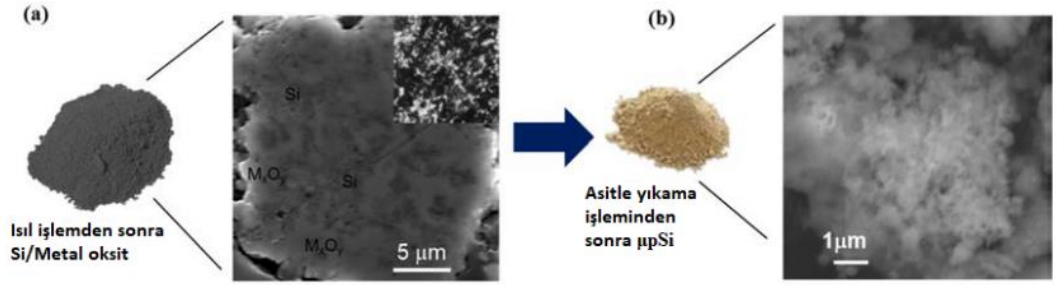
Şekil 4.28. Gözenekli Si eldesinde ilk aşama indirgeme/yükseltgenmenin şematik diyagramı [8]

2. aşama olan ısıl işlem aşamasında, elde edilen parçacıkların yapısı, sonraki adımda metal oksidin çıkarılmasıyla gözenekli silisyum yapıların oluşumu için kritiktir. Bu işlemin şematik gösterimi Şekil 4.29.'da gösterilmektedir [8].



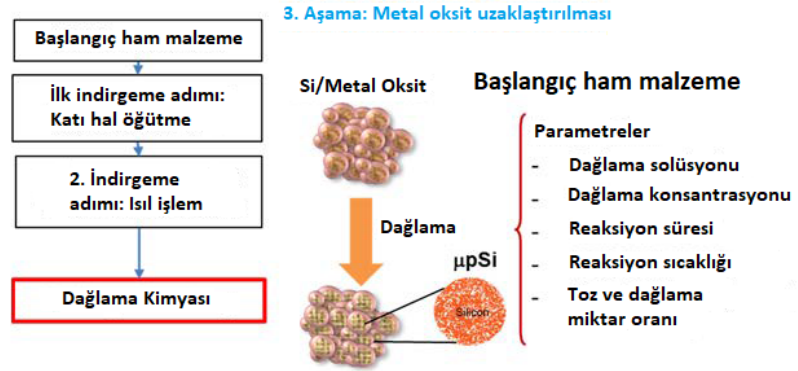
Şekil 4.29. 2. Aşamanın şematik diyagramı [8]

Termal işlemden sonra elde edilen tozların SEM görüntüleri, Şekil 4.30.'da verilmiştir.



Şekil 4.30. (a) Si-metal oksit kompozit yapısının ısıl işlemden sonra SEM görüntüsü, (b) Gözenekli Si yapısı [8]

3. aşamanın amacı (Şekil 4.31.), yapıdan metal oksidi uzaklaştırmak ve bir mikro gözenekli silisyum tozu üretmek için, HF aşınmasından daha güvenli ve düşük maliyetli bir ıslak kimya işlemi geliştirmek ve optimize etmektir. Bu aşamada dağlama tipine, dağlama çözeltisi konsantrasyonuna, dağlama süresine ve dağlama sıcaklığı üzerine odaklanılmıştır. Optimize edilmiş ısıl işlem parametrelerinin kullanılması, dağlama konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın azalmasına yol açmıştır [8].



Şekil 4.31. Metal oksit kaldırma işleminin şematik diyagramı [8]

Sonuç olarak, μpSi tozlarının batarya kalitesinde kullanılabilecek şekilde üretimi, yüksek hacimli ve uygun maliyetle bir üretim sürecidir. Elde edilen elektrot, Amerika Enerji Bakanlığı'nın maliyet ve performans hedeflerine ulaşmak için gereken 1300 mAh/g hedef anot kapasitesini ve 25 \$/kg olan hedef maliyetini karşılayabilecek düzeydedir. Ayrıca yarım ve tam hücre sonuçları, μpSi 'nin yüksek geri dönüşümlü kapasiteleri korurken, Si genişlemesi/büzüşmesi sırasında daha iyi bir çevrim ömrüne sahip kılmak için ümit verici bir öncü olduğunu göstermektedir [8].

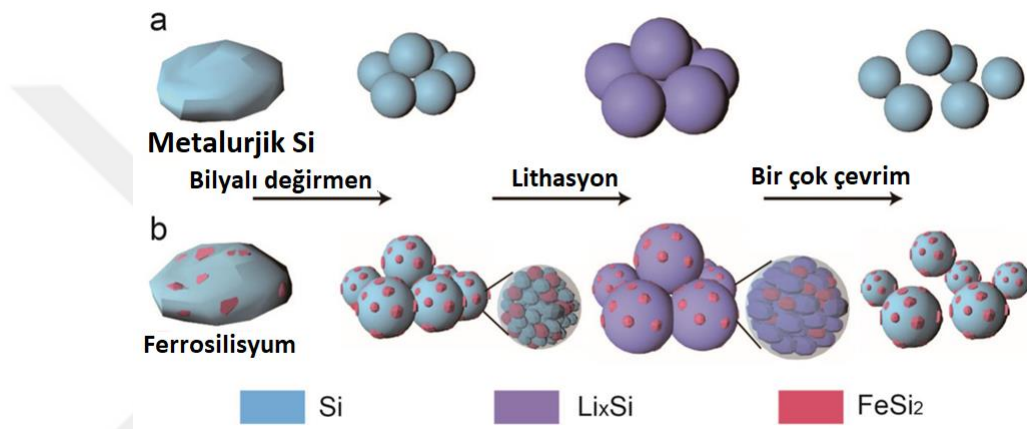
Cui ve grubu, gerçekleştirdikleri son tasarımlarında (Gen 11), ekonomik açıdan endüstriyel uygulamalara daha uygun olan Si mikropartiküllerini enkapsüle eden nanomalzemeler kavramını genişletmişlerdir. Si mikropartiküller, önceden tasarlanmış boş alana sahip çok katmanlı grafen kafesleri ile uyumlu bir şekilde kaplanmıştır. Çevrim süresince Si'un kırılmasına rağmen, mekanik olarak güçlü ve iletken grafen kafes, bir yandan SEI tabakasını stabilize ederken ve temel elektriksel teması sürdürürken bir yandan da Si partiküllerini hapsedebilir [11].

4.1.10. Düşük maliyetli Si anot üretimi

4.1.10.1. Düşük kalitede silisyum kullanımı

Düşük kalitede silisyum, ucuz ve bol miktarda bulunabildiği için çok ilgi çeken bir malzemedir.

Metalurjik kalitede silisyum (M-Si, ağırlık %98 Si, kg'ı 1\$) ve ferrosilisyum (F-Si, ağırlık %83,4 Si, kg'ı 0,6\$) çeşitli düşük kalitede silisyum kaynakları yıllık 6 milyon tondan fazla küresel üretim sağlamaktadır. Si nanopartiküllerin, basit ve ölçeklenebilir yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesi aracılığıyla büyük ölçekte üretiminin gerçekleştirilebileceği söylenmektedir. Zhu ve ark., 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, ferrosilisyum ve metalurjik silisyumdan, bilyalı değirmen ve yüksek enerjili bilyalı değirmen yöntemleri kullanımıyla, yaklaşık olarak 150 nm büyüklüğünde silisyum partikülleri elde etmişlerdir (Şekil 4.32.) [12].

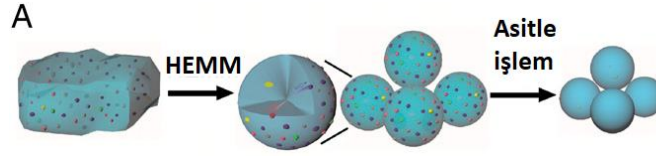


Şekil 4.32. Fabrikasyon şemaları ve düşük kalitede silisyum nanopartiküllerin elektrokimyasal çevrimi ve üretim şeması. (a) Metalurjik Si (M-Si) kaynaklarından Si partikülleri (b) Ferrosilikon (F-Si) kaynaklarından Si nanopartikülleri [12]

Daha sonra elde ettikleri silisyum nanopartikülleri, karbon kaynağı olarak sitrik asit kullanarak, karbonizasyon işlemine tabi tutmuşlar ve çalışma sonunda karbon kaplı silisyum nanopartikülleri elde etmişlerdir. Elde edilen M-Si ve F-Si nano partiküllerinin her ikisi de, yaklaşık olarak %3 oranında kapasite kaybıyla, 100 çevrim sonunda 1200 mAh/g kapasite sergilemiştir [12].

Zong ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, etkin olmayan FeSi₂'nin, ferrosilisyum kaynaklardan üretilen nano partiküller içinde oluştuğunu, bu da çevrim sırasında hacim değişimini hafifletmek için bir tampon tabakası olarak görev alabileceğini farketmişlerdir. Metalurjik Si kaynaklarından elde edilen nano partiküller göz önüne alındığında, daha yüksek saflık derecesine sahip malzemeler, daha iyi elektronik taşıma özellikleri nedeniyle daha yüksek kapasiteye ve daha iyi kinetik özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. Elde edilen bu nanopartiküllerin saflığı, %

99.999'a (ağırlıkça) kadar asit dağlama işlemleriyle de iyileştirilmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemlerinde, Fe, Al ve Ca içeren safsızlık açısından zengin bölgelerin bilyalı öğütme sırasında kırılma noktaları açısından mekanik olarak zayıf olduğu ve böylece yüzeyde ortaya çıktıkları ve asitle işleme prosesi ile rahatça ve etkili bir şekilde yapıdan uzaklaştırılabilir oldukları gözlenmiştir. Bu nedenle, bu nano saflaştırma işleminde saflığın daha küçük boyutta Si taneciklerine kadar yükseldiği kolayca anlaşılabilir (Şekil 4.33.) [202].



Şekil 4.33. Nano saflaştırma prosesinin HEMM ve asitle işlem aşamaları [202]

Yüksek saflıkta ve küçük ebatta üretilen Si nanopartikülleri, 500 çevrim sonunda %73 oranında kapasite korunumu ile 1255 mAh/g kapasite sergilemişlerdir [202].

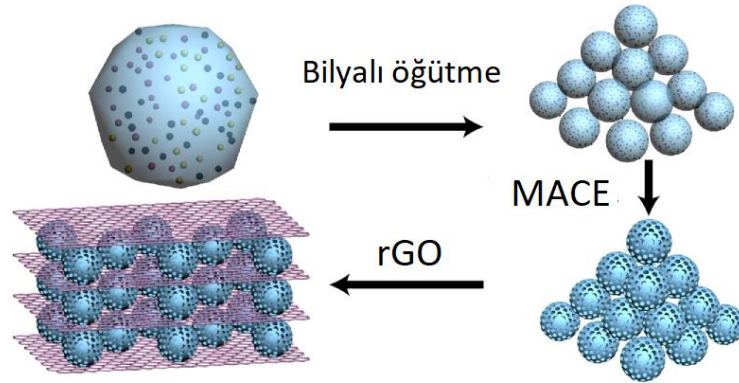
Gözenekli yapılarda morfoloji kontrolü, hacim genişlemesini tamponlamak için oldukça önemli bir parametredir. Zong ve ark. 2016 yılında yaptıkları çalışmada, direk olarak ucuz metalurjik silisyum kaynağından gözenekli Si partikülleri üretmek için, modifiye edilmiş bilyalı değirmende öğütme, ısıtma işlemi ve asitle işlemin bir kombinasyonu ile hassas ve sürekli kontrol ile (%17'den %70'e) benzersiz bir perforasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 4.34.). Daha sonra elde ettikleri silisyumu, bilyalı değirmen yardımıyla grafen ile karıştırarak, Si/Grafen kompozitleri elde etmişlerdir [15].



Şekil 4.34. Nanosaflaştırma prosesi aşamaları [15]

Elde ettikleri gözenekli Si/Grafen elektrodu, 1000 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1250 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, gözenekli silisyum ve grafenin, verimli iyon ve elektron yolları sağladığını ve böylelikle iyi bir elektrokimyasal performans elde ettiklerini belirtmişlerdir [15].

Metal destekli kimyasal dağlama prosesi de gözenekli Si elde etmek için kullanılan yöntemlerdendir. Jin ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, metal destekli kimyasal dağlama prosesi ile gözenekli Si partikülleri üretmişlerdir (Şekil 4.35.) [14].



Şekil 4.35. Simultane perforasyon ve saflaştırma proseslerinin şematik diyagramı [14]

Yazarlar, ürettikleri gözenekli silisyum partikülleri, filtrasyon yöntemi ile RGO yaprakları arasına döşeyerek, sandviç yapısı elde etmişlerdir. Elde edilen elektrot 0,8 A/g akım yoğunluğunda, 100 çevrim sonunda 1070 mAh/g kapasite sergilemiştir [111]. Elde edilen sonuçlar, ticari silisyum anotlar için düşük kalitede silisyumun anot olarak kullanılma potansiyelini göstermektedir.

Ge ve ark., 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada metalurjik silisyumdan, bilyalı değirmende öğütme ve ucuz dağlama yoluyla nano gözenekli Si partikülleri üretmek için uygun maliyetli bir yöntem geliştirmişlerdir. Nano gözenekli Si elde etmek için izledikleri yol Şekil 4.36.'da gösterilmektedir [209].



Şekil 4.36. Gözenekli silisyum partiküllerinin sentezi ve morfolojisi şeması (A) Metalurjik silisyumdan bilyalı öğütme ve dağlama işlemine kadar gözenekli silisyumun sentezlenmesi (B) Gözenekli Si partiküllerinin bir TEM görüntüsü (C) Nano gözenekli Si partiküllerinin STEM görüntüsü [209]

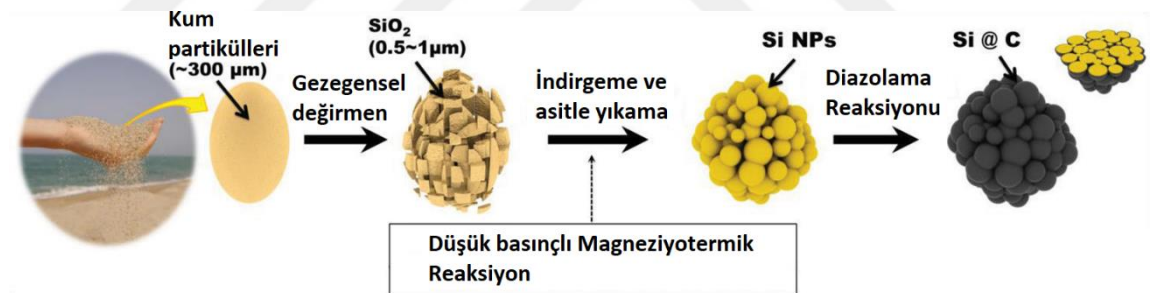
Çalışma kapsamında elde edilen nano gözenekli Si anotlar, 400 mA/g akım yoğunluğunda 2900 mAh/g başlangıç kapasitesi, 2000 mA/g akım yoğunluğunda 600 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1000 mAh/g kapasite sergilemişlerdir. Yazarlar, seri üretim için ölçeklenebilir ve düşük maliyetli olan bu sentetik yöntemin, Si'nin, geliştirilmiş kapasite ve enerji yoğunluğuna sahip yeni nesil lityum-iyon piller için potansiyel bir anot malzemesi olabileceğini belirtmişlerdir [209].

4.1.10.2. Doğal kaynaklar

Silisyum, kayalarda, tuzlarda ve topraklarda SiO_2 ya da silikat gibi çeşitli formlarda dağılmış olarak Dünya'da en çok bulunan ikinci elementtir. Son zamanlarda, pirinç kabuğu ve kum gibi bol ve düşük maliyetli SiO_2 kaynakları ile magneziotermik indirgmeden gözenekli Si nano malzemelerin düşük maliyetli sentezinde ilerlemeler kaydedilmiştir.

İnsanlığın devam etmesi için yaygın bir gıda ürünü olan pirincin yıllık üretimi yaklaşık olarak 108 tondur. Pirinç kabuğu havayı ve nemi havalandırmak için birbirine bağlı nano gözenekli bir yapıya sahiptir ve ağırlık olarak % 15-20 silika içermektedir [205]. Jung ve ark., 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, pirinç kabuklarını başlangıç malzemesi olarak kullanmışlardır. Prosese pirinç kabuklarının saflaştırılmasıyla başlayıp, daha sonra magnezyotermik indirgeme reaksiyonu ile silikadan gözenekli silisyum elde etmişlerdir. Gözenekli Si partiküllerini, karbon kaynağı olarak polidopamin kullandıkları karbonizasyon prosesi ile karbon kaplamışlardır. Elde ettikleri karbon kaplı 3D Si partikülleri, 200 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1554 mAh/g kapasite sergilemişlerdir [205].

Kum, dünya genelinde yıllık üretimi 115 milyon metrik tonun üzerinde ve ton başına maliyeti 10 doların altında olan, doğal olarak bol miktarda bulunan bir hammaddedir. Düşük maliyetli silisyum içerikli kaynakların fonksiyonel silisyum anotlara dönüştürülmesinin ayrıntılı üretim işlemi, Şekil 4.37.'de sunulmaktadır [210].



Şekil 4.37. Hiyerarşik Si nanoyapılarının sentezinin şematik gösterimi [210]

Magnezyotermik reaksiyon sonunda elde edilen Si partikülleri, Ar altında tüp fırında gerçekleştirilen karbonizasyon prosesi sonucunda karbonla kaplanmıştır. Elde edilen üç boyutlu ve karbon kaplı gözenekli silisyum anot, 100 çevrim sonunda yaklaşık olarak 1500 mAh/g kapasite sergilemiştir. Yazarlar, üretimi gerçekleştirilen karbon kaplı Si partiküllerinin, sonsuz doğal kaynağın önümüzdeki on yıllarda enerji depolaması için yüksek ve artan talebi kolayca karşılayabileceğini kanıtlayan kararlı elektrokimyasal performans gösterdiğini belirtmişlerdir [210].

Bu tez çalışmasının amacı, metalurjik silisyum tozlarından, düşük maliyetle ve çevre dostu bir sistemle 150-200 nm ile 3-4 μm arası Si toz üretmek ve ticari pillerde anot olarak kullanılabilmelerini sağlamaktır.



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Silisyum Tozlarının Hazırlanması

Yumurta-kabuk morfolojili silisyum üretimi 3 aşamadan oluşan bir prosestir. İlk aşama, yerel olarak üretilen metalurjik silisyum malzemesinden silisyum tozu elde etme çalışmasını içermektedir. İkinci aşama, silisyum tozlarının oksitlenmesidir. Son aşama ise oksitlenen silisyum tozlarının karbon kaplanması ve hidroflorik asitle (HF) oksit tabakalarının giderilerek, yumurta-kabuk morfolojili silisyum tozlarının elde edilmesi süreçlerini kapsayan aşamadır.

Çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak saflığı %98,50 olan yerli metalurjik silisyum kullanılmıştır. Silisyum tozu üretme prosesine halkalı değirmen ve titreşimli elek kullanımı ile başlanmıştır. İlk olarak, yerel olarak üretilmiş olan metalurjik silisyumu küçük parçalara ayırabilmek için, halkalı değirmende 15 dk. öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra halkalı değirmende öğütülen tozlar toplanarak, 53 mikronluk (270 mesh) elek kullanımı ile titreşimli elekte elenmiştir. Daha küçük boyutlarda ve daha küresel tozlar elde etmek için, gezegensel yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılmıştır. Gezegensel yüksek enerjili değirmen olarak Retsch marka/PM400 model değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemi için 125 ml paslanmaz çelik vial ve paslanmaz çelik bilyalar kullanılmıştır. Bilyalı değirmende öğütme işlemi sırasında kullanılan bilyalar, 5 mm ve 10 mm çapında olup, toplamda 36 tane bilya kullanılmıştır. Öğütme işlemi esnasında oluşabilecek aglomerasyonu önlemek ve daha küresel taneler elde edebilmek için, öğütme ortamına moleküler formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ olan sodyum dodesil sülfat (NaDDS veya SDS) ve hidrojen peroksit eklenmiştir. Bunun için 54 mg SDS kullanımı ile yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminde 1 gr Si tozu: 41 gr bilya ağırlık oranı olacak şekilde 5 mL H_2O_2 ile yüksek enerjili bilyalı değirmen işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek enerjili bilyalı

değirmenden çıkan tozlar, vakum filtrasyon yöntemi yardımı ile yıkanmış ve 80°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Silisyum tozu parçacık boyutunun küçültülmesi için öğütme işlemi 350 rpm'lik öğütme hızında 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum tozları elde etmek için, karbon kaplama işleminden önce tozların oksitlenmesi gerekmektedir. Ancak oksidasyon öncesinde, bilyalı değirmenden elde edilen tozlara, içerdikleri ve paslanmaz çelikten geçtiği düşünülen çeşitli metalik empüritelerin giderilmesi için asitle saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Bu saflaştırma prosesi, iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak, elde edilen silisyum tozları, 3:1:4 hacimsel oranında hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃) ve saf su içeren (H₂O) içeren solüsyon içerisinde, oda sıcaklığında, 3 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra solüsyon, 1 litre (L) saf su içine eklenmiş ve işlem vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm'lik aparat yardımıyla süzölmüştür. Vakum filtrasyon yöntemi ile elde edilen tozlar, 80°C'de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Hemen ardından, vakum etüvden alınan silisyum tozları, yapıdaki kalıntı oksidi gidermek amacıyla hidroflorik asit (HF) ve saf su (H₂O) içeren solüsyonda, oda sıcaklığında, 2 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile dağıtılmıştır. 2 saat sonra, filtrelenerek elde edilen silisyum tozları, nötr pH elde edilene kadar DI su ile yıkanmış ve sonra bir gece boyunca bir vakum fırınında 60 ° C'de kurutulmuştur.

Silisyum partiküllerini oksitlemek için, oksitleyici ortam olarak H₂O₂ ortamı seçilmiştir. 100 mg, HF uygulama prosedürü ile kalıntı oksitleri giderilen silisyum tozu, 100 mL H₂O₂ solüsyonunda, manyetik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Bu dağıtma işlemi, 80°C'de, tüm sıvı buharlaşana kadar devam ettirilmiştir. Yüzeyleri oksitlenen tozlar, karbon kaplama prosesine tabi tutulmuştur. Karbon kaplama prosesinde ilk olarak, 150 mg yüzeyi oksitlenen silisyum partikülleri ve 200 mg CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid, Sigma Aldrich 95%), 100 ml saf su ve saf etanol solüsyonunda (1:1, hacimce) dağıtılması için 20 dakika ultrasonik homojenleştirici yardımıyla karıştırılmıştır. İlk aşamada, silisyum tozlarının aglomerasyonunu önlemek için CTAB ve saf etanol kullanılmıştır. Daha sonra, 0,2 ml formaldehit çözeltisi (Aldrich, 37% wt% in H₂O) ve 50 mg resorsinol (Aldrich), solüsyona eklenmiş ve 30

dk daha ultrasonik homojenleştirici yardımıyla karıştırılmıştır. 30 dk. ek karıştırmadan sonra, solüsyona 1,5 mL amonyak ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 28%) eklenmiştir. Amonyanın eklenmesiyle birlikte, solüsyon manyetik karıştırıcı yardımıyla, 35°C’de, 16 saat süre karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra elde edilen toz, 80°C’de, 24 saat süre ile vakum fırında kurutulmuştur. Elde edilen SiO_2 kaplı silisyum partikülleri, bir tüp fırında argon gaz akışı altında, 5°C/dk ısıtma hızında, 900°C’de 2 saat bekletilmiştir. Bu işlem ile karbonizasyon süreci tamamlanmıştır.

Yumurta-kabuk morfolojisindeki silisyum partikülleri ile karbon kaplama arasındaki boşluğu elde etmek için, silisyum partikülleri yüzeyindeki oksit tabakasının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için karbonizasyon işleminden elde edilen silisyum partiküllerine HF işlemi uygulanmıştır. HF uygulama işlemlerinde elde edilen karbon kaplanmış tozlardan 200 mg alınmış, 27 ml HF, 20 ml etanol ve 153 ml saf su içeren solüsyonda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen tozlar, birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve 80°C’de, vakumlu bir fırında 12 saat süresince kurutulmuştur.

5.2. ÇDKNT Fonksiyonelleştirilmesi

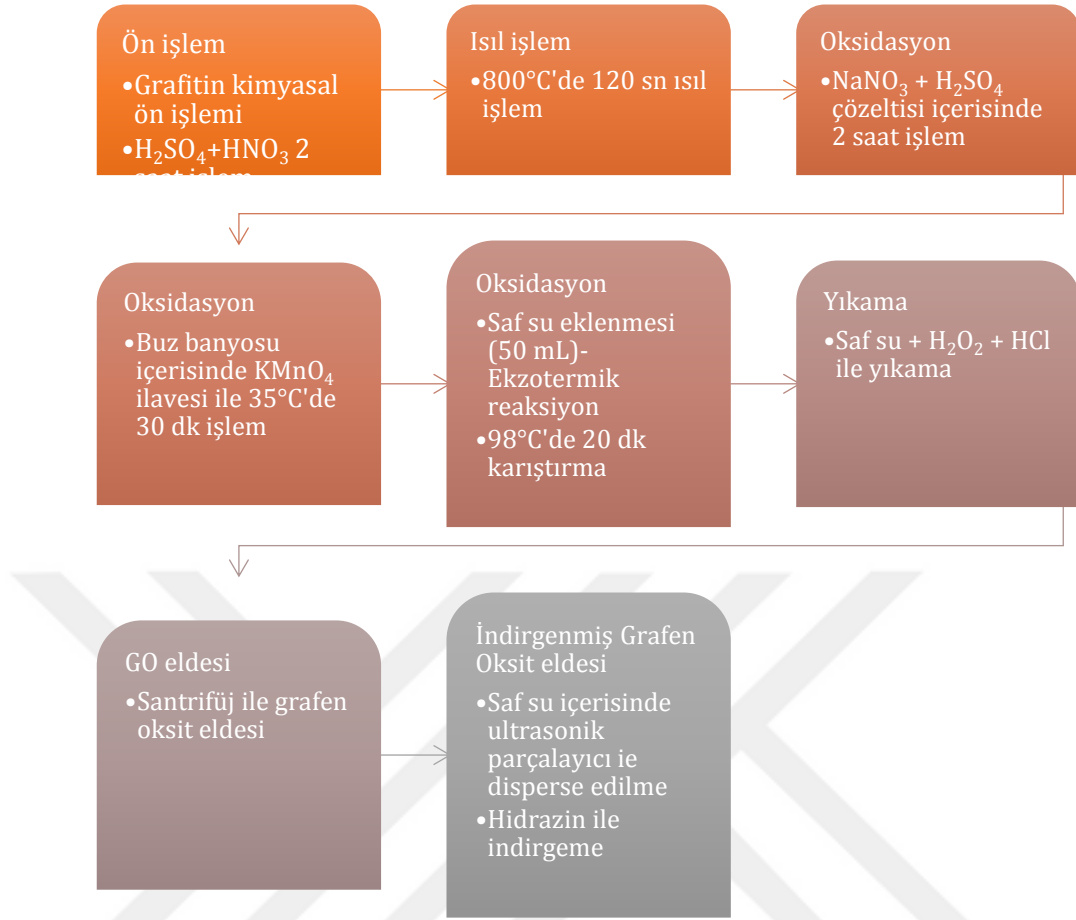
Yumurta-kabuk morfolojili silisyum/Grafen/ÇDKNT kompozitlerin üretiminde kullanılmak üzere ÇDKNT (saflığı % 95, ortalama çapı 50 nm) kullanılmıştır. ÇDKNT’ler içerisinde üretim kaynaklı bulunan amorf karbon ve çeşitli metalik empürilerin giderilmesi, ayrıca açık uçlar elde etmek için kimyasal yöntemler ile fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmıştır. Karbon nano tüplerin oksidasyonu ile $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ gibi fonksiyonel grupların tüplerin uçlarına ve hatalı yan duvarlarına tutunması sağlanarak tüplerin birbiri ile etkileşiminin artması beklenmektedir. Karbon nanotüpleri fonksiyonelleştirme işleminde, ilk olarak karbon nano tüpler, bir küp fırında, 350°C’de, 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra fırından çıkarılan karbon naotüplerin sıcaklığının, oda sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Oda sıcaklığındaki karbon nano tüpler, hidroklorik asit (HCl) içerisinde, manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırma işleminden sonra, karbon nanotüpler, çift distile su yıkanmış ve 80°C’de, etüvde kurutulmuştur. Elde

edilen karbon nanotüpler, sülfürik asit : nitrik asit (3:1) karışımında, manyetik karıştırıcı yardımı ile 5 saat süresince oksidasyona tabi tutulmuştur. Ardından, karbonanotüplerin solüsyonunun pH'ı 7 olana kadar, çift distile su ile filtrelenerek bir çok kez yıkanmıştır. Yıkanan tozlar, filtreler yardımıyla elde edilmiş ve etüv fırında 12 saat süre ile kurutulmuştur.

5.3. Grafen Oksit Üretimi

Tez kapsamında, yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum/Grafen/ÇDKNT kompozitlerde kullanılmak üzere indirgenmiş grafen oksit yaprakları üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan indirgenmiş grafen oksit, modifiye Hummers metodu ve bunu takiben hidrazin ile indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir.

Grafen üretimi öncelikle ara ürün olan grafen oksit (GO) üretimi daha sonra grafen oksitin indirgenmesi şeklinde iki basamaktan oluşmaktadır. Şekil 5.1.' de indirgenmiş grafen oksit üretimi aşamaları şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 5.1. İndirgenmiş grafen oksit (RGO) üretiminin şematik olarak gösterimi.

İndirgenmiş grafen oksitin üretiminin ilk aşaması, grafitin ön işleme fonksiyonelleştirilmesi aşamasıdır. Bu aşamada, ilk olarak 3 gr pulcuklu grafit, 1:3 oranında hazırlanan nirtik asit (HNO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4) solüsyonunda iki saat süre ile manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Böylelikle pulcuklu grafitin yapısında kusurlar oluşturulmuş ve oksidasyon basamağının gerçekleştirilmesi için gerekli altyapı elde edilmiştir. Elde edilen karışım, 1 L distile edilmiş suya eklenmiş ve grafit pulcukları, pH değeri 7 olana kadar distile edilmiş su ile yıkanmıştır. Yıkanan grafit pulcukları, vakumlu etüvde, 50°C 'de kurutulmuştur. Grafitin içerisindeki nemi tamamen ortadan kaldırmak için, vakum etüvde kurutulan grafit, 800°C 'de 2 dakika süre ile grafit pota içerisinde ısıtılma maruz bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen ön işlemlili grafit, 0,5 g NaNO_3 ile birlikte 23 mL H_2SO_4 çözeltisi içerisinde, manyetik karıştırıcı yardımıyla üç saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, potasyum permanganat (KMnO_4) ilavesi sırasında sıcaklığın ani artışını engellemek için buz banyosuna alınmıştır. Buz banyosuna alınan karışımın sıcaklığı 0°C civarındayken, 3

g KMnO_4 eklenmiştir. KMnO_4 eklenmesi sırasında karışımın sıcaklığının 35°C 'yi geçmemesi sağlanmıştır. Sıcaklığı 20°C civarında tutularak, yarım saat karıştırılan ürün, kahverengi bir macun kıvamını aldığı anda 46 mL su ilave edilerek seyreltilmiştir. Su ilave edildiğinde ortaya çıkan ekzotermik reaksiyon ve manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtma yardımı ile sıcaklık 98°C 'ye getirilip burada 15 dakika daha karıştırma yapılmıştır. Sıcaklığın 98°C 'de tutulmasının nedeni suyun kaynamasını engellemektir. Daha sonra karışımın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL H_2O_2 eklenerek, solüsyonun açık sarı bir renge büründüğü gözlenmiştir. Bu aşamada solüsyona H_2O_2 eklenmesinin sebebi, çözeltide çözünmemiş olarak bulunan kalıntı permanganat yapısını mangan iyonlarına indirgemektir. Elde çözelti, 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen çözelti süzölmüş ve %30 oranında HCl çözeltisi (100 mL) ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Ardından pH 6-6,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj edilerek süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen ürün grafit oksit (GO) olarak adlandırılmaktadır. Elde edilen grafit oksitler, anot aktif malzemesi hazırlama sırasında, ultrasonik homojenleştirici ve hidrazin hidrat kullanımıyla indirgenerek, indirgenmiş grafit okside dönüşümleri gerçekleştirilmiştir.

5.4. Elektrot Hazırlama

5.4.1. Saf silisyum elektrot hazırlanması

Tüm anot elektrotların hazırlanmasında akım taşıyıcısı olan bakır plakalar (15 mm çapına sahip) kullanılmıştır. Elektrot hazırlama sürecinde ağırlıkça 80 (aktif malzeme) :10 (bağlayıcı) :10 (iletken karbon) oranı kullanılmıştır. Tüm elektrot hazırlama süreçlerinde (farklı bağlayıcı çalışması hariç), bağlayıcı olarak CMC (Karboksimetil selüloz), iletken karbon olarak da Super P kullanılmıştır.

50 mg saf silisyum elektrodu hazırlamak için, 40 mg bilyalı değirmenden sonra saflaştırma işlemine tabi tutulan silisyum partiküllerinden kullanılmıştır. Bu silisyum partikülleri, 5 mg CMC ve 5 mg Super P ile saf su ve saf etanol içerisinde, santrifüj

karıştırıcı cihazında (Mazerustar (Kurabo) KK-250S) karıştırılmıştır. Bu sırada bakır plakaların yüzeyleri kalın ve ince zımpara yardımıyla zımparalanmış ve aseton yardımı ile temizlenmiştir. Temizlenen bakır plakaların ağırlıkları, hassas terazi yardımıyla alınmış ve kayıt edilmiştir. Daha sonra elde edilen aktif malzeme/CMC/Super P karışımı, 500 µm kalınlığında olacak şekilde bakır folyo üzerine fırça yardımıyla sıvanmıştır. Folyo üzerine sıvanan numune 45 dakika boyunca 105°C’de etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan numunelere 90°C de 300 kg/cm² basınç uygulanacak şekilde 2 dakika boyunca sıcak pres yapılmıştır (Carver Auto MNE, H 3891). Sıcak presden hemen sonra, elektrotlar tartılarak üzerine yüklenen aktif madde miktarı kaydedilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrotlar, 125°C’de etüvde 15 dk. süresince tekrar kurutulmuştur. Aynı proses yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum elektrot için de uygulanmıştır. Tüm elektrotların üretiminde santrifüj cihazında karıştırma işleminden sonra uygulanan tüm işlemler aynıdır. Bu sebeple bundan sonraki elektrot hazırlama sürecine bu işlemlerin anlatımı eklenmeyecektir.

5.4.2. Yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum/indirgenmiş grafen oksit (CCSi/RGO) aktif malzemesinin hazırlanması

CCSi/RGO elektrot hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum (CCSi partikülleri) kullanılmıştır. 50 mg CCSi partikülleri ile 50 mg grafen oksit, 60 mg SDS ve 3 mL amonyak içeren 80 mL saf su içerisinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 30 dk. süresince dağıtılmıştır. 30 dk. sonunda 5,5 ml hidrazin hidrat solüsyonu, dağıtılan solüsyona eklenmiş ve bir 30 dk. daha ultrasonik dağıtma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen solüsyon, saf suya dökülmüş ve vakum filtrasyon yardımı ile aktif malzeme elde edilmiştir.

5.4.3. %20,%30,%40,%50 ve %60 oranında yumurta sarısı-kabuk morfolojili Silisyum/RGO/ÇDKNT (20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi, 60CCSi) aktif malzemelerinin hazırlanması

CCSi tozları, ÇDKNT ve RGO’ların kullanılmasıyla elde edilen elektrotlar, içerdikleri CCSi miktarlarına göre isimlendirilmişlerdir. Sırasıyla 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi,

50CCSi, 60CCSi elektrotların aktif malzemesi üretiminde kullanılan CCSi partikül, ÇDKNT ve grafen oksit miktarları Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi, 60CCSi elektrotların aktif malzemelerinin üretiminde kullanılan bileşenler ve miktarları

Numune ismi	CCSi miktarı (mg)	ÇDKNT miktarı (mg)	Grafen oksit miktarı (mg)
20CCSi/40RGO/40ÇDKNT	32	64	64
30CCSi/35RGO/35ÇDKNT	48	56	56
40CCSi/30RGO/30ÇDKNT	64	48	48
50CCSi/25RGO/25ÇDKNT	80	40	40
60CCSi/20RGO/20ÇDKNT	96	32	32

Her bir elektrot için tabloda verilen CCSi partikülleri, ÇDKNT ve grafen oksit bileşenleri, belirttikleri miktarlarda, 60 mg SDS ve 3 mL amonyak içeren 80 mL saf suda ultrasonik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Dağıtma işleminin 30. dakikasında 5,5 ml hidrazin eklenmiş ve bir 30 dk. daha ultrasonik dağıtma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen solüsyon, saf suya dökülmüş ve vakum filtrasyon yardımı ile aktif malzeme elde edilmiştir.

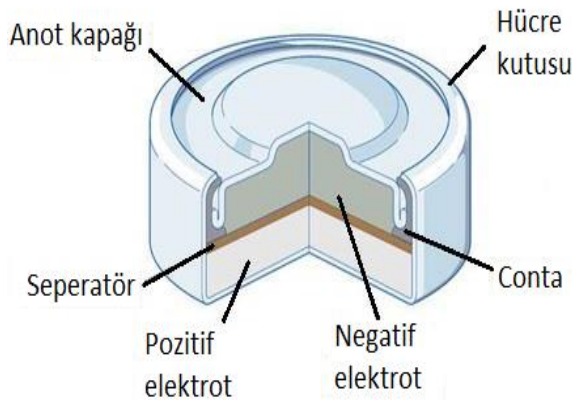
5.4.4. % 50 oranında CCSi/RGO/ÇDKNT elektrot (50CCSi/PAA, 50CCSi/Na-aljinat, 50CCSi/CMC-SBR) hazırlanması

Tez çalışması kapsamında, farklı bağlayıcı kullanımıyla elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Bu kapsamda poliakrilik asit (PAA), Na-aljinat ve CMC-SBR bağlayıcıları denenmiştir. Çalışmada %50 oranında silisyum içeren aktif malzeme hazırlanırken; CCSi partiküllerinden toplam elektrot miktarının %50'sini oluşturacak şekilde alınmıştır. Bu koşulda elektrot aktif malzemesi üretiminde 64 mg CCSi partikülleri, 56 mg ÇDKNT ve 56 mg grafen oksit kullanılmıştır. İlk olarak CCSi partikülleri, ÇDKNT ve grafen oksit, 60 mg SDS ve 3 mL amonyak içeren 80 mL saf suda ultrasonik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Dağıtma işleminin 30. dakikasında 5,5 ml hidrazin eklenmiştir. Elde edilen solüsyon santrifüj yardımıyla yıkanmış ve vakum filtrasyon yöntem yardımıyla elektrot aktif

malzemesi elde edilmiştir. Aktif malzemeler her bir bağlayıcı için ayrı ayrı üretilmiştir. CCSi elektrotlar %80 aktif malzeme, %10 bağlayıcı (PAA, Na-aljinat, CMC-SBR) ve %10 Super P'den oluşmaktadır. Çamur malzeme, karışımın homojen olması için 30 dk. süresince karıştırılmıştır.

5.5. CR2032 Düğme Pil Üretimi

Sentezlenen elektrot aktif malzemelerinin elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirilebilmesi için, argon gazı dolu bir eldivenli kutuda 2032 düğme tipi hücreler hazırlanmıştır. İki elektrotlu sistem kullanıldığı için, referans elektrot ve karşı elektrot olarak lityum metali, çalışan elektrot olarak da ürettiğimiz elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotların birbiri ile temasını önlemek için, aynı zamanda da iyonların geçişini de sağlayabilecek separatör olarak da gözenekli polipropilen separatör (Cellgard 2500) kullanılmıştır. Düğme pil üretiminde kullanılan ve iyonik iletkenliği sağlayacak olan elektrolit olarak ağırlıkça 1:1 oranında EC/DEC organik çözeltisi içerisinde 1 M LiPF_6 tuzunun çözünmesiyle elde edilen ticari elektrolit kullanılmıştır. Şekil 5.2.'de gösterildiği gibi CR2032 tipi pil hücresine dizilen pil bileşenleri bir pres (MTI Cell Assembling Machine) yardımıyla preslenerek kapatılmıştır. Hazırlanan düğme piller 24 saat süresince eldivenli kutuda bekletildikten sonra elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur.



Şekil 5.2. CR2032 düğme tipi hücrenin bileşenleri [211]

5.6. Elektrotların Karakterizasyon Yöntemleri

5.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) analizi

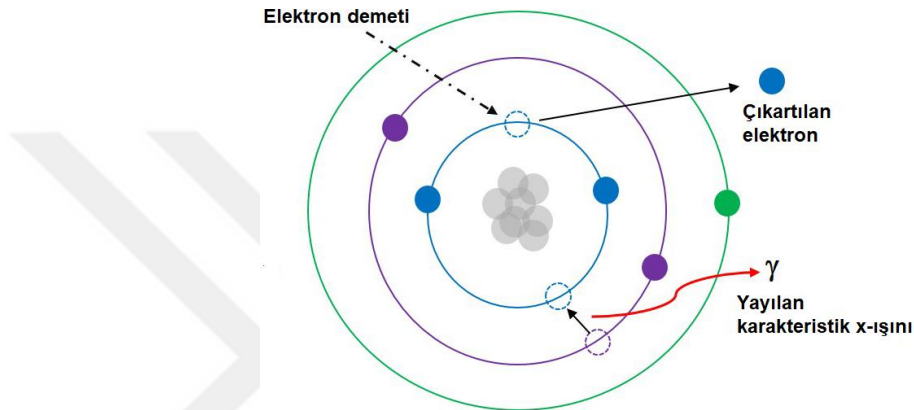
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir görüntü oluşturmak için bir yüzey üzerinde odaklanmış bir elektron ışını tarar. Demetteki elektronlar örnekle etkileşime girerek yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için kullanılabilecek çeşitli sinyaller üretir [212].

Bir SEM bileşenleri şunları içerir [212]:

1. Elektronların kaynağı
2. Elektronların elektromanyetik merceklerle hareket ettiği dikey sütun
3. Elektron dedektörü
4. Örnek bölmesi
5. Görüntüleri görüntülemek için bilgisayar ve ekran.

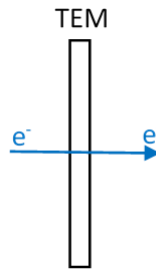
Çalışma prensibi, küçük bir elektron ışını (> 4 nm) kullanarak numune yüzeyini incelemeye ve bir görüntü oluşturmak için doğrusal taramaları kaydetmeye dayanır. Elektronlar, ısıtılmış bir tungsten filamentinde üretilir ve yüksek voltajlarla (1 - 50 kV) hızlandırılır, elektron ışını manyetik merceklerle ayarlanır ve odaklanır. Bir elektron numuneye çarptığında, numunedeki atomlarla etkileşime girer. Numunenin görüntü ve fizikokimyasal bilgisi, saçılmış elektronlar ve yayılan elektrokimyasal radyasyon kullanılarak incelenmiştir. Görüntü, ikincil ve geri saçılmış elektronların radyasyonu kullanılarak oluşturulur. Elektron-atom etkileşiminde düşük enerjili ikincil elektronlar (< 50 eV) üretilir. Bu nedenle, numunenin topografyası hakkında bilgi veren bu elektronların ortalama serbest yolu çok kısadır (2-20 nm). Geri saçılmış elektronların enerjisi 50 eV'dan elektron ışınının enerjisine kadar olabilir. Bu elektronlar, elektron ışınının birincil elektronlarıdır ve numunedeki atomun çekirdeği tarafından saçılmaya maruz kalırlar. Elektron ışını ve geriye saçılmış elektronlar arasındaki enerji korelasyonu, numunedeki atomların atom sayısına duyarlı olan görüntü kontrastını

oluşturmak için kullanılır [213]. Ayrıca, Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) de bir SEM cihazında gerçekleştirilebilir. Daha yüksek enerjili elektron ışını aynı zamanda iç kabuklarından elektronları çıkarabilir, dolayısıyla atomu uyarır ve elektronları yüksek enerji seviyelerinden daha düşük enerji seviyelerine gitmesine ve bu sırada bir foton yaymaya zorlar (Şekil 5.3.). Bu karakteristik X-ışını, numune elementel kompozisyonu ve elementlerin konsantrasyonunun sayısal bir tahmini hakkında bilgi verir [214].



Şekil 5.3. Yüksek enerjili elektron ışını nedeniyle karakteristik X ışını yayımı çalışma prensibi gösterimi [213]

SEM'e kıyasla, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) genellikle elektronlar için daha yüksek hızlandırma voltajları kullanır, malzemelerden iletme izin verir (Şekil 5.4.) ve atom ölçeğine kadar daha yüksek çözünürlük elde edilmesini sağlayan bir analiz yöntemidir [214].



Şekil 5.4. TEM’de tespit edilen parçacıkların basitleştirilmiş şeması [214]

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), içinde bir görüntü oluşturmak için bir elektron ışınının bir numuneden geçirildiği bir mikroskopi tekniğidir. İncelenecek numune, 100 nm’den daha düşük kalınlıkta bir kesittir veya bir grid üzerinde süspansiyondur. Elektronların numune ile etkileşimi sonucunda, elektron numuneden

geçerken bir görüntü oluşur. Görüntü daha sonra büyütülür ve bir flüoresan ekran, bir fotoğraf filmi tabakası veya bir şarjlı cihaz gibi bir sensör gibi bir görüntüleme cihazına odaklanır. Transmisyon elektron mikroskopları, daha küçük de Broglie elektron dalga boyları sayesinde, ışık mikroskoplarından önemli ölçüde daha yüksek bir çözünürlükte görüntüleme kabiliyetine sahiptir. Düşük büyütme oranlarında TEM görüntü kontrastı, malzemenin bileşimindeki veya kalınlığındaki farklılıklardan ötürü elektronların materyal tarafından farklı absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır [215].

Tez çalışması kapsamında kullanılan SEM cihazları, FEI marka/ Quanta FEG 450 model FE-SEM ve Jeol JSM-6060 LV marka SEM cihazlarıdır. Çalışma süresince üretilen Si ve CCSi partiküllerinin morfolojileri ve elementel dağılım analizleri, taramalı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. Aynı zamanda CCSi partiküllerinin morfolojisi Tecnai G2 F20 S-TWIN marka geçirimli elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elektrot üretiminde kullanılan ÇDKNT'lerin morfolojileri ile üretimi gerçekleştirilen grafen oksit ve elektrotların hem yüzey hem de kesit görüntü analizleri FE-SEM aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

5.6.2. Termogravimetrik analizi (TGA)

TGA analizi, bir malzemenin, sıcaklık artışının bir fonksiyonu olarak veya zamanın bir fonksiyonu olarak azot, helyum, hava, diğer gaz atmosferinde veya vakumda izotermal olarak değişim miktarını ölçer. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [3].

Tez çalışması kapsamında üretilen CCSi partiküllerine, CCSi partiküllerinin % kaç oranında karbon ve silisyum içerdiğini, ayrıca partiküllerin kaç °C'de oksitlenmeye başladığını belirlemek için, TGA analizi uygulanmıştır. TGA analizi, Neitzsch/STA449F1 model cihazda, numunelerin 5 °C/dk. ısıtma hızıyla 1000°C'ye, hava ortamında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

5.6.3. Raman spektrum analizi

Raman spektroskopisi, bireysel kimyasal bağ titreşimlerini inceleyerek çok ayrıntılı bir numune karakterizasyonu sunar. Raman spektrumu analiz edilen materyalin spesifik kimyasal yapısı ile ilgili verileri içerir. Bir malzemenin kompozisyonunu tamamen karakterize etmek için kullanılabilir ve kapsamlı Raman spektral veritabanlarının kullanılmasıyla bilinmeyen malzemelerin hızlı bir şekilde tanımlanması mümkündür [216].

