

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇOK BİLEŞENLİ HİBRİT NANOMİMARİLİ
SİLİSYUM/GRAFEN/KARBON NANOFİBER
NEGATİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mahmud TOKUR

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

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

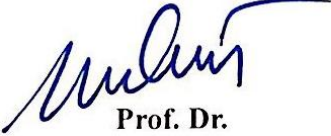
ÇOK BİLEŞENLİ HİBRİT NANOMİMARİLİ
SİLİSYUM/GRAFEN/KARBON NANOFİBER
NEGATİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

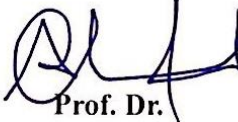
DOKTORA TEZİ

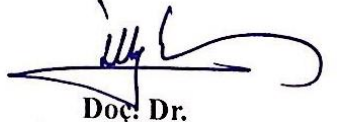
Mahmud TOKUR

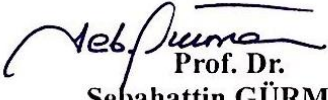
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

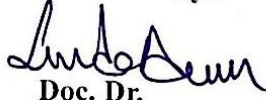
Bu tez 20 / 06 /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye


Doç. Dr.
İlkay ŞİŞMAN
Üye


Prof. Dr.
Sebahattin GÜRME
Üye


Doç. Dr.
Sevda AVCI
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.

Mahmud TOKUR

29.05.2019

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet ALP ve Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a şükranlarımı sunarım. Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde görev yapan çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı 214M125 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Aynı zamanda tez araştırmaları için yurt dışı desteği sağlayan TÜBİTAK 2214-A programına (Proje No: 1059B141601245) teşekkür ederim. Tez çalışmalarının yurt dışında gerçekleştirilen kısmında, Amerika'da bulunan Brown Üniversitesi'nin Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde görev yapan Prof. Brian W. Sheldon'a misafirperverliğinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-02-002) teşekkür ederim.

Sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, annem Türkan Nazire TOKUR'a, babam Eyüp TOKUR'a, abim Muhammet Raif TOKUR'a ve ailesine, kardeşim Mehmet Ali TOKUR'a ve ailesine teşekkür ederim. Tez çalışmalarım ve tez yazım sürecim boyunca gerek yurt içinde gerekse yurt dışında sağladığı destek ve gösterdiği sabır için sevgili eşim Handenur TOKUR'a ve beni kendi evlatlarından ayrı tutmayan değerli ailesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Enerjinin Hayatımızdaki Yeri ve Tarihsel Gelişimi	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER	10
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	12
2.2. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri	15
2.2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinden beklenenler	17
2.2.2. Lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinden beklenenler	18
2.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeleri	19
BÖLÜM 3.	
LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELERİ	23
3.1. Silisyum	23

3.2. Silisyumun Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kullanımı	25
3.3. Silisyumun Lityum İyon Pil Uygulamalarında Kullanımını Kısıtlayan Bazı Faktörler	28
3.3.1. Yüksek hacim genişmesi	29
3.3.2. Kararsız katı elektrolit arayüzü (SEI) tabakası	30
3.3.3. Düşük elektriksel ve iyonik iletkenlik	30
3.4. Silisyumun Lityum İyon Pillerde Kullanımını Kısıtlayan Faktörlere Alınan Bazı Önlemler	31
3.4.1. Farklı boyut ve şekillerde silisyum mimarileri	31
3.4.1.1. Sıfır boyutlu silisyum nano yapılar	31
3.4.1.2. Bir boyutlu silisyum nano yapılar	32
3.4.1.3. İki boyutlu silisyum nano yapılar	33
3.4.1.4. Mikrometre boyutlu silisyum ve silisyum esaslı Mikro yapılar	33
3.4.2. Çok yönlü silisyum esaslı kompozitler	34
3.4.2.1. Silisyum/Karbon kompozitler: Core-Shell ve Yolk-Shell yapıları	35
3.4.2.2. Silisyum/Grafen ve Silisyum/Karbon nanofiber kompozit yapıları	38

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
4.1. Silisyum/Karbon Karası Elektrot Üretimi	44
4.2. Silisyum/Karbon Yolk-Shell Mimarisinin Üretimi	46
4.3. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Üretimi	47
4.3.1. Grafen oksit (GO) üretimi	47
4.3.2. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit üretimi	49
4.4. Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit ve/ veya Karbon Nanofiber Çok Bileşenli Hibrit Nanomimarili Kompozit Üretimi	51
4.5. Yapısal ve Morfolojik Analizler	53
4.5.1. X-Ray difraksiyonu (XRD) ve Raman analizleri	53

4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve fokuslanmış iyon demeti (FIB) analizleri	54
4.5.3. ZETA potansiyeli ve termo gravimetrik analizler (TGA)	56
4.6. Elektrokimyasal Testler	58
4.7. Gerçek Zamanlı Gerilme Analizleri	60
4.8. Hesaplamalı Sonlu Elemanlar Analizleri	62
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR	63
5.1. Silisyuma İletken Karbon (Karbon Karası) İlavesinin Etkisi	64
5.2. Silisyum/Karbon Yolk-Shell Yapısı	72
5.3. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit Turbostatik Paket Yapısı	87
5.3.1. In-Situ (Anlık) çok ışınli optik stress sensörü (MOSS) analizleri	110
5.4. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit Çok Bileşenli Yapısı	114
5.4.1. Sonlu elemanlar tekniği hesaplamalı gerilme analizleri	118
5.5. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber Çok Bileşenli Hibrit Nanomimarisi	125
5.6. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber Elektrotu ile Tam Hücre Çalışmaları	133
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ	160

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
APTES	: 3-aminopropyltrimethoxysilane
a-Si	: Amorf silisyum
C	: Kapasite
CPE	: Sabit faz elemanı
CTAB	: Hexadecyltrimethylammonium bromide
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
c-Si	: Kristalin silisyum
d	: Düzlemler arası mesafe
DEC	: Di-etil karbonat
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DMC	: Di-metil karbonat
EBSD	: Geri saçılan elektron difraksiyonu
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılımı spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FIB	: Fokusanmış iyon demeti
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
GO	: Grafen oksit
HF	: Hidroflorik asit
HI	: Hidroiyodik asit
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
iGO	: İndirgenmiş grafen oksit
KK	: Karbon karası

KNF	: Karbon nanofiber
KNT	: Karbon nanotüp
MBE	: Moleküler ışın epitaksi
MOSS	: Çok ışınlı optik stres sensörü
MPa	: Mega paskal
Na-CMC	: Sodyum karboksimetil selüloz
nm	: Nanometre
NMC	: Lityum nikel kobalt mangan oksit
NMP	: N-methyl-2-pyrrolidinone
PP	: Polypropylene
PVC	: Polivinil klorür
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
PVDF	: Polyvinylidene fluoride
RF	: Resorsinol-formaldehit
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	: Tetraethyl orthosilicate
TGA	: Termo gravimetrik analiz
V	: Voltaj
W	: Watt
XPS	: X-ışını foto elektron spektroskopisi
XRD	: X-Ray difraksiyonu
Ω	: Ohm
2θ	: Saçılım açısı
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Irak ulusal müzesinde sergilenmekte olan 2200 yıllık Bağdat Pili	6
Şekil 2.1. Lityum iyon pilin şematik olarak gösterimi	12
Şekil 2.2. Geçmişten geleceğe pil teknolojisi	13
Şekil 2.3. Lityum iyon pillerde kullanılan farklı anot malzemelerinin reaksiyon mekanizmaları	20
Şekil 3.1. (a) Kristalin silisyumun kristal yapısı ve boyutları, (b) Kristalin silisyumun {100}, {110} ve {111} boyunca kristalografik yönlenmeleri, (c) Fosfor doplanarak ekstra negatif elektron kazandırılmış N-tipi silisyumun atomik konfigürasyonu, (d) Bor doplanarak ekstra pozitif delikler oluşturulmuş P-tipi silisyumun atomik konfigürasyonu	24
Şekil 3.2. (a) Si-Li faz diyagramı, (b) kristalin silisyumun oda sıcaklığında (kırmızı ve yeşil) ve yüksek sıcaklıkta (siyah) lityumlama/de-lityumlama eğrileri, (c) Li/Si esaslı bir pilin 0,05 ve 0,9 V arasında şarj/deşarj çevrimleri sırasında in-situ XRD ile elde edilen faz değişimi, (d) Silisyumun [110] modeli için lityumlama algoritmasından ilk prensip simülasyonu ile konfigürasyonlar	25
Şekil 3.3. Silisyum Esaslı Elektrotun Hata Mekanizmaları	29
Şekil 4.1. Silisyum/Karbon Karası elektrot üretiminin şematik olarak gösterimi	45
Şekil 4.2. Si/Karbon Yolk-Shell yapısının üretim aşamaları	46
Şekil 4.3. Tek katmanlı grafen ve en az 500 katmanlı pulcuklu grafitin modellemeli gösterimi	48
Şekil 4.4. Pulcuklu grafit, grafit oksit, grafen oksit ve grafenin üretim aşamaları ve şematik olarak gösterimi	49
Şekil 4.5. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit kompozitinin modellenmiş üretim basamakları	50