Raman analizi, genellikle görünür, kızılötesi yakınında veya ultraviyole aralığında bir lazerden yayılan monokromatik ışığın elastik olmayan saçılmasına dayanır. Lazer ışığı, sistemdeki moleküler titreşimler, fononlar veya diğer uyarımlarla etkileşime girerek, lazer fotonların enerjisinin aşağı veya yukarı kaydırılmasına neden olur. Enerjideki değişim sistemdeki titreşim modları hakkında bilgi verir [216].

Tez çalışması kapsamında üretilen Si ve CCSi partiküllerine, üretilen elektrotlara ise çevrim öncesinde ve çevrim sonrasında raman analizi uygulanmıştır. Numunelere raman analizi uygulanmasının amaçları, üretimi gerçekleştirilen CCSi partiküllerinin karbon kaplanıp kaplanmadığını belirleyebilmenin yanında, elektrotlarda CCSi, RGO ve ÇDKNT varlığının tespit edilmesinde, çevrim sonrasında ise Li^+ iyon interkalasyon/ deinterkalasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit edebilmektedir. Ayrıca tez kapsamında üretilen grafen oksit yapraklarına ve elektrot üretiminde kullanılan ÇDKNT'lere de raman analizi uygulanmıştır. Raman analizleri, Kaiser RAMANRXN1 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektraları yakın infrared (NIR) dalga boyuna sahip 785 nm Invictus Lazer kaynağı, 50 mW uyarma gücünde kullanılarak elde edilmiştir.

5.6.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Kızılötesi spektroskopi, materyal analizi için tahrip edici olmayan bir tekniktir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, foton frekansının bir fonksiyonu olarak infrared radyasyonun madde ile etkileşiminin incelenmesidir. İnfrared absorpsiyon

spektroskopisi, foton frekansının bir fonksiyonu olarak infrared radyasyonun madde ile etkileşiminin incelenmesidir. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), organik materyallerin ve bazı inorganik materyallerin analizinde kimyasal bağların ve moleküler yapıların titreşimi ve dönüşü hakkında spesifik bilgiler sağlamaktadır. Bir kızılötesi spektrum, malzemeyi oluşturan atomların bağları arasındaki titreşimlerin frekanslarına karşılık gelen, absorpsiyon pikleriyle bir numunenin parmak izini temsil eder. Her farklı malzeme benzersiz bir atom kombinasyonu olduğu için, herhangi iki bileşik aynı kızılötesi spektrumunu üretemez. Bu nedenle, FTIR, her farklı malzemenin kalitatif analizi için kullanılabilir. Ek olarak, spektrumdaki pik noktalarının boyutu, mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir [4].

Tez çalışması kapsamında üretilen Si ve CCSi partiküllerine, FTIR analizi uygulanmıştır. Numunelere FTIR analizi uygulanmasının amacı, üretimi gerçekleştirilen CCSi partiküllerinin karbon kaplanıp kaplanmadığını belirleyebilmektir. FTIR analizleri, PERKIN ELMER/SPECTRUM 100 model cihaz kullanımı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında numuneler toz halinde hazırlanmış 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında testler gerçekleştirilmiştir.

5.6.5. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi

Bir kristal katı içinde, katıyı meydana getiren parçacıklar (atomlar, iyonlar veya moleküller) düzenli bir düzende düzenlenir. Belirli bir kristalin katının X-ışınları ile etkileşimi, katının yapısını araştırmaya yardımcı olan bir yöntemdir. XRD (X-ışını Kırınımı), bir malzemenin kristal yapısını incelemek için kullanılır [217].

Difraksiyon, Bragg Yasası yerine getirildiğinde ortaya çıkar [217]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5.1)$$

Burada λ X-ışını dalga boyu, d iki bitişik (hkl) düzlem arasındaki boşluktur. 2θ , kırılan ışın ve gelen ışın arasındaki açıdır ve kırınım açısı olarak adlandırılır. Kırılan ışın yoğunluğu θ yerine 2θ 'nin fonksiyonu olarak ölçülür [217].

Bragg denklemi, bir kristalde parçacıkların tekrarlayan düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplamak için de kullanılır. Düşük tane boyutlu katıların olması durumunda, XRD pikleri genişler ve bu durum partikül boyutunun küçüldüğünü göstermektedir. Kristallit boyutunun bilgisi, difraksiyon pikinin yarı yarı yükseklikteki genişlikten (FWHM) elde edilir. Kristalit boyutunun hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi, Denklem 5.2’de verilmiştir.

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cdot \cos(\theta)} \quad (5.2)$$

Burada β : FWHM

K: 0,9 (Düzeltilme faktörü)

t: Kristalit boyutu

λ : X-ışını dalga boyu

θ : Bragg difraksiyon açısını temsil etmektedir [218].

Mevcut tez çalışması kapsamında aktif malzeme üretiminde kullanılan Si partiküllerine, üretimi gerçekleştirilen CCSi partiküllerine ve elektrot aktif malzemelerine XRD analizi uygulanarak, kristal yapıları ve faz yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Bununla birlikte grafen oksit üretiminde kullanılan grafit pulcukları ile üretimi gerçekleştirilen grafen oksit’e XRD analizi uygulanmış, tabakalar arası mesafenin hesaplanmasında Scherrer denkleminden faydalanılmıştır. Numunelere uygulanan XRD analizlerinde Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometre cihazı kullanılmıştır. X ışınları kaynağı olarak Cu K α radyasyonu kullanılmıştır. X-ışınları taramaları Taramalar 5° ile 90° aralığında ve 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bragg Yasasında λ ile temsil edilen Cu K α X-ışınının dalga boyu 1,542Å’dur. Kullanılan analitik yazılım MDI Jade’dır.

5.6.6. Galvanostatik şarj/deşarj testi

Galvanostatik şarj vedeşarj testi, Li-iyon hücreleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir kronopotansiyometri tekniğidir. Yöntem, belirli bir zaman aralığı için sabit bir akım (CC) uygulamasına dayanır. Galvanostatik yöntemler, 2 elektrotlu

hücre kurulumunda (çalışan elektrot (WE) ve karşı elektrot (CE)) uygulanabilir ve hücre voltajı kaydedilir. Üç elektrot hücre konfigürasyonunda (WE, CE ve referans elektrot (RE)), hücre voltajının yanı sıra, her elektrotun performansı hakkında bilgi veren, referans elektroda karşı, çalışan ve karşı elektrodun potansiyeli kayıt edilebilir [1].

Mevcut tez kapsamında üretilen elektrotların şarj/deşarj testi performansları, Galvanostatik şarj/deşarj test yöntemi ile analiz edilmiştir. Yarı hücreler test edilirken iki elektrotlu sistem kullanıldığı için, referans elektrot ve karşı elektrot olarak lityum metali, çalışan elektrot olarak da ürettiğimiz elektrotlar kullanılmıştır. Yarı hücrelerin galvanostatik şarj/deşarj testleri 0,05V-3V aralığında gerçekleştirilmiştir. Tam hücre testlerinde ise üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışan elektrot olarak geliştirilen elektrot, karşı elektrot olarak ise ticari NMC, referans elektrot olarak da Li metali kullanılmıştır. Tam hücrenin galvanostatik şarj/deşarj testleri, tam hücre üretiminde kullanılan elektrolitin kararlı olduğu voltaj aralığı olan 3V-4,2V aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testlerinin uygulanması için sisteme girilmesi gereken sabit akım değeri, bakır plakalar üzerine kaplanan aktif malzeme miktarına göre belirlenmiştir.

5.6.7. Çevrimsel voltametri (CV) analizi

Çevrimsel voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi edinmek için en çok kullanılan tekniklerdendir [6]. Redoks proseslerinin incelenmesi, reaksiyon ara maddelerinin anlaşılması ve reaksiyon ürünlerinin stabilitesinin gözlenebilmesi için yaygın olarak kullanılır.

CV, elektrot reaksiyonlarının termodinamiği ve kinetiği ve ayrıca kütle taşınımı hakkında bilgi sağlayabilir. Bu deneyde potansiyel tarama elektrot-elektrolit reaksiyonunu başlatır ve çözelti bazlı sistemde bir akım artışına yol açar [7]. Bu teknikte belirli bir voltaj aralığında, belirli bir tarama hızı (mV/s) kullanılır. Potansiyeli anodik bölgeden katodik bölgeye, katodik bölgeden anodik bölgeye doğru taramaya yarayan bir tekniktir ve test edilen sistemden cevap olarak akım değeri alınır.

Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları, çevrimsel voltametri üzerinde pikler meydana getirir. Geri dönüşebilir reaksiyonlarda pikler aynı potansiyelde, geri dönüşemeyen reaksiyonlarda ise pikler farklı potansiyellerde meydana gelir [6].

Mevcut tez kapsamında üretilen elektrotların CV analizleri, Metrohm Autolab cihazında gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen elektrotların çevrimsel voltametri analizleri, 0,5 mV/s tarama hızında, 0,05V-3V aralığında tarama ile gerçekleştirilmiştir.

5.6.8. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde (EIS) sisteme küçük bir sinüzoidal pertürbasyon (akım veya potansiyel) uygulanır ve faz ve genli olarak uygulanan sinyalden sapan sinüzoidal (lineerimsi) yanıt elde edilir. Bu analiz yöntemi, kinetik, çift tabaka, difüzyon vb. durumlardan kaynaklanan katkılar da dâhil olmak üzere, elektrotlardaki proseslerin analizini sağlar [219].

Hem direnç hem de empedans terimi, elektron akımına veya akışına bir karşıtlığı gösterir. Doğru akım (DC) devrelerinde, sadece direnç bu etkiyi sağlarken, alternatif akım (AC) devrelerinde, diğer iki devre elemanı olan kapasitörler ve indüktörler elektronların akışını önler. Öte yandan empedans terimi, gerçek bileşeni ve sanal bileşeni içeren karmaşık bir sayı olarak ifade edilebilir [220].

DC teorisinde (frekansın 0 Hz'ye eşit olduğu özel bir AC teorisi örneği) direnç, Ohm Kanunu tarafından tanımlanır [220]:

$$R = E \div I \quad (5.3)$$

Ohm Yasasını kullanılarak, bir devreye bir DC akımı uygulanabilir ve ortaya çıkan akım (I) ve direnç (R) ölçülebilir. Potansiyel değerler volt (V) cinsinden, akım amper (A) cinsinden, direnç ise ohm (Ω) cinsinden ölçülür. Bir direnç, bir DC devrelerinde elektron akışını engelleyen tek elementtir. Gerçek dünya, çok daha karmaşık davranış

sergileyen unsurları içerir. Bu elementler bizi basit direniş kavramından vazgeçmeye zorlamaktadır. AC dünyasında, daha genel devre parametresi olan empedans kullanılmaktadır. Direnç gibi, empedans da bir telin elektrik akımının akışına dayanma yeteneğinin bir ölçüsüdür [220].

Frekansın sıfır olmadığı AC teorisinde, analog denklem şöyledir:

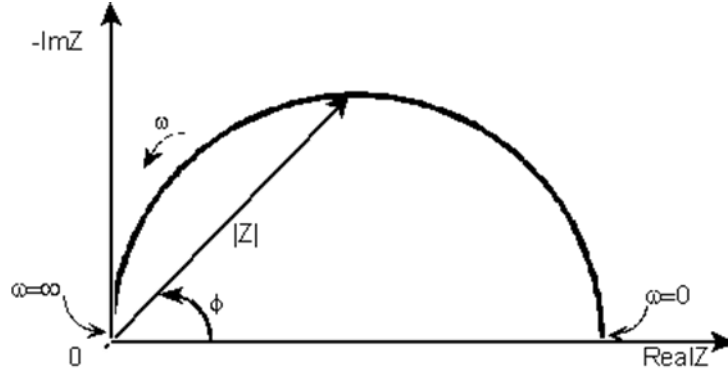
$$E = I \times Z \quad (5.4)$$

Denklemde (5.4) olduğu gibi, E ve I burada sırasıyla potansiyel ve akımı olarak tanımlanmaktadır. Z empedans, AC direncin eşdeğeri olarak tanımlanır. Empedans değerleri ayrıca ohm (Ω) cinsinden ölçülür. Dirençlere ek olarak, kondansatörler ve indüktörler AC devrelerde elektronların akışını engeller [220].

Bir deney tamamlandığında, her ölçülen frekanstaki veriler şu bileşenlerden oluşur:

1. Gerilimin gerçek bileşeni (E')
2. Gerilimin sanal bileşeni (E'')
3. Akımın gerçek bileşeni (I')
4. Akımın sanal bileşeni (I'')

Bu ham verilerden, uygulanan her frekans için faz kaymasını (ϕ) ve toplam empedansı (Z) ve diğer birçok empedans fonksiyonunu hesaplanabilir. Bu verileri çizmek için çeşitli formatlar kullanılabilir. Bunlardan bir tanesi Nyquist grafiğidir. Şekil 5.5., elektrokimyasal empedans verilerini, Nyquist grafiğini değerlendirmek için popüler bir formatı göstermektedir [220].



Şekil 5.5. Basit bir elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi [221]

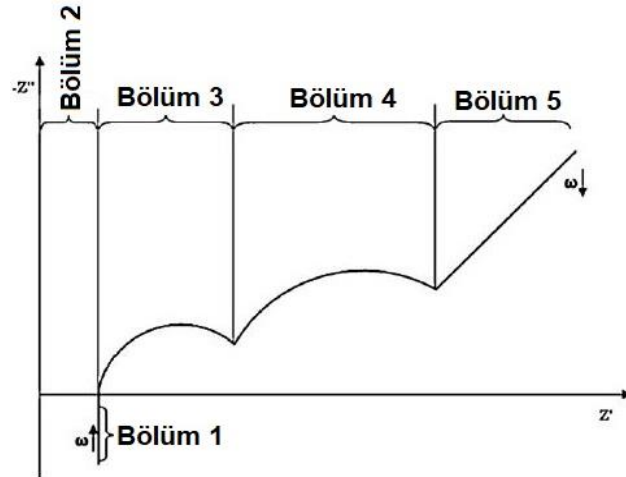
Bu format ayrıca bir Cole-Cole grafiği veya karmaşık bir empedans düzlemi grafiği olarak da bilinir [221].

EIS verileri genellikle, eşdeğer bir elektrik devresi ana sistemine uydurularak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu, dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi ortak elektrikli elemanlardır [221].

Tablo 5.2. Genel devre elemanları [221]

Bileşen	Akım vs. Voltaj	Empedans
Direnç	$E = IR$	$Z = R$
İndüktör	$E = L di/dt$	$Z = i\omega L$
Kapasitör	$I = C dE/dt$	$Z = 1/i\omega C$

Her pil hücresinin performansı açık devre voltajı (OCV), nominal hücre kapasitesi ve empedansı Z ile tanımlanır. Lityum-iyon hücrelerin empedans spektrumları, Nyquist çiziminde karakteristik bir davranış sergiler. Şekil 5.6. bu teorik eğriyi göstermektedir [222].



Şekil 5.6. Lityum-iyon hücreler için bir Nyquist eğrisindeki şematik empedans spektrumu [222]

Literatürde belirli süreçlerle ilgili olan beş farklı bölüm bulunmaktadır. Bölümler ve varsayılan yanıt veren kinetik süreçler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [222]:

1. Bölüm 1: Çok yüksek frekanslarda, spektrum hücredeki metalik elementlerin indüktif bileşenlerinin neden olduğu indüktif davranış gösterir.
2. Bölüm 2: Giriş bölümünde, reel ekseninde yer alan ve hücrenin ohmik direncini tanımlayan dirençtir. Bu direnç, elektrolit, seperatör, aktif malzeme ve akım toplayıcıların dirençlerinin toplamını ifade eder.
3. Bölüm 3: Anot yüzeyinde çevrim sırasında oluşan, tipik olarak katı elektrolit ara yüzü (SEI) ile bağlantılı ilk yarı daire.
4. Bölüm 4: Elektrotlarda çift katman kapasitesini ve yük transfer direncini temsil eden ikinci yarı daire.
5. Bölüm 5: Difüzyon prosesi, elektrotların aktif maddesinde çok düşük frekanslarda gerçekleşir.

Mevcut tez çalışması kapsamında, üretilen elektrotların test edildiği yarı hücrelerin elektrokimyasal empedans analizleri, 1000 kHz ile 0.01 Hz frekans aralığında, 10mV voltaj genişliğinde, Versa STAT-MC elektrokimyasal test cihazında gerçekleştirilmiştir.

EIS analizinde lityum iyonunun difüzyon katsayısını bulmak için aşağıda yer alan denklemden yararlanılmıştır:

$$D_{Li} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^2 F^4 C_{Li}^2 \delta^2 \quad (5.5)$$

R : Gaz sabiti (8,3145 J/(mol.K))

T : Sıcaklık (K)

A : Elektrodun yüzey alanı

n : İndirgeme süresince molekül başına düşen elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96,485 C/mol)

C_{Li} : Elektrolitteki lityum iyon konsantrasyonu (mol/L)

δ : Warburg katsayısı

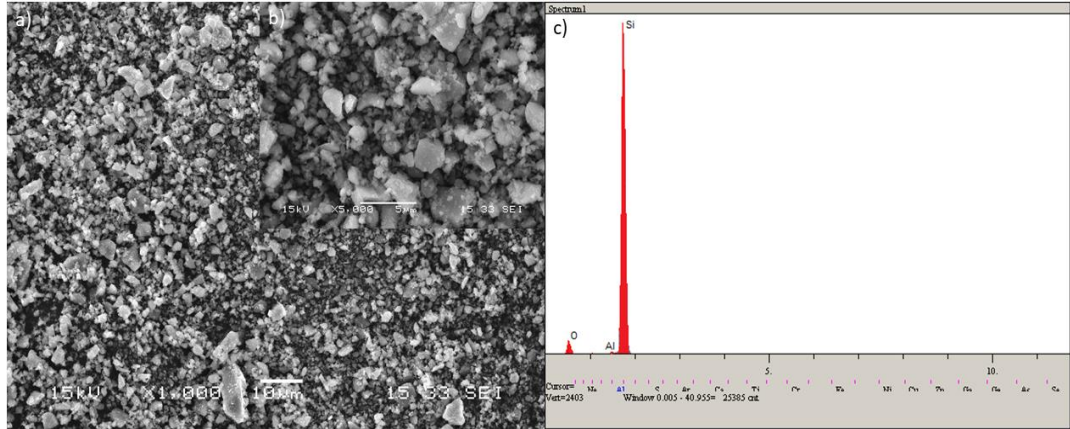
δ değeri, reel impedans değerlerinin (Z') , açısal hızın eksi kareköküne karşı çizilen grafiğin eğimidir.

C_{Li} değeri olarak, tüm pil üretimlerinde aynı elektrolit kullanıldığı için, (1 M $LiPF_6$), elektrolitteki Li iyon konsantrasyon değeri 1M olarak alınmıştır [223].

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

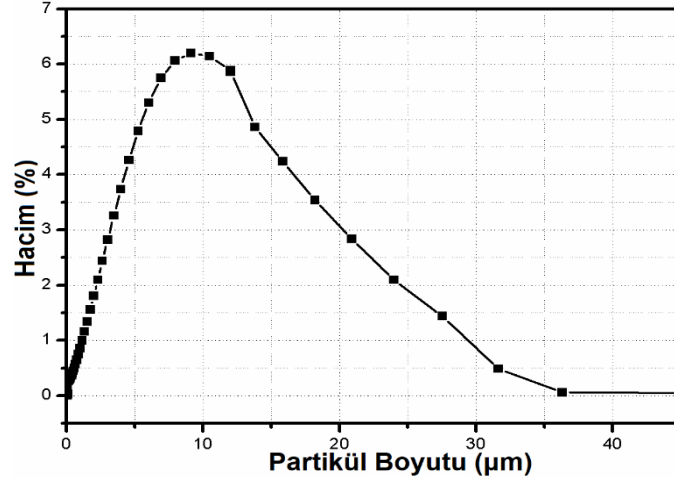
Başlangıç malzemesi olan yüksek saflıktaki metalurjik silisyum tozlarına uygulanan halkalı değirmen prosesinden sonra, elde edilen tozların morfolojisi ve yapısı, SEM ve EDS analizi ile incelenmiştir. SEM ve EDS analizi sonuçları Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. (a-b) Metalurjik kalitede silisyum tozlarının yüzey mikroyapısı ve (c) EDS analizi

Şekil 6.1.'de yer alan SEM görüntüsünden, metalurjik silisyum tozlarının mikro boyutta, keskin köşeli tanelere ve düzensiz bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir. EDS analizi sonucunda metalurjik silisyum tozlarında yaklaşık olarak %74 at. silisyum, %0,46 at. alüminyum ve %25.84 at. oksijen olduğu görülmüştür. EDS analizi sonucunda gözlemlenen oksijen pikinin sebebinin, silisyum partikülleri yüzeyinde oluşan oksit tabakası olduğu düşünülmektedir.

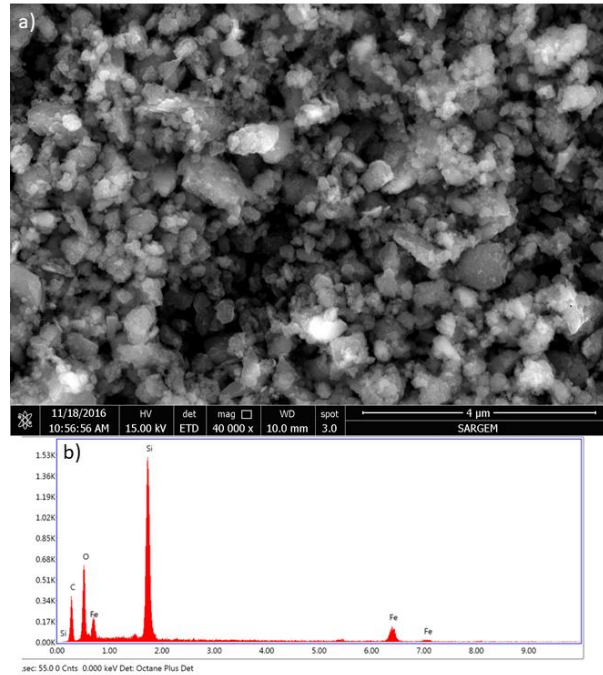
Halkalı değirmen prosesinden sonra elde edilen tozların boyut dağılımını belirlemek amacıyla, partikül boyut dağılımı analizi uygulanmıştır. Uygulanan analizin sonucu Şekil 6.2.'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Saflaştırma sonrası silisyum tozlarının partikül boyut dağılımı analizi sonuçları

Partikül boyut dağılımı analizi sonucunda, silisyum partiküllerinin %90'nın boyutunun 32,177 µm ve %10'unun 1,918 µm partikül boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Daha küçük boyutta ve daha küresel morfolojide silisyum partikülleri elde etmek için, yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesi kullanılmıştır.

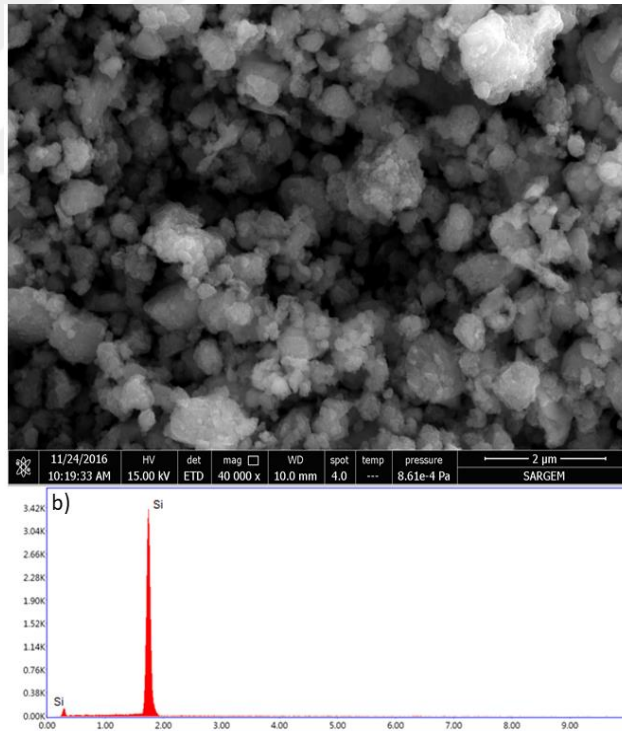
Yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinden sonra elde edilen silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu Şekil 6.3.'de verilmiştir.



Şekil 6.3. (a) Yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinden sonra silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi sonucu

Şekil 6.3.'de, bilyalı değirmen prosesinden sonra silisyum partiküllerinin, hidrojen peroksitle yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesi süresince tekrarlanan soğuk kaynak prosesi sebebiyle mikrometrik partiküllere dönüştüğü gözlenmiştir. Silisyum tozlarına uygulanan EDS analizi sonucunda, yapıda silisyumla birlikte, Fe, Cr ve Ni elementleri gözlenmiştir. Silisyum tozlarının yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinde Fe, Cr ve Ni içeren paslanmaz çelik bilyalar ve vial kullanılmıştır. Bu tip bilyaların ve viallerin kullanımının, yapıda empürite olarak Fe, Cr ve Ni elementlerinin gözlenmesine sebep olduğu düşünülmektedir [224].

Oksidasyon öncesinde, bilyalı değirmenden elde edilen tozlara, içerdikleri ve paslanmaz çelikten geçtiği düşünülen çeşitli metalik empüritelerin giderilmesi için asitle saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Saflaştırma işleminden sonra silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve EDS analizi sonucu Şekil 6.4.'de verilmiştir.

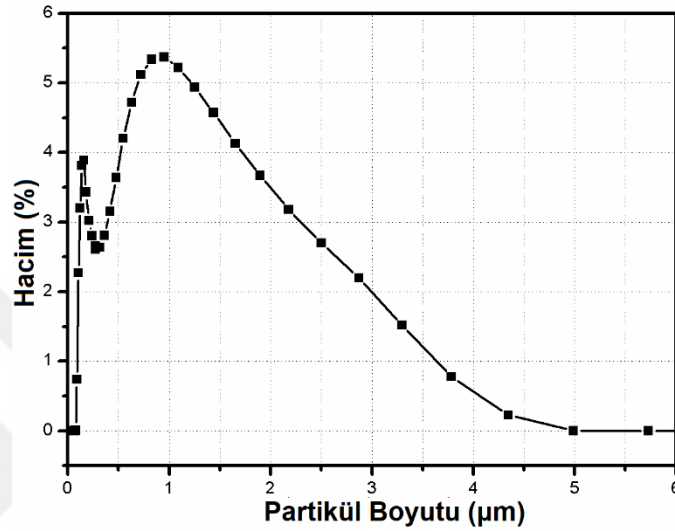


Şekil 6.4. (a) Yüksek enerjili bilyalı değirmen prosesinden sonra saflaştırma işlemine tabi tutulan silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi sonucu

Şekil 6.4. (b)'den silisyum tozlarına uygulanan saflaştırma işlemi sonucunda, bilyalar ve vialden geldiği düşünülen empüritelerin yapıdan uzaklaştırıldığı uygulanan EDS analizi sonucunda açıkça görülmüştür. Ayrıca saflaştırma işlemi sonrasında silisyum

partiküllerinin, önceki aşamada yer alan silisyum toz partiküllerine göre daha küresel olduğu gözlenmiştir.

Saflaştırma sonrası silisyum tozlarına partikül boyut dağılımı analizi uygulanmıştır ve uygulanan analizin sonuçları Şekil 6.5.'de verilmiştir.

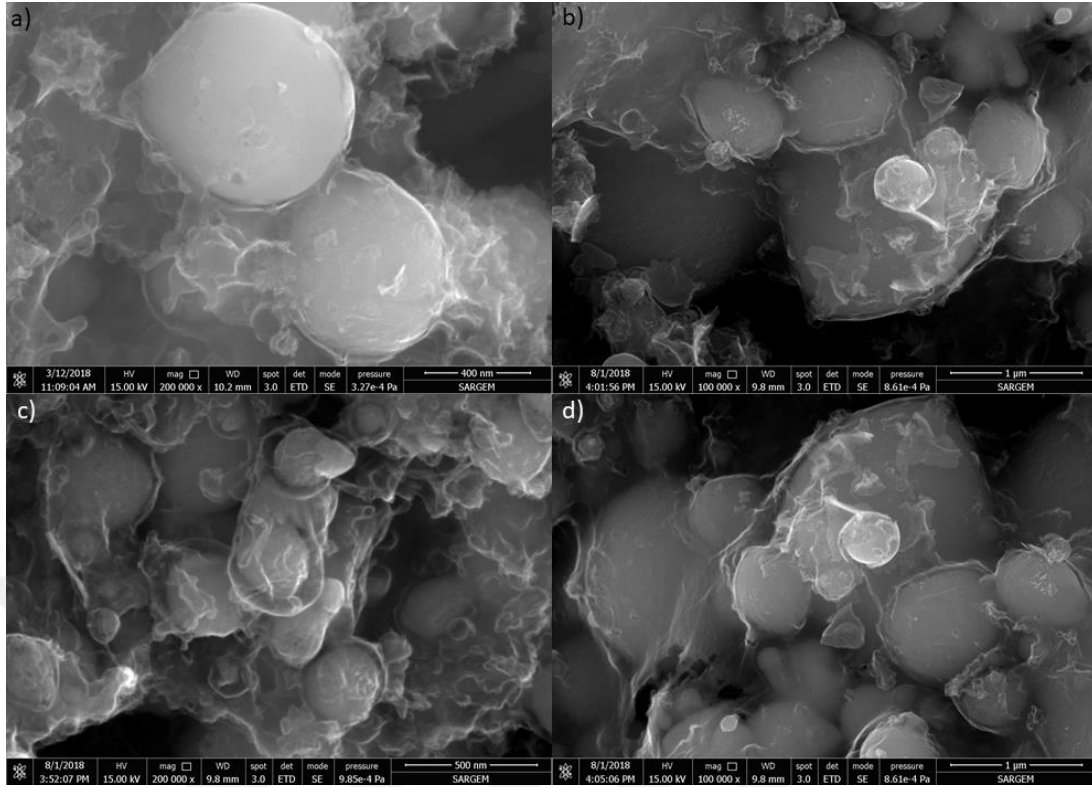


Şekil 6.5. Saflaştırma sonrası silisyum tozlarının partikül boyut dağılımı analizi sonuçları

Saflaştırma sonrasında silisyum partiküllerine uygulanan partikül boyutu analizi dağılımı sonucunda, saflaştırılmış silisyum partiküllerinin %90'nının boyutunun 160 nm ve %10'unun boyutunun ise 2,752 µm olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme ve saflaştırma işlemi sonucunda daha küçük boyutlu silisyum partikülleri başarıyla elde edilmiştir.

Saflaştırma işlemine tabi tutulan silisyum tozları, bundan sonraki bölümlerde “Si partikülleri/tozları” olarak adlandırılacaktır.

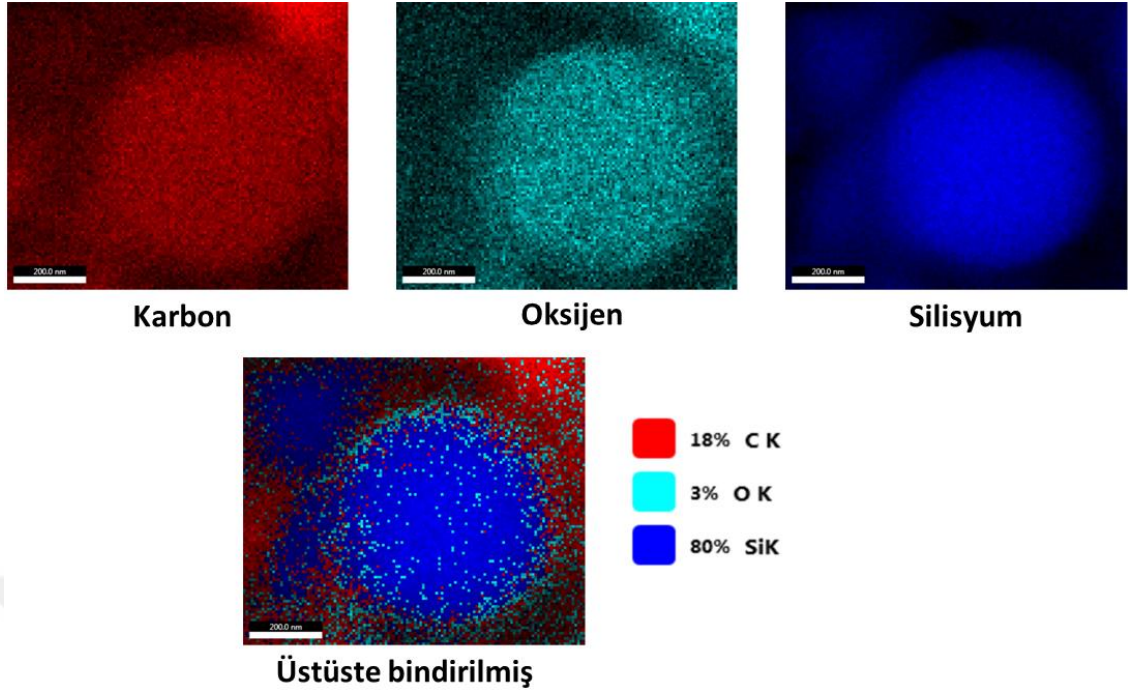
Tez kapsamında elde edilen yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.6.'da verilmiştir. Yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum tozları, bundan sonraki bölümlerde “CCSi partikülleri/tozları” olarak adlandırılacaktır.



Şekil 6.6. (a-d) Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin (CCSi partiküllerinin) FE-SEM görüntüleri

Şekil 6.6. incelendiğinde, Si partiküllerinin boyutlarının nanometreden mikrometreye kadar farklı boyutlarda olduğu açıkça görülmüştür. Ayrıca partiküllerin farklı morfolojiler sergiledikleri de gözlenmiştir. Şekil 6.6. (b), (c) ve (d)'den silisyum partiküllerinin düzgün bir şekilde karbon ile kaplandığı açıkça görülebilmektedir. Yüksek enerjili bilyalı değirmen işleminden sonra elde edilen silisyum partiküllerinin karbon kaplama işlemi, tüp fırında 900°C'de resorsinol ve formaldehitin polimerizasyonu ile oluşan RF reçine kabuğunun karbonizasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir ve yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum partikülleri elde edilmiştir. Oluşturulan karbon kaplama, karbonizasyon sırasında karbona dönüşebilen CTAB kullanımıyla gerçekleştirilmiştir ve homojen bir karbon kaplama yapısı elde edilmiştir [225].

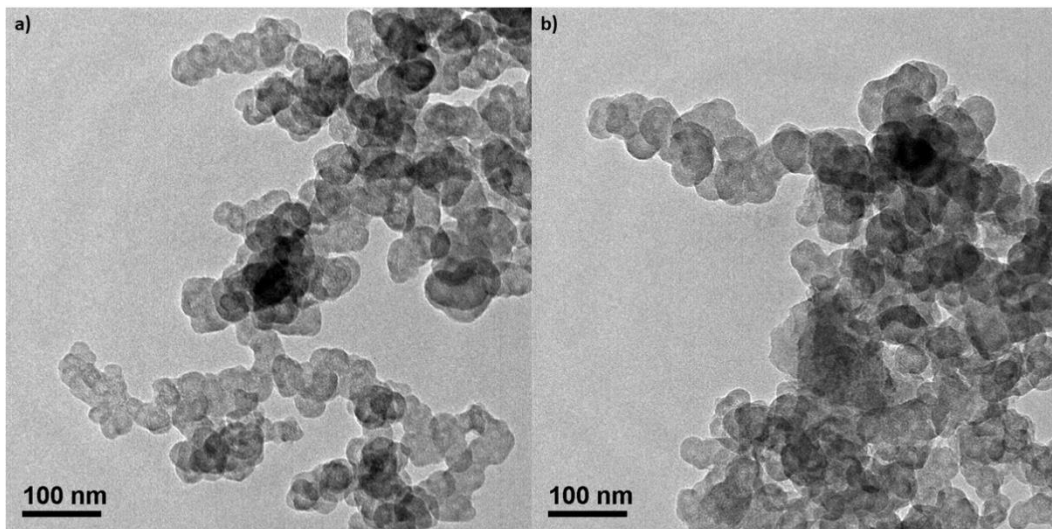
Elde edilen CCSi partiküllerinin içerdiği silisyum, karbon ve oksijen oranları, EDS haritalama yöntemi ile gözlenmiştir. EDS haritalama analizi sonuçları Şekil 6.7.'de verilmiştir.



Şekil 6.7. Yumurta sarısı-kabuk yapısındaki silisyum partiküllerinin (CCSi tozlarının) EDS haritalama analizi sonucu

Şekil 6.7.'de verilen spektrumlardan, CCSi partikülünün ağırlıkça %79 Silisyum, %3 Oksijen ve %18 Karbon içerdiği görülmektedir. EDS haritalama görüntüsü, karbonun genel olarak dışarıda, silisyumun ise kürenin merkezinde olduğunu göstermektedir.

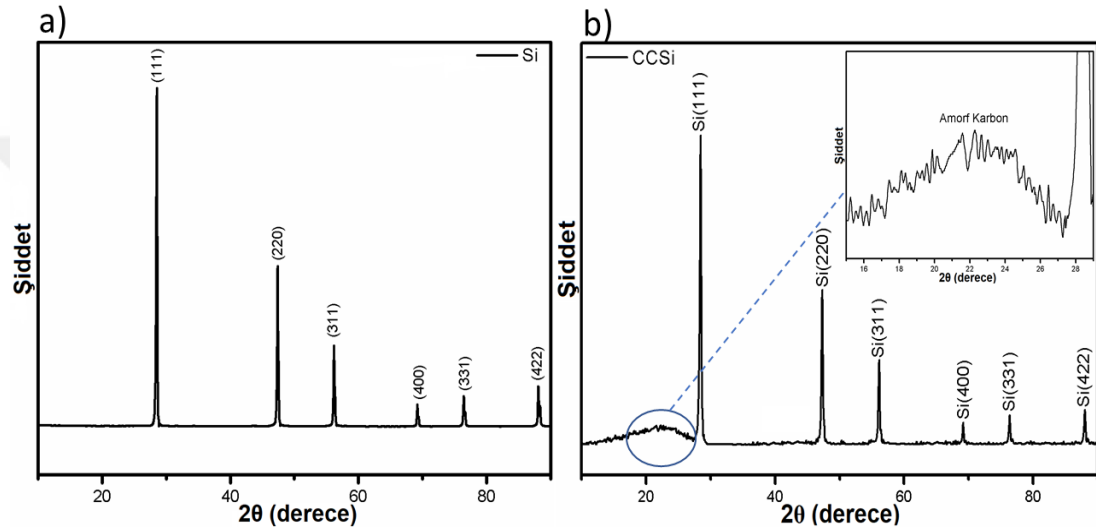
Üretilen CCSi partiküllerinin yapılarının daha detaylı incelenebilmesi için TEM analizi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Uygulanan TEM analizi sonucunda partiküllerin farklı bölgelerinden alınan TEM görüntüleri Şekil 6.8.'de verilmiştir.



Şekil 6.8. (a-b) Üretilen CCSi partiküllerinin farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri

CCSi partiküllerinin TEM görüntülerinden, silisyum partiküllerinin homojen bir şekilde karbon ile kaplı olduğu görülebilmektedir. Ayrıca hemen hemen her bireysel Si partikülün bir karbon kaplama tabakası ile çevrili olduğu da görülebilmektedir. CCSi partiküllerinin boyutlarının homojen dağıldıkları gözlenmiştir.

Si partiküllerinin ve üretimi gerçekleştirilen CCSi partiküllerinin XRD analizi sonuçları Şekil 6.9.'da verilmiştir.



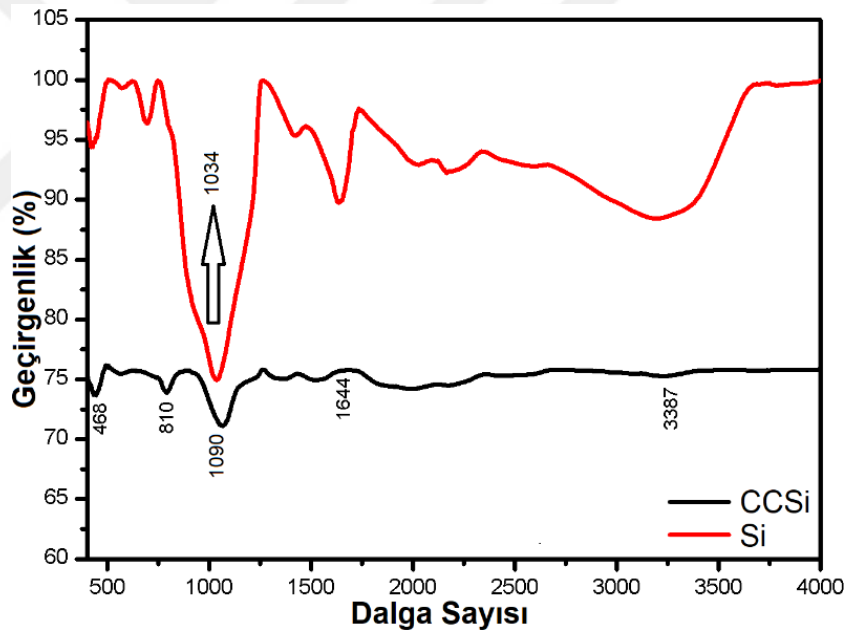
Şekil 6.9. (a) Si partiküllerinin ve (b) CCSi partiküllerinin XRD analiz sonuçları

Si partikülleri numunesinin XRD analizinde $2\theta = 28,4^\circ, 47,32^\circ, 56,14^\circ, 69,15^\circ, 76,4^\circ$ ve $88,5^\circ$ değerlerinde pikler gözlenmiştir. Bu pikler saf silisyuma uygulanan X-ışını analizleri JCPDS kart numarası 75-0589 ile bire bir uyum göstermektedir. Ayrıca desende silisyum dışında herhangi başka bir pik gözlenmemiştir, bu da kimyasal işleme tabi tutulan silisyumun empürite içermediğini göstermektedir.

Desenden, silisyumun kübik kristal yapıda olduğu ve $a=b=c=0,542$ nm kafes parametrelerine sahip nano boyutlu Si partikülleri görülmektedir. Bilyalı değirmenden sonra kimyasal işleme maruz bırakılan silisyumun pikleri sırasıyla (111), (220), (311), (400), (331) ve (422) düzlemlerine ait olduğu görülmüştür [226]. Şekil 6.9. (b)'de yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyumların XRD paterninde $2\theta \sim 16^\circ-27^\circ$ arasında geniş bir pik gözlenmiş ve bu geniş pik daha detaylı olarak dahili grafikte verilmiştir. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partikülleri elde etmek için, karbon kaynağı

olarak resorsinol kullanılmıştır. XRD paterninde gözlenen $2\theta \approx 16^\circ$ - 27° arasında bulunan geniş pik, amorf karbon kaplamayı gösteren karbon (002) düzlemine aittir [227]. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum numunesi, kristalin silisyumun karakteristik piklerini sergilemiştir. Bununla beraber numunenin herhangi bir SiC ya da SiO₂ piki sergilediği gözlenmemiştir. Bu da karbonizasyon prosesiyle birlikte karbon ve silisyum arasında herhangi bir kimyasal bağın oluşmadığını ve yapıdaki silisyumun kristalin olarak kaldığını göstermektedir [228].

Formaldehit ve resorsinol kullanımı ile karbon kaplama prosesinden önce oksitlenen silisyum partiküllerinin ve karbon kaplanıp, HF uygulanmasıyla elde CCSi partiküllerinin moleküler bağ yapılarını analiz etmek için numunelere FTIR analizi uygulanmıştır. Uygulanan FTIR analizinin sonucu Şekil 6.10.'da verilmiştir.

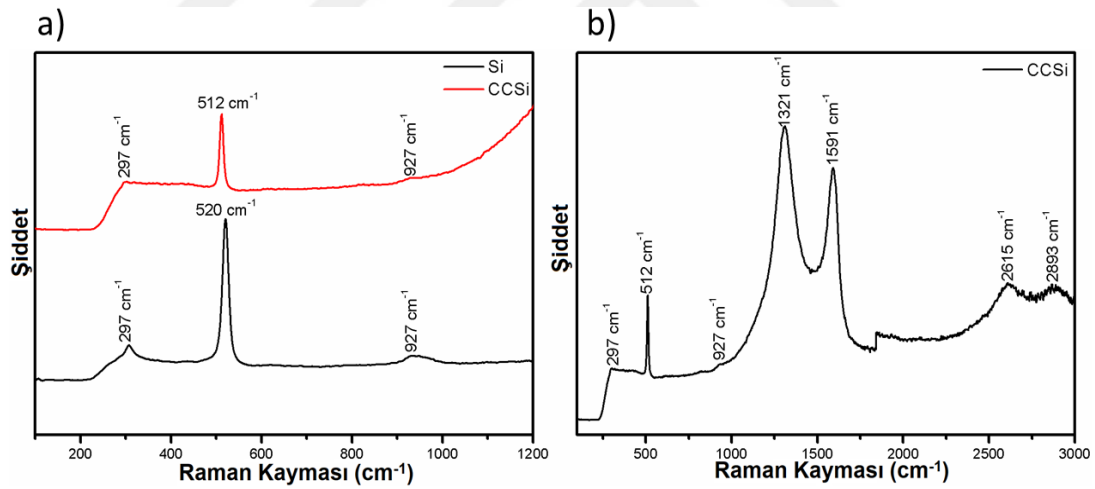


Şekil 6.10. Karbon kaplamadan önce oksitlenen silisyum partiküllerinin ve CCSi partiküllerinin FTIR analizi sonuçları

Bilyalı değirmende öğütüldükten sonra elde edilen silisyum patikülleri, sırasıyla asimetrik Si-O-Si bağlanma, Si-OH, Si-O, -OH ve -OH gerilmelerine uyumlu olan 468 cm⁻¹, 810 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹, 1644 cm⁻¹ ve 3387 cm⁻¹ değerlerinde pik göstermiştir [229,230]. Karbonizasyon prosesinden sonra, spektrumdaki 3387 cm⁻¹ and 1644 cm⁻¹ değerlerindeki pikler, gözlenememiştir. Bu piklerin gözlenmemesi, -OH bandının, karbonizasyon prosesi süresince bilyalı değirmenden sonra oksitlenen silisyum

partiküllerinin üzerini karbon kaplamak için bozunduğunu göstermektedir [231]. Karbon kaplamadan önce oksitlenen Si partiküllerinin analizinde gözlenen Si-O-Si piki, oksitlenen silisyum partiküllerinin üzerinde SiO₂ bulunduğunu göstermektedir [229]. CCSi numunesinin FTIR analizi sonucunda Si-O-Si pikinin görülmemesi, yapıda SiO₂ olmadığını göstermektedir. Ayrıca 1090 cm⁻¹'de gözlenen pik, -C-O-C bağı, böylelikle CCSi'de karbon varlığını temsil etmektedir [232]. CCSi partiküllerinin FTIR analizinde, 1100 cm⁻¹ dalga boyundan sonra bir bağ gözlenmemesi, karbonizasyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini belirtmektedir [233].

Si partiküllerinin karbon kaplandığını belirleyebilmek için, saf silisyum ve CCSi tozlarına raman analizi uygulanmıştır. Şekil 6.11.(a)'da Si partikülleri ile CCSi partiküllerinin karşılaştırmalı raman spektralleri ve Şekil 6.11.(b)'de CCSi partiküllerinin raman spektrası verilmiştir.