Şekil 4.6. Silisyum/ Karbon/ İndirgenmiş Grafen Oksit ve Silisyum/ Karbon/ İndirgenmiş Grafen Oksit/ Karbon Nanofiber çok bileşenli kompozit yapılarının modellenmiş üretim basamakları	52
Şekil 4.7. 2016-2032 tipi buton hücrenin şematik görünümü	58
Şekil 4.8. Çok ışınlı Optik Stres Sensörü (MOSS) sisteminin, özel olarak hazırlanmış elektrokimyasal hücrenin ve çalışma elektrotunun şematik olarak gösterimi	61
Şekil 5.1. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanmış elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüsü	65
Şekil 5.2. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon Karası ile hazırlanan elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri	67
Şekil 5.3. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanan elektrotların CV analizleri	68
Şekil 5.4. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanan elektrotların ilk 100 çevrime ait şarj-deşarj testleri	69
Şekil 5.5. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon Karası ile hazırlanan elektrotların ilk 100 çevrimdeşarj kapasitesi değerleri	71
Şekil 5.6. Sert karbonun (a), yumuşak karbonun (b) ve grafitik karbonun (c) mikro yapısı. Şekillerin içerisine gömülü mekanizmalar ise bu karbonlara karşılık gelen lityum yerleştirme mekanizmalarıdır	73
Şekil 5.7. Karbon kaplanmış silisyum tanelerinin HF asit ile işleme tabi tutulmadan önceki SEM ve TEM resimleri	74
Şekil 5.8. Farklı karbon jelleri sentez işlemlerinin şematik görünümü ve bir karbon xerogel bloğun dijital görüntüsü	75
Şekil 5.9. Resorsinol ve formaldehit polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi	77
Şekil 5.10. HF asit ile işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen silisyum/karbon yolk-shell nanomimarileri	78
Şekil 5.11. Silisyum/Karbon yolk-shell nanomimarisinin EDS nokta haritalama analizi	79
Şekil 5.12. Harcanabilir SiO ₂ tabakasını sistemden uzaklaştırmak için HF süresinin (3 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c) etkisinin TEM ile analizi,	