Şekil 6.11. (a) Si tozları ile CCSi partiküllerinin karşılaştırmalı raman spektrumları ve (b) CCSi partiküllerinin raman spektrumu

Si tozları yaklaşık olarak 297 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ ve 927 cm⁻¹ değerlerinde pikler göstermektedir. Gözlenen bu pikler, kristal yapıdaki silisyumun karakteristik raman spektrasını temsil etmektedir [234]. Si tozlarının raman analizinde gözlenen 297 cm⁻¹ piki ve 520 cm⁻¹ piki sırasıyla saf silisyumun enine 2TA akustik fononların ikinci mertebeden spektrumunu ve saf silisyumun birinci mertebeden tepe noktasını LTO

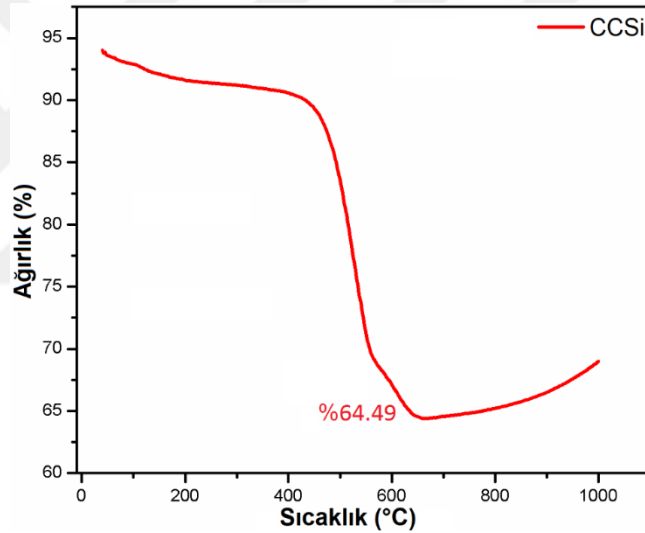
(Γ) temsil etmektedir. 927 cm^{-1} 'de, saf silisyumun birkaç transvers optik fonunun 2LO saçılmasından dolayı bir pik meydana gelmiştir [235].

CCSi tozlarının raman analizi sonucunda 297 cm^{-1} , 512 cm^{-1} , 927 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} değerlerinde pikler gözlenmiştir. CCSi partiküllerinin raman spektrasında ise silisyumun karakteristiği olan 520 cm^{-1} 'in pikinin 512 cm^{-1} e kaydığı ve şiddetinin saf silisyuma göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Lu ve ark. yaptıkları çalışmada, karbon kaplı gözenekli silisyum numunelerinin raman analizinde, silisyumu temsil eden pikin şiddetinin, saf silisyuma göre daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. 520 cm^{-1} 'deki silisyum pikinin şiddetinin düşmesini, karbon kaplamaya atfetmişlerdir [236]. Hu ve ark. yaptıkları bir çalışmada, karbon kaplı silisyum partiküllerinin raman analizi ile saf silisyumun raman analizini karşılaştırdıklarında, enine optik moddan kaynaklanan 520 cm^{-1} 'lik bandın nispeten daha düşük şiddetli ve daha düşük dalga boyuna doğru kaymasını, muhtemelen fononların hapsolmasına ve karbon kaplamanın maskeleye etkisine atfetmişlerdir [237]. Ek olarak, silisyumun diğer bir karakteristik pikleri olan 297 cm^{-1} ve 927 cm^{-1} piklerinin şiddetlerinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, silisyumun karbon ile başarılı bir şekilde kaplanması sonucunda bu piklerin gözlenmediği düşünülmektedir. CCSi numunesinin raman analizinde elde edilen sonuçlar, numunenin karbon ile kaplandığını göstermektedir. Yaklaşık olarak 1321 cm^{-1} ve 1591 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler, yapıda karbon varlığını göstermektedir. Yaklaşık 1321 cm^{-1} değerindeki pik, karbon malzemelerindeki yapısal hataların varlığını gösteren D bandını temsil etmektedir [238]. Yaklaşık 1591 cm^{-1} seviyesindeki pik, karbon malzemesinin sp^2 içeren grafitik tepe noktası olan G bandına atfedilebilir [225,234].

D bandının şiddetinin G bandının şiddetine oranı, karbon malzemesinin grafitizasyon derecesi ile ilgilidir ve bu değerin 1'in üstünde olması, karbon kaplamanın daha fazla düzensiz karbon içeren bir kaplama olduğunu göstermektedir [239]. D bandının şiddetinin G bandının şiddetine oranı yaklaşık olarak 1,08 bulunmuştur. Bu değer karbon kaplamanın yüksek grafitik doğasını temsil etmektedir [240]. 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler, sırasıyla 2D bandını ve D+G bandını temsil

etmektedir. 2D bandı, D bandının ikinci mertebesidir ve iki fononlu kafes titreşim prosesinin sonucunda oluşur. D+G bandı ise, D ve G bandının kombinasyonudur [241,242]. Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyumların raman analizinde 2D ve D+G bandının gözlenmesi, silisyumların tamamen karbon yapısı içerisinde kaldığını göstermektedir [227].

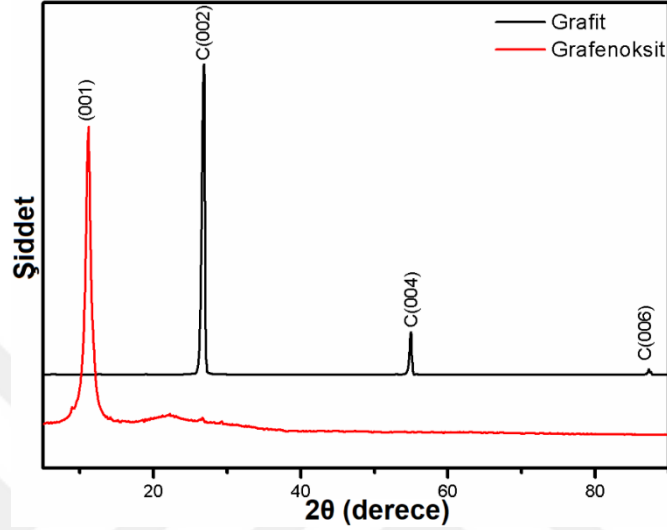
CCSi tozlarının XRD paterninde, raman spektrumunda gözleendiği gibi, amorf karbon kaplama $2\theta \sim 16^\circ$ - 27° arasında meydana gelen geniş yoğunluklu tepe noktası ile gösterilmiştir. CCSi tozlarının % kaç oranında silisyum içerdiğini gözlemlemek için, elde edilen tozlara TG analizi uygulanmıştır. TG analizi, 5°C/dk ısıtma hızı ile 1000°C ye kadar gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonucu Şekil 6.12.'de verilmiştir.



Şekil 6.12. CCSi tozlarının TG analizi sonucu

Gerçekleştirilen analiz sonucunda, CCSi tozlarının %65 oranında silisyum içerdiği gözlenmiştir. Analiz sonucunda 650°C den sonra gözlenen ağırlık artışı silisyum tozlarının oksitlendiğini göstermektedir. Oh ve ark. 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, ürettikleri karbon kaplı silisyum numunesinin TGA analizi sonucunda, numunenin 550°C ile 650°C arasında hızlı bir ağırlık kaybı gösterdiğini, 650°C den sonra silisyumun oksidasyonu sebebiyle hızla bir ağırlık kazanımı gösterdiğini belirtmişlerdir [231].

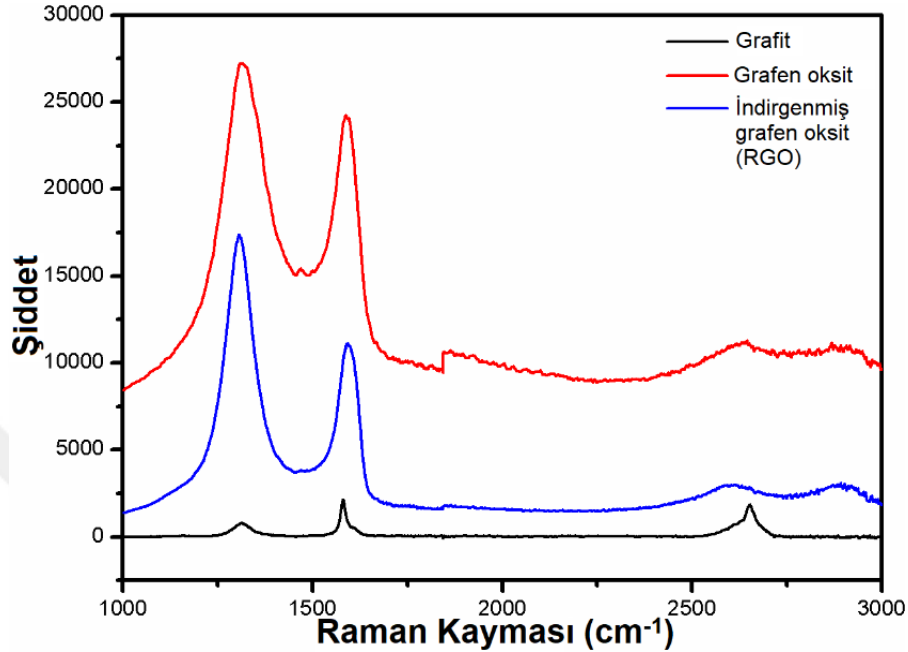
Tez çalışması kapsamında, elektrot üretimlerinde kullanılmak üzere grafit pulcuklarından grafen oksit üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13.'de grafen oksit üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuklu grafitin ve üretimi gerçekleştirilen grafen oksidin XRD analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.13. Pulcuklu grafit ve üretilen grafenoksidin XRD analizi sonuçları

Şekil 6.13.'de pulcuklu grafit ve grafenoksite ait XRD analizi sonucu gösterilmiştir. Grafenoksit üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuklu grafitin XRD analizi sonucunda, pulcuklu grafitte ait en şiddetli pikin $2\theta = 26,88^\circ$ 'de, düzlemler arası mesafenin $d = 3,3142 \text{ \AA}$ olduğu gözlenmiştir. Uygulanan oksidasyon işlemleri ile grafit tabakaları arasındaki mesafe açılmış ve $2\theta = 11,18^\circ$ 'de ve $d = 7,9080 \text{ \AA}$ olduğu gözlenmiştir. $2\theta = 11,18^\circ$ değerindeki difraksiyon piki, grafenoksitin; karbonun (001) düzlemine karşılık gelen karakteristik pikidir [243]. Düzlemler arası mesafenin artması, oksidasyon prosesinden kaynaklanmaktadır. Oksidasyon prosesiyle, grafitin c-c eksenindeki sp^2 bağları kırılarak (sp^2 bağlanma ağı bozulur), yerlerine oksijen içeren fonksiyonel gruplar bağlanır. Bu artan mesafe grafen oksitin elektriksel yalıtkan olarak tanımlandığı anlamına gelmektedir. Bu durumda grafenoksit zayıf bir iletkendir ancak kimyasal indirgeme ile grafinin özelliklerini geri alabilir konumdadır. Bunun için oksijen gruplarının yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir [244]. Ek olarak grafenoksitin XRD analizi sonuçlarında, $2\theta = 26,62^\circ$ 'de geniş bir karbon piki olduğu gözlenmiştir. Bu pikin, grafenoksit tabakalarının üstüste istiflenmesinden dolayı XRD analizi sonuçlarında gözlemlendiği düşünülmektedir [245].

Tez kapsamında üretilen grafen üretim başlangıç malzemesi olarak kullanılan pulcuklu grafitin, bu süreçte üretilen grafen oksitin (GO) ve indirgenmiş grafen oksidin (RGO) raman analizi sonuçları Şekil 6.14.'de verilmiştir.



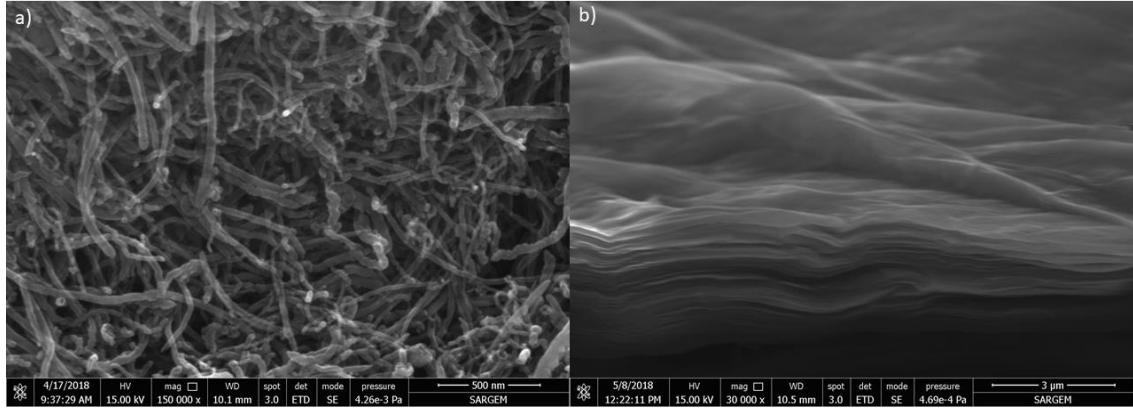
Şekil 6.14. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin (RGO) raman analizi sonuçları

Şekil 6.14.'de, grafitin, yaklaşık olarak 1314 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ve 2645 cm^{-1} değerlerinde pik gösterdiği gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla grafitin D bandı, G bandı ve 2D bandını temsil etmektedir [246,247]. 2D bandı, grafen, grafit ve grafen oksit numunelerinin raman spektralarında, bu malzemelerin yapılarında hata olmasa bile gözlemlenir [248]. Grafen oksit yaklaşık olarak 1313 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} ve 2892 cm^{-1} değerlerinde pikler sergilemiştir. 1313 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} pikleri, grafenoksidin D ve G bandını temsil ederken, 2628 cm^{-1} ve 2892 cm^{-1} pikleri ise 2D ve D+G bantlarını temsil etmektedir [249–251]. İndirgenmiş grafen oksidin (RGO) raman spektrasında ise 1306 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} ve 2892 cm^{-1} değerlerinde pikler gözlenmiştir. 1306 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} pikleri, grafenin D ve G bandını temsil ederken, 2628 cm^{-1} ve 2892 cm^{-1} pikleri ise 2D ve D+G bantlarını temsil etmektedir [249,250,252]. Grafen oksitin D bandının, grafitin ve RGO'nun D bandına göre genişlemiş olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon süresince hataların, boşukların ve distorsiyonların oluşması sebebiyle sp^2 domeynlerinin boyutundaki küçülmeden dolayı, D bandında genişleme gerçekleştiği düşünülmektedir. Grafen oksit,

indirgenmiş grafen okside dönüştürüldüğünde, D bandının daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmektedir. İndirgenmiş grafen oksidin raman analizi sonucu incelendiğinde, D bandının şiddetinin, G bandının şiddetinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. D bandının şiddetinin, G bandının şiddetinden fazla olması indirgenmiş grafen oksidin daha fazla miktarda düzensiz sp^2 karbonlarını içerdiğini göstermektedir [252]. Grafen oksidin G bandının, grafitin G bandına göre daha yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin, grafitin oksidasyonu sebebiyle, yapıda sp^3 karbon atomlarının oluşmasından dolayı olduğu düşünülmektedir [252]. İndirgenmiş grafen oksidin sentezi işlemi sırasında yapıda ortaya çıkan kusurlar (örneğin, oksidasyon ve indirgeme) lityum iyonları (Li^+) için difüzyon kanalları sağlayabilir ve elektrolitin elektrolit ile lithasyon/delithasyon işlemini elektrolitle ilerletecek şekilde silisyum yüzeyine ulaşması için RGO üzerinden kolayca nüfuz etmesine izin verebilir [253].

Raman analizinde, karbon malzemelerindeki yapısal hataların varlığını gösteren D bandı ile G bandı (I_D/I_G) arasındaki pik şiddeti oranı ile belirlenir [254]. Grafit için I_D/I_G oranı 0,5937 iken GO için I_D/I_G oranı 1,1288 ve RGO için bu oranın 1,0827 olduğu gözlenmiştir. Grafen oksidin I_D/I_G oranının, grafitin I_D/I_G oranından yüksek olması, grafitik düzlemlerin oksijen içeren fonksiyonel gruplarının bağlanmasını kanıtlamaktadır. Grafen oksit, indirgenmiş grafen okside indirgendiğinde, D bandının şiddetinde, grafitin D bandından daha düşük olmayacak şekilde bir düşme gözlenmiştir. Böylelikle indirgenmiş grafen oksidin I_D/I_G oranının, grafen oksidin I_D/I_G oranından daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da grafen oksidin yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bununla birlikte indirgenmiş grafen oksidin I_D/I_G oranı, grafitin I_D/I_G oranından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da grafen oksidi indirgenmiş grafen okside indirgeme sırasında yeni oluşan sp^2 domeynlerin, grafitinkinden daha küçük olduğunu göstermektedir [255]. Ayrıca indirgenmiş grafen oksidin piklerindeki kayma, bu yapıda daha fazla kusur olduğunu göstermektedir [256].

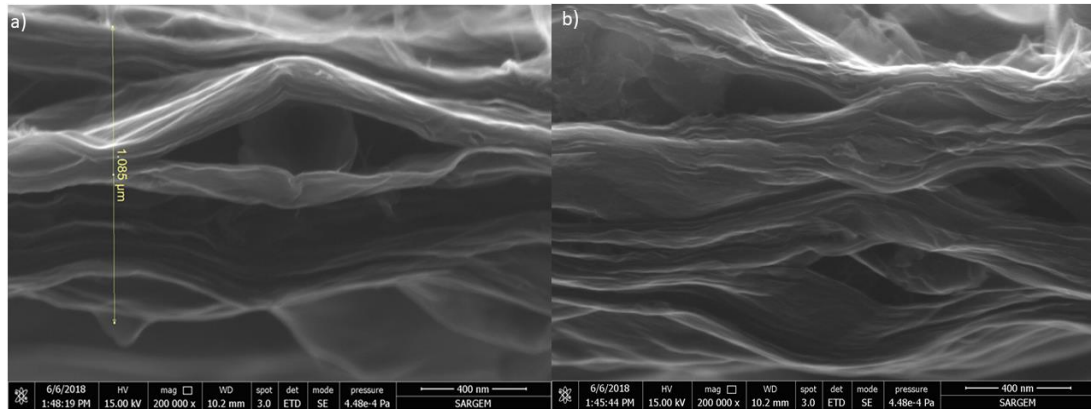
Elektrot üretiminde kullanılan ÇDKNT'lerin ve grafen oksitlerin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.15.'de verilmiştir.



Şekil 6.15. (a) Elektrot üretiminde kullanılan ÇDKNT ve (b) Grafen oksidin FE-SEM görüntüleri

Şekil 6.15.(a)'da ÇDKNT'lerin homojen ve yoğun bir yapıya sahip oldukları gözlenebilmektedir. Şekil 6.15.(b)'den ise grafen yaprakları açıkça görülebilmektedir. Ayrıca indirgenmiş grafen oksit tabakalarının kırışık bir yapıya sahip olduğu da gözlenmiştir. Silisyumun şarj/deşarj prosesi süresince uğrayacağı hacim değişimlerinden dolayı ortaya çıkan gerilimlerin ÇDKNT ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları ile tolere edilerek, yarı hücre ve tam hücre hasarının engellenmesi beklenmektedir.

CCSi partikülleri ve grafenle oluşturulan CCSi/RGO elektrodu aktif malzemesinin FE-SEM görüntüsü Şekil 6.16.'da verilmiştir.

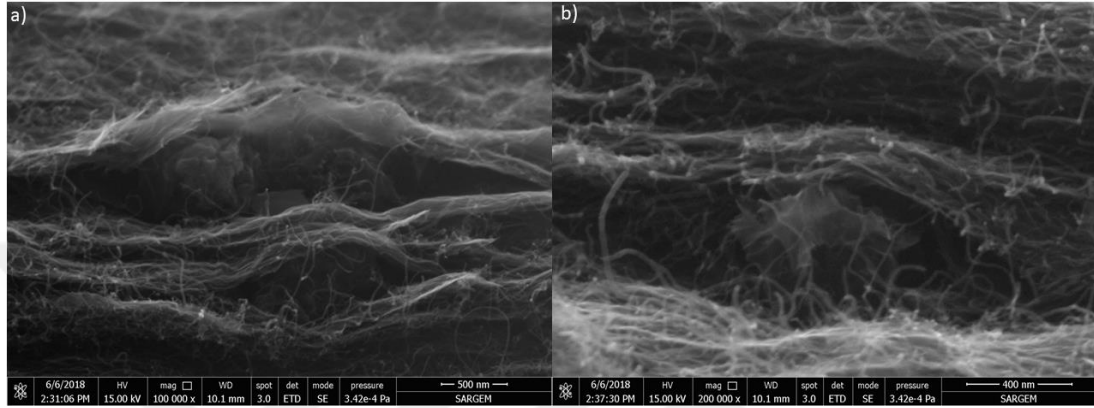


Şekil 6.16. (a-b) CCSi/RGO elektrodunun FE-SEM görüntüsü

Şekil 6.16.'da yer alan FESEM görüntülerinde, indirgenmiş grafen oksit tabakaları açıkça görülebilmektedir. Elde edilen elektrodun kesitinin 1,085 µm yüksekliğinde olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte grafen tabakaları arasında CCSi

partiküllerinin yer aldığı görülebilmektedir. Elde edilen görüntüden, elektrodun sandviç yapısında olduğu gözlenmiştir.

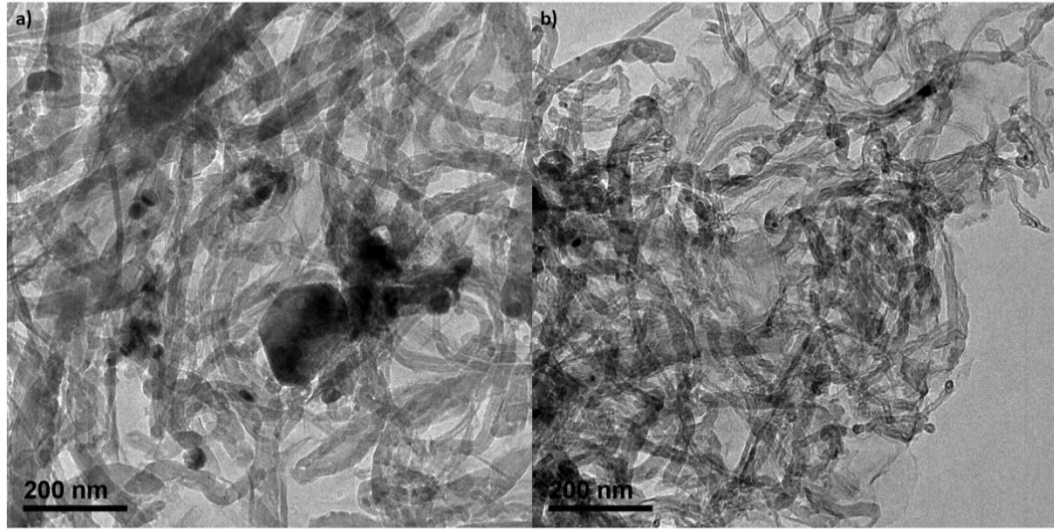
CCSi, RGO ve ÇDKNT kullanımıyla üretilen elektrot kesit görüntüsü Şekil 6.17.'de verilmiştir.



Şekil 6.17. (a) CCSi/RGO/ÇDKNT ile üretilen anot aktif malzemesi, (b) CCSi/RGO/ÇDKNT ile üretilen anot aktif malzemesinin kesit görüntüsü

Elde edilen FE-SEM görüntülerinden, CCSi partiküllerinin indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında dağıldığı gözlenebilmektedir. Bununla birlikte kullanılan ÇDKNT'lerin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı da açıkça görülmektedir. Elde edilen üç boyutlu ağ yapısı ve sandviç yapısının, elektrokimyasal testlerde silisyum malzemesinin hacim değişiminden kaynaklanan gerilmeleri tolere etmede ve Li^+ iyonu transfer hızını arttırarak, elektrotların elektrokimyasal performanslarını geliştirmede etkili olacağı düşünülmektedir.

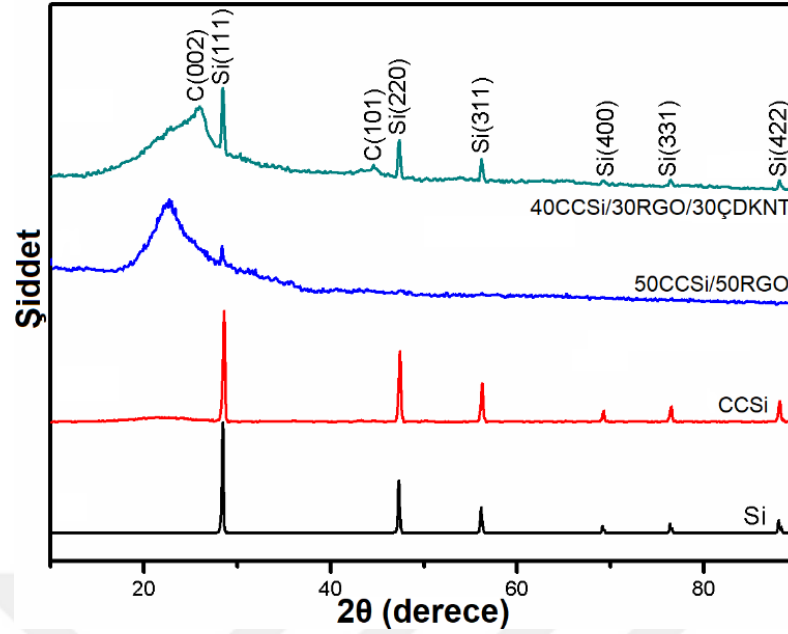
Üretimi gerçekleştirilen 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT aktif malzemenin yapısının daha detaylı incelenebilmesi için, aktif malzemeye TEM analizi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen TEM analizi sonucunda aktif malzemenin farklı bölgelerinden alınan TEM görüntüleri Şekil 6.18.'de verilmiştir.



Şekil 6.18. (a-b) Üretilen 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozitinin farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri

Şekil 6.18.'de üretilen 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozitinin farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri sunulmuştur. Elektrotun nihai hali olan numunede, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının ve ÇDKNT'lerin, yapıda homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. RGO tabakalarının tüm yapı boyunca varlığını sürdürdüğü görülebilmektedir. ÇDKNT'lerin de RGO tabakaları arasında yer aldığı görülmüştür. Şekil 6.18.(a)'da RGO ve ÇDKNT'lerin sarmalı içinde bulunan Si partikülleri belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Şekil 6.18.(b)'de yer alan TEM görünütüsünden ise aktif malzeme yapısında farklı boyutlarda CCSi partiküllerinin yer aldığı ve bu CCSi partiküllerinin aktif malzeme yapısında genel olarak homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir.

Şekil 6.19.'da, Si elektrot aktif malzemesinin, CCSi elektrot aktif malzemesinin, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların aktif malzemelerinin XRD paternleri verilmiştir.



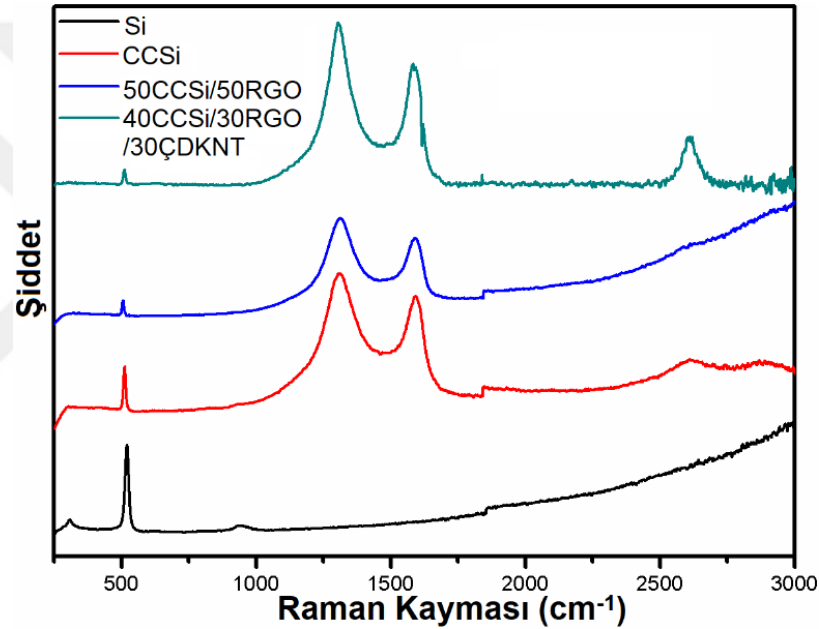
Şekil 6.19. Si elektrot aktif malzemesinin, CCSi elektrot aktif malzemesinin, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin XRD analizi sonuçları

50CCSi/50Grafen numunesinin XRD paterni incelendiğinde, $2\theta=28,4^\circ$ değerinde kristalin silisyumun karakteristik piki gözlenmiştir. Bu da elektrot hazırlama sürecinde silisyumun kristal yapısını sürdürdüğünü göstermektedir. Ancak kimyasal işleme tabi tutulan silisyum ile karşılaştırıldığında, silisyumun pik şiddetinde önemli derecede düşüş olduğu görülmektedir. Pik şiddetindeki bu düşüşün, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında Si partiküllerinin sıkı bir şekilde kapsüllemesi sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca $2\theta \sim 23^\circ$ değerinde geniş bir pik gözlenmiştir. Jiang ve ark. yaptıkları çalışmada, ürettikleri si/grafen kağıt numunesinin XRD analizinde $2\theta \sim 23^\circ$ değerinde geniş bir pik elde ettiklerini ve bu pikin GO'nin yüksek iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen okside başarılı bir şekilde indirgenmesini gösteren, grafitin (002) düzlemine karşılık gelen pik olduğunu belirtmişlerdir [257].

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin XRD paterni incelendiğinde, kristalin silisyum piklerini ve yapıda karbonun varlığını gösteren, karbona ait (002) ve (101) düzlemlerine ait pikleri sergilediği gözlenmiştir. Numunede yer alan ÇDKNT'nin karakteristik (002) ve (101) düzlemleri $2\theta = 26,31^\circ$ ve $44,4^\circ$ değerlerinde gözlemlenmiştir [258]. Karbon pikinin, yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum numunesine göre daha geniş ve şiddetli olmasının sebebinin, numunede bulunan indirgenmiş grafen oksit yaprakları ve ÇDKNT'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir

[259]. Ek olarak, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin silisyum piklerinin şiddetlerinin azaldığı ancak var oldukları gözlenmiştir. Bu da yapıdaki silisyumun, aktif malzeme sentezinden sonra da krsitalin yapısını koruduğunu ancak karbonla kaplı olduğunu ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında yer aldığını göstermektedir [161].

Si elektrot aktif malzemesinin, CCSi elektrot aktif malzemesinin, 50CCSi/50RGO 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin karşılaştırmalı raman spektrumları Şekil 6.20.'de verilmiştir.



Şekil 6.20. Si elektrot, CCSi elektrot, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin karşılaştırmalı raman spektrumları

Si elektrot aktif malzemesinin yaklaşık olarak 297 cm^{-1} , 520 cm^{-1} ve 927 cm^{-1} değerlerinde pikler gösterdiği gözlenmiştir. Gözlenen bu pikler, kristal yapıdaki silisyumun karakteristik raman spektrasını temsil etmektedir [234]. CCSi elektrodunun aktif malzemesinin raman analizi sonucunda 297 cm^{-1} , 512 cm^{-1} , 927 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} değerlerinde pikler gözlenmiştir. CCSi elektrot aktif malzemesinin karakteristik silisyum pikinde düşük dalga boyuna doğru kayma olduğu gözlemlendiği, CCSi tozlarının raman analizi sonuçlarında belirtilmiştir.

50CCSi/50RGO elektrodunun aktif malzemesinin raman analizi sonucunda 512 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} ve 1591 cm^{-1} değerlerinde pikler sergilediği görülmüştür. Bu pikler sırasıyla silisyumun karakteristik pikini ve karbon esaslı malzemelerin D bandını ve G bandını temsil etmektedir [260].

CCSi tozlarının raman analizine göre, 50CCSi/50RGO numunesinin raman analizinde gözlenen 297 cm^{-1} ve 927 cm^{-1} değerlerindeki karakteristik silisyum pikleri gözlenmezken, 512 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik silisyum pikinin şiddetinde de düşme gözlenmiştir. Bu sonuçlar silisyum partiküllerinin karbon kaplı olduğunu ve yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin tamamen indirgenmiş grafen oksit tabakalarının arasında yer aldığını göstermektedir [261]. Wu ve ark. 2014 yılında yaptıkları çalışmada, başlangıç malzemesi olarak nano boyutta silisyum kullanarak, çok duvarlı karbon nanotüp ve grafen ile kompozit elektrotlar üretmişlerdir. Ürettikleri bu elektrot aktif malzemelerin raman analizinde karakteristik düşük şiddetli silisyum piki, D bandı ve G bandı varlığını gözlemlemişlerdir ve silisyum partiküllerinin grafen tabakaları arasında kaldığı için, karakteristik silisyum pikinin şiddetinde düşüş gözlemlediklerini belirtmişlerdir [260].

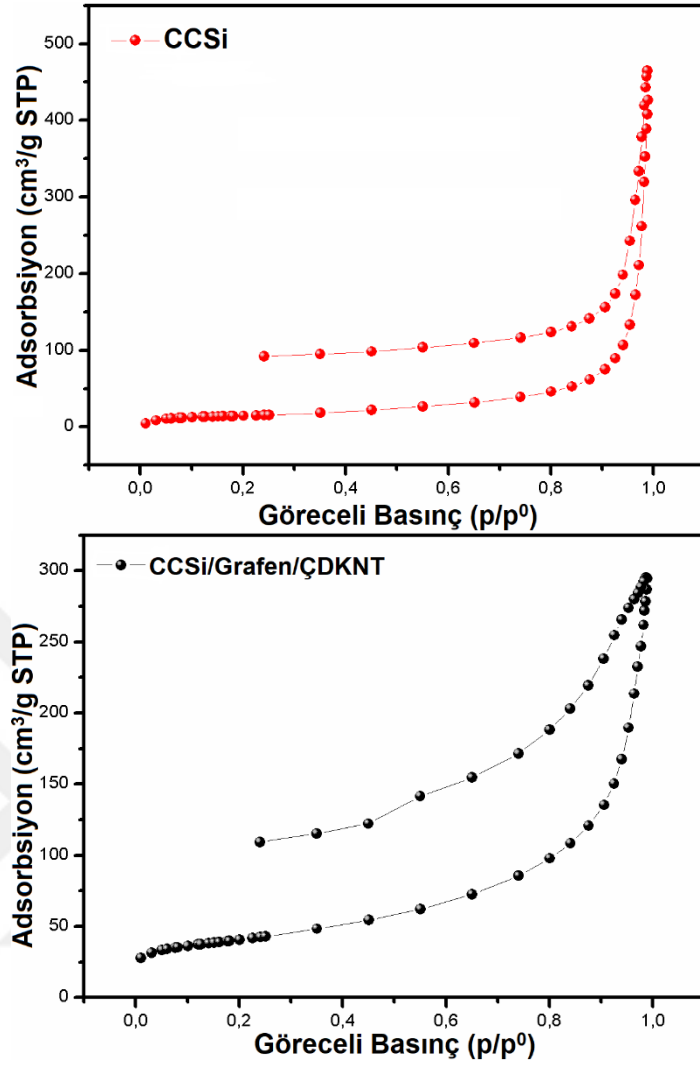
50CCSi/50RGO elektrot aktif malzemesinin raman analizinde, yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin 2D ve D+G bandını temsil eden 2615 cm^{-1} ve 2893 cm^{-1} değerlerindeki pikler de gözlenememiştir. Bu piklerin gözlenememesinin sebebi, bu piklerin çok geniş ve düşük şiddetli olmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir. Konu ile ilgili Fang ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada, nanoboyutta silisyum kullanarak üç boyutlu grafen oksit/silisyum/ÇDKNT kompozitleri üretmişlerdir. Ürettikleri kompozitlerin raman analizinde, 2D ve D+G bandlarını gözlemleyemediklerini, bunun sebebinin de bu piklerin çok geniş ve şiddetlerinin düşük olmasından dolayı olabileceğini belirtmişlerdir [262].

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrot aktif malzemesinin raman analizinde 512 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} ve 2615 cm^{-1} değerlerinde pikler gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla karakteristik silisyum piki, karbon esaslı malzemelerin D, G ve 2D bandını temsil etmektedir [241,242,260]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrot aktif malzemesinin

raman analizinde D bandının ve 2D bandının şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Bunun sebebinin aktif malzeme yapısına eklenen ÇDKNT'lerin, kompozit elektrotların hata miktarını arttırdığı ve böylelikle D bandının şiddetinde bir artışa sebep olduğu düşünülmektedir [262]. Bu numunenin raman analizinde 2D bandının gözlenmesi, kompozit yapıda ÇDKNT'nin varlığını göstermektedir [263].

CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarının aktif malzemelerinin raman analizlerini I_D/I_G açısından değerlendirdiğimizde, sırasıyla 1,162, 1,222 ve 1,444 değerlerini sergiledikleri görülmüştür. CCSi/RGO elektrot aktif malzemesinin I_D/I_G oranının, CCSi aktif malzemesininkinden yüksek olmasının sebebinin, CCSi yapısına eklenen indirgenmiş grafen oksitten dolayı olduğu düşünülmektedir. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksite dönüştüğünde, oksijen içeren grupların grafen oksit yapısından ayrılmasıyla, indirgenmiş grafen oksit yapraklarında daha fazla hata bulunabilmektedir. Bu sebeple, yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyuma eklendiklerinde, yapıdaki düzensizliği arttırarak, D bandının şiddetinin artmasına ve I_D/I_G oranının yükselmesine sebep olduğu düşünülmektedir [257]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin I_D/I_G oranının hem CCSi numunesininkinden hem de 50CCSi/50RGO numunesininkinden yüksek olduğu görülmüştür. CCSi yapısına RGO ve ÇDKNT ilave edilmesiyle, I_D/I_G oranının artması, yapıda daha küçük tabaka boyutlarının olması ve daha fazla kenar bölgesinin var olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, düzensiz sp^2 bağlı karbon yapılarının miktarı, ÇDKNT ilavesiyle arttırılmıştır [228]. Düzensizliği arttırılmış karbon yapısının, daha iyi lityum iyonu geçirgenliği sağlayabileceği ve elektrokimyasal şarj/deşarj prosesinde silisyumun hacim genişleşmesinin limitlenmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir [264].

CCSi elektrot aktif malzemesi ile CCSi/RGO/ÇDKNT elektrot aktif malzemelerine BET analizi uygulanmıştır. Uygulanan BET analizi sonucu Şekil 6.21.'de verilmiştir.



Şekil 6.21. (a) CCSi elektrot aktif malzemesinin ve (b) CCSi/Grafen/ÇDKNT elektrot aktif malzemesinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

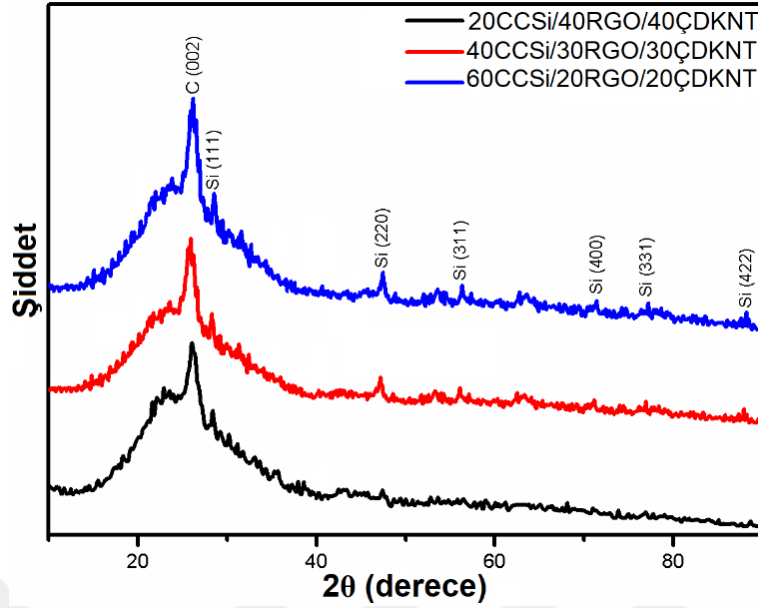
BET analizi sonucunda, CCSi ve CCSi/RGO/ÇDKNT elektrot aktif malzemelerinin yüzey alanlarının sırasıyla 51,1040 m²/g ve 140,867 m²/g olduğu gözlenmiştir. CCSi/RGO/ÇDKNT aktif malzemesinin spesifik yüzey alanının daha yüksek çıkmasının, ÇDKNT ve grafenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zhang ve ark. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, karbon kaplı silisyum nanoteller ile silisyum nanotellere BET analizi uygulamışlardır. Uyguladıkları BET analizi sonucunda, karbon kaplı silisyum nanotellerin yüzey alanının daha fazla olduğunu, bunun sebebinin de RF kaynaklı karbonun yüksek gözenekli olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [265].

Her iki numunenin de izotermelerinin ve histerez döngülerinin bir IUPAC tip IV eğrisi ile morfolojinin mikro ve mezogözenekli yapılardan meydana geldiğini gösteren tip H4 karakteristik özellikleri gösterdiği görülmektedir [266]. Aktif malzemelerin gözenek genişliği karşılaştırıldığında, iken CCSi aktif malzemesinin gözenek genişliği 29,4158 nm iken CCSi/RGO/ÇDKNT aktif malzemesinin gözenek genişliğinin 8,65 nm olduğu gözlenmiştir. Gözenekli yapının lithasyon/delithasyon süresince hacim değişimini tolere edeceği ve elektrolitin daha iyi nüfuz etmesini sağlayarak spesifik kapasite ve çevrim ömrünün artmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir [262,267].

Wu ve ark. 2014 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada karbon kaplı nano boyutta silisyum/rGO/ÇDKNT hibrid kompozitleri üretmişlerdir. Ürettikleri kompozitin yüzey alanının, saf nano silisyumlardan yüksek çıktığını ve hibrid kompozitin mezogözeneklerden oluştuğunu belirtmişlerdir. Wu ve ark. yüksek yüzey alanıyla ilişkili mezogözenekli yapının, sadece elektrolit ulaşılabilirliği ve hızlı lityum iyon transferi için değil aynı zamanda silisyum partiküllerinin hacim genleşmesini tolere edecek yapısal kararlılığa da yardımcı olacağını belirtmişlerdir [260].

Tang ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, BET analizi sonucunda IV tipi izoterm elde etmişlerdir. Yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapının, Li^+ iyon transferi için difüzyon mesafesini kısaltacağını, hızlı Li^+ iyonu giriş/çıkışına izin vereceğini ve şarj/deşarj prosesi sırasında elektrolitin nüfuz etmesine izin vereceğini belirtmişlerdir [268].

Tez kapsamında üretilen 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrot aktif malzemelerinin XRD analizi sonucu Şekil 6.22.'de verilmiştir.



Şekil 6.22. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT aktif malzemelerinin XRD analizi sonuçları

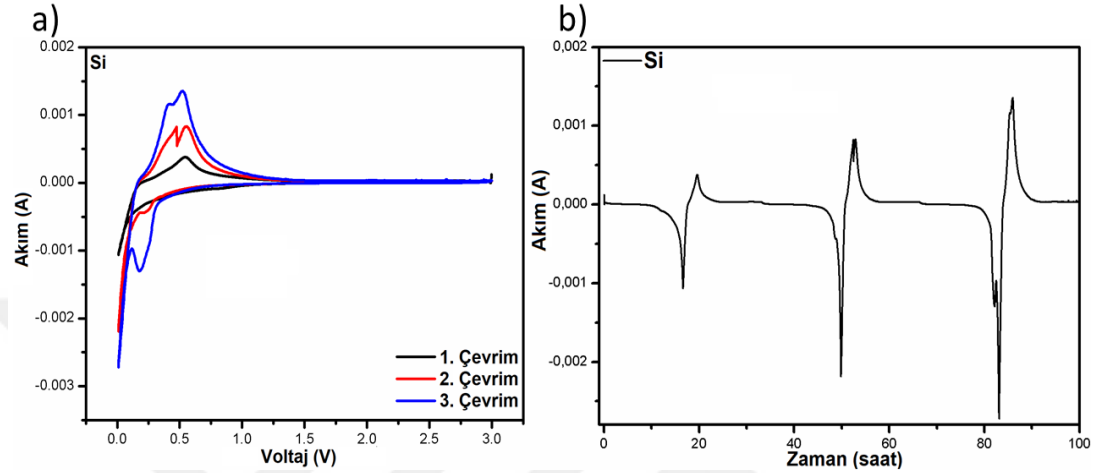
Grafen oksitin XRD analizinde GO'ye ait karakteristik pik $2\theta=11,8^\circ$ civarında gözlenmişti [269]. Aktif malzemelerin hazırlanma sürecinde GO'nin indirgeme prosesinden sonra, XRD analizinde GO'nin karakteristik pikine rastlanmamıştır. Bu da GO'nin başarıyla RGO'ye dönüştürüldüğünü göstermektedir [265].

Şekil 6.22.'den, tüm aktif malzemelerin $2\theta=28,40^\circ$, $47,26^\circ$, $56,08^\circ$, $69,10^\circ$, $76,32^\circ$, $87,98^\circ$ değerlerinde, kristalin silisyumun (111), (220), (311), (400), (331), (422) düzlemlerine karşılık gelen difraksiyon pikleri gösterdiği gözlenmiştir [229,270]. Aktif malzeme içerisindeki silisyum miktarı azaldıkça, silisyum piklerinin şiddetlerinde bir azalma gözlenmiştir [271].

Tüm aktif malzemelerin XRD analizi sonucunda gözlenen $2\theta=26,3^\circ$ değerindeki keskin pik, aktif malzemelerdeki ÇDKNT'lerin karakteristik pikidir [258]. Aktif malzeme içerisinde ÇDKNT içeriği artırıldığında (20CCSi= ağırlıkça %80 oranında karbon içeriği) $2\theta=26,3^\circ$ 'de gözlemlenen karbon pik şiddetinin artması ve daralması (keskinleşmesi), elektrot yapısında karbon içeriğinin arttığını göstermektedir. Ek olarak yaklaşık $2\theta\sim 24^\circ$ civarındaki geniş ve zayıf pik, RGO'nin düzensiz yapısının yansımından kaynaklanmıştır [272].

6.2. Elektrotların Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Si tozlarıyla (bilyalı değirmenden sonra saflaştırma uygulanan silisyum tozları) ile üretilen elektroda ait çevrimsel voltametri eğrisi Şekil 6.23.'de verilmiştir.



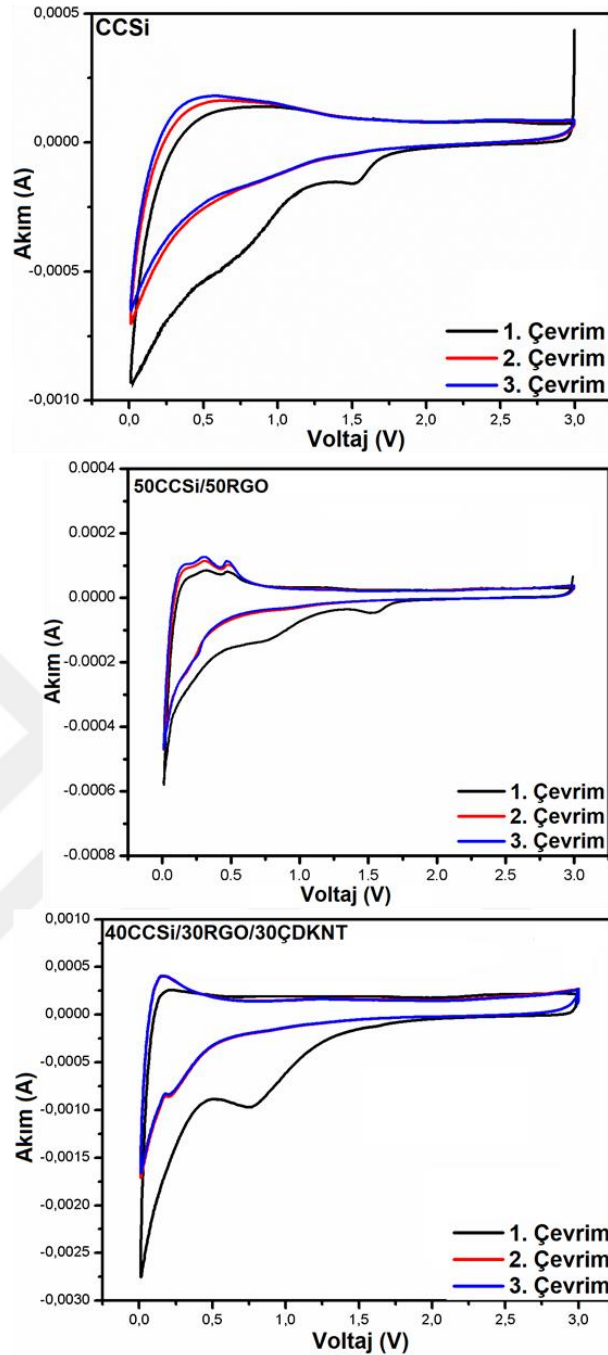
Şekil 6.23. Si tozları ile üretilen elektroda ait çevrimsel voltametri eğrisi (a) Çevrimsel voltametri eğrisinin akım-zaman grafiği

İlk olarak, saf silisyum anodun ilk katodik taramasında katı elektrolit arayüzey (SEI) olarak adlandırılan arayüzeyin, birinci çevrimde tamamen oluşmuş gibi görünmediği, katodik akımın çevrimle birlikte artmaya devam etmesiyle daha fazla elektrolit ayrışmasının devam ettiği gözlemlenmiştir. İlk çevrimde katodik akıma karşı daha düşük anodik akımın gözlenmesi, daha az lityum iyonunun ayrıştığını ve yükün, silisyum anotlarda önemli ölçüde geri dönüşümsüz kapasite kaybıyla sonuçlanan, ilk çevrimde elektrolit bozunmasıyla tüketildiğini göstermektedir. Çevrim sayısı arttıkça, SEI filminin, sonraki taramalarda yavaşça oluştuğu düşünülmektedir [273].

Li-Si alaşım reaksiyonu ($Si + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xSi$) ve interkalasyon, katodik taramada yer alan piklerle temsil edilir [274]. Üretilen saf silisyum anodun ilk katodik taramasında 0,22V civarında herhangi bir pik gözlenmezken, ikinci katodik taramasında yaklaşık olarak 0,22V'da, lityum iyonlarının silisyum partiküllerine girişini ve amorf Li_xSi alaşımının oluşumunu gösteren bir indirgenme piki gözlenmiştir [275]. İlk katodik taramada lithasyon pikinin görülmemesinin sebebinin, silisyum bazlı anotların ilk çevrim sırasında yapısal bir dönüşüme uğraması ve bunun ikinci çevrimde 0,22V civarında bir lithasyon pikinin görünmesine yol açtığı

düşünülmektedir [276]. Üçüncü katodik taramada ise bu pikin, yaklaşık olarak 0,18V değerine kaydığı gözlenmiştir. Yue ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışma kapsamında, silisyum nanopartiküllerine uyguladıkların CV analizi sonucunda, redox reaksiyonlarının pik pozisyonlarında kaymalar olduğunu ve bunu çevrimler süresince kararlı lityum kanalı ve SEI tabakası oluşmasına atfetmişlerdir [277]. Katodik taramada gözlenen pik şiddetinin çevrim sayısı ile birlikte arttığı gözlenmiştir. Zuo ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, HF kullanarak dağladıkları silisyumun CV analizinde, CV pik şiddetlerinin ilk birkaç çevrim süresince silisyumun aktivasyon prosesinden dolayı arttığını belirtmişlerdir [278]. Saf silisyum elektrodun ilk anodik taramasında, 0,52V potansiyel değerinde bir oksidasyon piki gözlenmiştir. İkinci ve üçüncü anodik taramada ise bu pikin ayrıldığı ve 0,38V potansiyel değerinde de bir oksidasyon pikinin meydana geldiği gözlenmiştir. Hem 0,38V hem de 0,52V oksidasyon pikleri, Li_xSi alaşımının parçalı bozunmasına ve Li^+ iyonlarının silisyum yapısından ayrılmasına atfedilebilir (yapıdan lityum iyonu çıkışını temsil eden anodik taramada gösterilen amorf lityum-silisyum alaşımı (Li_xSi) ile amorf silisyum arasındaki faz geçişi) [85,279]. Hem anodik hem de katodik piklerin dereceli olarak şiddetlerinin artmasının, şarj/deşarj süresince daha fazla silisyumun aktif hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [85]. Ayrıca tarama sırasında hem anodik hem de katodik piklerinin şiddetlerinin artması, katodik tarama sırasında Si anoda daha fazla Li^+ iyonunun girdiğini ve anodik tarama sırasında Si anottan daha fazla sayıda Li^+ çıktığını göstermektedir [273].

Şekil 6.24.'de CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrilerini vermektedir.



Şekil 6.24. a) CCSi bazlı elektrot, b) 50CCSi/50RGO ve c) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarına ait çevrimsel voltamogramları

Hem CCSi elektrodun hem de 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk katodik taramasında 1,57V potansiyel değerinde bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pik, silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile lityumun reaksiyonu ile ilgilidir [240,280]. CCSi elektrodun ilk katodik taramasında 0,78V potansiyel değerinde geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pik, CCSi elektrot ile elektrolit arasında oluşan, katı elektrolit arayüzey (SEI) olarak adlandırılan ve sonraki

çevrimlerde gözlenmeyen arayüzeyin oluşumuna atfedilebilir [279]. Üç çevrim süresince, katodik taramada gözlenen 0,001V piki, kristalin silisyumun lityumla alaşım oluşturmalarını gösteren karakteristik pikdir [281]. Anodik taramada 0-0,5V arasında gözlenen, 0,25V civarında merkezlenen geniş ve zayıf şiddetli pik, lityumun Li_xSi alaşımından delithasyon işleminin yavaş olduğunu göstermektedir [282]. Tek geniş delithasyon bandının, mikron boyutundaki partiküllere Li^+ iyon transferinin difüzyonun sınırlı olması nedeniyle, iki keskin ve belirgin pik yerine aşamalı bir delithasyon mekanizmasına yol açtığı düşünülmektedir [234].

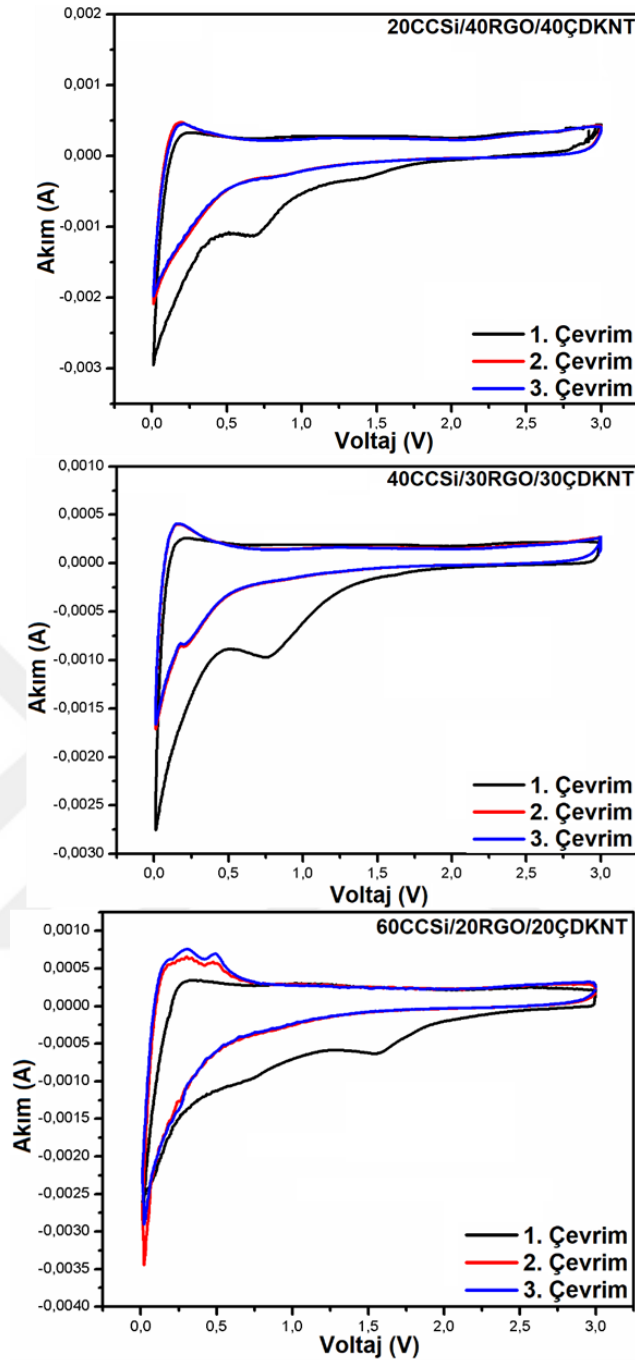
50CCSi/50RGO elektrodunun ilk katodik taramasında 0,77V potansiyel değerinde geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pik, kompozit elektrot ile elektrolit arasında oluşan, katı elektrolit arayüzey olarak adlandırılan ve sonraki çevrimlerde gözlenmeyen arayüzeyin oluşumuna atfedilebilir [279]. Katodik taramada, yaklaşık olarak 0,19V ve 0,05V potansiyel değerlerinde, iki tane katodik pik gözlenmiştir. 0,19V potansiyel değerindeki pik, lityum ile silisyumun karakteristik alaşım oluşturma pikini temsil ederken, 0,05V indirgenme piki ise lityumun RGO ile reaksiyonunu temsil etmektedir [283]. Diğer taraftan, anodik taramada 3 farklı potansiyel değerinde pik gözlenmiştir. 0,15V anodik piki, lityumun RGO ile reaksiyonunu temsil ederken, 0,38V ve 0,52V potansiyel değerlerindeki pikler ise lityum ile silisyumun 2 basamak halinde gerçekleşen, amorf Li_xSi alaşımından amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir [283]. Çevrim sayısı arttıkça, Si ve RGO'nin karakteristik pikleri daha da keskinleşerek, elektrot kinetiğinin bir aktivasyon süreci boyunca gelişmesine işaret ettiği düşünülmektedir [284].

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin çevrimsel voltametrisinin ilk çevriminde yaklaşık olarak 1,57V potansiyel değerinde bir pik gözlenmiştir. Bu pik, silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ile ilgilidir [240,280]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit anotun çevrimsel voltametri analizlerinde, katodik taramada, yaklaşık olarak 0,001V civarında bir pik gözlenmiştir. Gözlenen bu pik, kristalin silisyumun lityumla alaşım oluşturmalarını gösteren karakteristik pikdir [281]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit anot için, yaklaşık 0,76V potansiyel değerinde geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pik,

kompozit ile elektrolit arasında oluşan, SEI olarak adlandırılan ve sonraki çevrimlerde gözlenmeyen arayüzeyin oluşumuna atfedilebilir [285]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit anot için 0,2-0,6V aralığında gözlenen anodik pikler, yapıdan lityum iyonu çıkışını temsil eden anodik taramadaki amorf lityum-silisyum alaşımı (Li_xSi) ile amorf silisyum arasındaki faz geçişini göstermektedir [286,287]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit anot için, yaklaşık olarak ikinci ve üçüncü katodik taramada anodun geri dönüşebilir lityumlama reaksiyonundan dolayı oluşan 0,20V potansiyel değerinde bir pik gözlenmiştir [288]. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin 2. ve 3. çevrimdeki piklerinin üstüste binmesi, yüksek kararlılığa sahip lithasyon ve delithasyon elektrokimyasal proseslerini tanımlamaktadır [161].

Elektrotlardaki farklı oranlarda CCSi partikül içeriklerinin, elektrotların elektrokimyasal davranışlarını nasıl etkilediğini gözlemlemek için, farklı oranlarda silisyum içeren elektrot üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için 20CCSi / 40RGO / 40 ÇDKNT ve 60 CCSi / 20 RGO / 20 ÇDKNT elektrotları hazırlanmıştır. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT numunesinde ağırlıkça %20 oranında CCSi, %40 ÇDKNT ve % 40 RGO içermektedir. 60 CCSi / 20RGO / 20 ÇDKNT numunesi ise ağırlıkça %60CCSi, %20 ÇDKNT ve %20 RGO içermektedir.

Şekil 6.25.'de 20 CCSi / 40 RGO / 40 ÇDKNT, 40 CCSi / 30RGO / 30 ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarına ait çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.25. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT, 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT numunelerinin çevrimsel voltamogramları

Şekil 6.25.'de, ilk olarak, hem 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT hem de 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT çevrimsel voltametri analizlerinin ilk çevrimlerinde, yaklaşık olarak 1,57V potansiyel değerinde bir pik gözlenmiştir. Bu pikin, silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir [240,280]. 20 CCSi / 40RGO / 40 ÇDKNT numunesinin ilk katodik taramasında, yaklaşık olarak 0,68V değerinde geniş bir

indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pik, kompozit ile elektrolit arasında oluşan, katı elektrolit arayüzey (SEI) olarak adlandırılan ve sonraki çevrimlerde gözlenmeyen arayüzeyin oluşumuna atfedilebilir [289]. Li-Si alaşım reaksiyonu ($\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}$) ve interkalasyon, katodik taramada yer alan piklerle temsil edilir [274]. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit anodun çevrimsel voltametri analizinde, katodik taramada, yaklaşık olarak 0,001V civarında bir pik gözlenmiştir. Gözlenen bu pik, kristalin silisyumun lityumla alaşım oluşturmasını gösteren karakteristik pikdir [281]. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit anot için 0,2-0,6V aralığında gözlenen anodik pikler, yapıdan lityum iyonu çıkışını temsil eden amorf lityum-silisyum alaşımı (Li_xSi) ile amorf silisyum arasındaki faz geçişini göstermektedir [286,287].

60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit anot için, katodik taramada 0,77V potansiyel değerinde geniş bir pik gözlenmiştir. Bu pik, elektrolitin bozunmasından dolayı kompozit anot yüzeyinde oluşan SEI oluşumuna atfedilebilir. Kompozit anotların CV test sonuçlarında, SEI tabakasını temsil eden pikler arasında bir gerilim kayması gözlenmiştir. Chen ve ark. [290] karbon içeren anotlarda, grafit içeriğinin azaltılmasının, elektronik dirençte bir artış oluşturduğunu ve bu elektronik dirençteki artışın da elektrotun polarizasyon potansiyelinde artışa sebep olduğunu belirtmiştir.

Yaklaşık olarak 0,25V potansiyel değerlerinde, anodun geri dönüşebilir alaşımlama reaksiyonundan kaynaklanan katodik bir pik gözlenmiştir [291]. Anodik taramada, iki farklı pik gözlenmiştir. 0,3V ve 0,51V potansiyel değerindeki pikler, amorf silisyum ile Li_xSi alaşımı arasında meydana gelen faz dönüşümünü temsil etmektedir. Bu sonuçlar literatürde yer alan önceki çalışmalar ile uyumludur [164,292].

60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit anodun çevrimsel voltametre analizinde 0,3V ve 0,51V potansiyel değerindeki karakteristik piklerin gözlenmesinin sebebi, anotta, diğer kompozit anotlara kıyasla daha fazla oranda silisyum miktarı içermesine atfedilebilir. Kristalin silisyum amorf silisyuma dönüşürken, şarj/deşarj prosesi süresince küçük bir miktar kalıntı silisyum kalmış olabilir. Piklerin şiddetlerinde küçük artış, bu kalıntı kristalin silisyuma atfedilebilir [290].

Tüm numunelerin CV analizlerinde, ilk çevrimlerinde gözlenen SEI tabakasını temsil eden pikler, sonraki çevrimlerde gözlenmemiştir. Bu durum, oluşan SEI tabakalarının kararlı olduğunu göstermektedir [234].

Si, CCSi, 50Si/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numuneleri SEI oluşum voltajı ve SEI pik alanı açılarından değerlendirildiğinde, elektrotlardaki karbon içeriği arttıkça, SEI oluşum voltaj değerinin düşerken, SEI pik alanının arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, yapıya eklenen yüksek yüzey alanına sahip RGO ve ÇDKNT'ün oluşturduğu ağ yapısı ile elektrodun yüzey alanını arttırdıkları düşünülmektedir [293]. Yue ve ark. 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, nanoboyutta silisyum ve ÇDKNT kullanarak, filtrasyon metoduyla Si/ÇDKNT kompozit kağıtlar üretmişler ve bu kağıtların elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda oluşan SEI tabakasının elektron geçişi için yalıtkan, lityum iyon transferinde ise iletken özellikte olduğunu; bu özelliği ile de lityumun yapıya girişini ve çıkışını daha da kolaylaştırdığını belirtmişlerdir [294]. SEI oluşum voltajının düşmesinin sebebi olarak da, yapıdaki karbon içeriğinin artması nedeniyle elektrottaki polarizasyon potansiyelini düşüren bir elektronik direnç azalmasının meydana geldiği düşünülmektedir [290].

Si, CCSi, 50CCSi/50RGO, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT numunelerinin CV analizleri, anodik ve katodik piklerin pik şiddetleri açısından değerlendirildiğinde, en yüksek pik akım şiddetleri saf silisyumda gözlenmiştir. Saf silisyum dışında karbon içeren elektrotlarda, yapıdaki ÇDKNT ve RGO miktarı arttıkça, elektrotların sergiledikleri anodik pik şiddetlerindeki artış ve katodik pik şiddetlerindeki düşüş gözlenmiştir. Böylelikle, elektrot yapılarında yer alan ÇDKNT ve RGO karbon bazlı yapıların, elektrot/elektrolit arayüzey alanını artırarak lityum giriş ve çıkış geri dönüşebilirliğini arttırdığı ve daha fazla lityum iyonunun elektrotta ulaşılabilir olduğunu göstermektedir [295].

Si, CCSi, 50CCSi/50RGO, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT numunelerinin CV analizlerinde, silisyum redoks

potansiyelleri farkından polarizasyon değerini veren ΔE 'leri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1.'de verilmiştir.

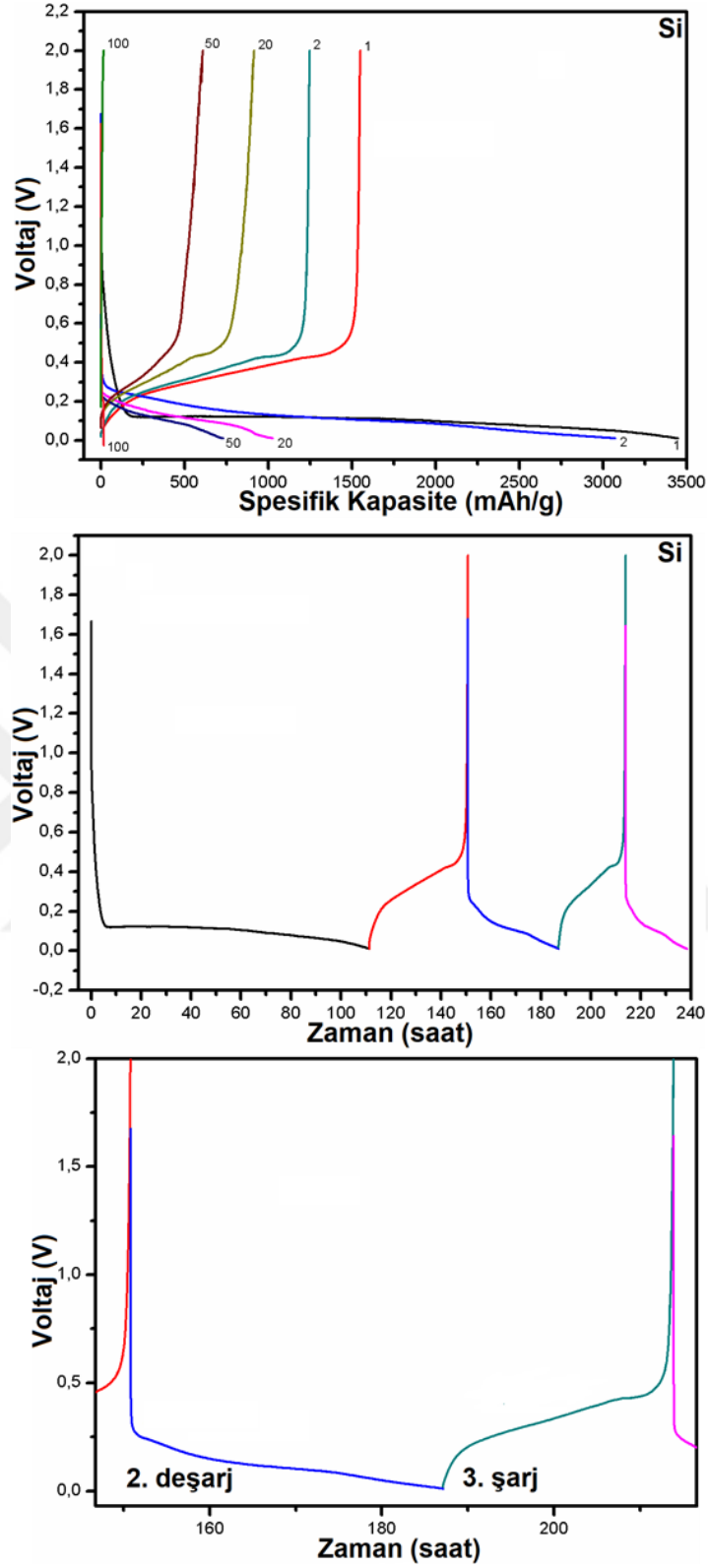
Tablo 6.1. Si, CCSi, 50CCSi/50RGO, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT numunelerinin ΔE (V) değerleri

Numune İsmi	ΔE (V)
Si	0,342
CCSi	0,271
CCSi/RGO	0,192
40Si	0,058
20Si	0,151
60Si	0,25

Tablo 6.1.'den numuneler arasında saf silisyum elektrodunun en yüksek polarizasyon değerini sergilerken, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunesinin en düşük polarizasyon değerini sergilediği görülmektedir. Elde edilen polarizasyon değerlerine göre, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT numunelerinin redox potansiyelleri geri dönüşebilir özellik sergilerken, saf silisyum, CCSi ve 50CCSi/50RGO numunelerinin redoks potansiyelleri 150 mV'dan yüksek oldukları için, geri dönüşümsüz özellik sergilemektedirler [296].

Çevrimsel voltametri analizi sonuçlarından, 6 farklı elektrot içerisinde 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrotlarının SEI oluşum reaksiyonundan sonra silisyumun lityum ile gösterdiği katodik ve anodik reaksiyon pikleri nerdeyse aynı akım şiddet değerlerini göstermiştir. Bu durum özellikle 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ($\Delta E < 90\text{mV}$) kompozit elektrot yapısında başarılı bir tersinir elektrokimyasal reaksiyonunun elde edildiğini göstermektedir [297].

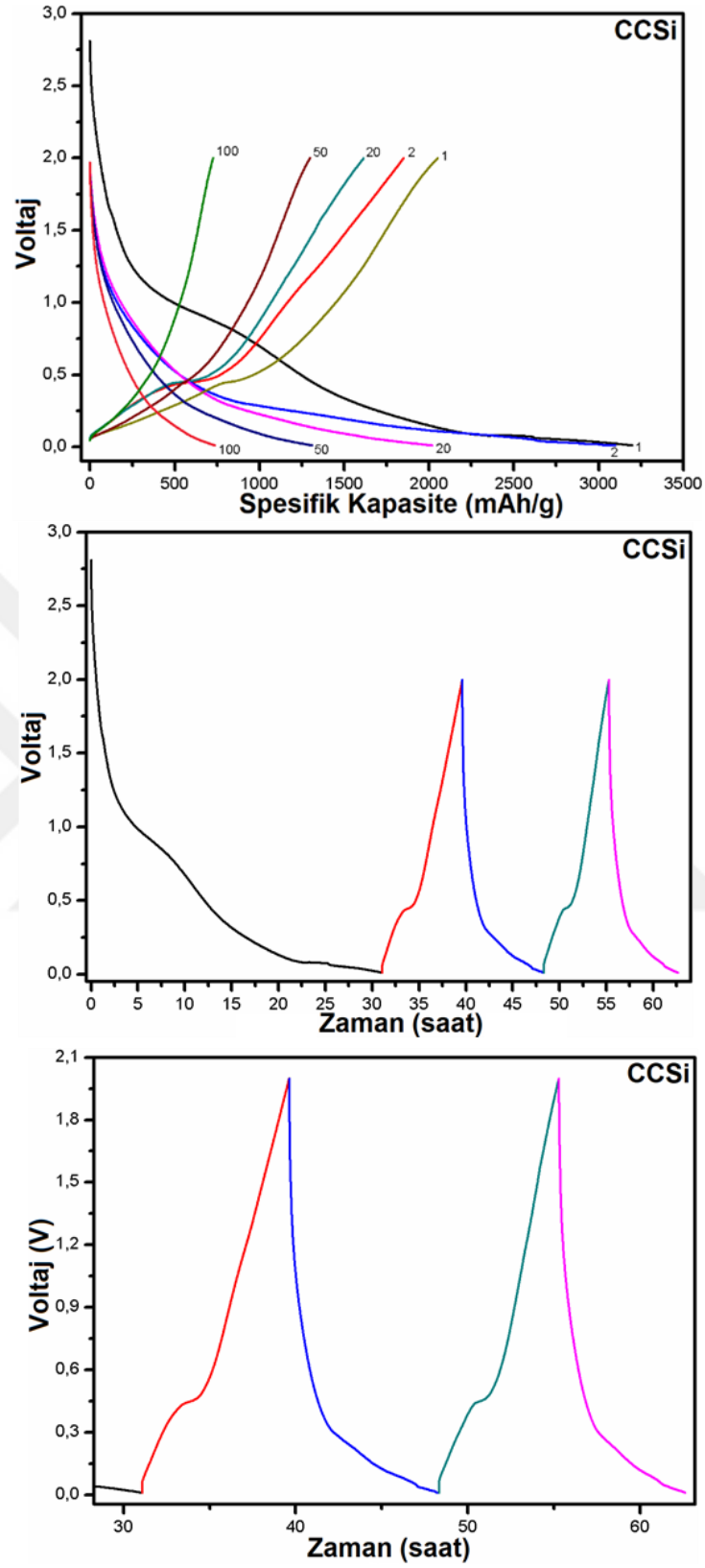
Şekil 6.26.(a), Si elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.26.(b) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.26.(c) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlştırılmış halini göstermektedir.



Şekil 6.26. (a) Si elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) Si elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

Şekil 6.26.(a)'da saf silisyum elektrot yaklaşık 3450 mAh/g ilk deşarj kapasitesine karşılık sadece 1549 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstermiş ve ilk kulombik verimliliğinin % 47 olduğu gözlenmiştir. Shen ve ark. tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, saf silisyum elektrot için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri arasındaki farkın parçalanmış silisyum partikülleri arasına sıkışmış lityum iyonları olarak açıklamıştır [298]. Saf silisyumun kapasite-voltaj davranışına bakıldığında, ilk deşarj eğrisinde 0,18V civarında gözlenen plato, sonraki çevrimlerde 0,22V potansiyel değerinde gözlenmiştir. Bununla birlikte şarj eğrisinde yaklaşık olarak 0,52V civarında bir plato gözlenmiştir. Silisyum elektrodunun voltaj-kapasite profilinde gözlenen bu platolar, Şekil 6.26.(b), Si elektrodun voltaj-zaman eğrilerinde de gözlenmiştir. Ek olarak, voltaj-kapasite profilinde tam olarak gözlenemeyen 0,38V potansiyel değerindeki oksidasyon reaksiyonuna ait plato, voltaj-zaman eğrilerinde açıkça gözlenmiştir. Bu değerler, saf silisyum elektrodun CV sonuçlarındaki pikleri doğrulamaktadır.

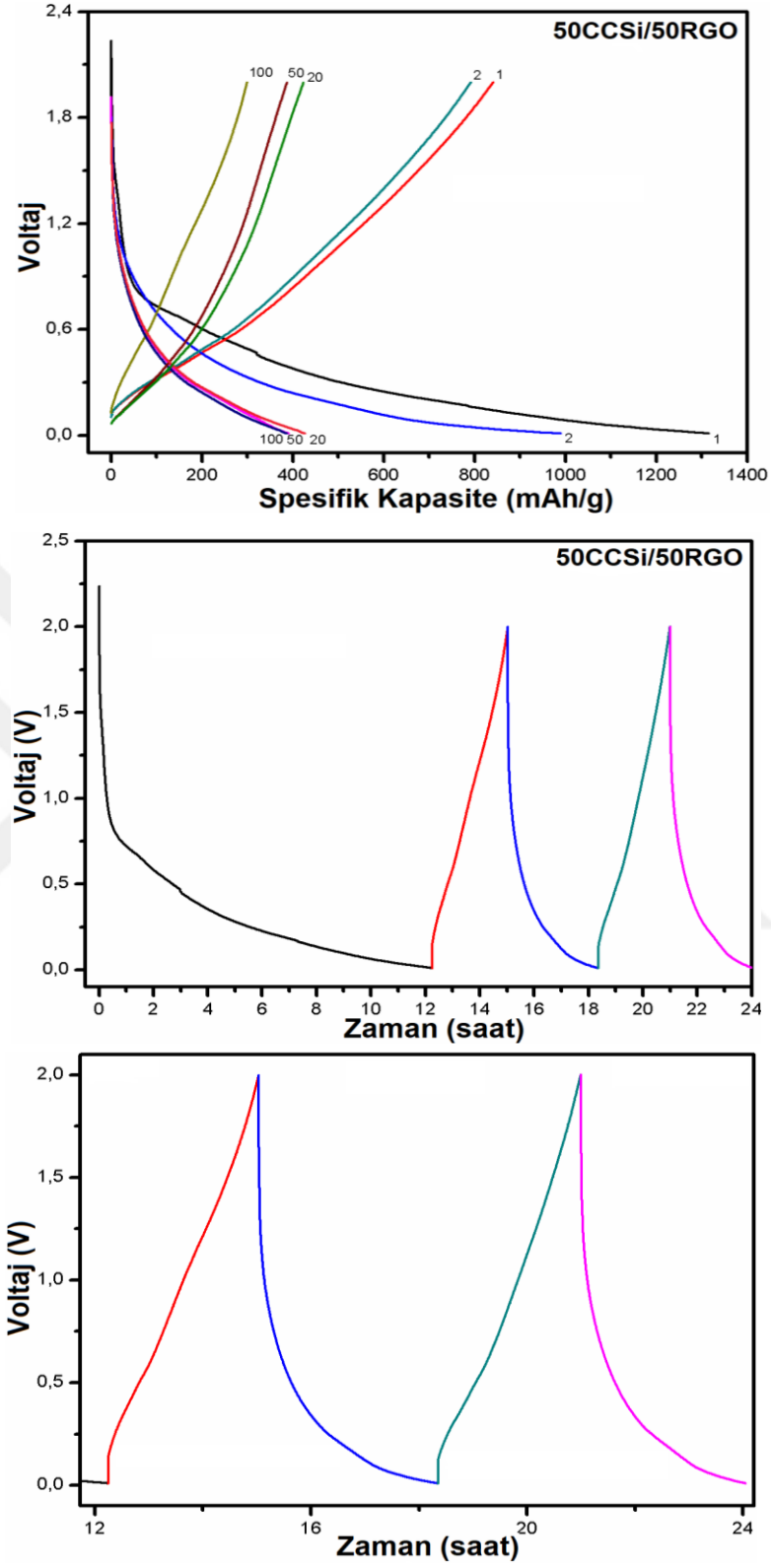
Şekil 6.27.(a), CCSi elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.27.(b) CCSi elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.27.(c) CCSi elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlştırılmış halini göstermektedir.



Şekil 6.27. (a) CCSi elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) CCSi elektrodunun ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi ve (c) CCSi elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

CCSi elektrot, yaklaşık olarak 3198 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 1850 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek %57'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. CCSi elektrodun ilk galvanostatik deşarj kapasiteleri eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,78V potansiyel değerlerinde ,sırasıyla silisyum partiküllerinin karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların lityum ile reaksiyonunu ve SEI oluşumunu belirten platolar gözlenmiştir [7,9,10]. Bu platolar, CCSi elektrodun voltaj-zaman eğrilerini veren Şekil 6.27.(b) ve Şekil 6.27.(c)'de de açık bir şekilde gözlenmiştir. Şekil 6.27.(b)'den ilk iki çevrimde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarının 0,25V potansiyel değerinde ve indirgenme reaksiyonlarının ise 0,25V ve 0,001V potansiyel değerlerinde gerçekleştikleri gözlenmektedir. Bu potansiyel değerleri, CCSi anodun CV sonuçları ile uyumludur.

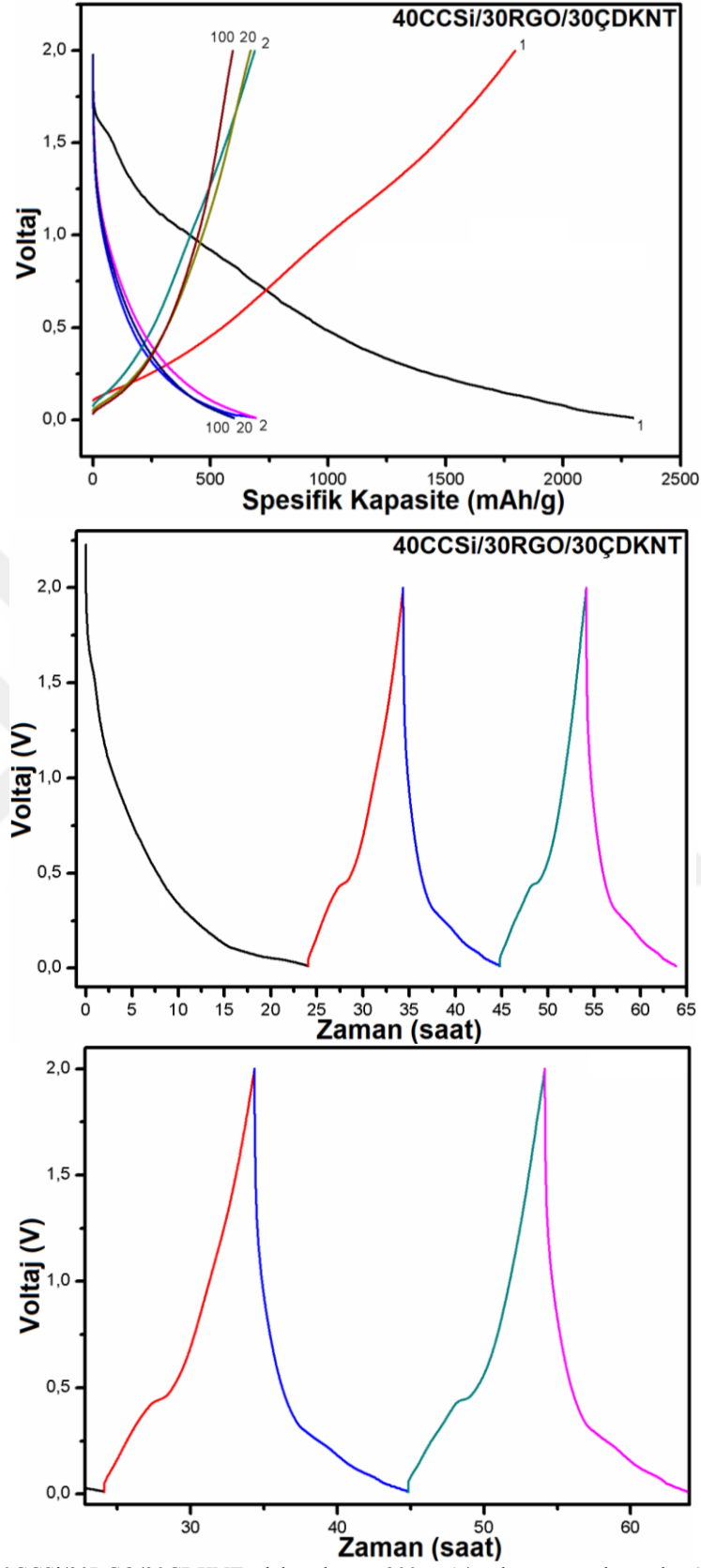
Şekil 6.28.(a), 50CCSi/50RGO elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.28.(b) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.28.(c) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış halini göstermektedir.



Şekil 6.28. (a) 50CCSi/50RGO elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) 50CCSi/50RGO elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

50CCSi/50RGO elektrot yaklaşık olarak 1315 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 842 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %64'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 50CCSi/50RGO elektrodun ilk galvanostatik deşarj kapasiteleri eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,77V potansiyel değerlerinde, sırasıyla silisyum partiküllerinin karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların lityum ile reaksiyonunu ve SEI oluşumunu belirten platolar gözlenmiştir [7,9]. Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.28.(b), SEI oluşumunu belirten plato 0,77V değerinde açıkça gözlenebilmektedir. Şekil 6.28.(b) ve (c)'de 2. deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 0,19V ve 0,05V potansiyel değerlerinde, iki tane plato gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 6.28.(c)'de 0,15V, 0,38V ve 0,52V potansiyel değerlerinde, lityumun RGO tabakaları ile reaksiyonunu ve oksidasyon reaksiyonlarını temsil eden platolar açıkça gözlenmiştir. Bu potansiyel değerleri, 50CCSi/50RGO anodun CV sonuçları ile uyumludur.

Şekil 6.29.(a), 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.29.(b) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.29.(c) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış halini göstermektedir.



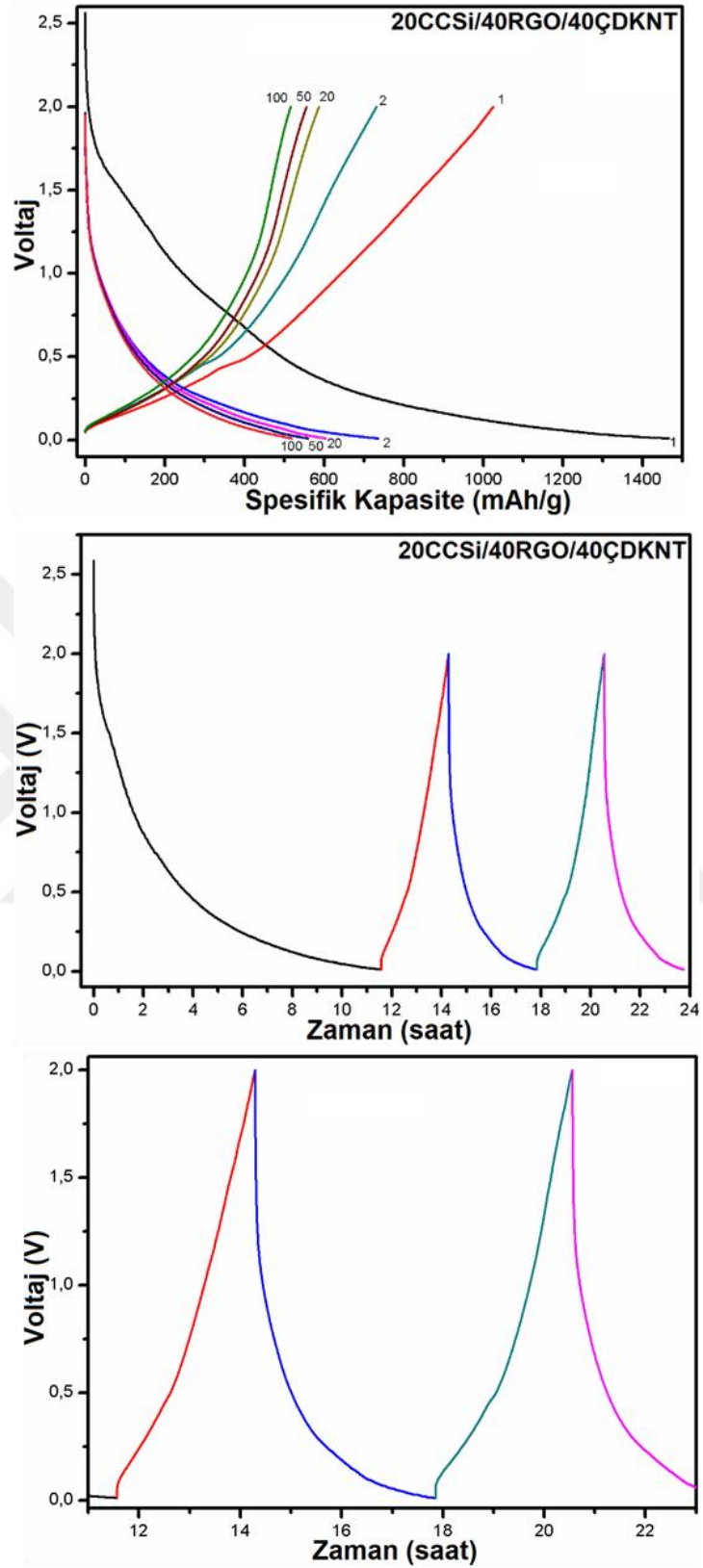
Şekil 6.29. (a) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

40CCSi / 30RGO / 30 ÇDKNT elektrot yaklaşık olarak 2298 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 1797 mAh/g ilk Şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %78'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 40CCSi kompozit anot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,76V potansiyel değerlerinde, sırasıyla silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ve katı elektrolit arayüzey oluşumunu temsil iki plato gözlenmiştir.

Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.29.(b) ve (c)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,20V ve 0,05V potansiyel değerlerinde, iki tane plato gözlenmiştir. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,44V potansiyel değerinde, oksidasyon reaksiyonunu temsil eden bir plato açıkça gözlenmiştir. Bu potansiyel değerleri, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT anodunun CV sonuçları ile uyumludur.

Elektrotlardaki farklı oranlarda CCSi tozu, RGO ve ÇDKNT oranlarının, elektrotların elektrokimyasal davranışlarını nasıl etkilediğini gözlemlemek için, farklı oranlarda silisyum içeren elektrot üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.30.(a), 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.30.(b) 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.30.(c) 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış halini göstermektedir.

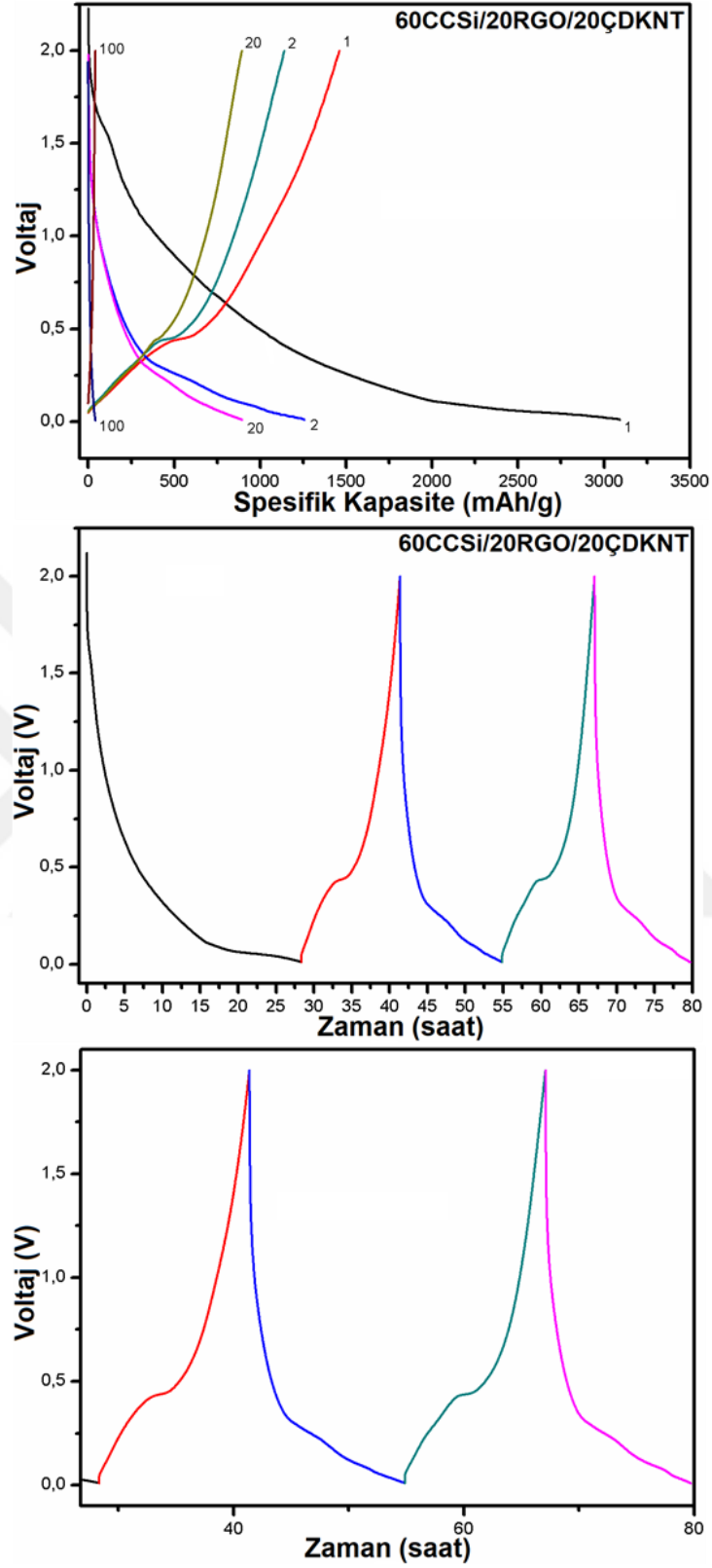


Şekil 6.30.(a) 20CCSi/40RGO/40CDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profilleri, (b) ilk iki çevrim voltaj-zaman profili, (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrot yaklaşık olarak 1467 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 1026 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %70'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. Bu sonuç, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit anodun ilk kulombik verimliliğinden daha düşüktür. Bunun sebebi olarak, 20CCSi / 40RGO / 40 ÇDKNT kompozit anodun yüksek oranda ÇDKNT ve RGO içermesi, aynı zamanda yüksek yüzey alanına sahip bu malzemelerin geri dönüşümsüz Li iyonunun yerleştirilmesine (tuzaklanmasına) ve SEI filminin büyümesine eğilimli olması nedeni de bir sebep olabilir [299].

20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit anot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,68V potansiyel değerlerinde, sırasıyla silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ve SEI tabakası oluşumunu temsil eden iki plato gözlenmiştir. Bu platolar Şekil 6.30.(b)'de, ilk deşarj eğrisinde açıkça görülmektedir. Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.30.(b) ve (c)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,20V ve yaklaşık olarak 0,05V potansiyel değerlerinde, indirgenme reaksiyonlarını temsil eden iki tane plato gözlenmiştir. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,44V potansiyel değerinde, oksidasyon reaksiyonunu temsil eden bir plato açıkça gözlenmiştir. Bu potansiyel değerleri, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT anodunun CV sonuçları ile uyumludur.

Şekil 6.31.(a), 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.31.(b) 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun ilk iki için çevrim voltaj-zaman profilini ve Şekil 6.31.(c) 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun ilk iki çevrim için voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış halini göstermektedir.