saf silisyum ve 12 saat HF asit ile işleme tabi tutulmuş silisyum/karbon yolk-shell kompozitinin TGA eğrisi (d)	79
Şekil 5.13. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon yapılarının (a) XRD analizi (b) Raman Analizi	81
Şekil 5.14. Üretilen Silisyum/Karbon yolk-shell tozlarla hazırlanan elektrotların (a) başlangıç 5 çevrim CV eğrileri ve (b) galvanostatik şarj/deşarj eğrileri	83
Şekil 5.15. Silisyum/Karbon Yolk-Shell ile hazırlanan elektrotun 200 çevrimlikdeşarj kapasitesi değerleri	85
Şekil 5.16. Silisyum/ Karbon yolk-shell elektrotun elektrokimyasal testler sonrası SEM görüntüleri	86
Şekil 5.17. Modifiye edilmemiş Si/GO ve APTES ile modifiye edilmiş Si/GO karışımlarının dijital resimleri ve modifiye edilmiş Si/GO kompozit yapısının indirgeme öncesi ve HI asit ile indirgeme sonrası alınan dijital görüntüleri	88
Şekil 5.18. İndirgenmiş Grafen Oksit (a, b), Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit (c, d) kompozitinin SEM ve TEM görüntüleri	91
Şekil 5.19. Grafit Oksit ve Silisyum/ indirgenmiş Grafen Oksitin (a) XRD analizi. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit kompozitinin (b) Raman Analizi	92
Şekil 5.20. Si, Si-APTES, iGO ve Si-iGO kompozitlerinin TGA eğrileri	95
Şekil 5.21. Karbon karası (a) ve indirgenmiş Grafen Oksit (b) elektrotlarıyla gerçekleştirilen 3 çevrim CV testi	96
Şekil 5.22. Karbon karası (a) ve indirgenmiş Grafen Oksit (b) elektrotlarıyla gerçekleştirilen ilk 11 çevrim şarj-deşarj test sonuçları	97
Şekil 5.23. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile gerçekleştirilmiş farklı hızlarda (a) C/20 hızında, (b) C hızında şarj-deşarj testleri	98
Şekil 5.24. Silisyum/ indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile ilkdeşarj sonunda 24 saatlik formasyon uygulayarak gerçekleştirilmiş şarj-deşarj testi	100
Şekil 5.25. Silisyum/ indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile hazırlanmış hücrenin farklı koşullardaki CV analizleri	102

Şekil 5.26. Farklı koşullarda elektrokimyasal testlere tabi tutulmuş silisyum/ indirgenmiş grafen oksit elektrotunun XRD analizleri	104
Şekil 5.27. Silisyum / indirgenmiş grafen oksit kompoziti ile hazırlanan elektrotların çevrim öncesi ve farklı protokol ve çevrimler sonrası alınmış TEM görüntüleri	107
Şekil 5.28. Silisyum/Karbon Karası (a) ve Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit (b) kompozitleri ile hazırlanmış elektrotların MOSS gerilme analizleri	110
Şekil 5.29. Silisyum/ Karbon Karası (a, b, c, d) ve Silisyum/ indirgenmiş Grafen Oksit (e, f, g, h) ile hazırlanmış elektrotların çevrim öncesi ve ilk deşarj sonrası hacim değişimlerinin FIB ile tespit edilmesi	112
Şekil 5.30. Silisyum/ indirgenmiş Grafen Oksit ve Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit yapılarının ANSYS tasarım modelleyicisi yardımıyla modellenmesi	114
Şekil 5.31. Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit yapısına ait farklı büyütmelede SEM (a, b) ve TEM (c, d) görüntüleri	115
Şekil 5.32. Silisyum ve Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit kompozitlerinin TGA eğrileri	117
Şekil 5.33. Silisyum/ indirgenmiş Grafen oksit ve Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit yapıları üzerinde hacim genişmesi sonucu oluşan deformasyon miktarı	119
Şekil 5.34. Silisyum/ indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/ karbon/ indirgenmiş grafen oksit yapıları üzerindeki gerilim dağılımlarının karşılaştırmalı olarak gösterilmesi	121
Şekil 5.35. Silisyum/ indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/ karbon/ indirgenmiş grafen oksit yapılarının radyal varyasyonları ve kesit analizleri	122
Şekil 5.36. Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit yapısına ait C ve C/20 hızlarında ilk 500 çevrim şarj-deşarj test sonuçları	124
Şekil 5.37. Karbon Nano Fiberlerin (a) SEM görüntüsü, (b) Tek bir karbon nano fiberin TEM görüntüsü ve modellenmesi	126
Şekil 5.38. Silisyum/ Karbon/ indirgenmiş Grafen Oksit/ Karbon Nanofiber yapılarına ait (a, b) SEM resimleri, (c, d) TEM resimleri	127