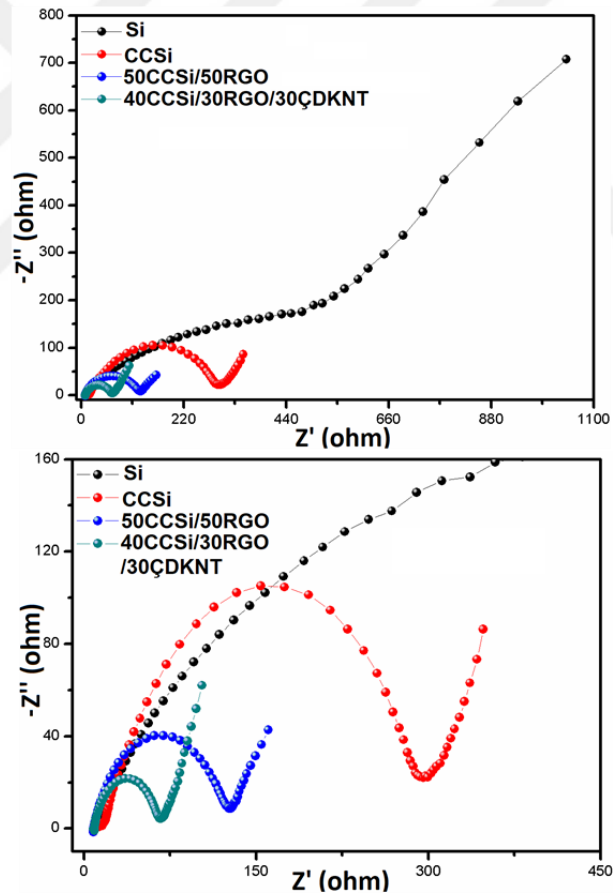
Şekil 6.31. (a) 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi ve (c) ilk iki çevrim voltaj-zaman profilinin yakınlaştırılmış hali

60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodu yaklaşık olarak 3994 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 3094 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %47'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit anot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,77V potansiyel değerlerinde, sırasıyla silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ve SEI tabakası oluşumunu temsil eden iki plato gözlenmiştir. Bu platolar Şekil 6.31.(b)'de, ilk deşarj eğrisinde açıkça görülmektedir. Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.31.(b) ve (c)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,21V ve yaklaşık olarak 0,09V potansiyel değerlerinde, indirgenme reaksiyonlarını temsil eden (kristal fazdan-amorf faza geçişi) iki tane plato gözlenmiştir [300]. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,15V, 0,3V ve 0,51V potansiyel değerinde, lityumun RGO tabakaları ile reaksiyonunu ve oksidasyon reaksiyonlarını temsil eden platolar açıkça gözlenmiştir. Bu potansiyel değerleri, 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT anodunun CV sonuçları ile uyumludur.

Elektrotların şarj-deşarj kapasitesi/voltaj profillerinden, elektrot yapılarında bulunan ÇDKNT ve RGO miktarı arttıkça; elektrotların sergiledikleri ilk deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebinin elektrotlardaki silisyum miktarının azalması olduğu düşünülmektedir [301]. Tokur ve ark. 2016 yılında yaptıkları çalışmada, farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit içeren kompozit elektrotlar üretmişlerdir. Ürettikleri elektrotların ilk deşarj kapasitelerini incelediklerinde, en düşük ilk deşarj kapasitesini, ağırlıkça en az oranda silisyum içeren kompozit elektrodun sergilediğini gözlemlemişlerdir [271]. Kompozit elektrot yapısında silisyumun hem karbon kaplı olması hem de indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında kalması, silisyumun elektrokimyasal lithasyonunu limitlediği düşünülmektedir [234]. Bununla birlikte, elektrotlardaki ÇDKNT ve RGO oranı arttırıldığında, elektrotların ilk kulombik verimlilik değerlerinde artış gözlenmiştir ve en yüksek kulombik verimlilik, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunda gözlenmiştir. Bunun sebeplerinden bir tanesi olarak elektrot yapısında bulunan ÇDKNT'lerin ,elektrolitin ayrışmasını baskıladığını ve katı elektrolit arayüzeyini stabilize ettiği düşünülmektedir [302]. Diğer bir sebep olarak kompozit elektrot yapısında bulunan RGO tabakalarının, elektrodun yapısal bütünlüğünü sürdürmesine yardımcı olduğu düşünülmektedir

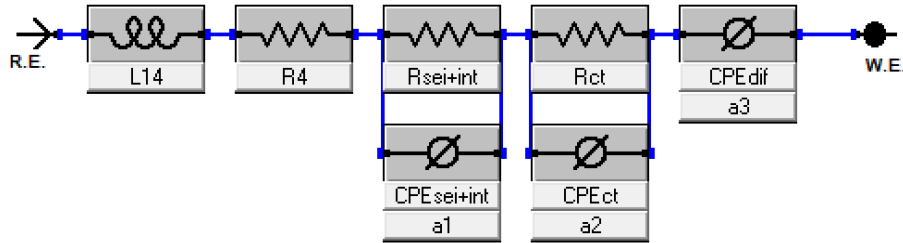
[260]. Elektrotların CV analizi sonuçları incelendiğinde, elektrotlardaki karbon içeriği arttıkça, SEI oluşum voltaj değerinin düşerken, SEI pik alanının arttığı gözlenmiştir. Bu sebeple elektrotların ilk deşarj ve şarj kapasiteleri arasındaki farkın sebebi SEI oluşumu olduğu düşünülmektedir [262].

Numunelere uygulanan karbon kaplamanın, ÇDKNT ve RGO takviyesinin elektrotlar üzerindeki elektriksel direncini incelemek için Si, CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların elektrokimyasal çevrim testi öncesi elektrokimyasal empedans ölçümleri yapılmış ve elektrotların Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6.32.(a) ve (b)'de pillerin elektrokimyasal testi yapılmadan önceki Nyquist eğrilerini göstermektedir.



Şekil 6.32. (a) Si, CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların karşılaştırmalı Nyquist grafikleri ve (b) Nyquist grafiklerinin yakınlaştırılmış durumu

Çevrim sırasında hücre içerisinde meydana gelebilecek dirençlerin belirlenebilmesi için Bode ve Nyquist grafikleri, Şekil 6.33.'de gösterilen devreyle, hata oranı $<2 \cdot 10^{-3}$ olacak şekilde denkleştirilmiştir.



Şekil 6.33. Nyquist grafiklerine uydurulan devre şeması

Wang ve ark., yaptıkları her iki çalışmada da, ürettikleri silisyum ve ÇDKNT içeren anotların EIS analizinde yukarıda gösterilen devre şemasını kullanmışlardır [303,304].

Yüksek frekanslı bölgede, empedans spektroskopisi küçük bir eğri oluşturur. Devre şeması üzerinde gözlenen L indüktansı, yüksek frekanslı bölgede, yarı hücrenin dışı ile elektrot arasındaki direncin varlığını göstermektedir [305]. Devrede gözlenen R_e direnci, hücre içerisinde yer alan elektrolit, seperatör gibi bileşenlerin direncini temsil etmektedir. EIS düzeninde yüksek frekans bölgesine yerleşmiş olan ilk yarım daire, elektrolitin bozunması sonucunda anot yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit arayüzey olarak adlandırılan yapının varlığını, devrede yer alan $R_{sei+int}$ direnci ise hem bu yapıdan kaynaklanan direnci hem de silisyum partiküllerinin kendi aralarındaki ve karbon yapıları ile akım toplayıcı arasındaki bağ direncini temsil etmektedir. Orta frekans bölgesinde yer alan yarım daire, amorf karbon, RGO, ÇDKNT ve silisyum partiküllerini içeren elektrot bileşenleri ve akım toplayıcılar arasındaki elektriksel teması temsil eden elektrot/elektrolit arayüzeyindeki çift katmanlı kapasitansla ve yük taşıma direnci (R_{ct}) ilişkilidir [306]. Düşük frekanslı bölgede, bir Warburg empedansı difüzyon karakterizasyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Bir CPE_{dif} devre elemanı sonsuz uzunlukta bir Warburg elemanının karakterizasyonunu üretebilir özellikte bir devre elemanı olduğu için ve de Warburg empedansı, Nyquist grafiğini devreye eşleme sırasında başarısızlığa yol açtığından dolayı böyle bir tercih gerçekleştirilmiştir [307]. Aktif malzemede kullanılan silisyum partiküllerinin boyutları ortalama olarak değişken olduğu için devre üzerinde devre elemanı seçimlerinde kapasitans yerine

CPE kullanılmıştır. Devre şemasında yer alan $CPE_{sei+int}$ ve CPE_{ct} devre elemanları, hem arayüzdeki çift katmanlı kapasitans hem de aktif malzemedeki lityum iyon interkalasyon kapasitansıdır [308]. EIS analizinde lityum iyonunun difüzyon katsayısını bulmak için aşağıda yer alan denklemden yararlanılmıştır:

$$D_{Li} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^2 F^4 C_{Li}^2 \delta^2 \quad (6.1)$$

R : Gaz sabiti (8,3145 J/(mol.K))

T : Sıcaklık (K)

A : Elektrodun yüzey alanı

n : İndirgeme süresince molekül başına düşen elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96,485 C/mol)

C_{Li} : Elektrolitteki lityum iyon konsantrasyonu (mol/L)

δ : Warburg katsayısı

δ değeri, reel empedans değerlerinin (Z') , açısal hızın eksi kareköküne karşı çizilen grafiğin eğimidir.

C_{Li} değeri olarak, tüm pil üretimlerinde aynı elektrolit kullanıldığı için, (1M $LiPF_6$ tuz içeren elektrolit), elektrolitteki Li iyon konsantrasyon değeri 1M olarak alınmıştır [223].

EIS analizi sonucunda Si,CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotlarında meydana gelen dirençler Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Si,CCSi, CCSi/RGO ve 40CCSi elektrotlarda meydana gelen dirençler ve kapasitansları

<i>Numune ismi</i>	<i>L</i> (F) ($\times 10^{-9}$)	<i>R_e</i> (ohm)	<i>R_{sei+int}</i> (ohm)	<i>CPE_{sei+int}</i> (F) ($\times 10^{-7}$)	<i>R_{ct}</i> (ohm)	<i>CPE_{ct}</i> (F) ($\times 10^{-6}$)	<i>CPE_(D)</i> (F) ($\times 10^{-4}$)	<i>Li⁺</i> <i>Diffüzyon</i> <i>Katsayısı</i> (cm^2/s) ($\times 10^{-14}$)
Si	88,32	12,69	112,9	88,93	689,9	534,63	36,12	1,128
CCSi	67,01	12,10	17,94	23,61	320	48,58	24,22	16,54
CCSi/RGO	25,81	10,84	16,680	16,1	130,4	23,353	15,97	318
40CCSi/30RGO/30ÇDKNT	16,81	8,62	14,40	12,07	58,07	8,990	13,72	372,7

Elektrotlarda yer alan karbon miktarı arttıkça (karbon kaplama, RGO ve/veya ÇDKNT), elektrotların L indüktans ve Re dirençlerinde düşüş gözlenmiştir. Karşılaştırılan elektrotlar arasında en düşük L indüktans ve Re direncini 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu sergilerken, en yüksek L indüktans ve Re direncini dirençleri Si elektrodu sergilemiştir. L indüktans ve Re direnci, aynı zamanda elektrotların kalitesi ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlanmanın bir ölçüsü olduğu için, en yüksek elektrot kalitesinin ve en iyi bağlanmanın 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunda gözlemlendiği söylenebilmektedir. Elde edilen sonuçtan, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrot yapısında yer alan RGO ve ÇDKNT'lerin, elektrotların parçalanmasını engellediği ve elektrodu stabil tutmada yardımcı olduğu söylenebilmektedir [309]. Dolayısıyla benzer bir sonuç da CCSi/RGO elektrodu için de geçerlidir.

EIS analizi sonucunda en yüksek R_{sei} direncini ve R_{ct} direncini, Si elektrotun sergilediği gözlenmiştir. Si elektrodunu sırasıyla CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu izlemiştir. Yukarıda yer alan 4 numune içerisinde en düşük SEI ve yük taşıma direncini, beklenildiği gibi 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu sergilemiştir. Silisyum partiküllerinin yumurta sarısı- kabuk morfolojili yapıya hale getirilmesiyle, yapıda bir iletken karbon yapısı oluşturulmuştur. Oluşturulan bu karbon yapısı ile elde edilen daha iyi kontakt, lityum iyonları ve elektronlar için daha verimli yolların elde edilmesine imkan sağlamış, böylelikle SEI ve yük taşıma direncinin düşmesine sebep olmuştur. Aynı zamanda CCSi elektrodunun CPE_{sei} ve CPE_{ct} kapasitanslarının, Si elektrodunun CPE_{sei} ve

CPE_{ct} kapasitans değerlerinden daha düşük olması, lityum iyon interkalasyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir [310].

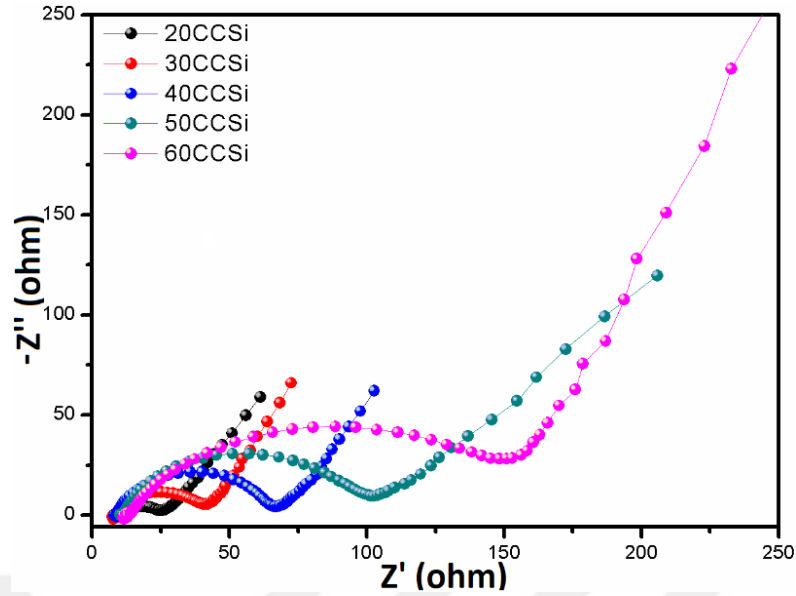
CCSi elektroduna GO eklenmesiyle elde edilen 50CCSi/50RGO elektrodu, CCSi elektrodundan daha düşük SEI ve yük taşıma direnci göstermiştir. Dirençlerde meydana gelen bu düşüşün, hem silisyumun etrafındaki karbon tabakasının silisyumun yüzey iletkenliğini artırması hem de indirgenmiş grafen oksit tabakalarının yapısının kompozit elektrodun elektriksel iletkenliğini artırması olduğu düşünülmektedir [311]. Ayrıca bu sonuç indirgenmiş grafen oksit tabakalarının, elektrolitin nüfuz etmesini kolaylaştıran gözenekli yapısına ve yüksek yüzey alanına atfedilebilir [312]. Aynı zamanda 50CCSi/50RGO elektrodunun CPE_{sei} ve CPE_{ct} kapasitanslarının, CCSi elektrodunun CPE_{sei} ve CPE_{ct} kapasitans değerlerinden daha düşük olması, lityum iyon interkalasyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir [310].

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu, $14,40\Omega$ ve $58,07\Omega$ değerleri ile en düşük R_{sei} ve R_{ct} dirençlerini sergilemiştir. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yapısında yer alan %30 oranındaki RGO ve %30 oranındaki ÇDKNT'lerin, elektrodun hem iletkenliğini arttırmasına hem de aktif malzemelerin yapısal kararlılığının korunmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir. Böylelikle bu direnç değerlerinin, diğer elektrotlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte CPE_{sei} ve CPE_{ct} değerlerinin de düşmüş olması, yapıda lityum interkalasyonunun ve daha ince bir SEI tabakası oluştuğunu göstermektedir [312].

Karşılaştırılan dört elektrodun Li^+ iyonu difüzyon dirençleri ve Li^+ iyonu difüzyon katsayıları incelendiğinde, hiç karbon içermeyen Si elektrodunun difüzyon direncinin $36,12 \times 10^{-4}$ F ve Li^+ difüzyon katsayısının $1,128 \times 10^{-14}$ cm^2/s olduğu, 40CCSi elektrodunun Li^+ difüzyon direncinin ise $13,72 \times 10^{-4}$ F ve Li^+ iyonu difüzyon katsayısının $372,7 \times 10^{-14}$ cm^2/s olduğu gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, silisyum içerisinde Li iyonu difüzyon katsayısının 10^{-14} ile 10^{-13} cm^2/s olduğu belirtilmektedir [57].

EIS sonuçlarını Li^+ difüzyonu açısından değerlendirdiğimizde, elektrot yapılarındaki karbon miktarı (RGO ve/veya ÇDKNT içerik miktarı) arttığında, elektrotların difüzyon direncinde azalma ve Li^+ difüzyon katsayısında ise artış olduğu, en düşük Li^+ difüzyon direnci ve en yüksek Li^+ difüzyon katsayısı 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunda gözlenmiştir. Bunun sebebinin, indirgenmiş grafen oksit katmanları arasına yerleştirilen dolaşmış ÇDKNT'lerin, iyonların grafen matrisinin iç kısımlarına kolay erişimini sağlaması olarak düşünülmüştür [313]. En düşük Li^+ difüzyon katsayısının 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunda görülmesinin sebeplerinden biri olarak da elektrot yapısında yer alan indirgenmiş grafen oksit yapraklarının, kompozit elektrotun yüksek iletkenliğini koruyabildiğini ve böylelikle hızlı elektron taşınmasını sağlayabildiğini göstermektedir [314]. Ek olarak bu durum indirgenmiş grafen oksit tabakalarının yeniden istiflenmelerini önlemek ve böylece elektrolit tarafından kolay penetrasyon sağlamak için, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının tabakaları arasında araya giren yüksek iletken ÇDKNT'lerin olumlu etkisini yansıtmaktadır [315].

Elektrotlardaki farklı oranlarda yumurta sarısı-kabuk yapılu silisyum, RGO ve ÇDKNT oranlarının, elektrotların dirençlerini nasıl etkilediğini gözlemlemek için, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/ 30 ÇDKNT, 50CCSi /25RGO/ 25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/ 20ÇDKNT elektrotlarına EIS analizi uygulanmıştır. Analiz sonucunda elde edilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6.34.'de verilmiştir.



Şekil 6.34. (a) 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarının karşılaştırmalı Nyquist grafikleri

EIS analizi sonucunda 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarında meydana gelen dirençler Tablo 6.3.'de verilmiştir.

Tablo 6.3. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarında meydana gelen dirençler ve kapasitansları

Numune ismi	$L (F) (\times 10^{-8})$	R_e (ohm)	$R_{sei+int}$ (ohm)	CPE_{sei+i} $n_t (F)$ ($\times 10^{-7}$)	R_{ct} (ohm)	CPE_{ct} (F) ($\times 10^{-6}$)	$CPE(D)(F)$ ($\times 10^{-4}$)	Li^+ Difüzyon Katsayısı (cm^2/s) ($\times 10^{-14}$)
20CCSi/40RGO/40ÇDKNT	12,04	8,225	8,632	7,266	34,83	6,822	4,63	419,2
30CCSi/35RGO/35ÇDKNT	15,08	8,5	14,18	9,730	42,85	7,2835	7,87	381,7
40CCSi/30RGO/30ÇDKNT	16,81	8,62	14,40	12,07	58,07	8,990	13,72	372,7
50CCSi/25RGO/25ÇDKNT	24,7	10,36	16,18	16,737	117	18,977	21,75	2,783
60CCSi/20RGO/20ÇDKNT	33,13	12,42	17,31	25,139	143,4	27,336	31,84	2,92

RGO ve ÇDKNT içeren elektrotların EIS analizi sonuçları incelendiğinde, elektrotların üretiminde kullanılan RGO ve ÇDKNT miktarı arttıkça, Nyquist grafiklerinin çember çaplarında azalma ve elektrotlarda meydana gelen dirençlerde düşüş gözlenmiştir. Kompozit elektrot yapısındaki RGO ve ÇDKNT miktarının artmasıyla, L indüktans ve R_e direncinin düşmesi, RGO ve ÇDKNT'lerin elektrotların akım toplayıcı ile iyi bir bağlanma sağlanmasında aktif rol aldığını göstermektedir. Welna ve ark. 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, aktif malzemede yer alan ÇDKNT'lerin lityumun adsorbe edilebileceği daha fazla alan sağladığını ve mevcut akım toplayıcıya elektriksel sürekliliğin korunmasına yardımcı olduğunu gözlemlediklerini belirtmişlerdir [293].

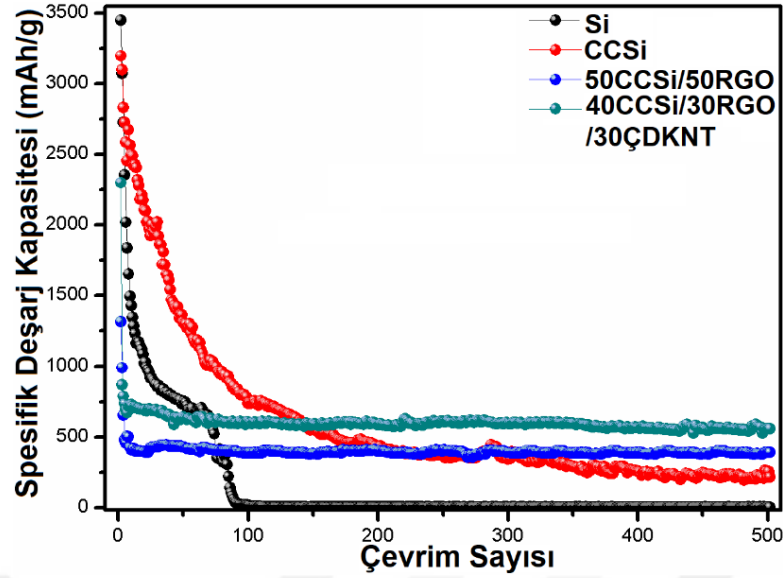
Elektrotların yapılarındaki karbon oranı arttıkça $R_{sei+int}$ direncinin ve $CPE_{sei+int}$ kapasitans değerinin düşmesi, elektron transferinin kolaylaştıkça polarizasyonun düştüğünü göstermektedir [308]. Elektrotların CV analizleri incelendiğinde, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunda SEI oluşum voltajının 0,68V potansiyel değeri ve 0,0011A akım değerinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bununla birlikte kompozit elektrotlar arasında en yüksek $R_{sei+int}$ direncini ve $CPE_{sei+int}$ kapasitans değerini sergileyen 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun CV analizinde, SEI tabakasının 0,77V potansiyel değerinde ve $2,35 \times 10^{-4} A$ akım değerinde oluştuğu gözlenmiştir. Bu iki kompozit elektrotların Li^+ iyon difüzyon dirençleri ve Li^+ iyon difüzyon katsayıları incelendiğinde, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunun difüzyon direncinin $4,63 \times 10^{-4} F$ ve Li^+ iyon difüzyon katsayısının $419,2 \times 10^{-14} cm^2/s$, 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun Li^+ difüzyon direncinin ise $31,84 \times 10^{-4} F$ ve Li^+ iyon difüzyon katsayısının $2,92 \times 10^{-14} cm^2/s$ olduğu gözlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda, daha yüksek Li^+ difüzyon katsayısının, daha hızlı hücre reaksiyon kinetiğini ifade ettiği belirtilmiştir [316]. Bununla birlikte Nyquist grafiğinde difüzyonu temsil eden kuyruğun kısa olması da daha hızlı ve daha kolay Li^+ iyonu difüzyonunu temsil etmektedir [264]. Dolayısıyla 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT elektrodunda Li^+ difüzyonunun daha hızlı ve kolay gerçekleştiği söylenebilmektedir. Sonuç olarak tüm kompozit elektrotların EIS analizi sonuçlarının, CV analizi sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, Si elektrodu dışındaki diğer numunelerin R_{sei} dirençleri, 20 ohm'dan düşük olduğu için, bunlar Nyquist

grafiklerinde gözlenememiştir. Benzer bir durum, Tokur ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada da gözlenmiştir [228].

Kompozit elektrotları R_{ct} direnci açısından değerlendirdiğimizde, tüm elektrotlar arasında en düşük R_{ct} direncini 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit elektrodu sergilerken, en yüksek R_{ct} değerini 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun sergilediği gözlenmiştir. Kompozit elektrotlarda yer alan RGO ve ÇDKNT, hem elektrotların elektriksel iletkenliğini arttırırken, bir yandan da elektrodun yapısal bütünlüğünün korunmasına yardımcı olmaktadır. Li ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, geliştirdikleri silisyum/grafit anot ve silisyum/grafit/ÇDKNT elektrotların EIS analizi sonucunda, silisyum/grafit/ÇDKNT elektrodun daha düşük R_{ct} direnci sergilediğini, bu sonucun da ÇDKNT'lerin kompozit elektrota sağladığı iletkenlik sayesinde olduğunu belirtmişlerdir [317]. Bununla birlikte ÇDKNT'lerin köprüleme davranışları sayesinde Si-Si partikül teması artmakta, bu da R_{ct} direncinin düşmesine yardımcı olmaktadır [299].

Kompozit elektrotların şarj/deşarj davranışları incelendiğinde, 20CCSi/ 40RGO / 40 ÇDKNT, 30 CCSi / 35RGO / 35ÇDKNT, 40CCSi / 30RGO / 30 ÇDKNT ve 50 CCSi /25 RGO / 25ÇDKNT elektrotları 500 çevrim boyunca iyi bir performans sergilerken, 60CCSi /20RGO/ 20ÇDKNT elektrodu ancak 200. çevrimden itibaren stabil bir kapasite vermeye başlamıştır. Bu karbon yapılarının sağladığı yüksek iletkenlik ve yapısal bütünlüğü koruma işlevi, elektrotların uzun çevrimler boyunca parçalanmadan kapasite vermelerine olanak sağlamaktadır [308]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarından, karbon kaplamanın, RGO ve ÇDKNT takviyesinin, Si bazlı elektrotların elektron ve iyon transferini arttırarak, hücrelerin kinetik performanslarında gelişme sağladığı söylenebilir [228].

Üretilen Si, CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotları için gerçekleştirilen şarj/deşarj testlerinin sonuçları Şekil 6.35.'de verilmiştir.



Şekil 6.35. Si,CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri

Çevrim testi sonuçlarından Si elektrotun ilk çevrimde spesifik deşarj kapasitesi 3450 mAh/g olduğu görülmektedir. Silisyum oranının yüksek olması, ilk kapasite değerinin yüksek olması sonucunu doğurmuştur. Silisyum esaslı elektrotların şarj ve deşarj sırasında meydana gelen hacim genişlemesinden dolayı yüksek olan ilk kapasite değerlerini koruyamadıkları literatürde açık bir şekilde belirtilmiştir [318]. Bundan dolayıdır ki silisyum bazlı elektrotlarda kapasite değeri 90 çevrimden sonra sıfır değerine ulaşmıştır.

CCSi elektrotun ilk çevrimde spesifik deşarj kapasitesi 3198 mAh/g'dir. CCSi elektrodunun içerdiği silisyum oranı, Si elektrodundan daha düşük olduğu için, ilk çevrimde spesifik deşarj kapasitesinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. CCSi elektrodunun silisyumun teorik kapasitesi olan 3600 mAh/g kapasiteyi sergileyememesinin sebebi olarak, var olan karbon tabakasının silisyumun elektrokimyasal lithasyonunun limitlenmesi olduğu düşünülmektedir [234]. Bununla birlikte CCSi elektrodun, Si elektroduna göre daha iyi bir çevrim ömrü gösterdiği gözlenmiştir.

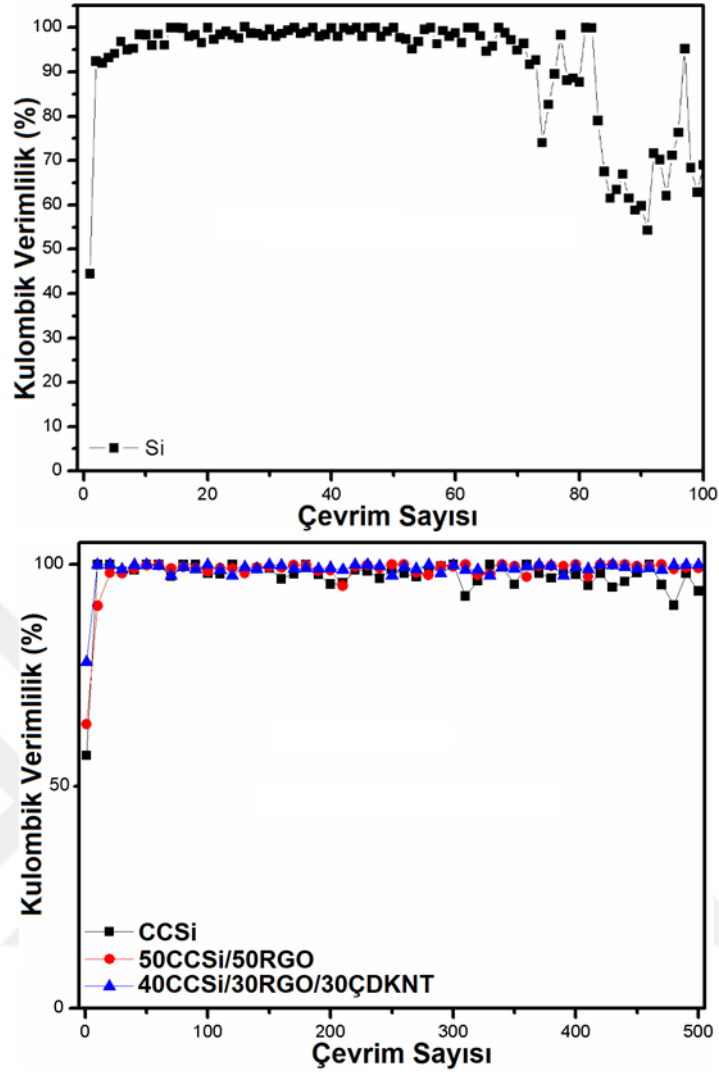
50CCSi/50RGO elektrodunun ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun ilk çevrim deşarj kapasiteleri sırasıyla 1315 mAh/g ve 2298 mAh/g olduğu görülmektedir. 50CCSi/50RGO elektrodunun, CCSi elektroduna kıyasla ilk çevrim kapasitesinin daha

düşük olmasının sebebi, 50CCSi/50RGO elektrodunun CCSi elektrodundan daha az oranda silisyum içermesinden dolayıdır. Bununla birlikte 50CCSi/50RGO elektrodunun CCSi elektrodundan daha stabil bir çevrim ömrü sergilediği gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının, şarj/deşarj sırasında yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyumları çevreleyerek, silisyumlarla elektrolit temasını azaltması ve SEI tabakasının büyümesinin engellemesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca indirgenmiş grafen oksitin esnek yapısının elektrokimyasal stabiliteyi sağlamasıyla birlikte lityumun lithasyon/delithasyon prosesi sırasında çok iyi bir elektriksel temas sağlamasının da stabil çevrim ömrü elde edilmesinde etkili olduğu düşünülmektedir [319]. Pan ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, karbon kaplı silisyum (Si@C) elektrot ve grafen içeren karbon kaplı silisyum elektrotların elektrokimyasal performanslarını karşılaştırdıklarında, Si@C/grafen elektrodunun, Si@C elektrodundan daha stabil bir çevrim ömrü sergilediğini gözlemlemişlerdir. Pan ve ark. bu durumu, grafenin esnek yapısı sayesinde silisyumların hacim genişleşmesini tolere edebilmesine atfetmişlerdir [164]. Kompozit elektrot yapısında yer alan indirgenmiş grafen oksit tabakaları (RGO), kompozit elektrodun iletkenliğini geliştirmektedirler. Böylelikle kompozit elektrodun yük transfer ve difüzyon direncinde düşüşe sebep olarakdeşarj sürecindeki kinetik kısıtlamayı hafifletmeye yardımcı olurlar ve lityum iyonlarının lithasyon/delithasyon prosesinin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadırlar [284]. EIS analizleri sonucunda 50CCSi/50RGO elektrodunun CCSi elektrodundan daha düşük yük transfer ve difüzyon direnci gösterdiği ve daha düşük yük transfer ve difüzyon direncinin uzun çevrim sayılarında daha iyi performansa sebep olduğu daha önceki bölümde tartışılmıştı. Dolayısıyla 50CCSi/50RGO elektrodunun çevrim testi sonuçları, EIS analizi sonuçları ile uyumludur. 50CCSi/50RGO elektrodunun SEM görüntüsünde de yapının sandviç şeklinde olduğu ve böylelikle silisyumların şarj/deşarj prosesi süresince RGO tabakaları tarafından tolere edilebileceği görülmüştür.

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu, 500 çevrim boyunca ortalama olarak stabil bir kapasite sergilemiştir. Bunun sebebi olarak, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrot yapısında yapısında bulunan üç boyutlu ÇDKNT'ün ağ yapısı tarafından sağlanan

boşlukların, silisyumun hacimsel genişlemesini bastırması ve elektrota sağlanan iletkenlik sebebiyle Li^+ iyonu taşınmasının kolaylaştırılmasından kaynaklanabilir [320]. RGO ve ÇDKNT'lerin oluşturduğu 3D iletken ağ yapısının, silisyum partiküllerinden maksimum şekilde faydanılmasını sağlayarak, stabil bir çevrim ömrü elde edilmesine yardımcı olduğu düşünülmektedir [260]. Akbulut ve ark. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, ürettikleri karbon kaplı silisyum/ÇDKNT kompozit elektrotların, karbon kaplı silisyuma göre daha stabil bir çevrim ömrü sergilediğini gözlemlediklerini, bunun sebebinin karbon kaplı silisyum/ÇDKNT kompozit elektrot yapısının 3 boyutlu ÇDKNT'ler tarafından sağlanan boşluklara sahip olması, silisyumun hacimsel genişlemesinin baskılanması ve Li^+ iyon transferinin kolaylaştırılması olabileceğini belirtmişlerdir [164].

Üretilen Si,CCSi , $50\text{CCSi}/50\text{RGO}$ ve $40\text{CCSi}/30\text{RGO}/30\text{ÇDKNT}$ elektrotların kulombik verimlilikleri Şekil 6.36.'da verilmiştir.

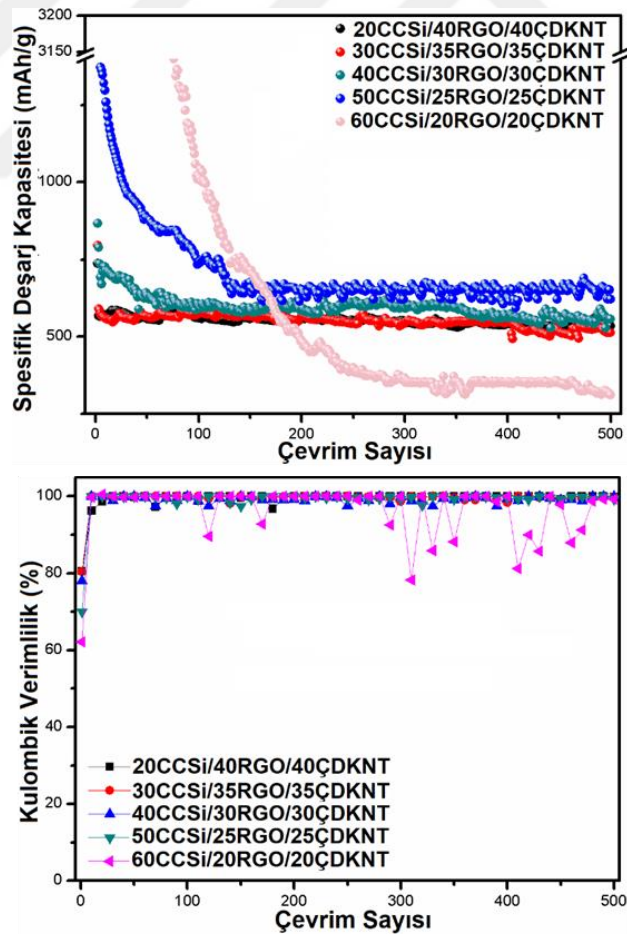


Şekil 6.36. (a) Si elektrodun ve (b) CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotların kulombik verimlilikleri

Şekil 6.36.(a)'dan saf silisyum elektrodun yaklaşık 80. Çevrimden sonra kulombik verimliliğinin %50'lere düştüğü gözlenmiştir. Diğer taraftan CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotları yaklaşık olarak 30. çevrimden sonra %100'e yakın bir kulombik verimlilik değerleri göstermişlerdir. CCSi, 50CCSi/50RGO ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotları, 500 çevrim sonunda sırasıyla 214,844 mAh/g, 621,393 mAh/g ve 557,566 mAh/g kapasite sergileyerek yaklaşık olarak sırasıyla %6,7, %29,7 ve %32 oranında kapasite korunumu sergilemişlerdir. Sonuç olarak elektrotlardaki karbon içeriğinin artmasıyla, elektrotların sergiledikleri kapasite korunumlarının arttığı söylenebilmektedir.

500 çevrim sonunda 50CCSi/50RGO elektrodunun CCSi elektrodundan daha iyi kapasite sergilemesinin sebebi, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının silisyum partiküllerinin elektrolitle direk temasını engellemesi ve çevrim süresince sandviç yapıdaki silisyum partiküllerine yapısal ve arayüzeysele kararlılık sağlamasıdır. Yani, esnek ve iletken indirgenmiş grafen oksit tabakaları, gömülü silisyum partiküllerinin hacim değişimini tolere edebilmekte, böylelikle elektrodun yapısal ve elektriksel bütünlüğünün sürmesini sağlamaktadır [321].

Elektrotlardaki farklı oranlarda CCSi partiküllerinin, elektrotların elektrokimyasal davranışlarını nasıl etkilediğini gözlemlemek için, farklı oranlarda silisyum içeren elektrot üretimleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.37.'de üretilen tüm elektrotlara ait çevrim sayısına bağlı olarak verilen spesifik deşarj kapasite değerleri ve kulombik verimlilikleri sunulmaktadır.



Şekil 6.37. (a) 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi ve 60CCSi elektrotların çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasiteleri ve (b) 20CCSi, 30CCSi, 40CCSi, 50CCSi ve 60CCSi elektrotların kulombik verimlilikleri

Spesifik deşarj kapasiteleri, kompozit anotların aktif malzemelerinin ağırlıkları baz alınarak hesaplanmıştır. 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 30CCSi/35RGO/35ÇDKNT, 40CCSi/30 RGO/ 30ÇDKNT, 50CCSi/ 25RGO/25 ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotları, 500 çevrim sonunda sırasıyla yaklaşık olarak %36,4, %32,8, %32, %23,9 ve %10,23 kapasite korunumları ile sırasıyla 534,183 mAh/g, 513,565 mAh/g, 557,566 mAh/g, 621,393 mAh/g ve 316,692 mAh/g spesifik deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Kapasite korunumu sonuçlarından elektrotlardaki karbon içeriğinin artmasıyla, elektrotların sergiledikleri kapasite korunumlarının arttığı söylenebilmektedir. Kompozitlerde yer alan indirgenmiş grafen oksit tabakalarının, elektronik transport için iletken ağ yapısı sağlamasının yanında, SEI tabakasının tekrarlı deformasyonu ve formasyonuna izin vermesiyle beraber elektrodun yapısal bütünlüğünü sürdürmesi, ve ayrıca 3D iletken ağ yapısı, silisyum partiküllerinden maksimum şekilde faydanılmasını sağlamış ve kapasite korunumlarının artmasında etkin rol almıştır [260].

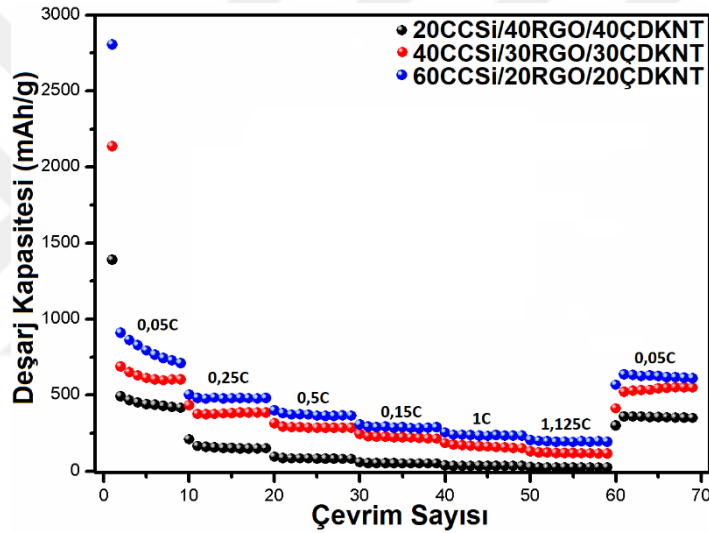
Tüm kompozit elektrotlarda ikinci çevrim sonunda hacimsel genişleşmelere bağlı olarak spesifik kapasite değerlerinde önemli düşüşlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Silisyum içeriğinin, diğer kompozit elektrotlara oranla fazla olması, 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit anotun ilk çevrimde en yüksek spesifik deşarj kapasitesini sergilemesine neden olmuştur. Bununla beraber 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit elektrot yaklaşık 200 çevrimden sonra stabil bir kapasite sergileyebilmiştir.

ÇDKNT ve RGO'in CCSi aktif malzemesi üzerindeki sinerjik enerjisinden dolayı performans önemli ölçüde geliştirilmiştir [301,322]. Kulombik verimlilik değerlerine bakıldığında ise elektrotlardaki ÇDKNT ve RGO miktarının artışı, çevrim sayısı boyunca kulombik verimliliğinin artmasını sağladığı gözlenmiştir. Kim ve ark. 2014 yılında karbon nonofiber, grafen ve silisyum kullanarak ürettikleri kompozit elektrodun kulombik verimliliğinin, silisyum nanopartiküllerinin kulombik verimliliğinden daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonucu, silisyumun

indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına yerleştirilmesiyle, silisyumun hacimsel değişime bağlı olarak mekanik olarak parçalanmasını engellemesine atfetmişlerdir [164].

20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/ 20 ÇDKNT kompozit elektrotlarının farklı akım hızlarında test edilmiş ve kapasite değişimi incelenmiştir. Elektrokimyasal testin ilk 10 çevrimi 200 mA/g (C/20) akım hızında gerçekleştirilmiş, daha sonra akım hızı kademeli olarak 5000 mA/g (1,125C) değerine kadar arttırılmış ve son 10 çevrimde tekrar 200 mA/g (C/20) akım değerine geri dönmüştür. Test sonuçları Şekil 6.38.'de sunulmuştur.



Şekil 6.38. Üretilen 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit elektrotların farklı akım hızlarında kapasite davranışı

20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit elektrot 200 mA/g akım hızında ortalama 416 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. 1000 mA/g (C/4), 2000 mA/g (C/2), 3000 mA/g (0,15C), 4000 mA/g (1C) ve 5000 mA/g (1,125C) akım hızlarında ise sırayla ortalama 150 mAh/g, 80 mAh/g, 50 mAh/g, 33 mAh/g ve 25 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Son on çevrimde elektrota yeniden başlangıç akım değeri olan 200 mA/g'lık akım değeri uygulandığında ise 350 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrot ise 200 mA/g akım hızında ortalama 602 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. 1000 mA/g (C/4), 2000 mA/g (C/2), 3000 mA/g (0,15C), 4000 mA/g (1C) ve 5000 mA/g (1,125C) akım hızlarında ise sırayla

ortalama 386 mAh/g, 284 mAh/g, 212 mAh/g, 150 mAh/g ve 116 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Son on çevrimde elektrotu yeniden başlangıç akım değeri olan 200 mA/g'lık akım değeri uygulandığında ise 549 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit elektrot 200 mA/g akım hızında ortalama 710 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. 1000 mA/g (C/4), 2000 mA/g (C/2), 3000 mA/g (0,15C), 4000 mA/g (1C) ve 5000 mA/g (1,125C) akım hızlarında ise sırayla ortalama 480 mAh/g, 364 mAh/g, 288 mAh/g, 233 mAh/g ve 193 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Son on çevrimde elektrotlara yeniden başlangıç akım değeri olan 200 mA/g'lık akım değeri uygulandığında ise 611 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

Kompozit elektrotlar arasında en çok silisyum içeren elektrot 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT isimli elektrotur. Bu sebeple elde edilen sonuçlara göre 70 çevrim sonunda, 200 mA/g'lık akım değeri uygulandığında en yüksek deşarj kapasitesini 611 mAh/g ile 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT kompozit elektrot sergilemiştir. Bununla birlikte aktif malzemede yer alan ÇDKNT ve RGO'in silisyum partiküllerinin hacimce genişlemesini desteklemesi ve daha fazla iyon ve elektron transferine izin vermesiyle birlikte elektrotların yapısını korumaya destek olarak, kompozit elektrotların farklı hızlarda çalışabilmesine olanak tanıdığı düşünülmektedir [164]. Benzer bir sonuç Kang ve ark. 2015 yılında yaptıkları çalışmada da gözlenmiştir. Kang ve ark. bu durumu indirgenmiş grafen oksit tabakalarının, elektronik transport için iletken ağ yapısı sağlamasının yanında, SEI tabakasının tekrarlı deformasyonu ve formasyonuna izin vermesiyle beraber elektrodun yapısal bütünlüğünü sürdürmesine, ek olarak 3D iletken ağ yapısının, silisyum nanopartiküllerinden maksimum şekilde faydanılmasını sağlamasına atfetmişlerdir [260].

Üç elektrodun da farklı hızlarda bu kadar iyi performans sergilemesi şu sebeplere bağlanabilir:

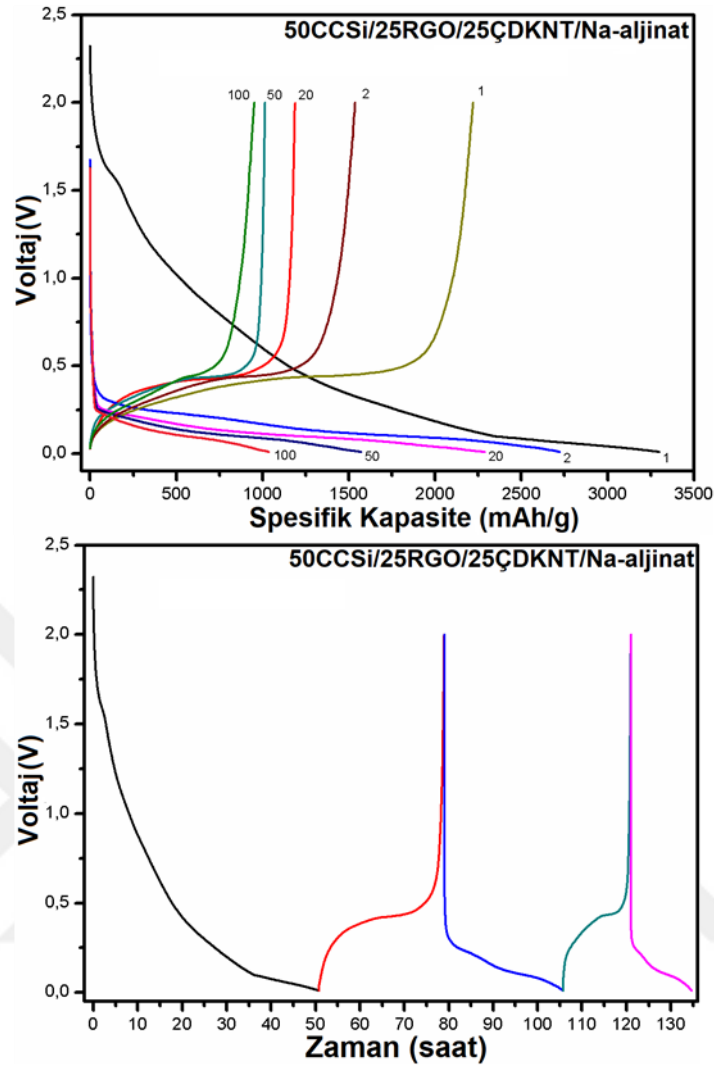
1. İlk olarak, silisyumun etrafındaki karbon tabakasının, elektrolit ile silisyum arasındaki temas alanını azaltması [323],

2. İkinci olarak, iletken karbon kabukları, iletken indirgenmiş grafen oksit tabakaları ile birlikte hibrid elektrotun elektrik iletkenliğini artırmak için iletken bir ağ sağlayabilmesi [168],
3. Üçüncüsü, karbonun dahil edilmesi ve indirgenmiş grafen oksit tabakalarının üstün esnekliği, çevrim sırasında silisyumda meydana gelen önemli hacim değişimlerini tolere edebilmesi [324].