Şekil 5.39. Si/K Yolc-Shell, Si/iGO, Si/K/iGO, Si/K/iGO/KNF elektrotları ile hazırlanan hücrelerin elektrokimyasal empedans analizleri	129
Şekil 5.40. Tez kapsamında üretilen bütün elektrotların C/20 hızında 500 çevrim boyunca test edilmesi sonucu ortaya çıkan çevrimlere bağlı deşarj kapasitesi eğrileri	131
Şekil 5.41. NMC-Lityum (a) NMC-Grafit (b) ve NMC-Si/K/iGO/KNF (c) elektrot kombinasyonlarının voltaja bağlı şarj-deşarj eğrileri. Aynı elektrotların 100 çevrim boyunca değişken deşarj kapasite değerleri (d)	134



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan çeşitli anot malzemelerinin reaksiyon mekanizması, yoğunluğu, şarj-deşarj prosesi, teorik spesifik kapasitesi, hacim genleşmesi ve potansiyeli açısından karşılaştırılması	22
Tablo 3.1. Li-Si bileşiklerinin kristal yapı, boşluk grubu ve birim hücre hacmi ...	26
Tablo 4.1. Tez kapsamında üretilen elektrotların bileşimi ve kısaltmaları	44
Tablo 4.2. Beam Elementlerinin Geometrik ve Malzeme Özellikleri	62
Tablo 5.1. Karbon takviyeli elektrotların çevrim öncesi ve çeşitli çevrimler sonrası dijital mikrometre ile kalınlık analizi	130

ÖZET

Anahtar kelimeler: Enerji depolama, lityum iyon pil, anot, silisyum, grafen, yolk-shell

Bu çalışmanın odak noktası farklı karbon malzemelerinin, elektrokimyasal çevrim testleri sırasında silisyum anotların mekanik bütünlüğü ve elektrokimyasal kararlılığı üzerindeki rolünü incelemektir. Çünkü lityum iyon hücrenin elektrokimyasal performansı kuvvetli bir şekilde, silisyumun lityum ile reaksiyonları sırasındaki mekanik bütünlüğüne bağlıdır. Silisyumda meydana gelen büyük hacim değişimleri (~%300), aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki elektriksel bağlantının kopmasına, elektrotun pulverizasyonuna ve bunun sonucunda da hızlı bir şekilde kapasite düşmesine sebep olmaktadır. Bu amaçla, yüksek kapasite ve geniş kararlılığa sahip elektrotlar elde edebilmek için tez çalışmaları kapsamında, silisyum, karbon karası, küresel amorf karbon, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanofiberin çeşitli kombinasyonları ile çok bileşenli anot malzemeleri tasarlanmıştır. İlk olarak, karbon karasının mekanik takviyesi ile elektrotun iletkenliği geliştirilmiştir. Daha sonra, silisyum nanopartikülleri, SEI oluşumunu ve hacim değişikliklerini kontrol edebilmek için yolk-shell yapısına sahip küresel amorf karbon içerisine hapsedilmiştir. Elektrokimyasal ve mekanik performanslarda hala bazı problemler gözlemlendiği için, yukarıda belirtilen zorluklara karşı daha iyi koruma sağlayabilmek adına, elektrotta indirgenmiş grafen oksit kullanılmıştır. Üretilen elektrotların elektrokimyasal ve mekanik davranışındaki gelişmeyi daha iyi anlayabilmek için, ilk defa bu çalışmada indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotlar üzerinde gerçek zamanlı stres ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, silisyum üzerine yolk-shell yapısı ve indirgenmiş grafen oksitin turbostatik paket kombinasyonu ile kaplama yapılmasıyla elektrotta çifte koruma sağlanmıştır. Üretilen bu kompozit yapı üzerinde silisyumun tamamen genleşmiş halindeki gerilim oluşumları ANSYS tasarım modelleyicide sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürdeki ilk çalışma olan bu hesaplama, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki karbon kabuğunun elektrottaki deformasyonun ve gerilim oluşumunun azalmasına katkısını göstermiştir. Son olarak, iletkenliği ileri derecede arttırmak ve mekanik bütünlüğü daha iyi kontrol edebilmek için sisteme kuvvetli bir şekilde karbon nanofiberler eklenmiştir. Bu çalışmada elde edilen deneysel ve hesaplamalı analizler sonucunda, Si/K/iGO/KNF elektrotu, 500 çevrim sonunda 2370 mAh/g kapasite sergilemiştir. Ayrıca geri dönüşümlü reaksiyonlar sırasında silisyumun lityum ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan genleşmelere karşı da oldukça iyi bir yapısal kararlılık göstermiştir. Tez çalışmalarında kullanılan yöntemin oldukça kolay olması sebebiyle üretimin ölçeklendirebilme imkanının yüksek olduğu söylenebilir. Bu sebeple bu çok bileşenli hibrit nanokompozit, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için yeni bir elektrot olma yolunda büyük bir adaydır.

DEVELOPMENT OF MULTI-COMPONENT HYBRID NANOARCHITECTURED SILICON/GRAPHENE/CARBON NANOFIBER NEGATIVE ELECTRODES

SUMMARY

Keywords: Energy storage, lithium ion battery, anode, silicon, graphene, yolk-shell

The focus of this study is to investigate the role of different carbon materials on the mechanical integrity and electrochemical stability of silicon anodes during cycling tests. Because, the electrochemical performance of lithium ion cell strongly depends on the mechanical integrity of silicon during the lithium insertion process. Huge volume change of silicon (~300%) causes undesirable mechanical pulverization of electrodes that results in electrical disconnection between the active materials and the current collector, and eventual fast capacity fading. To this aim, multi-component anode materials are designed with various combinations of silicon, carbon black, spherical amorphous carbon, reduced graphene oxide, and carbon nanofibers for high capacity and long stability electrodes. Firstly, the conductivity of electrode was improved with mechanical addition of carbon black. Then the silicon nanoparticles were trapped in spherical amorphous carbon with yolk-shell structure to control SEI formation and volume changes. Due to still observing some problems in electrochemical and mechanical performances, reduced graphene oxide was used in electrode to better protection against the aforementioned challenges. In order to better understand of improvement in electrochemical and mechanical behavior of electrodes, real-time stress measurements were studied for the first time on reduced graphene oxide based electrodes in this study. Furthermore, double protection was achieved with the combination of yolk-shell structure and reduced graphene oxide turbostatic packing on silicon. In addition, the stress generations in this electrode were calculated after fully expanded silicon using finite element method in ANSYS design modeler. This computational first report presented the contribution of the carbon shell between reduced graphene oxide layer to the deformation and stress generation in electrode. Finally, carbon nanofibers were strongly added to the system to highly improve the conductivity and better control the mechanical integrity. According to the experimental and computational findings obtained in this research, Si/C/rGO/CNFs electrode has exhibited the highest reversible capacity of about 2370 mAh/g after 500 cycles and the fairly good integral stability against lithium insertion-induced expansion of a silicon. Due to easy scaling-up possibility of the method, this multi-component hybrid nanocomposite is a great candidate for becoming a new electrode for electrochemical energy storage systems.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Enerjinin Hayatımızdaki Yeri ve Tarihsel Gelişimi