6.3. Farklı Bağlayıcı Çalışmaları

Şekil 6.37.'de iyi deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü gösteren elektrotlardan olan 50CCSi kompozit elektrot farklı bir bağlayıcılar kullanımıyla test edilmiş ve kapasite değişimleri incelenmiştir. Farklı bağlayıcılar kapsamında Na-aljinat, poliakrilik asit (PAA) ve CMC/SBR bağlayıcıları kullanılmıştır.

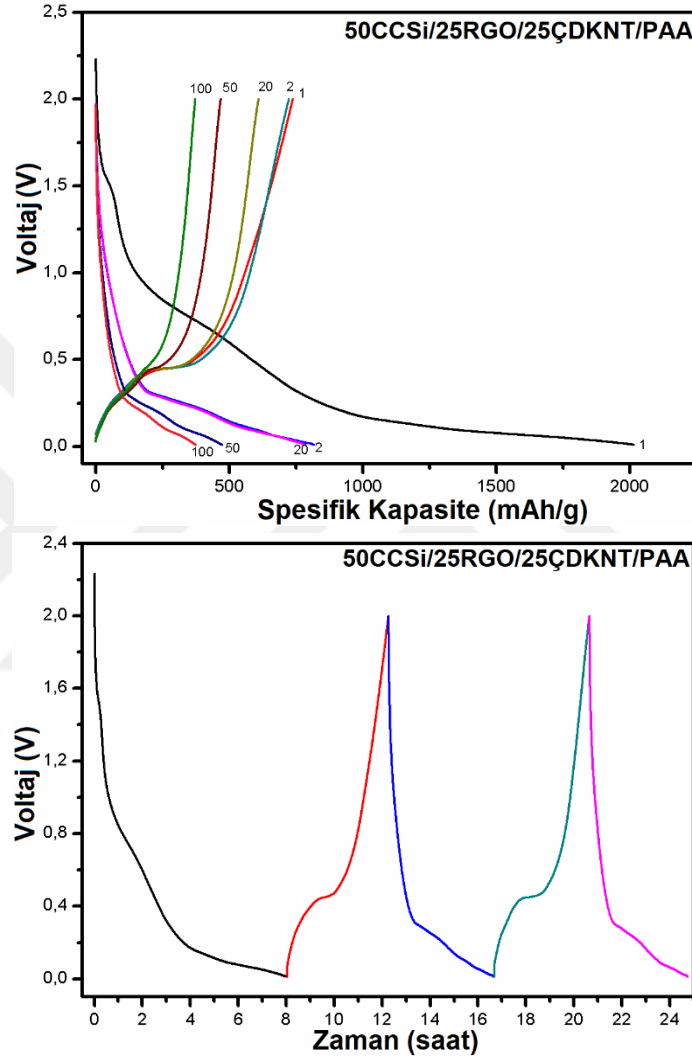
Şekil 6.39.(a), 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20.,50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.39.(b) 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini göstermektedir.



Şekil 6.39. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinate elektrodunun voltaj-kapasite profilelleri ve voltaj-zaman eğrileri

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinate elektrot yaklaşık olarak 3299 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 1187,648 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %36'lık bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinate elektrot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V potansiyel değerinde silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu temsil eden bir plato gözlenmiştir. Bu plato Şekil 6.39.(b)'de, ilk deşarj eğrisinde açıkça görülmektedir. Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.39.(b)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,21V ve yaklaşık olarak 0,08V potansiyel değerlerinde, indirgenme reaksiyonlarını temsil eden (kristal fazdan-amorf faza geçişi) iki tane plato gözlenmiştir [325]. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,52V potansiyel değerinde, oksidasyon reaksiyonlarını temsil eden plato açıkça gözlenmiştir [279].

Şekil 6.40.(a), 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.40.(b) ise 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini göstermektedir.

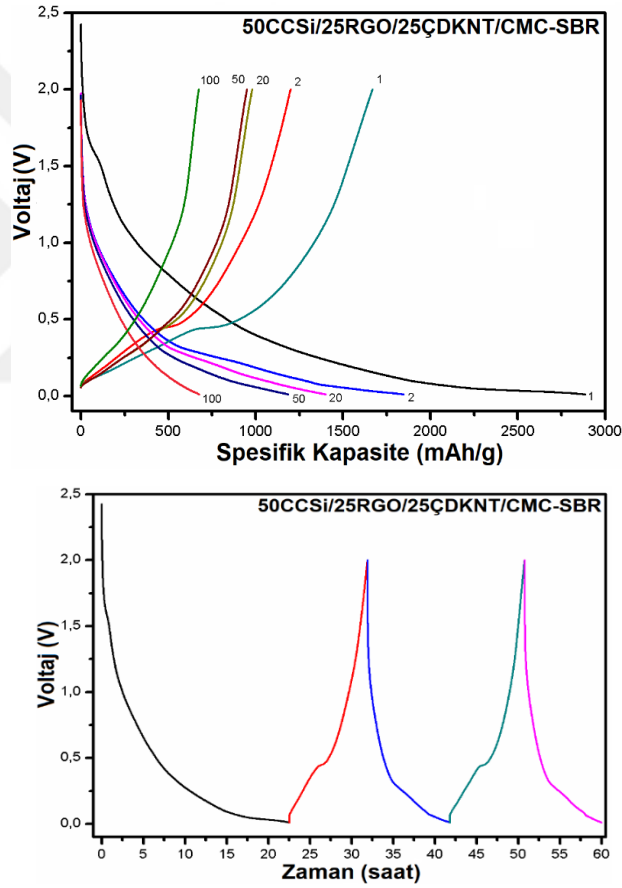


Şekil 6.40. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodunun voltaj-kapasite profilleri ve voltaj-zaman eğrileri

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrot yaklaşık olarak 2014,36 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 737,939 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %37'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA kompozit elektrot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V ve 0,77V potansiyel değerlerinde, sırasıyla silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonu ve SEI oluşumunu temsil eden iki plato gözlenmiştir [326]. Bu platolar Şekil 6.40.(b)'de, ilk deşarj eğrisinde açıkça görülmektedir.

Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.40.(b)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,21V potansiyel değerinde indirgenme reaksiyonlarını temsil eden (kristal fazdan-amorf faza geçişi) bir tane plato gözlenmiştir [300]. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,45V potansiyel değerinde, silisyumun oksidasyon reaksiyonlarını temsil eden plato açıkça gözlenmiştir [327].

Şekil 6.41.(a), 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrodunun 200 mA/g akım yoğunluğunda, 1., 2., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini, Şekil 6.41.(b) ise 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrodunun ilk iki çevrim voltaj-zaman profilini göstermektedir.

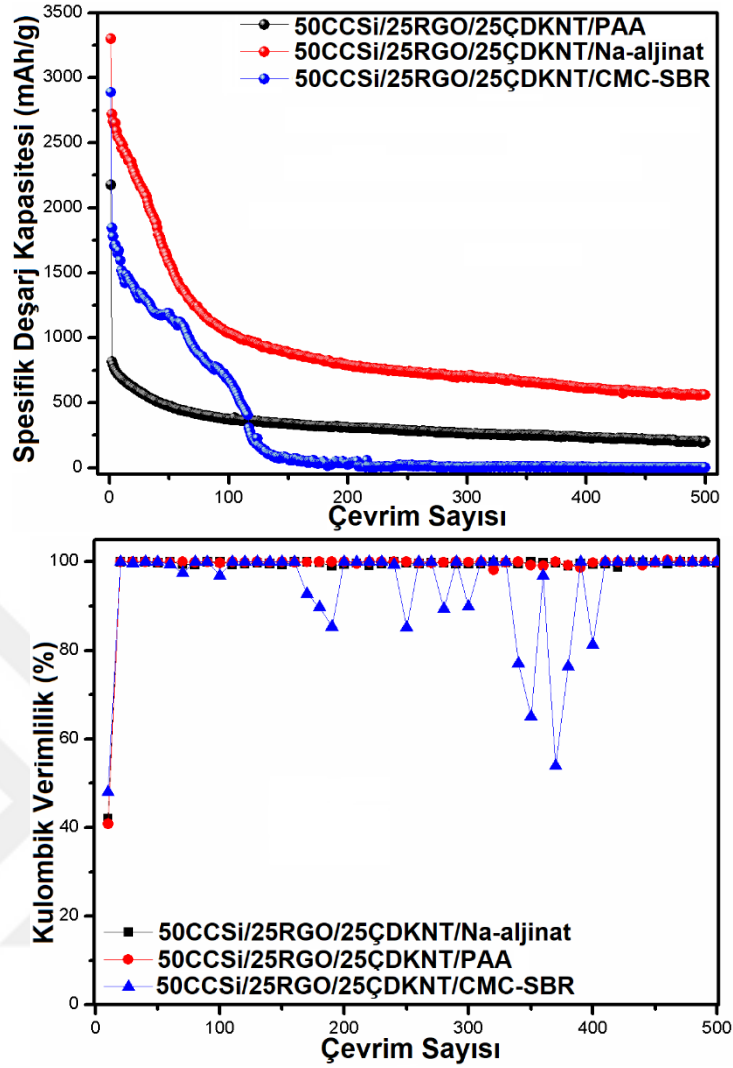


Şekil 6.41. (a) 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrodunun şarj-deşarj kapasite davranışı, (b) 50CCSi/CMC-SBR elektrodunun ilk 2 çevrim için voltaj-zaman eğrisi

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrot yaklaşık olarak 2887,671 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 1199,319 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak %41'lik bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir.

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR kompozit elektrot için, ilk deşarj eğrisinde yaklaşık olarak 1,57V potansiyel değerinde, silisyumun yüzeyindeki karbon tabakasının yüzeyinde lityumla fonksiyonel grupların reaksiyonunu temsil eden bir plato gözlenmiştir [326]. Bu plato Şekil 6.41.(b)'de, ilk deşarj eğrisinde açıkça görülmektedir. Elektrodun voltaj-zaman eğrisinde, Şekil 6.41.(b)'de deşarj eğrilerinde yaklaşık olarak 0,21V potansiyel değerinde ve yaklaşık olarak 0,07V potansiyel değerlerinde, indirgenme reaksiyonlarını temsil eden (kristal fazdan-amorf faza geçişi) iki tane plato gözlenmiştir [328]. Şarj eğrilerinde ise yaklaşık olarak 0,45V potansiyel değerinde, silisyumun oksidasyon reaksiyonlarını temsil eden plato açıkça gözlenmiştir [327].

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA ve 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrotların çevrim sayısı-spesifik kapasite grafikleri ve kulombik verimlilikleri Şekil 6.42.'de verilmiştir.



Şekil 6.42. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA ve 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR pillerinin çevrim sayısı-spesifik kapasite grafiği (a) Kulombik verimlilikleri

Na-aljinat kullanılarak oluşturulan pil, 500 çevrim sonunda yaklaşık olarak 593 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. CMC bağlayıcı kullanılarak test edilen %50 silisyum içeren elektrot 500 çevrim sonunda yaklaşık olarak 621,393 mAh/g kapasite sergilerken, Na-aljinat kullanılarak test edilen 50CCSi/Na-aljinat elektrodu ise 500 çevrim sonunda yaklaşık olarak 593 mAh/g kapasite sergilemiştir. Aynı zamanda 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/Na-aljinat kompozit elektrot, 500 çevrim süresince yaklaşık %100'e yakın kapasite korunumu sergilemiştir. Na-aljinat bağlayıcının içerdiği karboksil grupları ile SiO₂ arasında polar hidrojen bağları, lokal olarak kırıldıklarında kendi kendine iyileşme özelliği göstermektedir. Na-aljinat yapısında, her bir monomerik birimde karboksil gruplar bulunmaktadır. Bir bağlayıcıdaki

yüksek karboksil grup içeriği, mümkün olan bağlayıcı-silisyum bağlarının sayısının artmasına ve böylelikle daha iyi bir elektrot kararlılığı sağlamaktadır [329].

Yapılan çalışmalar sonucunda Na-aljinat kullanılarak test edilen pilin, CMC bağlayıcı kullanımıyla test edilen pilin kapasitesinden daha düşük bir kapasite sergilediği için, bu bağlayıcı kullanımına devam edilmemiştir.

CMC bağlayıcı kullanılarak test edilen %50 silisyum içeren elektrot 500 çevrim sonunda yaklaşık olarak 621,393 mAh/g kapasite sergilerken, PAA kullanılarak test edilen 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodu ise 387 çevrim sonunda yaklaşık olarak 200,275 mAh/g kapasite sergilemiştir. PAA (Poliakrilik asit), $C_3H_4O_2$, suda ve etanolde çözünebilen bir polimerdir. CMC'ye benzer olarak, PAA moleküllerinde çok miktarda karboksil grubu vardır. Bu karboksil grupları, silisyum bazlı anot malzemelerinin yüzeyi ile kimyasal bağlar kurarak, elektrodun kararlılığını arttırmaktadır [330]. CMC kullanılarak test edilen 50CCSi elektrodunun, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/PAA elektrodundan daha iyi elektrokimyasal performans sergilemesinin sebebinin, CMC'nin PAA'den daha verimli köprüleme özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Karkar ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışmada da benzer bir sonuç elde etmişlerdir [331].

CMC/SBR kullanılarak oluşturulan pil, 136 çevrim sonunda yaklaşık olarak 101 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. 136 çevrim sonunda elektrot tamamen tükenmiştir. CMC bağlayıcı kullanılarak test edilen %50 silisyum içeren elektrot 500 çevrim sonunda yaklaşık olarak 621,393 mAh/g kapasite sergilerken, CMC-SBR kullanılarak test edilen 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT/CMC-SBR elektrodu ise 95 çevrim sonunda tamamen tükenmiştir. Aynı zamanda 50CCSi/25RGO/ 25ÇDKNT/ CMC-SBR elektrodu, ilk 50 çevrim süresinde %100'e yakın kapasite korunumu sergilerken, 100 çevrim sonunda yaklaşık olarak %50 kapasite korunumu sergilemiştir.

Farklı bağlayıcılar kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda 50CCSi/25RGO/ 25ÇDKNT/Na-aljinat, 50CCSi/25RGO/25 ÇDKNT/PAA ve 50CCSi/25RGO/2

5ÇDKNT/CMC-SBR elektrotları 500 çevrim sonunda sırasıyla %16,9, %0,09 ve %0,08 oranlarında kapasite korunumu sergilemiştir. 500 çevrim sonunda kapasite korunumlarının düşük olmasının gözlenmesi sonucunda, tam hücre çalışmasında kullanılacak anotun bağlayıcısının CMC olmasına karar verilmiştir.

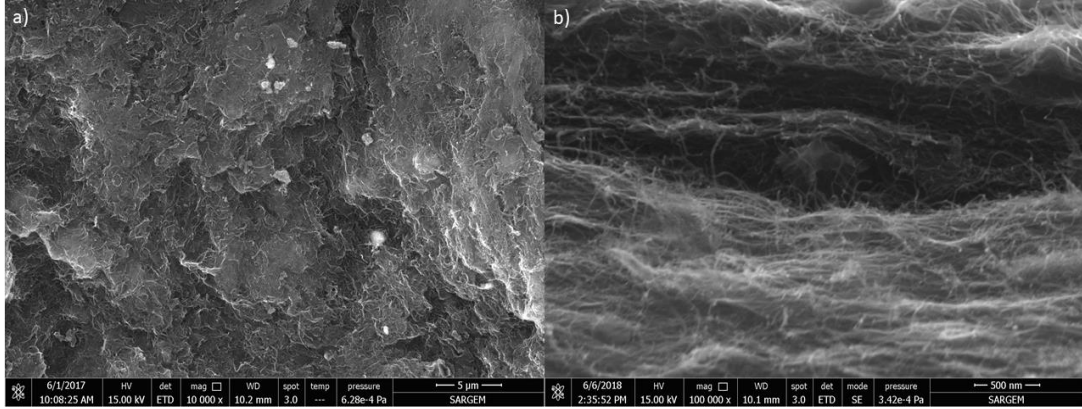
6.4. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun Çevrim Sonrası Çalışmaları

6.4.1.40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun çevrim sonrası yapısal analizi

Post-mortem çalışmaları kapsamında, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotları, 50, 250 ve 500 çevrim çalıştırılmıştır. Çevrim süreleri sonunda, piller eldivenli kutu içinde açılarak, elektrotlar DMC içerisinde 24 saat süresince bekletilmiştir. Daha sonra elektrotlar, vakum etüvde, 60°C’de 24 saat kurutulmuştur.

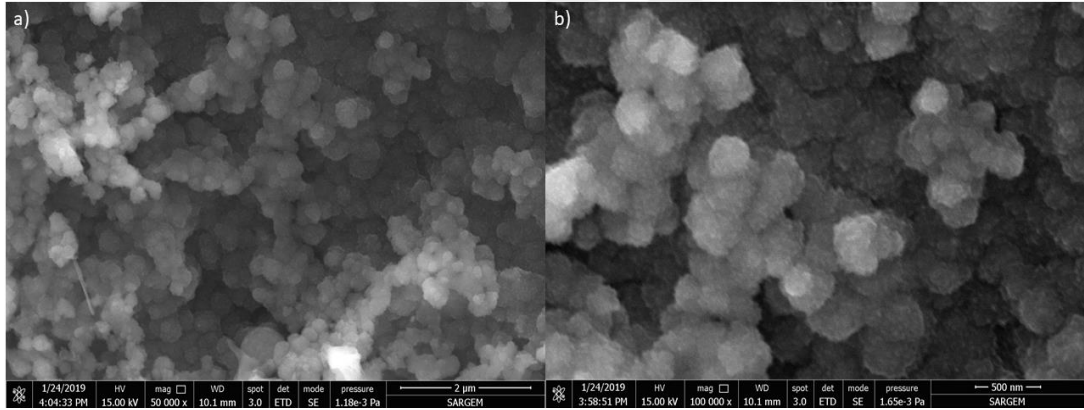
Çevrim sonrası görüntüler ile karşılaştırmak üzere 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun çevrim öncesi yüzey ve kesitten alınmış FE-SEM görüntüleri Şekil 6.43.’de verilmiştir. Yüzey görüntüsünün gösterildiği Şekil 6.43.(a)’da RGO katmanları, ÇDKNT’lerin bu RGO katmanları arasında dağıldığı ve daha açık parlak olarak gözüken Si partikülleri belirgin bir şekildedir.

Ayrıca Şekil 6.43.(a)’da elektrotun yüzeyinin pürüzsüz olduğu gözlemlenmektedir ve bu pürüzsüz yapının sebebi bağlayıcı olarak CMC kullanılmasına atfedilmektedir [332]. Kesitten alınan çevrim öncesi elektrot SEM görüntüsünün verildiği Şekil 6.43.(b)’de ÇDKNT’lerin RGO tabakaları arasında dağıldığı daha belirgindir.



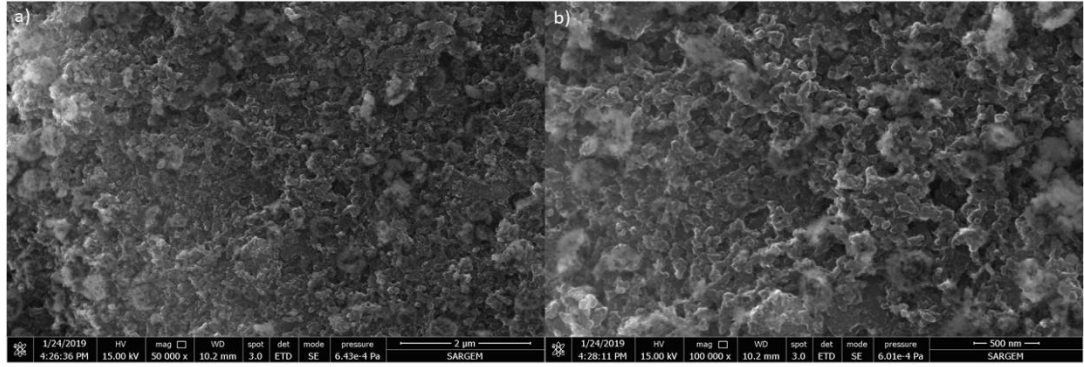
Şekil 6.43. (a) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu çevrim öncesi yüzey görüntüsü ve (b) 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodu çevrim öncesi kesit görüntüsü

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotunun 50 çevrim şarj/deşarj prosesine maruz bırakıldıktan sonraki SEM görüntüleri Şekil 6.44.'de verilmiştir. Şekil 6.44.'den, 50 çevrim sonunda elektrot yüzeyinde, aglomera olmuş silisyum partikülleri görülmektedir. 50 çevrim sonunda elektrot yüzeyinde her hangi bir çatlak ve morfoloji değişimi gözlenmemiştir. Elektrodun yapısal bütünlüğü koruduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.44. 50 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)

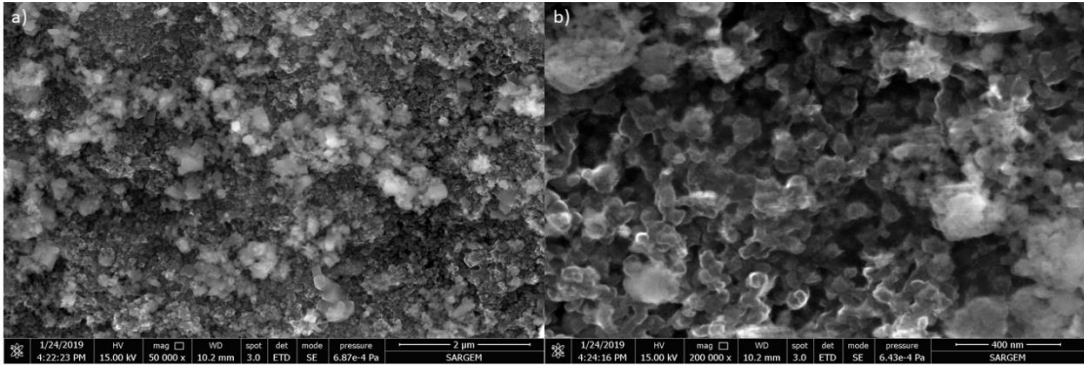
250 çevrim çalıştırılan 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilin, 250 çevrim sonra açılmasıyla elde edilen elektroduna ait FE-SEM görüntüleri Şekil 6.45.'de verilmiştir.



Şekil 6.45. 250 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)

250 çevrim sonunda, elektrot yapısında morfoloji değişikliği ve bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir. 250 çevrim sonunda elektrodun yapısal bütünlüğünü koruduğu görülmüştür. Bununla birlikte elektrot yüzeyinde pürüzsüz bir yüzey görüntüsü olduğu görülmüştür. Yüzeyde gözlemlenen bu pürüzsüz görüntünün, silisyum partiküllerini kaplayan katı elektrolit ara yüz (SEI) tabakasına ait olduğu düşünülmektedir [109,110].

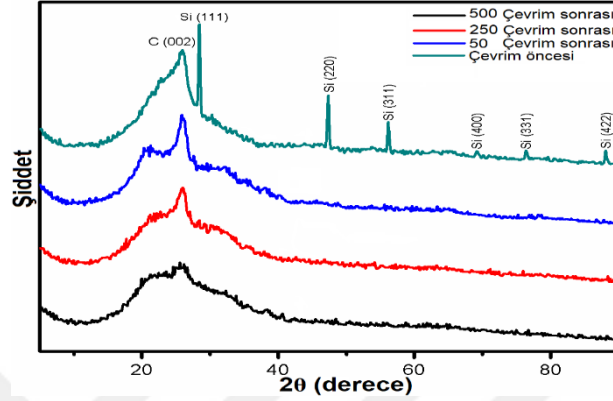
500 çevrim çalıştırılan 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilin, 500 çevrim sonra açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri Şekil 6.46.'da verilmiştir.



Şekil 6.46. 500 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT pilinin açılmasıyla elde edilen elektroda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)

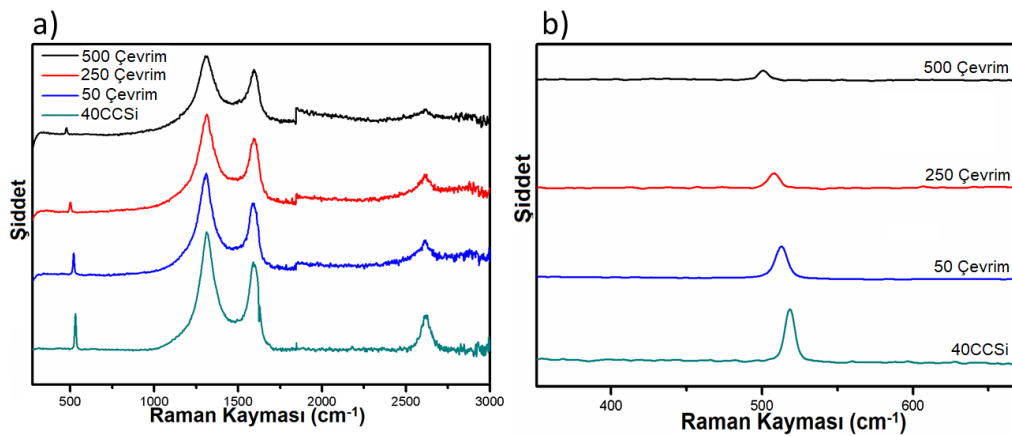
Şekil 6.46.'dan, 500 çevrim sonunda, elektrot yapısında morfoloji farklılıklarının oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Dolayısıyla elektrodun yapısal bütünlüğünün bozulmaya başladığı söylenebilir. Bununla birlikte elektrot yüzeyinde derin çatlak gözlenmemiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan SEI tabakasının kalın bir tabaka olmadığı, elektrodun hala gözenekli yapısını koruduğu da açıkça görülebilmektedir.

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrotuna 50, 250 ve 500 çevrim şarj/deşarj yapıldıktan sonra yapısal ve kimyasal değişiklikleri gözlemlemek üzere Raman ve XRD analizi uygulanmıştır. Numunelerin 50, 250 ve 500 çevrim şarj/deşarj yapıldıktan sonra alınmış XRD sonuçları Şekil 6.47.'de verilmiştir.



Şekil 6.47. (a) 40CCSi elektrodunun çevrim öncesi, 50 çevrim sonunda, 250 çevrim sonunda ve 500 çevrim sonunda XRD analizi sonuçları

XRD analizi sonuçlarından, çevrim öncesinde aktif malzemenin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, silisyum tozunun karakteristik pikleri $2\theta = 28,4^\circ$, $47,32^\circ$, $56,14^\circ$, $69,15^\circ$, $76,4^\circ$ ve $88,5^\circ$ değerlerinde gözlemlenmiştir [333]. Çevrim sayısı arttıkça, yapıdaki silisyumun amorf yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Aynı elektrotlara uygulanan Raman analizi sonuçları Şekil 6.48.'de verilmiştir.



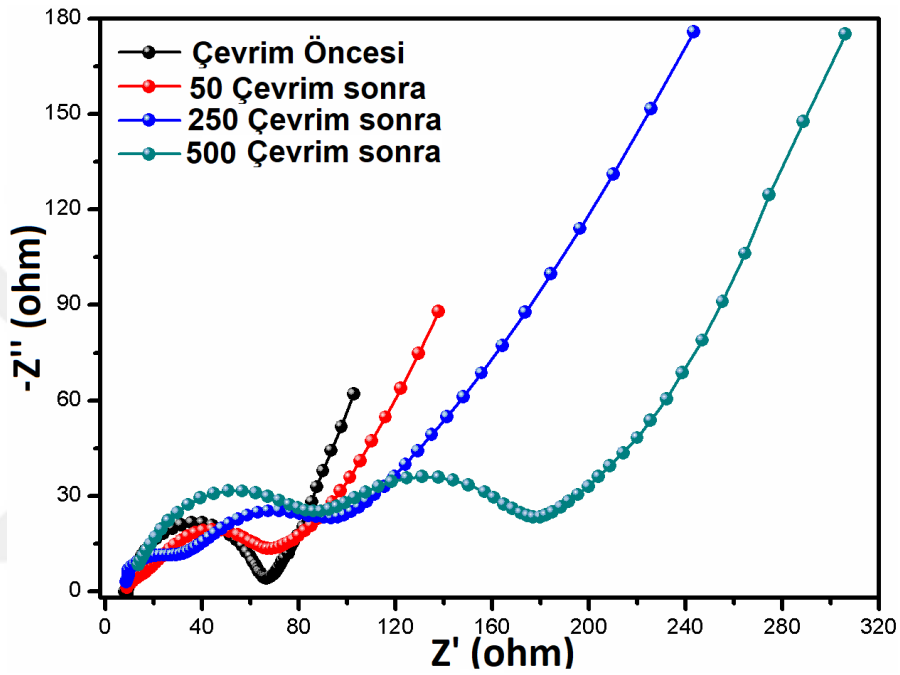
Şekil 6.48. (a) 40CCSi elektrodunun çevrim öncesinde, 50 çevrim sonunda, 250 çevrim sonunda ve 500 çevrim sonunda elektrotlara uygulanan Raman analizi sonuçları ve (b) Raman analizinde gözlenen silisyum malzemesinin karakteristik pikinin durumu

Raman analizi sonucunda, çevrim sayısı arttıkça silisyumun karakteristik pikinde, daha düşük dalga boylarına doğru kayma olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda karakteristik silisyum pikinde, silisyumun amorf yapıya dönüştüğünü kanıtlayan pik genişlemesi de gözlenmiştir. Raman analizi sonucu, D bandı ve 2D bandı açısından değerlendirildiğine, çevrim sayısı arttıkça, D bandının şiddetinin arttığı ve 2D bandının şiddetinin ise azaldığı gözlenmiştir [334]. Paul ve ark. yaptıkları çalışmada, nikel köpük üzerinde büyüttükleri çok duvarlı karbon nanotüpleri anot aktif malzemesi olarak kullanmışlardır. 100 çevrim sonunda, elektrotlara uyguladıkları raman analizinde D bandının şiddetinin arttığını ve 2D bandının şiddetinin azaldığı gözlemlemişlerdir. Paul ve ark. D ve 2D bandında gerçekleşen bu değişimlerin, çok duvarlı karbon nanotüpün grafitik duvarları arasına lityum iyonlarının tekrarlı interkalasyon ve deinterkalasyonundan kaynaklı elektrot yapısında meydana gelen kusurlu yapıların artış göstermesine atfetmişlerdir [335].

Karbon malzemelerinin değerlendirmek için kullanılan iki kantitatif indeks vardır, bunlardan bir tanesi I_D/I_G oranıdır. Bu oran, karbon ağ yapılarının düzensizliğini değerlendirmek için kullanılır [336]. Örneğin, I_D/I_G oranındaki bir artış, sp^2 kümelerinin sayısında ve / veya boyutunda bir artışa bağlanmaktadır [337]. Elektrotlara uygulanan çevrim sayısı arttıkça, elektrotların I_D/I_G oranlarının arttığı gözlenmiştir. Bu da çevrim sonrası elektrot yapılarında yapısal hataların arttığını göstermektedir [338]. Sonia ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, birkaç tabakalı grafen filmlerin litasyon/delitasyon süresince grafen filmlerde meydana gelen iç gerilimleri raman analizi ile gözlemlemişlerdir. Ürettikleri grafen filmlerin çevrim sonrası raman analizlerinde, D bandının şiddetinin arttığını ve böylelikle numunenin I_D/I_G oranında da bir artış gözlemlediklerini ve çevrim sonrası daha yüksek değerde I_D/I_G oranı elde etmelerinin de, litasyon/delitasyon süresince meydana gelen yapısal bozulma ile ilgili olabileceğini belirtmişlerdir [339].

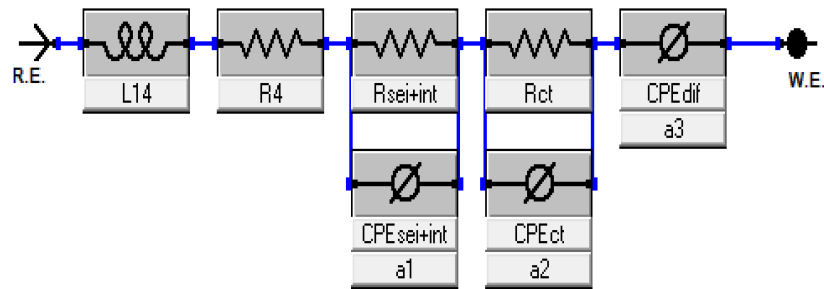
6.4.2.40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun çevrim sonrası elektrokimyasal analizleri

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodun arayüzey ve elektrokimyasal değişimlerini gözlemlemek için, elektrotlara 50, 250 ve 500 çevrim sonrasında EIS analizi uygulanmıştır. Uygulanan EIS analizi sonucunda elde edilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6.49.'da verilmiştir.



Şekil 6.49. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin çevrim öncesi, 50, 250 ve 500 çevrim sonunda EIS analizi sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri

Çevrim sırasında yarı hücre içerisinde meydana gelebilecek dirençlerin belirlenebilmesi için Bode ve Nyquist grafikleri, Şekil 6.50.'de gösterilen devreyle, hata oranı $< 2 \cdot 10^{-3}$ olacak şekilde denkleştirilmiştir.



Şekil 6.50. Nyquist grafiklerine uydurulan devre şeması

Yüksek frekanslı bölgede, empedans spektroskopisi küçük bir eğri oluşturur. Devre şeması üzerinde gözlenen L indüktansı, yüksek frekanslı bölgede, yarı hücrenin dışı ile elektrot arasındaki direncin varlığını göstermektedir [305]. Devrede gözlenen R_e direnci, hücre içerisinde yer alan elektrolit, seperatör gibi bileşenlerin direncini temsil etmektedir. EIS düzeninde yüksek frekans bölgesine yerleşmiş olan ilk yarım daire, elektrolitin bozunması sonucunda anot yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit arayüzey olarak adlandırılan yapının varlığını, devrede yer alan $R_{sei+int}$ direnci ise hem bu yapıdan kaynaklanan direnci hem de silisyum partiküllerinin kendi aralarındaki ve karbon yapıları ile akım toplayıcı arasındaki bağ direncini temsil etmektedir. Orta frekans bölgesinde yer alan yarım daire, amorf karbon, RGO, ÇDKNT ve silisyum partiküllerini içeren elektrot bileşenleri ve akım toplayıcılar arasındaki elektriksel teması temsil eden elektrot/elektrolit arayüzeyindeki çift katmanlı kapasitansla ve yük taşıma direnci (R_{ct}) ilişkilidir [306]. Düşük frekanslı bölgede, bir Warburg empedansı difüzyon karakterizasyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Bir CPE_{dif} devre elemanı sonsuz uzunlukta bir Warburg elemanının karakterizasyonunu üretebilir özellikte bir devre elemanı olduğu için ve de Warburg empedansı, Nyquist grafiğini devreye eşleme sırasında başarısızlığa yol açtığından dolayı böyle bir tercih gerçekleştirilmiştir [307]. Aktif malzemede kullanılan silisyum partiküllerinin boyutları ortalama olarak değişken olduğu için devre üzerinde devre elemanı seçimlerinde kapasitans yerine CPE kullanılmıştır. Devre şemasında yer alan $CPE_{sei+int}$ ve CPE_{ct} devre elemanları, hem arayüzeydeki çift katmanlı kapasitans hem de aktif malzemedeki lityum iyon interkalasyon kapasitansıdır [308].

EIS analizi sonucunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin çevrim öncesi, 50, 250 ve 500 çevrim sonunda elektrotlarda meydana gelen dirençler ve kapasitanslar Tablo 6.4.'de verilmiştir.

Tablo 6.4. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin çevrim öncesi, 50, 250 ve 500 çevrim sonunda elektrotlarda meydana gelen dirençler ve kapasitanslar

Numune ismi	$L(F)$ ($\times 10^{-8}$)	R_e (ohm)	$R_{sei+int}$ (ohm)	$CPE_{sei+int}$ (F) ($\times 10^{-7}$)	R_{ct} (ohm)	CPE_{ct} (F) ($\times 10^{-6}$)	$CPE(D)$ (F)($\times 10^{-4}$)	Li^+ Difüzyon Katsayısı (cm^2/s) ($\times 10^{-14}$)
40CCSi/30RGO/30ÇDKNT	16,81	8,62	14,40	12,07	58,07	8,990	13,72	372,7
50 Çevrim sonrası	222,3	8,69	18,95	17,05	60,12	11,12	14,83	107,1
250 çevrim sonrası	319,6	8,9	34,44	34,10	64,8	13,52	19,91	32,25
500 çevrim sonrası	875,6	13,67	78,66	83,563	79,66	17,48	22,75	22,76

Çevrim sonrası elektrotlardaki direnç değerleri değerlendirildiğinde, çevrim sayısı ile birlikte tüm dirençlerde artış görülmüştür. İlk olarak kompozit elektrot yapısındaki L indüktans değerinin ve R_e direncinin, çevrim sayısı ile birlikte artış gösterdiği gözlenmiştir. L indüktans ve R_e direnci, aynı zamanda elektrotların kalitesi ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlanmanın bir ölçüsü olduğu için, çevrim sayısı ile elektrodun kalitesinde azalma gözlemlendiği söylenebilmektedir. 500 çevrim sonunda R_e direncinin 13,67 Ω olması değerlendirildiğinde, bu artışın göreceli olarak çok yüksek olmadığı söylenebilir.

Çevrim sayısı arttıkça, elektrotların $R_{sei+int}$ dirençlerinde ve $CPE_{sei+int}$ kapasitans değerlerinde artış gözlenmiştir. Çevrim sayısı ile birlikte elektrolitin bozunmaya devam etmesinin elektrotların $R_{sei+int}$ empedanslarında artışa sebep olduğu düşünülmektedir [232,340]. Tian ve ark. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, nanoboyutta Si partikülleri ile ürettikleri Si-KNT/Gr anodun, 100 çevrim sonrası EIS analizinde $R_{sei+int}$ empedansının arttığını gözlemediklerini belirtmişlerdir. Yazarlar, $R_{sei+int}$ direncinde meydana gelen artışı, SEI tabakasının 100 çevrim süresince kalınlaşmaya devam etmesine atfetmişlerdir [341]. 500 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT yarı hücresinin sergilediği $R_{sei+int}$ direncinin, saf Si

elektrodunun sergilediği $R_{sei+int}$ direncinden daha düşük olduğu görülmüştür. 500 çevrim sonunda 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunun $R_{sei+int}$ direncinin 78,66 Ω olması değerlendirildiğinde, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrot yapısında yer alan ÇDKNT'lerin yük transferini kolaylaştıran ve iletken katkı maddeleri/bağlayıcı arasındaki elektronik temas bozunmasını minimize eden iç içe geçmiş bir iletken ağ yapısı sağlaması sayesinde bu değer in göreceli çok yüksek olmadığı söylenebilmektedir [304]. Elde edilen bu sonucun, indirgenmiş grafen oksit yapraklarının elektrot yapısına dahil edilmesinin silisyum partiküllerinin hacim genleşmelerini tamponlayabildiğini ve daha düşük bir SEI direnci elde etmek için pasif tabakanın büyümesini engellediği düşünülmektedir [314]. Tüm sürece bakıldığında, R_{sei} direncinin çok fazla artmaması, SEI oluşumunun stabile yakın olduğunu ve böylelikle elektrodun stabilitesini desteklediğini gösterdiği düşünülmektedir [342].

Elektrotların R_{ct} dirençlerini ve CPE_{ct} kapasitansları değerlendirildiğinde, artan çevrim sayısı ile birlikte yük transfer direncinde ve kapasitansında küçük artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Artan çevrim sayısı ile elektrokimyasal polarizasyona sebep olan, elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transferini baskılayan yapının tahrip olması sebebiyle R_{ct} direncinde ve CPE_{ct} kapasitansında artış gözlemlendiği düşünülmektedir [341]. Bununla birlikte deşarj süresince silisyum partiküllerinin genişlemesi sebebiyle, aglomerasyonların meydana gelmesi sonucunda arayüzey direncinde gözlenen artışın, R_{ct} direncinde artışa sebep olabileceği düşünülmektedir [161]. Bununla birlikte 500 çevrim sonunda R_{ct} değerinin 79,66 Ω olmasını değerlendirdiğimizde, göreceli olarak hala küçük bir empedans değeri olduğunu ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozitin yapısal kararlılığını koruduğunu söyleyebiliriz. 500 çevrim sonunda elektrodun sergilediği R_{ct} değeri, CCSi, CCSi/RGO, 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarının çevrim öncesi gösterdiği R_{ct} direnç değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunun, diğer elektrotlara kıyasla içerdiği iletkenliği arttırmada etkin rol oynayarak yük transferini kolaylaştıran üç boyutlu RGO ve ÇDKNT miktarının fazla olması, ayrıca elektrodunun hacimsel genleşmeyi etkili bir şekilde tamponlayabilen ve böylelikle stabil kalabilen elektrot yapısı sebebiyle, daha düşük bir direnç artışı sergilediği düşünülmektedir [343]. Ek

olarak çevrim sayısı arttıkça, R_{ct} empedansının çok artmaması sebebiyle, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT elektrodunun stabile yakın bir kapasite sergilediğini söyleyebiliriz. Guo ve ark., 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada da benzer bir sonuç elde etmişlerdir [344].

Çevrim sayısı ile birlikte Li^+ iyon difüzyon dirençleri ve Li^+ iyon difüzyon katsayıları ele alındığında, 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunun çevrim öncesi Li^+ difüzyon direnci ve Li^+ difüzyon katsayısı sırası ile $13,72 \times 10^{-4}$ F ve $372,7 \times 10^{-14}$ cm²/s iken 500 çevrim sonunda bu direncin $22,75 \times 10^{-4}$ F ve Li^+ difüzyon katsayısının ise $22,76 \times 10^{-14}$ cm²/s olduğu gözlenmiştir. 500 çevrim sonunda Li^+ iyon difüzyonuna karşı gözlenen direnç değeri, Si, CCSi ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarının çevrim öncesi CPE_{dif} değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ek olarak yine 500 çevrim sonunda gözlenen Li^+ iyon difüzyon katsayısının ise Si, CCSi ve 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrotlarının çevrim öncesi difüzyon katsayılarından yüksek olduğu gözlenmiştir. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunun, hem partiküller arası temas direncinin karbon kaplama ile azaltılmasıyla partikül yüzeyinde artan elektriksel iletkenlik sayesinde Li^+ iyon difüzyonunun kolaylaşmasına sebep olan yumurta sarısı- kabuk morfolojili silisyum içermesi hem de RGO ve ÇDKNT karbon yapıları sayesinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması sebebiyle daha düşük Li^+ iyon difüzyon direnci sergilediği düşünülmektedir [345,346]. Benzer bir sonuç Park ve ark., 2011 yılında yaptığı bir çalışmada da gözlenmiştir [345].

Çevrim sonrası EIS analizi sonuçları değerlendirildiğinde, çevrim sayısının artmasıyla birlikte elektrodun empedans değerlerinde artış olması beklenen bir sonuçtu. Literatürde buna benzer bir çok sonuç yer almaktadır [232,347]. Çevrim devam ederken, çevrim sayısı ile birlikte R_e , $R_{sei+int}$, R_{ct} ve CPE_{dif} dirençlerinde gözlenen artışın, kabul edilebilir bir artış olduğu söylenebilir.

Empedanslarda çok az değişim gözlenmesi, arayüzey yapısının ve oluşan SEI tabakasının kararlı olduğunu göstermektedir [348]. Yapıda yer alan CCSi partikülleri, RGO ve ÇDKNT karbon yapılarının arasındaki kesintisiz etkileşimin, sistemdeki yük

transferini kolaylaştırdığı düşünülmektedir [304]. Ayrıca çevrim sonrası elektrodun empedanslarında belirgin bir artış gözlenmemesinin sebebi olarak, elektrot yapısında yer alan RGO ve ÇDKNT'lerin yüksek elektriksel iletkenlik ve esneklik göstermelerinin yanısıra, aynı zamanda tüm yapıyı koruyabilmeleri ve stabil bir SEI tabakası oluşturabilmelerinden dolayı olduğu düşünülmektedir [349]. EIS analizi sonuçlarından 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrodunun yapısal kararlılığı ile çevrim performansına katkı sağladığı söylenebilmektedir.

6.5. Tam Hücre Çalışması

Tam hücre çalışmaları kapsamında, %40 oranında CCSi partikülleri içeren aktif malzeme ve $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) katot aktif malzemesi ile çalışma yapılmıştır. %40 oranında CCSi partikülleri içeren aktif malzeme hazırlanırken; CCSi partiküllerinden toplam elektrot miktarının %40'ını oluşturacak şekilde alınmıştır. Bu koşulda elektrot aktif malzemesi üretiminde 64 mg silisyum bazlı toz, 32 mg ÇDKNT ve 32 mg grafen oksit kullanılmıştır.

İlk olarak silisyum bazlı toz, ÇDKNT ve grafen oksit, 60 mg SDS ve 3 mL amonyak içeren 80 mL saf suda ultrasonik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Dağıtma işleminin 30. Dakikasında 5 mL hidrazin eklenmiştir. Elde edilen solüsyon santrifüj yardımıyla yıkanmış ve vakum filtrasyon yöntemiyle elektrot aktif malzemesi elde edilmiştir. Katot aktif malzemesi olarak ise ticari NMC katot aktif malzemesi kullanılmıştır.

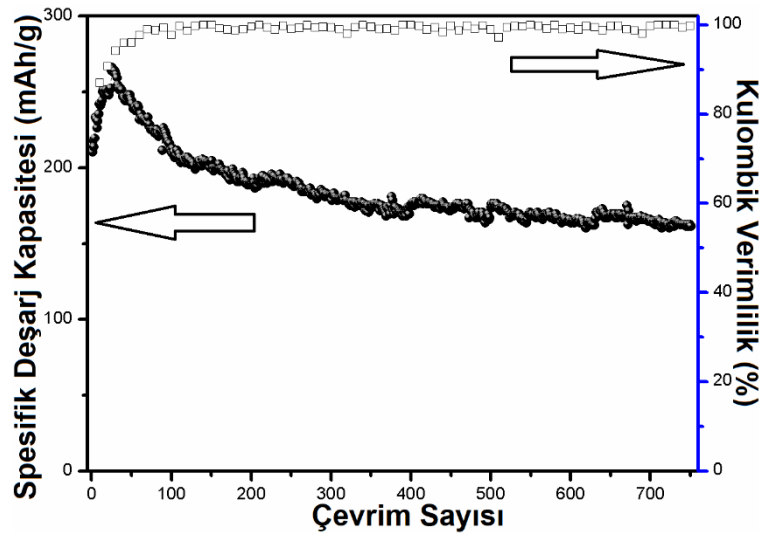
Tam hücre çalışmasında, hem anot hem de katodun ağırlığını dengelemek gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında anodun ve katotun kapasiteleri eşleştirilmiş ve tam hücreyi üretimi gerçekleştirilmiştir. %40 oranında CCSi içeren aktif malzemesinin litahasyon kapasitesi hesaplanırken aşağıda yer alan denklemler kullanılmıştır.

20 mg. ticari katot yüklemesi durumunda:

$$20 \times 1/1000 \times 250 \text{ mAh/g} = 5 \text{ mAh} \rightarrow \text{elde edilmesi beklenen katot kapasitesi}$$

Gerçekleştirilen literatür taramasında, tam hücre çalışmalarında anotun kapasitesinin, katotun kapasitesinin 1,1 katı olacak şekilde yükleme yapıldığı gözlenmiştir. Shobukawa ve diğ. 2017 yılında Si nanopartikül anot ve LFP katot ile gerçekleştirdikleri tam hücre çalışmasında, Si anot kapasitesinin LFP katodundan 1,13 kat daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [116]. Bu sebeple 5,65 mAh kapasite verecek olan anot aktif malzeme miktarı 4,168 mg olarak hesaplanmıştır. Tam hücrenin anot çalışmasında, bakır üzerine kaplanan anot aktif malzeme miktarı 4,168 mg'dır.