Enerji olarak bilinen kavram, en basit tabirle iş yapabilme yeteneğidir. Bu tanım göz önünde bulundurulduğunda, enerji denince yeryüzünde hayatın devam edebilmesi için vazgeçilemez ihtiyaçların bir tanesinden bahsedildiği anlaşılmaktadır. Zira enerjinin yokluğunda ihtiyaçları karşılayabilme adına, iş yapabilme kabiliyeti de ortadan kalkmış olmaktadır. İnsanlık tarihi kısaca incelendiğinde, önceleri enerji ihtiyaçlarının gayet mütevazı olduğu görülmektedir. Örneğin ısınmak için güneşten faydalanılıyordu veya kurutulmuş gübre ve odun gibi doğal kaynaklar ısı ihtiyacı için yakılıyordu. Ulaşım için karada atlar, denizde ise yelkenler vasıtasıyla rüzgârdan faydalanılıyordu. Günlük işlerde ise insan gücünün yetmediği durumlarda hayvanların gücünden faydalanılıyordu. Aynı şekilde rüzgârın veya akan suyun yardımıyla, değirmenler gibi sistemler faaliyet gösteriyordu. Fakat zamanla insanlık yeni arayışlara yöneldi ve ihtiyaçlar artmaya başladı. İnsan fitratı gereği hayal eder ve hep daha fazlasını ister. Çünkü insan, elinde olmayan şeye her zaman muhtaçtır. Yani, her ne var ki elinde yok, ona ihtiyacı vardır. Bu kaideyle, insanın hayalleri ne kadar ileri gittiyse ihtiyaçları da o kadar arttı [1].

Milattan önce 300'lü yıllarda Mısır'da kurulmuş olan Antik İskenderiye medeniyetinin tarihteki ilk motorun bulunmasına tanıklık ettiği birçok kaynak tarafından ifade edilse de somut çalışmaların serüveni 17. yüzyıllarda başlamaktadır. Bir başka kaynakta ise, mühendis Heron'un milattan sonra 50'li yıllarda geliştirdiği buhar gücünden faydalanma ilkesine dayanan bahsi geçen bu motor, toplumda beklenen ilgiyi göremediği için, bilinen tarihte 1679'daki düdüklü tencerenin icadına kadar buhar gücünden faydalanılmamıştır. Buhar motorunun gelişimi 17. ve 18. yüzyıllarda önemli

ölçüde yükselmiştir. 1700'lerin ortasında Thomas Newcomen ve James Watt modern buhar motorunu doğuran bir olasılık ortaya atmıştır. Artık İngiltere ve Appalachia'nın madenlerinden çıkan kömürle çalışan tek bir buhar motoru, yüzlerce atın yaptığı işi tek başına yapabilecekti. Rüzgâr ve sudan daha rahat, atların tam istikrarla çalışmasından daha ucuz olan bu motor, artık lokomotifleri, fabrikaları ve çiftlik aletlerini çalıştırıyordu. Kömür, ayrıca binaları ısıtmak ve demiri çeliğe dökmek için de kullanıldı. 1880'de dünyanın ilk elektrik jeneratörüne bağlı bir buhar motoru da kömürle çalıştırılmıştır. Thomas Edison'un New York'taki fabrikası, Wall Street finansçılarına ve New York Times'a ilk elektrik ışığını sağlamıştır. Sadece bir yıl sonra, dünyanın ilk hidroelektrik santrali Amerikanın Wisconsin eyaletindeki Appleton şehrinde devreye alındı. Mısırı öğütmek için kullanılan çarkları döndüren nehirler artık elektrik üretiminde kullanılıyordu. Birkaç yıl içerisinde Henry Ford, Edison'dan Michigan'daki evine güç sağlamak için küçük bir hidroelektrik santrali inşa etmesi için yardım istemiştir [2].