Pil testleri için elektrotlarda CMC bağlayıcı (karboksimetil selüloz) kullanılmıştır. Silisyum bazlı elektrotlar %80 aktif malzeme, %10 CMC bağlayıcı ve %10 Super P'den oluşmaktadır. Çamur malzeme, karışımın homojen olması için 30 dk. süresince karıştırılmıştır. 2032 tip, düğme pil kullanılmıştır. Seperator olarak Celgard 2300 markası, elektrolit olarak ise 1M LiPF₆ tuzunun çözündüğü etilen karbonat/dimetil karbonat (1:1,v/v) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Düğme piller argon gazı doldurulmuş eldivenli kutular içerisinde basılmıştır. Hücrelerde NMC, karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Ayrıca hücreler 3V ile 4,5V arasında test edilmiştir. Tam hücrenin çevrim sayısı-spesifik kapasite grafiği ve kulombik verimliliği Şekil 6.51.'de verilmiştir.



Şekil 6.51. Tam hücrenin çevrim sayısı-spesifik kapasite grafiği ve kulombik verimliliği

Tam hücrenin çevrim sayısına bağlı spesifik deşarj kapasitesinin sergilendiği Şekil 6.51.'den, tam hücrenin kapasitesinin 28. çevrime kadar bir artış gösterdiği ve 28. çevrimden sonra bir düşüş sergilediği gözlenmiştir. Tam hücrenin elektrokimyasal performans testinde kapasitesinde meydana gelen bu değişimin, anodun stabilizasyon prosesinden ve tam hücrenin test edilmeden önce formasyona maruz bırakılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Knehr ve ark. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada formasyon uygulamadıkları hücrelerde benzer bir davranış gözlemlemişlerdir [350]. Ek olarak, gözlenen bu kapasite artışı, haddeleme işleminden geçen elektrotların, lithasyona uğramış silisyumun hacim genleşmesini ve elektrolit penetrasyonunu limitlemesinden dolayı da olabileceği düşünülmektedir. Ye ve ark., yaptıkları bir çalışmada da benzer şekilde haddeleme işleminden dolayı tam hücrenin ilk çevrimlerinde kapasite artışı gözlemlediklerini belirtmişlerdir [351]. Bu sebeplerle 28. çevrime kadar bir kapasite artışı gözlemlendiği düşünülmektedir. 28. çevrimden sonra ise hücre tam olarak çalışmaya başlamış ve 750. çevrimde yaklaşık olarak 161 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu kapasite değeri, literatürde ticari NMC katotun yarı hücrede sergilediği kapasite değerine oldukça yakındır. Ayrıca Şekil 6.51.'den görüleceği üzere tam hücre, yaklaşık olarak 680 çevrim boyunca %100'e yakın bir kapasite korunumu sergilemiştir.

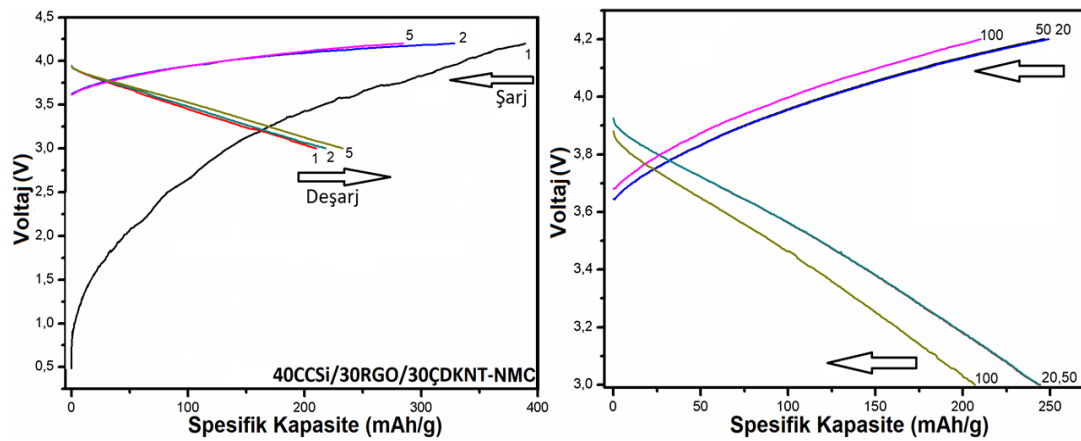
Ko ve ark., anot malzemesi olarak nanoboyutlu silisyum/rGO ve katot malzemesi olarak LiCoO_2 kullanarak tam hücre çalışması gerçekleştirmişlerdir. Anot malzemesini üretmek için CVD ile nanoboyuttaki silisyumları, rGO üzerine biriktirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda 5C hızında, 100 çevrim sonunda 112 mAh/g ve 7C hızında 100 çevrim sonunda 93 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [172].

Chae ve ark., anot malzemesi olarak silisyum/grafen kompozit malzemesi ve katot malzemesi olarak $\text{Li}[\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ kullanarak tam hücre çalışması gerçekleştirmişlerdir. Anotta bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA) kullanmışlardır. 750 çevrim sonunda 170 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [352].

Li ve ark. 2017 yılında yaptıkları bir tam hücre çalışmasında, CVD yöntemiyle karbon kaplanan Si nano partikülleri ve grafitten oluşan kompoziti anot olarak, katot olarak

da $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ katot kullanmışlardır. Anot üretiminde bağlayıcı olarak Na-CMC kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada elde edilen tam hücre, 300 çevrim sonunda, %84 kapasite korunumu ile ~ 147 mAh/g kapasite sergilemiştir [353]. Li ve ark., anot malzemesi olarak metalurjik silisyumdan magnezyotermik indirgeme ile elde ettikleri silisyumu kullanmışlardır. Anotta bağlayıcı olarak PAA kullanmışlardır. Katot malzemesi olarak ise LiCoO_2 ile çalışmışlardır. Tam hücre çalışmasında 50 çevrim sonunda 92 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [354]. Furquan ve ark., anot malzemesi olarak; kum ve magnezyum ile nano boyutta silisyum üretmişlerdir. Ürettikleri silisyumu da karbon kaplayarak kullanmışlardır. Karbon kaplama işlemini mikrodalga fırında gerçekleştirmişlerdir. Katot malzemesi olarak ise LiCoO_2 ile çalışmışlardır. 50 çevrim sonunda 120 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [355]. Dolayısıyla tam hücre çalışmasında elde edilen sonucun, literatürde elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu ve literatürde gözlenen kapasite değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.52., 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresinin 200 mA/g akım yoğunluğunda, 3,5V ile 4,2V değerleri arasında, 1., 2., 5., 20., 50. ve 100. çevrimlerinin voltaj-kapasite profillerini göstermektedir.



Şekil 6.52. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresinin voltaj-kapasite profilleri

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresi yaklaşık olarak 211 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 389 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık %54'lük bir ilk kulombik verimlilik değeri sergilemiştir. 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresi ilk çevrimde bir kapasite kaybı sergilememiştir. Bunun sebebinin, tam

hücrenin çevrim testleri sonucunda da belirtilen, anodun stabilizasyon prosesinden ve tam hücrenin test edilmeden önce formasyona maruz bırakılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [350]. Tam hücrenin başlangıç deşarj kapasitesi, katotun ağırlığı baz alındığında 211 mAh/g olduğu, ki bu değerin, ticari NMC katot kapasitesinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Tam hücrenin başlangıç şarj kapasitesinin ise anodun ağırlık baz alındığında 389 mAh/g olduğu gözlenmiştir. Bu durumda anodun kapasitesinin katodun kapasitesine oranı yaklaşık olarak 1,84'dür. Normal şartlarda anodun kapasitesinin, katodun kapasitesine oranının 1,1 çıkması beklenmekteydi. Hem elektrotlar arasında hem de elektrotlar ile elektrolit arasındaki dengesiz ara yüzeylerin meydana gelmesi ve bu sebeple hücre boyunca tüm dirençlerde meydana gelen bir artışın bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. Buna benzer bir durum, Eom ve ark., 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada da gözlenmiştir [356]. Tam hücrenin deşarj kapasitesi 50 çevrim sonra 243 mAh/g'a yükselmiştir ve sonrasında stabil kalmıştır. Anodun şarj kapasitesi ise 50 çevrim sonra yaklaşık olarak 249 mAh/g' düşmüştür. Bu durumda anodun kapasitesi 389 mAh/g'dan 249 mAh/g'a düşerken, katotun kapasitesi 211 mAh/g'dan yaklaşık 243 mAh/g'a yükselmiştir. Yani, anotun katot üzerindeki kapasite oranı 1,84'den 1,03'e düşmüştür. Anodun katot üzerindeki kapasite oranının azalması, tam hücrenin kapasitesinin 50 çevrimden sonra anot kapasitesine göre belirlendiği anlamına gelmektedir [356]. Bununla birlikte, tam hücre elektrotları hazırlama aşamasındaki anodun katot üzerindeki kapasite oranına, 50 çevrim sonunda yaklaşıldığı gözlenmiştir.

40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresinin pil test sonucu incelendiğinde, ilk 28 çevrimde kapasite artışı gözlemlendiği belirtilmişti. Bu sebeple 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT-NMC tam hücresinin 1., 2. ve 5. çevrim kapasite-voltaj eğrilerinin, şarj eğrilerinde kapasite azalması gözlenirken, deşarj eğrilerinde kapasite artışı gözlenmektedir. Buna benzer bir sonuç, Eom ve ark., 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada da gözlenmiştir [356].

Tam hücrenin enerji yoğunluğu hesaplanması için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir [357]:

$$\check{U}_R = \frac{C_{katot} \times C_{anot}}{C_{katot} + C_{anot}} \times V_{nominal} \quad (6.2)$$

Burada $\check{U}_R$: Enerji yoğunluğu (Wh/kg)

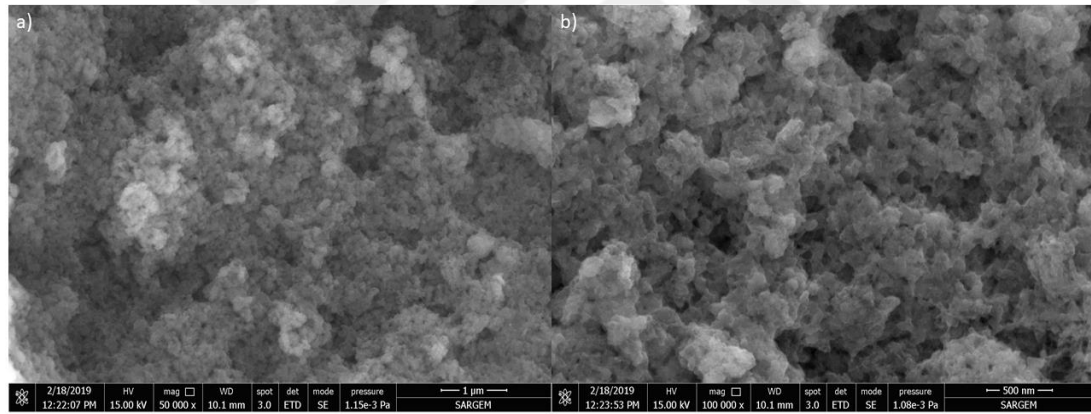
C_{katot} : Katotun kapasitesi (161 mAh/g)

C_{anot} : Anodun kapasitesi (171,1 mAh/g)

$V_{nominal}$: Hücresinin nominal voltajı

Tam hücresinin 750 çevrim sonundaki enerji yoğunluğu yaklaşık olarak 299 Wh/kg olarak hesaplanmıştır.

Çevrim sonrası analiz çalışmaları kapsamında, 750 çevrim çalıştırılan tam hücresinin, çevrim sonrası açılmasıyla elde edilen anoda ait FE-SEM görüntüleri Şekil 6.53.'de verilmiştir.



Şekil 6.53. 750 çevrim sonunda tam hücresinin açılmasıyla elde edilen anoda ait FE-SEM görüntüleri (a,b)

Şekil 6.53.'den, 750 çevrim sonunda, elektrot yapısında ufak çatlakların gözlenmeye başlanmasına rağmen elektrot yapısının sıkı paketlenmesini ve yapısal bütünlüğünü sürdürdüğü gözlenmiştir. XRD sonuçlarından, 500 çevrim sonunda aktif malzemenin amorflaşmaya başladığı gözlenmişti. Bu görüntülerden de silisyumun amorf hale geçtiği, yapısının değiştiği gözlenebilmektedir. Bununla birlikte aktif malzemenin hacim genişlemesinden dolayı, çevrim öncesi görüntülere göre daha az boşluk ve ince bir SEI filmi oluşumu da gözlenmiştir. Oluşan ince SEI tabakasının, aktif malzemenin çevrim süresince genişlemesini/büzüşmesini etkin bir şekilde barındırarak, iyi bir

çevrim kararlılığı elde edilmesinde aktif rol oynadığı düşünülmektedir [358]. 2007 yılında, Xie ve ark. yaptıkları bir çalışmada yazarlar, Si filmin üstün elektrokimyasal performansını, ilk bir kaç çevrimde oluşan ve çevrim süresince varlığını sürdüren, pürüzsüz ve homojen morfolojili SEI katmanının gelişmiş özelliklerine atfetmişlerdir [72]. Fang ve ark.'nin 2018 yılında anot olarak karbon kaplı nano silisyumları kullandıkları bir çalışmada, çevrim sonrası elektrodun SEM görüntüsünde, elektrot yüzeyinde bütün ve homojen SEI tabakasını gözlemlemişlerdir. Yazarlar, karbon kaplı nano silisyumların sergiledikleri üstün elektrokimyasal performansı, çevrim sırasında ince bir tabaka halinde oluşan SEI tabakası varlığına atfetmişlerdir [282].

Bu tez çalışmasında, LIB'larda silisyum esaslı elektrotların elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesini düşük maliyetli bir çözümle ele almak için, metalurjik silisyum kullanarak yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin, farklı oranlarda ÇDKNT'lerin ve RGO'lerin kullanımıyla CCSi/RGO/ÇDKNT anotların üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin morfolojileri, hem Taramalı Elektron Mikroskopu ile hem de Geçirmeli Elektron Mikroskopu ile incelenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen tüm elektrot aktif malzemelerinin yapıları Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve Raman Spektrometresi yöntemleri ile incelenmiştir. Elektrotlar, CR2032 düğme tipi hücrelerde elektrokimyasal performans testlerine tabi tutulmuşlardır.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında ilk olarak metalurjik silisyum tozunun %90 oranında 32,177 μm boyutunda partiküllerden meydana geldiği gözlenmiştir. Daha küçük boyutlarda ve daha küresel tozlar elde etmek için, gezegensel yüksek enerjili bilyalı değirmen ve sonrasında saflaştırma prosesi uygulanmıştır. Saflaştırma prosesi sonrasında silisyum tozlarının %90 oranında 2,725 μm boyutunda partiküllerden meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla, tane boyutu küçültme hedefi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutu küçültülen saf silisyumun, kristali olduğu XRD ve Raman analizi sonuçlarıyla ispatlanmıştır. Saf silisyum elektrot başarıyla üretilmiş, ancak gerçekleşen hacim genleşmesi ve pulverizasyon sonucunda Si elektrodu 90. çevrimden sonra kapasite değeri sıfıra yaklaşmıştır.

Yumurta sarısı-kabuk morfolojili silisyum tozları başarıyla üretildiği, EDS-elementel haritalama analizinde, XRD analizinde yer alan amorf karbon pikiyle, ayrıca raman analizinde hem silisyum pikinin gölgelenmesi hem de karbon pikinin gözlenmesiyle kanıtlanmıştır.

Elektrot yapısında yer alan silisyumun, hem XRD hem de Raman analizi sonucunda, aktif malzeme sentezinden sonra da krsitalin yapısını koruduğunu ancak karbonla kaplı olduğunu ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında yer aldığı gözlenmiştir.

Tez kapsamında kullanılmak üzere pulcuklu grafitten, RGO yapraklarının başarıyla üretildiği, XRD analizinde $2\theta=11,18^\circ$ 'de (001) düzleminin gözlenmesiyle, ayrıca

raman analizinde indirgenmiş grafen oksidin I_D/I_G oranının, grafen oksidin I_D/I_G oranından küçük olmasıyla belirlenmiştir.

Farklı oranlarda ÇDKNT ve/veya RGO ve CCSi partikülleri içeren elektrot aktif malzemeleri ve elektrotları başarıyla üretilmiştir.

ÇDKNT ve RGO içeren elektrotlarda, istenilen sandviç yapısı elde edilmiştir.

Elektrot aktif malzemelerinde yer alan ÇDKNT ve RGO miktarı arttıkça, XRD analizinde yapıda karbonun varlığını gösteren, karbona ait (002) ve (101) düzlemlerine ait piklerde şiddet artışı gözlenmiştir. Raman analizlerinde, aktif malzeme yapısına eklenen ÇDKNT'lerin, kompozit elektrotların hata miktarını arttırdığı ve böylelikle D bandının şiddetinde bir artışa sebep olduğu gözlenmiştir.

Elektrotlara uygulanan CV analizinde, yüksek yüzey alanına sahip RGO ve ÇDKNT miktarı arttıkça, bu karbon yapılarının oluşturduğu ağ yapısı oluşturdıkları ve elektrodun yüzey alanını arttırdıkları için SEI oluşum voltaj değeri düşerken, SEI pik alanı artmıştır. Ayrıca saf Si elektrodu hariç, diğer tüm elektrotların CV analizlerinin ilk çevrimlerinde gözlenen SEI tabakasını temsil eden pikler, sonraki çevrimlerde gözlenmemiştir. Dolayısıyla oluşan SEI tabakaları kararlıdır. Çevrimsel voltametri analizi sonuçlarından, 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT ve 40CCSi/30RGO/30ÇDKNT kompozit elektrotlarının SEI oluşum reaksiyonundan sonra silisyumun lityum ile gösterdiği katodik ve anodik reaksiyon pikleri nerdeyse aynı akım şiddet değerlerini göstererek, başarılı bir tersinir elektrokimyasal reaksiyon elde edildiği ispatlanmıştır.

EIS analizi sonuçlarından, CCSi elektrodunun karbon kaplama tabakası, elektrodun elektriksel iletkenliğini arttırdığı, Saf Si elektroda göre daha düşük R_{ct} elde edilmesiyle kanıtlanmıştır. Ayrıca kompozit elektrotlarda yer alan RGO ve ÇDKNT elektrotların elektriksel iletkenliğini arttırarak, daha düşük R_{ct} değerlerinin elde edilmesini sağladığı tüm elektrotlar arasında en düşük R_{ct} direncini 20CCSi/40RGO/40ÇDKNT kompozit elektrodunun ve en yüksek R_{ct} değerini 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodunun sergilemesiyle ispatlanmıştır.

50CCSi/25RGO/25ÇDKNT elektrodu 500 çevrim sonunda %33 oranında kapasite korunumu ile 621,393 mAh/g spesifik deşarj kapasitesi sergilemiştir. 50CCSi/25RGO/25ÇDKNT, diğer elektrotlara göre düşük yük transfer ve difüzyon direnci gösterdiği ve daha düşük yük transfer ve difüzyon direncinin uzun çevrim sayılarında daha iyi performansa sebep olduğu kanıtlanmıştır.

Elektrotlardaki karbon içeriğinin artmasıyla, elektrotların sergiledikleri kapasite korunumlarının arttığı gözlenmiştir. ÇDKNT ve RGO'in CCSi aktif malzemesi üzerindeki sinerjik enerjisinden dolayı elektrotların elektrokimyasal performansları önemli ölçüde geliştirdiği ispatlanmıştır.

20CCSi / 40 RGO / 40 ÇDKNT, 40 CCSi / 30 RGO / 30 ÇDKNT ve 60CCSi / 20RGO / 20 ÇDKNT kompozit elektrotlarının farklı akım hızlarında test edilmiş ve üç elektrot da çok düşük bir kapasite kaybı göstermişlerdir. 60CCSi/20RGO/20ÇDKNT elektrodu, 70 çevrim sonunda 611 mAh/g kapasite sergilemiştir.

50CCSi kompozit elektrot, Na-aljinat, poliakrilik asit (PAA) ve CMC/SBR gibi farklı bağlayıcılar gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, tez kapsamında elektrokimyasal performansı en iyi destekleyen bağlayıcının CMC olduğu kanıtlanmıştır.

Çevrim sonrası elektrotların FE-SEM analizi sonucunda, elektrot yüzeylerinde homojen ve ince bir SEI tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. CV analizlerinden SEI tabakasının kararlı olduğu ipatlanmıştır. Bu ince ve homojen SEI tabakasının, 500 çevrim süresince elektrotların yüzeyini koruduğu FE-SEM sonuçlarıyla ispatlanmıştır.

Çevrim sonrası Raman ve XRD analizlerinden, çevrimler süresince elektrotlarda tekrarlı lithasyon/delithasyon işleminin gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

Çevrim sonrası EIS analizinde, elektrotların tüm dirençlerinde artış gözlenmiştir. Ancak yine de bu direnç değerlerinin saf Si elektrodunun dirençlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Elektrotlarda yer alan ÇDKNT ve RGO'lerin yük transferini kolaylaştırdıkları, elektrodunun hacimsel genleşmeyi etkili bir şekilde

tamponlayabildikleri ve böylelikle stabil kalabilen elektrot yapısı sebebiyle, daha düşük bir direnç artışı sergiledikleri kanıtlanmıştır.

Tam hücre çalışmalarında, %40 oranında CCSi partikülleri içeren aktif malzeme ve $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) katot aktif malzelerinden oluşturulan tam hücre 750 çevrim sonunda yaklaşık olarak 161 mAh/g kapasite sergilemiştir. Literatürde, metalurjik silisyum kullanımıyla henüz bu değerlerde bir kapasite elde edildiği gözlenmemiştir. Tam hücreye uygulanan çevrim sonrası FE-SEM analizinde, kararlı bir SEI tabakası olduğu gözlenmiştir. Bu kararlı ve ince SEI tabakasının, tam hücrenin 750 çevrim süresince çalışmasında, elektrodu koruyarak görev aldığı kanıtlanmıştır.

7.2. Öneriler

Elektrot aktif malzeme üretiminde, yüzey aktif malzede olarak APTES gibi farklı katyonik yüzey aktif malzeme kullanımı ile, elde edilen elektrotların stabilitesi çalışılabilir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler öncesi pillere formasyon uygulanmamıştır. Sonraki çalışmalarda, elektrokimyasal testler öncesinde pillere formasyon uygulanarak, pillerin performansları değerlendirilebilir.

Tez kapsamında üretilen elektrotlara oda sıcaklığında elektrokimyasal testler uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (negatif sıcaklıklardan 60°C'lere kadar) elektrokimyasal testler gerçekleştirilerek, pillerin farklı sıcaklıklardaki çalışma performansları değerlendirilebilir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen tam hücre çalışmasında, ticari NMC katot kullanılmıştır. LiFePO_4 ve/veya farklı oranlara sahip NMC katotlar ile tam hücre çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Floroetilen karbonat (FEC), vinilen karbonat (VC) gibi farklı elektrolit katkıların kullanımı ile pillerin performansları çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] K. Feng, M. Li, W. Liu, A.G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen, Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications, *Small*. 14 (2018). doi:10.1002/sml.201702737.
- [2] Y. Yin, L. Wan, Y. Guo, Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries, *Chinese Sci. Bull.* 57 (2012) 4104–4110. doi:10.1007/s11434-012-5017-2.
- [3] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 257 (2014) 421–443. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [4] F. Ozanam, M. Rosso, Silicon as anode material for Li-ion batteries, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 213 (2016) 2–11. doi:10.1016/j.mseb.2016.04.016.
- [5] H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, Research on advanced materials for Li-ion batteries, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4593–4607. doi:10.1002/adma.200901710.
- [6] M. Gu, Y. He, J. Zheng, C. Wang, Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges, *Nano Energy*. 17 (2015) 366–383. doi:10.1016/j.nanoen.2015.08.025.
- [7] Y. Liu, G. Zhou, K. Liu, Y. Cui, Design of Complex Nanomaterials for Energy Storage: Past Success and Future Opportunity, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 2895–2905. doi:10.1021/acs.accounts.7b00450.
- [8] FY 2016 Annual Progress Report for Advanced Batteries August 2017 CONTENTS, (2017).
- [9] G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, J. Van Mierlo, Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030, *Energies*. 10 (2017) 1314. doi:10.3390/en10091314.
- [10] V.T. Office, Batteries 2017, (2017).
- [11] Y. Li, K. Yan, H.-W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes, *Nat. Energy*. (2016). doi:10.1038/nenergy.2015.29.

- [12] B. Zhu, Y. Jin, Y. Tan, L. Zong, Y. Hu, L. Chen, Y. Chen, Q. Zhang, J. Zhu, Scalable Production of Si Nanoparticles Directly from Low Grade Sources for Lithium-Ion Battery Anode, *Nano Lett.* 15 (2015) 5750–5754. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01698.
- [13] L. Zong, B. Zhu, Z. Lu, Y. Tan, Y. Jin, N. Liu, Y. Hu, S. Gu, J. Zhu, Y. Cui, Z. Lu, L. Zong, Y. Cui, B. Zhu, Y. Tan, Y. Jin, N. Liu, Nanopurification of silicon from 84% to 99.999% purity with a simple and scalable process, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 13473–13477. doi:10.1073/pnas.1513012112.
- [14] Y. Jin, S. Zhang, B. Zhu, Y. Tan, X. Hu, L. Zong, J. Zhu, Simultaneous Purification and Perforation of Low-Grade Si Sources for Lithium-Ion Battery Anode, *Nano Lett.* 15 (2015) 7742–7747. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03932.
- [15] L. Zong, Y. Jin, C. Liu, B. Zhu, X. Hu, Z. Lu, J. Zhu, Precise Perforation and Scalable Production of Si Particles from Low-Grade Sources for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes, *Nano Lett.* 16 (2016) 7210–7215. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03567.
- [16] C. Daniel, *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*, (2008) 1–6.
- [17] <http://www.impbattery.com/>, Brief Introduction Lithium-ion Battery Working Principle - News - Shenzhen Improve Battery Co, (n.d.). <http://www.impbattery.com/news/brief-introduction-lithium-ion-battery-working-4651053.html>.
- [18] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today.* 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [19] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, A.I. Sarwat, A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries, *Conf. Proc. - IEEE SOUTHEASTCON.* 2016-July (2016). doi:10.1109/SECON.2016.7506639.
- [20] G.E. Blomgren, The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* (2016). doi:10.1149/2.0251701jes.
- [21] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Inorganics.* (2014). doi:10.3390/inorganics2010132.
- [22] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Mater. Today.* (2016). doi:10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [23] A.K. Shukla, T. Prem Kumar, *Materials for next-generation lithium batteries*, *Curr. Sci.* (2008).

- [24] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A396. doi:10.1149/1.1850854.
- [25] P. Arora, Z. Zhang, Battery separators, *Chem. Rev.* (2004). doi:10.1021/cr020738u.
- [26] Post lithium ion batteries for emerging energy storage technologies, *Green Energy Environ.* 3 (2018) 1. doi:10.1016/j.gee.2018.01.002.
- [27] P. Kurzweil, Post-lithium-ion battery chemistries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles, Elsevier Ltd., 2015. doi:10.1016/B978-1-78242-377-5.00007-8.
- [28] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). doi:10.1038/natrevmats.2016.13.
- [29] L. Middlemiss, A. Holland, I. Applications, A Review of Post-Lithium-Ion Batteries, (2018) 15.
- [30] D.W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects, *J. Mater. Chem. A.* (2013). doi:10.1039/c3ta11045a.
- [31] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries - Ten Critical Questions, *Chem. - A Eur. J.* (2016). doi:10.1002/chem.201600040.
- [32] X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Review—Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc.* (2017). doi:10.1149/2.0111801jes.
- [33] X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.* (2017). doi:10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- [34] G. Ma, Z. Wen, M. Wu, C. Shen, Q. Wang, J. Jin, X. Wu, A lithium anode protection guided highly-stable lithium-sulfur battery, *Chem. Commun.* (2014). doi:10.1039/c4cc05535g.
- [35] M.A. Rahman, X. Wang, C. Wen, High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review, *J. Electrochem. Soc.* (2013). doi:10.1149/2.062310jes.
- [36] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z.F. Ma, D.P. Wilkinson, L. Zhang, J. Zhang, A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries, *Energy Environ. Sci.* (2015). doi:10.1039/c5ee00838g.

- [37] A. Ulvestad, A Brief Review of Current Lithium Ion Battery Technology and Potential Solid State Battery Technologies, (2018). doi:10.4236/gsc.2012.24020.
- [38] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.* (2017). doi:10.1038/natrevmats.2016.103.
- [39] T. Inoue, K. Mukai, Are all-solid-state lithium-ion batteries really safe?—verification by differential scanning calorimetry with an all-inclusive microcell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2017). doi:10.1021/acsami.6b13224.
- [40] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N.J. Dudney, Solid electrolyte: The key for high-voltage lithium batteries, *Adv. Energy Mater.* (2015). doi:10.1002/aenm.201401408.
- [41] L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* (2016). doi:10.1016/j.ensm.2016.07.003.
- [42] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* (2013). doi:10.1002/adfm.201200691.
- [43] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type Na_{0.44}[Fe^{1/2}Mn^{1/2}](O₂) made from earth-abundant elements for rechargeable Na-ion batteries, *Nat. Mater.* (2012). doi:10.1038/nmat3309.
- [44] X. Xia, J.R. Dahn, Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* (2012). doi:10.1149/2.jes111637.
- [45] J. Deng, W. Bin Luo, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou, Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization, *Adv. Energy Mater.* (2018). doi:10.1002/aenm.201701428.
- [46] H. Pan, Y.S. Hu, L. Chen, Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.* (2013). doi:10.1039/c3ee40847g.
- [47] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* (2014). doi:10.1021/cr500192f.
- [48] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa, I. Nakai, Study on the reversible electrode reaction of Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for a rechargeable sodium-ion battery, *Inorg. Chem.* (2012). doi:10.1021/ic300357d.

- [49] D. Wang, G. Cao, R. Massé, E. Uchaker, BEYOND LI ION: ELECTRODE MATERIALS FOR SODIUM AND MAGNESIUM-ION BATTERIES, in: *Nanomater. Energy Convers. Storage*, 2017. doi:10.1142/9781786343635_0013.
- [50] G.S. and D.A.V.E.R.M. Ran Elazari, V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262. doi:10.1039/c1ee01598b.
- [51] P.G. Blake, Silicon based high performance Anode Materials for Next Generation Li-Ion Batteries, (n.d.) 1–13.
- [52] N. Nitta, G. Yushin, High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: Choice of elements and structures for active particles, Part. Part. Syst. Charact. 31 (2014) 317–336. doi:10.1002/ppsc.201300231.
- [53] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A93. doi:10.1149/1.1652421.
- [54] H. Jung, M. Park, Y. Yoon, G. Kim, S. Joo, Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries, 115 (2003) 346–351. doi:10.1016/S0378-7753(02)00707-3.
- [55] X. Zhou, J. Tang, J. Yang, J. Xie, L. Ma, Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 87 (2013) 663–668. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.008.
- [56] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700715. doi:10.1002/aenm.201700715.
- [57] M. Ko, S. Chae, J. Cho, Challenges in Accommodating Volume Change of Si Anodes for Li-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 2 (2015) 1645–1651. doi:10.1002/celec.201500254.
- [58] J. Ryu, D. Hong, H. Lee, S. Park, Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications, *Nano Res.* 10 (2017) 3970–4002. doi:10.1007/s12274-017-1692-2.
- [59] E.C. Koch, D. Clément, Special materials in pyrotechnics: VI. Silicon - An old fuel with new perspectives, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 32 (2007) 205–212. doi:10.1002/prop.200700021.
- [60] I. Brown, D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials* 2nd Edition, 1991.

- [61] R.A. Sharma, Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System, *J. Electrochem. Soc.* (2006). doi:10.1149/1.2132692.
- [62] H. Okamoto, Li-Si (Lithium-Silicon), *J. Phase Equilibria Diffus.* (2009). doi:10.1007/s11669-008-9431-8.
- [63] P. Limthongkul, Y. Il Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes, in: *J. Power Sources*, 2003. doi:10.1016/S0378-7753(03)00303-3.
- [64] J. Li, J.R. Dahn, An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A156. doi:10.1149/1.2409862.
- [65] Q. Cui, Y. Zhong, L. Pan, H. Zhang, Y. Yang, D. Liu, F. Teng, Y. Bando, J. Yao, X. Wang, Recent Advances in Designing High-Capacity Anode Nanomaterials for Li-Ion Batteries and Their Atomic-Scale Storage Mechanism Studies, *Adv. Sci.* 5 (2018). doi:10.1002/advs.201700902.
- [66] M. Gu, Z. Wang, J.G. Connell, D.E. Perea, L.J. Lauhon, F. Gao, C. Wang, Electronic origin for the phase transition from amorphous Li_xSi to crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, *ACS Nano*. (2013). doi:10.1021/nn402349j.
- [67] B.A. Boukamp, All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix, *J. Electrochem. Soc.* (2006). doi:10.1149/1.2127495.
- [68] X.H. Liu, J.W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S.A. Dayeh, A. V. Davydov, S.X. Mao, S.T. Picraux, S. Zhang, J. Li, T. Zhu, J.Y. Huang, In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon, *Nat. Nanotechnol.* (2012). doi:10.1038/nnano.2012.170.
- [69] Z.L. Xu, Development of Nanostructured Silicon / Carbon Composites as Advanced Anodes for Lithium Ion Batteries, (2016).
- [70] C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 31–35. doi:10.1038/nnano.2007.411.
- [71] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, Size-Dependent Fracture of Silicon During Lithiation, *ACS Nano*. 6 (2012) 1522–1531.
- [72] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. (2007). doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
- [73] N.S. Choi, K.H. Yew, K.Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.S. Kim, Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode, *J. Power Sources*. (2006). doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.049.

- [74] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2010). doi:10.1021/am100871y.
- [75] N.-S. Choi, K.H. Yew, H. Kim, S.-S. Kim, W.-U. Choi, Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte, *J. Power Sources*. 172 (2007) 404–409. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.058.
- [76] X. Liu, X. Zhu, D. Pan, Solutions for the problems of silicon–carbon anode materials for lithium-ion batteries, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018). doi:10.1098/rsos.172370.
- [77] T. Ma, Q. Zhao, J. Wang, Z. Pan, J. Chen, A Sulfur Heterocyclic Quinone Cathode and a Multifunctional Binder for a High-Performance Rechargeable Lithium-Ion Battery, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 6428–6432. doi:10.1002/anie.201601119.
- [78] W. Ding, X. Lei, C. Ouyang, Coordination of lithium ion with ethylene carbonate electrolyte solvent: A computational study, *Int. J. Quantum Chem.* 116 (2016) 97–102. doi:10.1002/qua.25028.
- [79] X. Shen, Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, Y. Bai, Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *J. Energy Chem.* 0 (2018) 1–24. doi:10.1016/j.jechem.2017.12.012.
- [80] F. Dou, L. Shi, G. Chen, D. Zhang, Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Energy Rev.* (2019) 58–62. doi:10.1007/s41918-018-00028-w.
- [81] Q. Cao, H.P. Zhang, Y.P. Wu, L.J. Fu, L.C. Yang, D.L. Sun, R. Holze, Core-shell structured electrode materials for lithium ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1521–1527. doi:10.1007/s10008-009-0804-7.
- [82] Y. Hwa, W.S. Kim, S.H. Hong, H.J. Sohn, High capacity and rate capability of core-shell structured nano-Si/C anode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 71 (2012) 201–205. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.138.
- [83] Y. Liu, Z.Y. Wen, X.Y. Wang, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors, *J. Power Sources*. 189 (2009) 733–737. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.016.
- [84] Z. Wang, Y. Zhou, Y. Yang, H. Guo, R. Zhou, X. Li, N-doped carbon layer derived from polydopamine to improve the electrochemical performance of spray-dried Si/graphite composite anode material for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 130–137. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.315.

- [85] D. Shao, D. Tang, Y. Mai, L. Zhang, Nanostructured silicon/porous carbon spherical composite as a high capacity anode for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 15068–15075. doi:10.1039/c3ta13616g.
- [86] M.-G. Jeong, M. Islam, H.L. Du, Y.-S. Lee, H.-H. Sun, W. Choi, J.K. Lee, K.Y. Chung, H.-G. Jung, Nitrogen-doped Carbon Coated Porous Silicon as High Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*. 209 (2016) 299–307. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.080.
- [87] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*. 8 (2016) 74–103. doi:10.1039/C5NR05116A.
- [88] H. Tao, X. Yang, L. Zhang, S.-B. Ni, Double-walled core-shell structured Si@SiO₂@C nanocomposite as anode for lithium-ion batteries, *Ionics (Kiel)*. 20 (2014) 1547–1552. doi:10.1007/s11581-014-1138-8.
- [89] J.S. Kim, W. Pfleging, R. Kohler, H.J. Seifert, T.Y. Kim, D. Byun, H.-G.G. Jung, W. Choi, J.K. Lee, Three-dimensional silicon/carbon core-shell electrode as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 279 (2015) 13–20. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.041.
- [90] B. Li, C. Zhang, Q. Weng, Scalable Production of 3D Plum-Pudding-Like Si/C Spheres: Towards Practical Application in Li-Ion Batteries, *Nano Energy*. (2016). doi:doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.014.
- [91] J. Yang, Y.X. Wang, S.L. Chou, R. Zhang, Y. Xu, J. Fan, W. xian Zhang, H. Kun Liu, D. Zhao, S. Xue Dou, Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries, *Nano Energy*. 18 (2015) 133–142. doi:10.1016/j.nanoen.2015.09.016.
- [92] J. Xie, L. Tong, L. Su, Y. Xu, L. Wang, Y. Wang, Core-shell yolk-shell Si @ C @ Void @ C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance, *J. Power Sources*. 342 (2017) 529–536. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.094.
- [93] Y. Ma, H. Tang, Y. Zhang, Z. Li, X. Zhang, Z. Tang, Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 599–606. doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.083.
- [94] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M.T. McDowell, H.-W.W. Lee, W. Zhao, Y. Cui, A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 187–192. doi:10.1038/nnano.2014.6.

- [95] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, H. Gao, Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 1426–1433. doi:10.1002/adfm.201403629.
- [96] H. Su, A.A. Barragan, L. Geng, D. Long, L. Ling, K.N. Bozhilov, L. Mangolini, J. Guo, Colloidal Synthesis of Silicon-Carbon Composite Material for Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 10780–10785. doi:10.1002/anie.201705200.
- [97] H.-H. Li, J.-W. Wang, X.-L. Wu, H.-Z. Sun, F.-M. Yang, K. Wang, L.-L. Zhang, C.-Y. Fan, J.-P. Zhang, A novel approach to prepare Si/C nanocomposites with yolk-shell structures for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 36218–36225. doi:10.1039/C4RA07043G.
- [98] J.K. Lee, C. Oh, N. Kim, J.Y. Hwang, Y.K. Sun, Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 5366–5384. doi:10.1039/C6TA00265J.
- [99] M.S. Wang, L.Z. Fan, M. Huang, J. Li, X. Qu, Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 219 (2012) 29–35. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.102.
- [100] Q. Li, L. Yin, X. Gao, Reduction chemical reaction synthesized scalable 3D porous silicon/carbon hybrid architectures as anode materials for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance, *RSC Adv.* 5 (2015) 35598–35607. doi:10.1039/c5ra05342k.
- [101] Z.-L. Xu, J.-Q. Huang, S. Abouali, J.-K. Kim, M.A. Garakani, Y. Gang, Carbon-coated mesoporous silicon microsphere anodes with greatly reduced volume expansion, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 6098–6106. doi:10.1039/c6ta01344a.
- [102] Y. Chen, N. Du, H. Zhang, D. Yang, Porous Si@C coaxial nanotubes: layer-by-layer assembly on ZnO nanorod templates and application to lithium-ion batteries, *CrystEngComm.* 19 (2017) 1220–1229. doi:10.1039/c6ce02595a.
- [103] H. Tian, X. Tan, F. Xin, C. Wang, W. Han, Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries, *Nano Energy.* 11 (2015) 490–499. doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.031.
- [104] X. Ma, M. Liu, L. Gan, P.K. Tripathi, Y. Zhao, D. Zhu, Z. Xu, L. Chen, Novel mesoporous Si@C microspheres as anodes for lithium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 4135. doi:10.1039/c3cp54507e.
- [105] Y.L.Y.C.Z.L.N.L.H.-W.L.J.Z. Weiyang Li, Nonfilling Carbon Coating of Porous Silicon Micrometer-Sized Particles for High-Performance Lithium Battery Anodes, *ACS Nano.* 9 (2015) 2540–2547. doi:10.1021/nn505410q.

- [106] R. Yi, F. Dai, M.L. Gordin, S. Chen, D. Wang, Micro-sized si-c composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 295–300. doi:10.1002/aenm.201200857.
- [107] J. Song, S. Chen, M. Zhou, T. Xu, D. Lv, M.L. Gordin, T. Long, M. Melnyk, D. Wang, Micro-sized silicon–carbon composites composed of carbon-coated sub-10 nm Si primary particles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 1257–1262. doi:10.1039/c3ta14100d.
- [108] Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, B. Li, Z. Li, C. Niu, Preparation of nanographite sheets supported Si nanoparticles by in situ reduction of fumed SiO₂ with magnesium for lithium ion battery, *J. Power Sources* 281 (2015) 425–431. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.020.
- [109] B.C. Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara, M. Senna, Li-ion battery anode properties of Si-carbon nanocomposites fabricated by high energy multiring-type mill, *Solid State Ionics* 172 (2004) 33–37. doi:10.1016/j.ssi.2004.02.028.
- [110] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novák, F.M. Petrat, A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion, *Chem. Commun.* (2005) 1566–1568. doi:10.1039/b417492e.
- [111] M.K. Datta, P.N. Kumta, Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 158 (2006) 557–563. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.09.016.
- [112] H. Wang, J. Xie, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao, Scalable preparation of silicon@graphite/carbon microspheres as high-performance lithium-ion battery anode materials, *RSC Adv.* 6 (2016) 69882–69888. doi:10.1039/c6ra13114j.
- [113] J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi, X. Huang, Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 51–54. doi:10.1016/j.elecom.2005.08.024.
- [114] B. Zimmermann, Integration of carbon nanotubes in lithium-ion traction batteries from an environmental perspective, (2012).
- [115] M. Monthieux, Introduction to Carbon Nanotubes, *Carbon Meta-Nanotubes Synth. Prop. Appl.* (2011) 7–39. doi:10.1002/9781119954743.ch1.
- [116] S. Yang, J. Huo, H. Song, X. Chen, A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2238–2244. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.040.

- [117] H. Dai, Nanotube Growth and Characterization, Carbon Nanotub. 53 (2007) 29–53. doi:10.1007/3-540-39947-x_3.
- [118] H. Jackman, Mechanical properties of carbon nanotubes and nanofibers, Second Edi, Elsevier Ltd, 2012. doi:10.1016/B978-0-08-098232-8/00008-5.
- [119] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, Nature. 381 (1996) 678–680. doi:10.1038/381678a0.
- [120] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, Rodney S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, Science (80-.). 287 (2000) 637–640. doi:10.1126/science.287.5453.637.
- [121] G.K. Simon, T. Goswami, Improving anodes for lithium ion batteries, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 42 (2011) 231–236. doi:10.1007/s11661-010-0438-5.
- [122] Y. Zhang, X.G.G. Zhang, H.L.L. Zhang, Z.G.G. Zhao, F. Li, C. Liu, H.M.M. Cheng, Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries, Electrochim. Acta. 51 (2006) 4994–5000. doi:10.1016/j.electacta.2006.01.043.
- [123] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy, Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 1–8. doi:10.1016/S0009-2614(01)00004-5.
- [124] B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 69–75. doi:10.1016/S0009-2614(00)00851-4.
- [125] Z. Xiong, Y. Yun, H.-J. Jin, Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes, Materials (Basel). 6 (2013) 1138–1158. doi:10.3390/ma6031138.
- [126] H. Shimoda, X.P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, B. Gao, Y. Wu, O. Zhou, Lithium Intercalation into Opened Single-Wall Carbon Nanotubes: Storage Capacity and Electronic Properties, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.88.015502.
- [127] B. Song, J. Yang, J. Zhao, H. Fang, Intercalation and diffusion of lithium ions in a carbon nanotube bundle by ab initio molecular dynamics simulations, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 1379–1384. doi:10.1039/c0ee00473a.

- [128] T. Prem Kumar, A. Manuel Stephan, P. Thayananth, V. Subramanian, S. Gopukumar, N.G. Renganathan, M. Raghavan, N. Muniyandi, Thermally oxidized graphites as anodes for lithium-ion cells, *J. Power Sources*. 97–98 (2001) 118–121. doi:10.1016/S0378-7753(01)00659-0.
- [129] J.Y. Eom, H.S. Kwon, J. Liu, O. Zhou, Lithium insertion into purified and etched multi-walled carbon nanotubes synthesized on supported catalysts by thermal CVD, *Carbon* N. Y. 42 (2004) 2589–2596. doi:10.1016/j.carbon.2004.05.039.
- [130] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*. 31 (2017) 113–143. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.013.
- [131] H. Tao, L. Xiong, S. Zhu, X. Yang, L. Zhang, Flexible binder-free reduced graphene oxide wrapped Si/carbon fibers paper anode for high-performance lithium ion batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 21268–21277. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.220.
- [132] T.D. Bogart, D. Oka, X. Lu, M. Gu, C. Wang, B.A. Korgel, Lithium Ion Battery Performance of Silicon Nanowires with Carbon Skin, *ACS Nano*. 8 (2014) 915–922. doi:10.1021/nn405710w.
- [133] L.F. Cui, Y. Yang, C.M. Hsu, C. Yi, Carbon-silicon Core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries, *Nano Lett.* 9 (2009) 3370–3374. doi:10.1021/nl901670t.
- [134] S.-J. Kim, M.-C. Kim, S.-B. Han, G.-H. Lee, H.-S. Choe, S.-H. Moon, D.-H. Kwak, S. Hong, K.-W. Park, 3-D Si/carbon nanofiber as a binder/current collector-free anode for lithium-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.* 49 (2017) 105–111. doi:10.1016/j.jiec.2017.01.014.
- [135] J. Shu, R. Ma, M. Shui, Y. Wang, N. Long, D. Wang, Y. Ren, R. Zhang, W. Zheng, S. Gao, Facile fabrication of conducting hollow carbon nanofibers/Si composites for copper phthalocyanine-based field effect transistors and high performance lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 2 (2012) 8323–8331. doi:10.1039/c2ra20762a.
- [136] Y. Zhu, C. Luo, F. Han, C. Wang, Y. Xu, 3D Si/C Fiber Paper Electrodes Fabricated Using a Combined Electrospray/Electrospinning Technique for Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 5 (2014) 1400753. doi:10.1002/aenm.201400753.
- [137] Y. Wang, X. Wen, J. Chen, S. Wang, Foamed mesoporous carbon/silicon composite nanofiber anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 281 (2015) 285–292. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.184.

- [138] Y. Chen, N. Du, H. Zhang, D. Yang, Facile synthesis of uniform MWCNT@Si nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 966–972. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.032.
- [139] M. Ramanathan, M.K. Datta, R. Epur, P.N. Kumta, B. Gattu, D.H. Hong, P.H. Jampani, Scribable multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system, *Nanoscale*. 7 (2015) 3504–3510. doi:10.1039/c4nr04288c.
- [140] T. Zhao, S. She, X. Ji, W. Jin, A. Dang, H. Li, T. Li, S. Shang, Z. Zhou, In-situ growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials, *J. Alloys Compd.* 708 (2017) 500–507. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.019.
- [141] Y. Zhou, H. Guo, Y. Yang, Z. Wang, X. Li, R. Zhou, W. Peng, Facile synthesis of silicon / carbon nanospheres composite anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 168 (2016) 138–142. doi:10.1016/j.matlet.2016.01.009.
- [142] M. Ashuri, Q. He, Y. Liu, K. Zhang, S. Emani, M.S. Sawicki, J.S. Shamie, L.L. Shaw, Hollow Silicon Nanospheres Encapsulated with a Thin Carbon Shell: An Electrochemical Study, *Electrochim. Acta.* 215 (2016) 126–141. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.059.
- [143] L. Wu, H. Zhou, J. Yang, X. Zhou, Y. Ren, Y. Nie, S. Chen, Carbon coated mesoporous Si anode prepared by a partial magnesiothermic reduction for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 716 (2017) 204–209. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.057.
- [144] T.H. Hwang, Y.M. Lee, B.-S. Kong, J.-S. Seo, J.W. Choi, Electrospun Core – Shell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes, *Nano Lett.* 12 (2012) 802–807. doi:10.1021/nl203817r.
- [145] P.C. Chen, J. Xu, H. Chen, C. Zhou, Hybrid silicon-carbon nanostructured composites as superior anodes for lithium ion batteries, *Nano Res.* 4 (2011) 290–296. doi:10.1007/s12274-010-0081-x.
- [146] T. Kim, Y.H. Mo, K.S. Nahm, S.M. Oh, Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries, *J. Power Sources.* 162 (2006) 1275–1281. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.062.
- [147] P.T. Van, C.S. Cojocaru, K.-H. Kim, A. Gohier, J.-L. Maurice, J.-P. Pereira-Ramos, B. Laïk, High-Rate Capability Silicon Decorated Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Li-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2592–2597. doi:10.1002/adma.201104923.
- [148] L. Zhong, J. Guo, L. Mangolini, A stable silicon anode based on the uniform dispersion of quantum dots in a polymer matrix, *J. Power Sources.* 273 (2015) 638–644. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.155.

- [149] J.H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, Properties of Graphene, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-394593-8.00003-5.
- [150] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*. 1 (2012) 107–131. doi:10.1016/j.nanoen.2011.11.001.
- [151] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, 4 (2009) 45–47. doi:10.1038/nnano.2009.58.
- [152] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 208 (1957) 1937. doi:10.1021/ja01539a017.
- [153] L.G. Vanquickenborne, J. Vranckx, C. Görrler-walrand, On the Kinetic Trans Effect in Square Planar Transition Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4121–4125. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [154] B.X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation **, (2008) 4490–4493. doi:10.1002/adma.200801306.
- [155] M.J. Mcallister, J. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, O.M. Herrera-alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud, I.A. Aksay, Expansion of Graphite, (2007) 4396–4404. doi:10.1021/cm0630800.
- [156] J.I. Paredes, A. Martí, J.M.D. Tasco, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, (2008) 10560–10564.
- [157] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K.P. Homme, L.C. Brinson, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, (n.d.) 327–331. doi:10.1038/nnano.2008.96.
- [158] W. Sun, R. Hu, M. Zhang, J. Liu, M. Zhu, Binding of carbon coated nano-silicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 318 (2016) 113–120. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.016.
- [159] Y. Chen, Y. Hu, Z. Shen, R. Chen, X. He, X. Zhang, Y. Zhang, K. Wu, Sandwich structure of graphene-protected silicon/carbon nanofibers for lithium-ion battery anodes, *Electrochim. Acta*. 210 (2016) 53–60. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.086.
- [160] H. Tao, L. Xiong, S. Zhu, L. Zhang, X. Yang, Porous Si/C/reduced graphene oxide microspheres by spray drying as anode for Li-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 797 (2017) 16–22. doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.010.

- [161] H. Cai, K. Han, H. Jiang, J. Wang, H. Liu, Self-standing silicon-carbon nanotube/graphene by a scalable in situ approach from low-cost Al-Si alloy powder for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. Solids*. 109 (2017) 9–17. doi:10.1016/j.jpcs.2017.05.009.
- [162] Z. He, X. Wu, Z. Yi, X. Wang, Y. Xiang, Silicon/graphene/carbon hierarchical structure nanofibers for high performance lithium ion batteries, *Mater. Lett.* 200 (2017) 128–131. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.118.
- [163] B. Lee, T. Liu, S.K. Kim, H. Chang, K. Eom, L. Xie, S. Chen, H.D. Jang, S.W. Lee, Submicron silicon encapsulated with graphene and carbon as a scalable anode for lithium-ion batteries, *Carbon N. Y.* 119 (2017) 438–445. doi:10.1016/j.carbon.2017.04.065.
- [164] Q. Pan, P. Zuo, S. Lou, T. Mu, C. Du, X. Cheng, Y. Ma, Y. Gao, G. Yin, Micro-sized spherical silicon@carbon@graphene prepared by spray drying as anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 434–440. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.217.
- [165] H.C. Tao, L.Z. Fan, Y. Mei, X. Qu, Self-supporting Si/Reduced Graphene Oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1332–1335. doi:10.1016/j.elecom.2011.08.001.
- [166] R.C.. De Guzman, J.. Yang, M.M.-C.. Cheng, S.O.. Salley, K.Y.. Simon Ng, Effects of graphene and carbon coating modifications on electrochemical performance of silicon nanoparticle/graphene composite anode, *J. Power Sources*. 246 (2014) 335–345. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.100.
- [167] Y. Du, G. Zhu, K. Wang, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Si/graphene composite prepared by magnesium thermal reduction of SiO₂ as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 36 (2013) 107–110. doi:10.1016/j.elecom.2013.09.019.
- [168] Y. Wen, Y. Zhu, A. Langrock, A. Manivannan, S.H. Ehrman, C. Wang, Graphene-bonded and -encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes, *Small*. 9 (2013) 2810–2816. doi:10.1002/sml.201202512.
- [169] M. Zhou, T. Cai, F. Pu, H. Chen, Z. Wang, H. Zhang, S. Guan, Graphene/carbon-coated si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 3449–3455. doi:10.1021/am400521n.
- [170] Z.F. Li, H. Zhang, Q. Liu, Y. Liu, L. Stanciu, J. Xie, Novel pyrolyzed polyaniline-grafted silicon nanoparticles encapsulated in graphene sheets as Li-ion battery anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 5996–6002. doi:10.1021/am501239r.

- [171] X. Zhou, Y.X. Yin, A.M. Cao, L.J. Wan, Y.G. Guo, Efficient 3D conducting networks built by graphene sheets and carbon nanoparticles for high-performance silicon anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 2824–2828. doi:10.1021/am3005576.
- [172] M. Ko, S. Chae, S. Jeong, P. Oh, J. Cho, Elastic α -silicon nanoparticle backboned graphene hybrid as a self-compacting anode for high-rate lithium ion batteries, *ACS Nano*. 8 (2014) 8591–8599. doi:10.1021/nn503294z.
- [173] I. V. Lightcap, T.H. Kosel, P. V. Kamat, Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide, *Nano Lett.* 10 (2010) 577–583. doi:10.1021/nl9035109.
- [174] P. V. Kamat, Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 520–527. doi:10.1021/jz900265j.
- [175] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V Saraf, J. Zhang, I.A. Aksay, J. Liu, Self-Assembled TiO_2 -Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion, *ACS Nano*. 3 (2009) 907–914. doi:10.1021/nn900150y.
- [176] Z.S. Wu, D.W. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, H.M. Cheng, Anchoring hydrous RuO_2 on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3595–3602. doi:10.1002/adfm.201001054.
- [177] Z.J. Fan, J. Yan, T. Wei, G.Q. Ning, L.J. Zhi, J.C. Liu, D.X. Cao, G.L. Wang, F. Wei, Nanographene-constructed carbon nanofibers grown on graphene sheets by chemical vapor deposition: High-performance anode materials for lithium ion batteries, *ACS Nano*. 5 (2011) 2787–2794. doi:10.1021/nn200195k.
- [178] J. Kim, H. Zhou, E. Hosono, E. Yoo, I. Honma, T. Kudo, Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Nano Lett.* 8 (2008) 2277–2282. doi:10.1021/nl800957b.
- [179] J. Yan, T. Wei, B. Shao, F. Ma, Z. Fan, M. Zhang, C. Zheng, Y. Shang, W. Qian, F. Wei, Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1731–1737. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.014.
- [180] N. Ghaderi, M. Peressi, First-principle study of hydroxyl functional groups on pristine, defected graphene, and graphene epoxide, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 21625–21630. doi:10.1021/jp108688m.

- [181] Y. Wimalasiri, L. Zou, Carbon nanotube / graphene composite for enhanced capacitive deionization performance, *Carbon* N. Y. 59 (2013) 464–471. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.040.
- [182] X. Ding, H. Wang, X. Liu, Z. Gao, Y.Y.Y. Huang, D. Lv, P. He, Y.Y.Y. Huang, Advanced anodes composed of graphene encapsulated nano-silicon in a carbon nanotube network, *RSC Adv.* 7 (2017) 15694–15701. doi:10.1039/C7RA01877K.
- [183] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, G. Wu, Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy.* 27 (2016) 359–376. doi:10.1016/j.nanoen.2016.07.023.
- [184] X. Huang, G. Chu, B. Liu, J. Zheng, K. Zhong, L. Chen, H. Li, F. Luo, Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Towards Practical Application for Next Generation Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2509–A2528. doi:10.1149/2.0131514jes.
- [185] K.C. Hewitt, J.R. Dahn, L. Christensen, M.N. Obrovac, J. Li, Effect of Heat Treatment on Si Electrodes Using Polyvinylidene Fluoride Binder, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A234. doi:10.1149/1.2830545.
- [186] Z. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 919–923. doi:10.1016/j.elecom.2003.08.017.
- [187] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, D. Larcher, In Situ Observation and Long-Term Reactivity of Si/C/CMC Composites Electrodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* (2011). doi:10.1149/1.3581024.
- [188] G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V.S. Battaglia, L. Wang, W. Yang, Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4679–4683. doi:10.1002/adma.201102421.
- [189] C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M.T. Mcdowell, Y. Cui, Z. Bao, Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries, *Nat. Chem.* (2013). doi:10.1038/nchem.1802.
- [190] I. Ryu, J.W. Choi, Y. Cui, W.D. Nix, Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes, *J. Mech. Phys. Solids.* (2011). doi:10.1016/j.jmps.2011.06.003.
- [191] C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 31–35. doi:DOI 10.1038/nnano.2007.411.

- [192] C.K. Chan, H. Peng, Y. Cui, R. Ruffo, L.-F. Cui, Crystalline-Amorphous Core–Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes, *Nano Lett.* 9 (2008) 491–495. doi:10.1021/nl8036323.
- [193] Y. Yao, M.T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W.D. Nix, Y. Cui, Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life, *Nano Lett.* (2011). doi:10.1021/nl201470j.
- [194] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 310–315. doi:10.1038/nnano.2012.35.
- [195] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Lett.* 12 (2012) 3315–3321. doi:10.1021/nl3014814.
- [196] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M.T. McDowell, Z. Bao, Y. Cui, Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles, *Nat. Commun.* (2013). doi:10.1038/ncomms2941.
- [197] J. Zhao, Z. Lu, N. Liu, H.W. Lee, M.T. McDowell, Y. Cui, Dry-air-stable lithium silicide-lithium oxide core-shell nanoparticles as high-capacity prelithiation reagents, *Nat. Commun.* (2014). doi:10.1038/ncomms6088.
- [198] C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3115–3141. doi:10.1039/b919877f.
- [199] M. Meeus, Overview of Battery Cell Technologies, (2018).
- [200] G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, J. Van Mierlo, Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030, *Energies.* 10 (2017) 1314. doi:10.3390/en10091314.
- [201] L. Zhang, X. Liu, Q. Zhao, S. Dou, H. Liu, Y. Huang, X. Hu, Si-containing precursors for Si-based anode materials of Li-ion batteries: A review, *Energy Storage Mater.* 4 (2016) 92–102. doi:10.1016/j.ensm.2016.01.011.
- [202] L. Zong, B. Zhu, Z. Lu, Y. Tan, Y. Jin, N. Liu, Y. Hu, S. Gu, J. Zhu, Y. Cui, Nanopurification of silicon from 84% to 99.999% purity with a simple and scalable process, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 13473–13477. doi:10.1073/pnas.1513012112.
- [203] Z. Favors, W. Wang, H.H. Bay, Z. Mutlu, K. Ahmed, C. Liu, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Scalable synthesis of nano-silicon from beach sand for long cycle life Li-ion batteries., *Sci. Rep.* 4 (2014) 5623. doi:10.1038/srep05623.

- [204] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 10151–10154. doi:10.1002/anie.200804355.
- [205] D.S. Jung, J.W. Choi, S.B. Park, M.-H. Ryou, Y.J. Sung, Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 12229–12234. doi:10.1073/pnas.1305025110.
- [206] Y.C. Zhang, Y. You, S. Xin, Y.X. Yin, J. Zhang, P. Wang, X. sheng Zheng, F.F. Cao, Y.G. Guo, Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries, *Nano Energy*. 25 (2016) 120–127. doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.043.
- [207] H. Xu, H. Zhang, Y. Mu, Y. Feng, Y. Wang, General and Green Strategy toward High Performance Positive Electrode Materials for Rechargeable Li Ion Batteries with Crop Stalks as the Host Carbon Matrixes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1650–1657. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00350.
- [208] I.V.E.P. Development, S. Up, A. Battery, IV . E . Process Development and Manufacturing R & D at the National Laboratories, (2017).
- [209] M. Ge, Y. Lu, P. Ercius, J. Rong, X. Fang, M. Mecklenburg, C. Zhou, Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon, *Nano Lett.* 14 (2014) 261–268. doi:10.1021/nl403923s.
- [210] J.K. Yoo, J. Kim, M.J. Choi, Y.U. Park, J. Hong, K.M. Baek, K. Kang, Y.S. Jung, Extremely high yield conversion from low-cost sand to high-capacity Si electrodes for Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–9. doi:10.1002/aenm.201400622.
- [211] K.A. Murashko, Thermal modelling of commercial lithium-ion batteries, 2016. doi:10.13140/RG.2.1.3930.0723.
- [212] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, J.R. Michael, J.I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2017. doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [213] D.V. Carvalho, Development of Environmentally Friendly Lithium-Ion Battery Components, (2018) 126. doi:Programa de Doutorado na Alemanha.
- [214] I.J. Gordon, A. Iturrondobeitia, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Kasper, M.W. L  ble, L. Daniel, F. Aguesse, N. Ghanbari, E. De Vito, T. Waldmann, E. Bekaert, S. Genies, Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2149–A2164. doi:10.1149/2.1211609jes.

- [215] A.K. and H. Du, Transmission electron microscopy assay Transmission electron microscopy, (2013) 12–13.
- [216] V.R. Spectroscopy, D.L. Scattering, Raman Spectroscopy 1. Vibrational Raman Spectroscopy 2. Dynamical Light Scattering 3. Resonance Raman Spectroscopy of Cytochrome C, (2009). <http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/RamanCALTECH.pdf>.
- [217] X. Zhan, Nanostructure Silicon Anodes Prepared by Chemical Reduction Method Method for Lithium Ion Batteries, RICE UNIVERSITY, 2013.
- [218] S. Chaubey, Characterization Techniques and Instrumentation, n.d.
- [219] S. Varvara, Enhancing the performance of lithium batteries through the development of improved electrolyte formulation , formation protocol and graphite surface modification, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2017.
- [220] T. Advantages, A.T. Note, Application Note AC-1 Subject: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Overview, (n.d.).
- [221] P. Electrochemistry, C. Elements, C. Equivalent, C. Models, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, (n.d.).
- [222] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-guth, D.U. Sauer, Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy . I. Experimental investigation, J. Power Sources. 196 (2011) 5334–5341. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [223] B. Ravikumar, M. Mynam, B. Rai, Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study, J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 8173–8181. doi:10.1021/acs.jpcc.8b02072.
- [224] X.X. Zhang, Z. Zhang, B. Nie, H. Chen, G. Wang, J. Mu, X.X. Zhang, H. Che, W. Wang, Ultrafine-grained boron carbide ceramics fabricated via ultrafast sintering assisted by high-energy ball milling, Ceram. Int. 44 (2018) 7291–7295. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.011.
- [225] J.E. Cebik, in Situ Raman Spectroscopy Study of the Nanodiamond-To-Carbon Onion Transformation During Thermal Annealing of Detonation Nanodiamond Powder, Naval Postgraduate School, 2012. <http://hdl.handle.net/10945/7318>.
- [226] H. Chen, Z. Wang, X. Hou, L. Fu, S. Wang, X. Hu, H. Qin, Y. Wu, Q. Ru, X. Liu, S. Hu, Mass-producible method for preparation of a carbon-coated graphite@plasma nano-silicon@carbon composite with enhanced performance as lithium ion battery anode, Electrochim. Acta. 249 (2017) 113–121. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.146.

- [227] P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K.C. Lin, S. Bin Liu, Well-dispersed rhenium nanoparticles on three-dimensional carbon nanostructures: Efficient catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 506 (2017) 271–282. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.065.
- [228] M. Tokur, A. Aydin, T. Cetinkaya, H. Akbulut, Shoring Up the Lithium Ion Batteries with Multi-Component Silicon Yolk- Shell Anodes for Grid-Scale Storage Systems: Experimental and Computational Mechanical Studies Shoring Up the Lithium Ion Batteries with Multi-Component Silicon Yolk-Shell Anodes for, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2238–A2250. doi:10.1149/2.0401712jes.
- [229] L.Y. Yang, H.Z. Li, J. Liu, Z.Q. Sun, S.S. Tang, M. Lei, Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10908. doi:10.1038/srep10908.
- [230] K. Byun, W. Lee, Water absorption characteristics of fluorinated silicon oxide films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition using SiH₄, *Thin Solid Films.* (2000) 26–31. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000012062>.
- [231] I. Oh, M. Kim, J. Kim, Fe₃O₄/carbon coated silicon ternary hybrid composite as supercapacitor electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 222–228. doi:10.1016/j.apsusc.2014.12.066.
- [232] D. Shao, I. Smolianova, D. Tang, L. Zhang, Novel core-shell structured Si/S-doped-carbon composite with buffering voids as high performance anode for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 7 (2017) 2407–2414. doi:10.1039/c6ra26247c.
- [233] X.L. Liu, K. Moriyama, Y.F. Gao, R.H. Jin, Polycondensation and carbonization of phenolic resin on structured nano/chiral silicas: Reactions, morphologies and properties, *J. Mater. Chem. B.* 4 (2016) 626–634. doi:10.1039/c5tb01966d.
- [234] J. Tang, A.D. Dysart, D. Hee, R. Saraswat, G.M. Shaver, V.G. Pol, Fabrication of Carbon / Silicon Composite as Lithium-ion Anode with Enhanced Cycling Stability, *Electrochim. Acta.* 247 (2017) 626–633. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.178.
- [235] I. Iatsunskyi, S. Jurga, V. Smyntyna, M. Pavlenko, V. Myndrul, A. Zaleska, Raman spectroscopy of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching, (2014) 913217. doi:10.1117/12.2051489.
- [236] B. Lu, B. Ma, X. Deng, W. Li, Z. Wu, H. Shu, X. Wang, Cornlike Ordered Mesoporous Silicon Particles Modified by Nitrogen-Doped Carbon Layer for the Application of Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 32829–32839. doi:10.1021/acsami.7b10922.

- [237] Y.S. Hu, R. Demir-Cakan, M.M. Titirici, J.O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, Superior storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 1645–1649. doi:10.1002/anie.200704287.
- [238] D.C. SMITH, G. GODARD, A Raman spectroscopic study of diamond and disordered sp³-carbon in the coesite-bearing Straumen Eclogite Pod, Norway, *J. Metamorph. Geol.* 31 (2013) 19–33. doi:10.1111/jmg.12007.
- [239] H.F. Arani, A.R. Mirhabibi, S. Collins, R. Daroughegi, A. Khalife Soltani, R. Naghizadeh, N. Riahi-Noori, R. Aghababazadeh, A. Westwood, Enhancement in graphitization of coal tar pitch by functionalized carbon nanotubes, *RSC Adv.* 7 (2017) 5533–5540. doi:10.1039/c6ra25441a.
- [240] K. Tang, R.J. White, X. Mu, M. Titirici, P.A. van Aken, J. Maier, Hollow Carbon Nanospheres with a High Rate Capability for Lithium-Based Batteries, *ChemSusChem.* 5 (2012) 400–403. doi:10.1002/cssc.201100609.
- [241] J. Hodkiewicz, Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy, *Thermo Sci.* (2010) Application note: 51946. doi:10.1371/journal.pcbi.1002542.
- [242] F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso, R. Riedel, High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide, *Materials (Basel).* 11 (2018). doi:10.3390/ma11010093.
- [243] H.-H. Huang, K.K.H. De Silva, G.R.A. Kumara, M. Yoshimura, Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide, *Sci. Rep.* 8 (2018) 6849. doi:10.1038/s41598-018-25194-1.
- [244] Sekhar Chandra Ray, *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, Elsevier Inc., oxford, 2015. doi:9780323375221.
- [245] A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami, Preparation and characterization of functionalized graphene oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites, *Polym. Test.* 48 (2015) 82–88. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.09.010.
- [246] M. Youssry, F.Z. Kamand, M.I. Magzoub, M.S. Nasser, Aqueous dispersions of carbon black and its hybrid with carbon nanofibers, *RSC Adv.* 8 (2018) 32119–32131. doi:10.1039/c8ra05446k.
- [247] T.C. Dos Santos, C.M. Ronconi, Self-assembled 3D mesoporous graphene oxides (MEGOs) as adsorbents and recyclable solids for CO₂ and CH₄ capture, *J. CO₂ Util.* 20 (2017) 292–300. doi:10.1016/j.jcou.2017.05.018.
- [248] D.M. Basko, S. Piscanec, A.C. Ferrari, Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene, (2009) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.80.165413.

- [249] R. Ghadari, H. Namazi, M. Aghazadeh, Synthesis of graphene oxide supported copper–cobalt ferrite material functionalized by arginine amino acid as a new high–performance catalyst, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) 1–10. doi:10.1002/aoc.3965.
- [250] M.S. Wang, Z.Q. Wang, R. Jia, Y. Yang, F.Y. Zhu, Z.L. Yang, Y. Huang, X. Li, W. Xu, Facile electrostatic self-assembly of silicon/reduced graphene oxide porous composite by silica assist as high performance anode for Li-ion battery, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 379–389. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.147.
- [251] B. Gurzęda, P. Florczak, M. Wiesner, M. Kempieński, S. Jurga, P. Krawczyk, Graphene material prepared by thermal reduction of the electrochemically synthesized graphite oxide, *RSC Adv.* 6 (2016) 63058–63063. doi:10.1039/C6RA10903A.
- [252] J. Feng, Z. Zhang, L. Ci, W. Zhai, Q. Ai, S. Xiong, Chemical dealloying synthesis of porous silicon anchored by in situ generated graphene sheets as anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 287 (2015) 177–183. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.051.
- [253] F. Xia, S. Kwon, W.W. Lee, Z. Liu, S. Kim, T. Song, K.J. Choi, U. Paik, W. Il Park, Graphene as an Interfacial Layer for Improving Cycling Performance of Si Nanowires in Lithium-Ion Batteries, *Nano Lett.* 15 (2015) 6658–6664. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02482.
- [254] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3019–3023. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.071.
- [255] S. Perumbilavil, P. Sankar, T. Priya Rose, R. Philip, White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). doi:10.1063/1.4928124.
- [256] S. Fang, D. Huang, R. Lv, Y. Bai, Z.-H. Huang, J. Gu, F. Kang, Three-dimensional reduced graphene oxide powder for efficient microwave absorption in the S-band (2–4 GHz), *RSC Adv.* 7 (2017) 25773–25779. doi:10.1039/C7RA03215C.
- [257] H. Jiang, X. Zhou, G. Liu, Y. Zhou, H. Ye, Y. Liu, K. Han, Free-Standing Si/Graphene Paper Using Si Nanoparticles Synthesized by Acid-Etching Al-Si Alloy Powder for High-Stability Li-Ion Battery Anodes, *Electrochim. Acta.* 188 (2016) 777–784. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.023.
- [258] R. Siddheswaran, D. Manikandan, R.E. Avila, C.E. Jeyanthi, R.V. Mangalaraja, Formation of carbon nanotube forest over spin-coated Fe₂O₃ reduced thin-film by chemical vapor deposition, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 23 (2015) 392–398. doi:10.1080/1536383X.2013.866945.

- [259] M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li, Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*. 245 (2014) 436–444. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.145.
- [260] J. Wu, X. Qin, H. Zhang, Y.-B. He, B. Li, L. Ke, W. Lv, H. Du, Q.-H. Yang, F. Kang, Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode, *Carbon* N. Y. 84 (2015) 434–443. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.036.
- [261] L.-S.S. Jiao, J.-Y.Y. Liu, H.-Y.Y. Li, T.-S.S. Wu, F. Li, H.-Y.Y. Wang, L. Niu, Facile synthesis of reduced graphene oxide-porous silicon composite as superior anode material for lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*. 315 (2016) 9–15. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.025.
- [262] M. Fang, Z. Wang, X. Chen, S. Guan, Sponge-like reduced graphene oxide/silicon/carbon nanotube composites for lithium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 345–353. doi:10.1016/j.apsusc.2017.11.070.
- [263] M. Uysal, T. Cetinkaya, A. Alp, H. Akbulut, Fabrication of Sn–Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 80–86. doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.073.
- [264] W. Wang, Z. Favors, C. Li, C. Liu, R. Ye, C. Fu, K. Bozhilov, J. Guo, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Silicon and Carbon Nanocomposite Spheres with Enhanced Electrochemical Performance for Full Cell Lithium Ion Batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/srep44838.
- [265] F. Zhang, L. Wan, J. Chen, X. Li, X. Yan, Crossed carbon skeleton enhances the electrochemical performance of porous silicon nanowires for lithium ion battery anode, *Electrochim. Acta.* 280 (2018) 86–93. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.111.
- [266] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [267] L.S. Jiao, J.Y. Liu, H.Y. Li, T.S. Wu, F. Li, H.Y. Wang, L. Niu, Facile synthesis of reduced graphene oxide-porous silicon composite as superior anode material for lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*. 315 (2016) 9–15. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.025.
- [268] X. Tang, G. Wen, Y. Song, Novel scalable synthesis of porous silicon/carbon composite as anode material for superior lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 510–517. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.331.

- [269] C. Li, Z. Zhuang, X. Jin, Z. Chen, A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract, *Appl. Surf. Sci.* 422 (2017) 469–474. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.032.
- [270] Q. Zhao, J. Xu, X.Y. Xu, Z. Wang, D.P. Yu, Field emission from AlN nanoneedle arrays, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5331–5333. doi:10.1063/1.1825620.
- [271] M. Tokur, H. Algul, S. Ozcan, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, Closing to Scaling-Up High Reversible Si/rGO Nanocomposite Anodes for Lithium Ion Batteries, *Electrochim. Acta.* 216 (2016) 312–319. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.048.
- [272] D. Zhang, T. Yan, L. Shi, Z. Peng, X. Wen, J. Zhang, Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14696–14704. doi:10.1039/c2jm31393f.
- [273] J.J. Wu, W.R. Bennett, Fundamental Investigation of Silicon Anode in Lithium-Ion Cells October, *Ieee.* (2012) 1–5. doi:10.1109/EnergyTech.2012.6304667.
- [274] N. Li, S. Jin, Q. Liao, H. Cui, C.X. Wang, Encapsulated within graphene shell silicon nanoparticles anchored on vertically aligned graphene trees as lithium ion battery anodes, *Nano Energy.* 5 (2014) 105–115. doi:10.1016/j.nanoen.2014.02.011.
- [275] Z. Liu, S. Bai, B. Liu, P. Guo, M. Lv, D. Liu, D. He, Interfacial modification of a lightweight carbon foam current collector for high-energy density Si/LCO lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 13168–13175. doi:10.1039/c7ta03576d.
- [276] L. Zhong, C. Beaudette, J. Guo, K. Bozhilov, L. Mangolini, Tin nanoparticles as an effective conductive additive in silicon anodes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. doi:10.1038/srep30952.
- [277] H. Yue, Q. Li, D. Liu, X. Hou, S. Bai, S. Lin, D. He, High-yield fabrication of graphene-wrapped silicon nanoparticles for self-support and binder-free anodes of lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 243–251. doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.066.
- [278] X. Zuo, Y. Xia, Q. Ji, X. Gao, S. Yin, M. Wang, X. Wang, B. Qiu, A. Wei, Z. Sun, Z. Liu, J. Zhu, Y.J. Cheng, Self-Templating Construction of 3D Hierarchical Macro-/Mesoporous Silicon from 0D Silica Nanoparticles, *ACS Nano.* 11 (2017) 889–899. doi:10.1021/acsnano.6b07450.
- [279] R. Hu, W. Sun, Y. Chen, M. Zeng, M. Zhu, Silicon/graphene based nanocomposite anode: Large-scale production and stable high capacity for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 9118–9125. doi:10.1039/c4ta01013b.

- [280] Y. Matsumura, Mechanism Leading to Irreversible Capacity Loss in Li Ion Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2914. doi:10.1149/1.2048665.
- [281] Y. Li, Z. Long, P. Xu, Y. Sun, K. Song, X. Zhang, S. Ma, A 3D pore-nest structured silicon–carbon composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries, *Inorg. Chem. Front.* 13 (2017) 1996–2004. doi:10.1039/C7QI00463J.
- [282] G. Fang, X. Deng, J. Zou, X. Zeng, Amorphous/ordered dual carbon coated silicon nanoparticles as anode to enhance cycle performance in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 295 (2019) 498–506. doi:10.1016/j.electacta.2018.10.186.
- [283] C. Kim, D. Verma, D. Ho Nam, W. Chang, J. Kim, Conformal carbon layer coating on well-dispersed Si nanoparticles on graphene oxide and the enhanced electrochemical performance, *J. Ind. Eng. Chem.* 52 (2017) 260–269. doi:10.1016/j.jiec.2017.03.055.
- [284] J. Qin, M. Wu, T. Feng, C. Chen, C. Tu, X. Li, C. Duan, D. Xia, D. Wang, High rate capability and long cycling life of graphene-coated silicon composite anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 256 (2017) 259–266. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.022.
- [285] V. Chabot, K. Feng, H.W. Park, F.M. Hassan, A.R. Elsayed, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 130 (2014) 127–134. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.135.
- [286] U. Toçoğlu, G. Hatipoğlu, M. Alaf, F. Kayış, H. Akbulut, Electrochemical characterization of silicon/graphene/MWCNT hybrid lithium-ion battery anodes produced via RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 507–513. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.135.
- [287] M. Wang, D. Jia, J. Li, J. Huang, Nanofibrous silicon/carbon composite sheet derived from cellulose substance as free-standing lithium-ion battery anodes, *RSC Adv.* 4 (2014) 33981–33985. doi:10.1039/C4RA05820H.
- [288] J.I. Lee, Y. Ko, M. Shin, H.K. Song, N.S. Choi, M.G. Kim, S. Park, High-performance silicon-based multicomponent battery anodes produced via synergistic coupling of multifunctional coating layers, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2075–2084. doi:10.1039/c5ee01493j.
- [289] H. Tang, Y.J.J. Zhang, Q.Q.Q. Xiong, J.D.D. Cheng, Q. Zhang, X.L.L. Wang, C.D.D. Gu, J.P.P. Tu, Self-assembly silicon/porous reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 156 (2015) 86–93. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.009.

- [290] X. Chen, X. Li, F. Ding, W. Xu, J. Xiao, Y. Cao, P. Meduri, J. Liu, G.L. Graff, J.-G.G. Zhang, Conductive Rigid Skeleton Supported Silicon as High-Performance Li-Ion Battery Anodes, *Nano Lett.* 12 (2012) 4124–4130. doi:10.1021/nl301657y.
- [291] H. Yue, S. Wang, Z. Yang, Q. Li, S. Lin, D. He, Ultra-thick porous films of graphene-encapsulated silicon nanoparticles as flexible anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 688–695. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.042.
- [292] F. Li, H. Yue, Z. Yang, X. Li, Y. Qin, D. He, Flexible free-standing graphene foam supported silicon films as high capacity anodes for lithium ion batteries, *Mater. Lett.* 128 (2014) 132–135. doi:10.1016/j.matlet.2014.04.114.
- [293] D.T. Welna, L. Qu, B.E. Taylor, L. Dai, M.F. Durstock, Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 1455–1460. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.003.
- [294] L. Yue, H. Zhong, L. Zhang, Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process, *Electrochim. Acta.* 76 (2012) 326–332. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.038.
- [295] Y. Chen, G. Zheng, Q. Shi, R. Zhao, M. Chen, Preparation of thiolated calix[8]arene/AuNPs/MWCNTs modified glassy carbon electrode and its electrocatalytic oxidation toward paracetamol, *Sensors Actuators, B Chem.* 277 (2018) 289–296. doi:10.1016/j.snb.2018.09.012.
- [296] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [297] G. Hu, Z. Gan, Y. Cao, K. Du, Y. Du, Z. Peng, A three-dimensional LiVPO₄F@C/MWCNTs/rGO composite with enhanced performance for high rate Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 292 (2018) 502–510. doi:10.1016/j.electacta.2018.09.142.
- [298] L. Shen, X. Guo, X. Fang, Z. Wang, L. Chen, Magnesiothermally reduced diatomaceous earth as a porous silicon anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 213 (2012) 229–232. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.03.097.
- [299] K. Yao, J.P. Zheng, Z. Liang, Binder-free freestanding flexible Si nanoparticle–multi-walled carbon nanotube composite paper anodes for high energy Li-ion batteries, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 482–494. doi:10.1557/jmr.2017.475.
- [300] X.D. Huang, F. Zhang, X.F. Gan, Q.A. Huang, J.Z. Yang, P.T. Lai, W.M. Tang, Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode, *RSC Adv.* 8 (2018) 5189–5196. doi:10.1039/C7RA12463E.

- [301] L. Xue, G. Xu, Y. Li, S. Li, K. Fu, Q. Shi, X. Zhang, Carbon-Coated Si Nanoparticles Dispersed in Carbon Nanotube Networks As Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 21–25. doi:10.1021/am3027597.
- [302] M.-J. Choi, Y. Xiao, J.-Y. Hwang, I. Belharouak, Y.-K. Sun, Novel strategy to improve the Li-storage performance of micro silicon anodes, *J. Power Sources*. 348 (2017) 302–310. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.020.
- [303] W. Wang, I. Ruiz, K. Ahmed, H.H. Bay, A.S. George, J. Wang, J. Butler, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Silicon decorated cone shaped carbon nanotube clusters for lithium ion battery anodes, *Small*. 10 (2014) 3389–3396. doi:10.1002/smll.201400088.
- [304] R. Ionescu, W. Wang, H.H. Bay, Z. Favors, R. Ye, C.S. Ozkan, M. Ozkan, Monodisperse Porous Silicon Spheres as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–3. doi:10.1038/srep08781.
- [305] H. Dai, B. Jiang, X. Wei, Impedance characterization and modeling of lithium-ion batteries considering the internal temperature gradient, *Energies*. 11 (2018). doi:10.3390/en11010220.
- [306] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 3981–3987. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.014.
- [307] Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai, J. Liu, J. Li, Y. Liu, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A553–A558. doi:10.1149/2.026304jes.
- [308] Billur Deniz KARAHAN, ENGINEERING M-Si (M: Ag, Cu) THIN FILMS AS NEGATIVE ELECTRODES FOR LITHIUM ION BATTERIES, 2016.
- [309] S.H. Park, H.K. Kim, D.J. Ahn, S.I. Lee, K.C. Roh, K.B. Kim, Self-assembly of Si entrapped graphene architecture for high-performance Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 117–120. doi:10.1016/j.elecom.2013.05.028.
- [310] Y. Zhang, N. Du, S.J. Zhu, Y. Chen, Y. Lin, S. Wu, D. Yang, Porous silicon in carbon cages as high-performance lithium-ion battery anode Materials, *Electrochim. Acta*. 252 (2017) 438–445. doi:10.1016/j.electacta.2017.08.038.
- [311] X. Chen, Y. Huang, J. Chen, X. Zhang, C. Li, H. Huang, Preparation of graphene supported porous Si@C ternary composites and their electrochemical performance as high capacity anode materials for Li-ion batteries, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8533–8540. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.060.

- [312] D. Chen, R. Yi, S. Chen, T. Xu, M.L. Gordin, D. Wang, Facile synthesis of graphene-silicon nanocomposites with an advanced binder for high-performance lithium-ion battery anodes, *Solid State Ionics*. 254 (2014) 65–71. doi:10.1016/j.ssi.2013.11.020.
- [313] X. Cui, R. Lv, R.U.R. Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*. 169 (2015) 342–350. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.074.
- [314] L. Gan, H. Guo, Z. Wang, X. Li, W. Peng, J. Wang, S. Huang, M. Su, A facile synthesis of graphite/silicon/graphene spherical composite anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 117–123. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.083.
- [315] J. Cui, S. Yao, J. Huang, L. Qin, W.G. Chong, Z. Sadighi, J. Huang, Z. Wang, J. Kim, Sb-doped SnO₂/graphene-CNT aerogels for high performance Li-ion and Na-ion battery anodes, *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 85–95. doi:10.1016/j.ensm.2017.06.006.
- [316] S. Schwarz, R. Hamid, A. Trifonova, H. Kronberger, A. Rezqita, Conductive Additive for Si/Mesoporous Carbon Anode for Li-Ion Batteries: Commercial Graphite vs Carbon Black C65, *ECS Trans.* 66 (2015) 17–27. doi:10.1149/06609.0017ecst.
- [317] X. Li, G. Zhang, L. Zhang, M. Zhong, X. Yuan, Silicon / Graphite / Carbon Nanotubes Composite as Anode for Lithium Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.* c (2015) 2802–2811.
- [318] W. Ren, Y. Wang, Z. Zhang, Q. Tan, Z. Zhong, F. Su, Carbon-coated porous silicon composites as high performance Li-ion battery anode materials: Can the production process be cheaper and greener?, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2015) 552–560. doi:10.1039/C5TA07487H.
- [319] A. Münzer, L. Xiao, Y. Hwa, C. Schulz, H. Wiggers, All gas-phase synthesis of graphene : Characterization and its utilization for silicon-based lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 272 (2018) 52–59. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.137.
- [320] Z. Zhou, Y. Xu, W. Liu, L. Niu, High capacity Si/DC/MWCNTs nanocomposite anode materials for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 636–639. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.171.
- [321] Z. Luo, Q. Xiao, G. Lei, Z. Li, C. Tang, Si nanoparticles/graphene composite membrane for high performance silicon anode in lithium ion batteries, *Carbon N. Y.* 98 (2016) 373–380. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.031.

- [322] M. Sangare, G.J. Fodjouong, X. Huang, Graphene-encapsulated silicon nanoparticles as an anode material for lithium-ion batteries, *Mendeleev Commun.* 23 (2013) 284–285. doi:10.1016/j.mencom.2013.09.016.
- [323] M. Su, Z. Wang, H. Guo, X. Li, S. Huang, W. Xiao, L. Gan, Enhancement of the cyclability of a Si/Graphite@Graphene composite as anode for Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 116 (2014) 230–236. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.195.
- [324] P. Gao, J. Fu, J. Yang, R. Lv, J. Wang, Y. Nuli, X. Tang, Microporous carbon coated silicon core/shell nanocomposite via in situ polymerization for advanced Li-ion battery anode material, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11101–11105. doi:10.1039/b914959g.
- [325] R. Drenska, V. Terzieva, Y. Todorova, S. Nikolaeva, E. Sapundjieva, D. Stefanova, V. Dimitrov, M. Nikolova, R. Markova, Evaluation of cell-mediated immune function in therapy free patients with M. tuberculosis infection, *Probl. Infect. Parasit. Dis.* 32 (2004) 13–16. doi:10.1038/srep07659.
- [326] J. Chen, H. Zhao, J. He, J. Wang, Si/MgO composite anodes for Li-ion batteries, *Rare Met.* 30 (2011) 166–169. doi:10.1007/s12598-011-0218-4.
- [327] Z. Yi, W. Wang, Y. Qian, X. Liu, N. Lin, Y. Qian, Mechanical Pressing Route for Scalable Preparation of Microstructured/Nanostructured Si/Graphite Composite for Lithium Ion Battery Anodes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 14230–14238. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02880.
- [328] S. Yoon, A double carbon synthesis for Si-Ti composite anode materials for lithium batteries, *Int. J. Appl. Eng. Res.* 12 (2017) 11765–11768.
- [329] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, *Science* (80-.). 334 (2011) 75–79. doi:10.1126/science.1209150.
- [330] J.-T. Li, Z.-Y. Wu, Y.-Q. Lu, Y. Zhou, Q.-S. Huang, L. Huang, S.-G. Sun, Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1701185. doi:10.1002/aenm.201701185.
- [331] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 453–466. doi:10.1016/j.electacta.2017.11.082.

- [332] M. Loveridge, H. Amari, S.D. Beattie, R. Genieser, G. West, R. Bhagat, R. Beanland, S. Ferrari, Lithium ion batteries (NMC/graphite) cycling at 80 °C: Different electrolytes and related degradation mechanism, *J. Power Sources*. 373 (2017) 172–183. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.11.014.
- [333] L. Gan, H. Guo, Z. Wang, X. Li, W. Peng, J. Wang, S. Huang, M. Su, A facile synthesis of graphite/silicon/graphene spherical composite anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 117–123. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.083.
- [334] G. Radhakrishnan, P.M. Adams, M. V. Quinzio, Characterization of a hybrid Li-ion anode system from pulsed laser deposited silicon on CVD-grown multilayer graphene, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*. 115 (2014) 135–146. doi:10.1007/s00339-014-8271-0.
- [335] R. Paul, V. Etacheri, V.G. Pol, J. Hu, T.S. Fisher, Highly porous three-dimensional carbon nanotube foam as a freestanding anode for a lithium-ion battery, *RSC Adv*. 6 (2016) 79734–79744. doi:10.1039/C6RA17815D.
- [336] F.C. Tai, S.C. Lee, C.H. Wei, S.L. Tyan, Correlation between ID/IG Ratio from Visible Raman Spectra and sp²/sp³ Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film, *Mater. Trans*. 47 (2006) 1847–1852. doi:10.2320/matertrans.47.1847.
- [337] E. Petrova, S. Tinchev, P. Nikolova, Interference effects on the ID/IG ratio of the Raman spectra of diamond-like carbon thin films, (2011). <http://arxiv.org/abs/1112.0897>.
- [338] G. Radhakrishnan, J.D. Cardema, P.M. Adams, H.I. Kim, B. Foran, Fabrication and Electrochemical Characterization of Single and Multi-Layer Graphene Anodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc*. 159 (2012) A752–A761. doi:10.1149/2.052206jes.
- [339] F.J. Sonia, B. Ananthoju, M.K. Jangid, R. Kali, M. Aslam, A. Mukhopadhyay, Insight into the mechanical integrity of few-layers graphene upon lithiation/delithiation via in situ monitoring of stress development, *Carbon N. Y*. 88 (2015) 206–214. doi:10.1016/j.carbon.2015.02.078.
- [340] Q. Huang, M.J. Loveridge, R. Genieser, M.J. Lain, R. Bhagat, Electrochemical Evaluation and Phase-related Impedance Studies on Silicon-Few Layer Graphene (FLG) Composite Electrode Systems, *Sci. Rep*. 8 (2018) 1–9. doi:10.1038/s41598-018-19929-3.
- [341] S. Tian, G. Zhu, Y. Tang, X. Xie, Q. Wang, Y. Ma, G. Ding, X. Xie, Three-dimensional cross-linking composite of graphene, carbon nanotubes and Si nanoparticles for lithium ion battery anode, *Nanotechnology*. 29 (2018) 125603. doi:10.1088/1361-6528/aaa84e.

- [342] S. Chen, P. Bao, X. Huang, B. Sun, G. Wang, Hierarchical 3D mesoporous silicon@graphene nanoarchitectures for lithium ion batteries with superior performance, *Nano Res.* 7 (2014) 85–94. doi:10.1007/s12274-013-0374-y.
- [343] D.-H. Kwak, G.-H. Lee, M.-C. Kim, S.-J. Kim, S.-H. Moon, S. Hong, K.-W. Park, S.-B. Han, H.-S. Choe, 3-D Si/carbon nanofiber as a binder/current collector-free anode for lithium-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.* 49 (2017) 105–111. doi:10.1016/j.jiec.2017.01.014.
- [344] J. Guo, X. Chen, C. Wang, Carbon scaffold structured silicon anodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5035–5040. doi:10.1039/c0jm00215a.
- [345] C.K. Park, S. Bin Park, S.H. Oh, H. Jang, W. Il Cho, Li ion diffusivity and improved electrochemical performances of the carbon coated LiFePO₄, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 836–840. doi:10.5012/bkcs.2011.32.3.836.
- [346] S.H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S.Y. Chew, H.K. Liu, Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: A low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 11131–11138. doi:10.1021/jp072778d.
- [347] W. Sun, R. Hu, H. Zhang, Y. Wang, L. Yang, J. Liu, M. Zhu, A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: Supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 1–10. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.020.
- [348] X. Ding, H. Wang, X. Liu, Z. Gao, Y.Y. Huang, D. Lv, P. He, Y.Y. Huang, Advanced anodes composed of graphene encapsulated nano-silicon in a carbon nanotube network, *RSC Adv.* 7 (2017) 15694–15701. doi:10.1039/C7RA01877K.
- [349] H. Mi, F. Li, S. Xu, Z. Li, X. Chai, C. He, Y. Li, J. Liu, A Tremella-Like Nanostructure of Silicon@void@graphene-Like Nanosheets Composite as an Anode for Lithium-Ion Batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 204. doi:10.1186/s11671-016-1414-9.
- [350] K.W. Knehr, T. Hodson, C. Bommier, G. Davies, A. Kim, D.A. Steingart, Understanding Full-Cell Evolution and Non-chemical Electrode Crosstalk of Li-Ion Batteries, *Joule.* 2 (2018) 1146–1159. doi:10.1016/j.joule.2018.03.016.
- [351] M.O. & C.S.O. Rachel Ye, Jeffrey Bell, Daisy Patino, Kazi Ahmed, Advanced Sulfur-Silicon Full Cell Architecture for Lithium Ion Batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1038/s41598-017-17363-5.
- [352] C. Chae, H.J. Noh, J.K. Lee, B. Scrosati, Y.K. Sun, A high-energy li-ion battery using a silicon-based anode and a nano-structured layered composite cathode, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3036–3042. doi:10.1002/adfm.201303766.

- [353] X. Li, P. Yan, X. Xiao, J.H. Woo, C. Wang, J. Liu, J.G. Zhang, Design of porous Si/C-graphite electrodes with long cycle stability and controlled swelling, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1427–1434. doi:10.1039/c7ee00838d.
- [354] C. Li, C. Liu, W. Wang, Z. Mutlu, J. Bell, K. Ahmed, R. Ye, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Silicon derived from glass bottles as anode materials for lithium ion full cell batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. doi:10.1038/s41598-017-01086-8.
- [355] M. Furquan, A. Raj Khatriail, S. Vijayalakshmi, S. Mitra, Efficient conversion of sand to nano-silicon and its energetic Si-C composite anode design for high volumetric capacity lithium-ion battery, *J. Power Sources.* 382 (2018) 56–68. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.02.011.
- [356] K. Eom, T.. T. Joshi, A.. A. Bordes, I.I.. Do, T.F.. T.F. Fuller, The design of a Li-ion full cell battery using a nano silicon and nano multi-layer graphene composite anode, *J. Power Sources.* 249 (2014) 118–124. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.087.
- [357] W. He, Y. Liang, H. Tian, S. Zhang, Z. Meng, W.Q. Han, A facile in situ synthesis of nanocrystal-FeSi-embedded Si/SiO_x anode for long-cycle-life lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* 8 (2017) 119–126. doi:10.1016/j.ensm.2017.05.003.
- [358] M.J. Chun, H. Park, S. Park, N.S. Choi, Bicontinuous structured silicon anode exhibiting stable cycling performance at elevated temperature, *RSC Adv.* 3 (2013) 21320–21325. doi:10.1039/c3ra42925c.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem Hatipoğlu, 25.03.1987'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında Fatin Rüştü Zorlu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2006 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nü 2010 yılında bitirdi. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve 2014 yılında Yüksek Mühendis ünvanını aldı. 2012-2016 yılları arasında Sakarya Üniversitesi/Teknoloji Fakültesi-Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Arş. Gör. Olarak çalıştı. 2016-2018 yılları arasında TÜBİTAK/Enerji Enstitüsü-Batarya Teknolojileri Departmanı'nda Araştırmacı olarak çalıştı. 2014 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü - Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde doktora eğitimine halen devam etmektedir.