1800'lü yılların sonunda petrol adı verilen yeni bir sıvı yakıt ortaya çıktı. Bu yakıt yıllar boyunca içme suyunu kirleten bir baş belası idi. Başlangıçta Hucksters tarafından medikal ilaç olarak pazarlanan bu yağ, zamanla aydınlatma için kullanılan değerli bir ürün haline aldı. Diğer yüzyılın başlaması ile birlikte petrol, benzin içerisinde işlenip, içten yanmalı motorları ateşlemede kullanılmaya başlandı. Henry Ford, Model T için seri üretim mekanizmasını mükemmelleştirene kadar, atsız taşıma araçları, zengin adamların oyuncağı idi. Daha da ilginç elektrikli arabalar aynı zamanda zengin kadınların oyuncağı durumundaydı. Sessiz ve temiz elektrikli arabalar, marş motoruna ihtiyaç olmadan çalışıyordu ve zamanın aşırı nazik hanımlarının yaşamının bir parçası haline gelmişti. Benzin ile çalışan arabalar elektrikli araçlara adapte edilmeye başlandıktan sonra, üstün menzilleri sayesinde elektrikli araç teknolojisini hızlı bir şekilde piyasanın dışına itmiştir. Zamanın bir diğer önemli icadı ise aynı boyutta iki tekerliği olan güvenlik bisikleti idi. Bu teknoloji biniciyi daha önceki bisikletlere göre yere daha da yakınlaştırmıştı. John Dunlop tarafından icat edilen pnömatik lastikler, parke taşı ve toprak yollarda bisikleti kullanmayı kolaylaştırdı ve bisikletler 1890'larda İngiltere'de ulusal bir saplantı haline geldi. Aynı zamanda taşımacılığın en önemli güç kaynağı durumunda olan petrol üzerindeki savaşlar da her geçen gün

artmaya devam etti. 1900'lu yılların başlarında İngiltere başta olmak üzere batı ülkelerinin orta doğuda bulunan petrole hâkim olabilmek adına ne tür oyunlar oynadığı ve ülkeleri parçalamaya götürecektik kadar devam eden entrika ve sömürge politikaları tarih kitaplarında yerini almıştır. Daha çok enerji ve dolayısıyla daha fazla güç için insan hayatının ne denli hiçe sayıldığını tarih bir kere daha göstermiştir [3].

Düşük maliyetli otomobiller ve elektriğin yayılması ile toplumların enerji kullanımı kontrol edilemez hale gelmeye başladı. Büyük kömür santralleri ve hidroelektrik barajları kullanılmaya başlanana kadar, enerji santralleri büyüdükçe büyüdü. Güç hatları şehirlerarasında yüzlerce kilometre genişleyerek 1930'lu yıllarda iki dünya savaşı arasında yaşanan büyük buhran sırasında kırsal bölgelere elektrik taşıdı. Ucuz arabalarla banliyö sistemlerini kullanmak gerekiyordu, bu da ucuz arabaların ortaya çıkmasına sebep oldu [4].

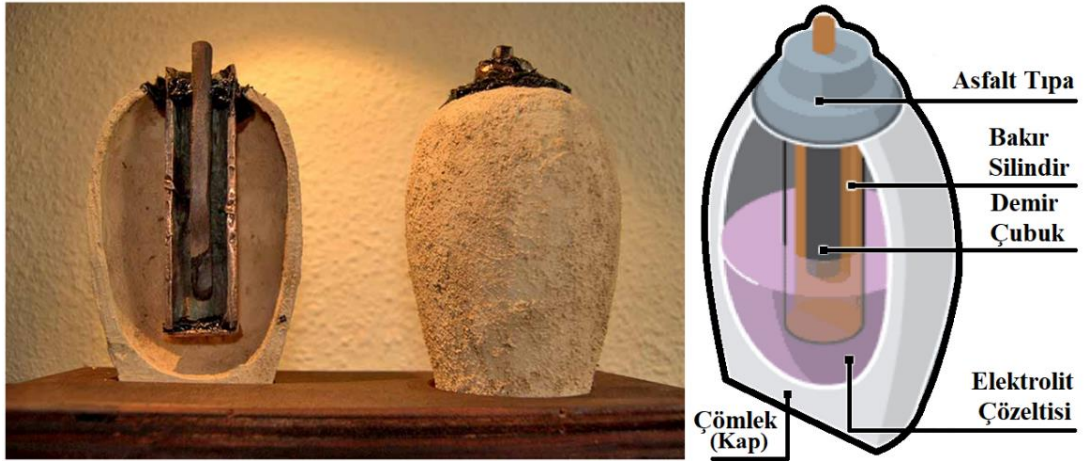
Enerji kullanımı hızla büyüdü ve her 10 yılda bir iki katına çıktı. Enerji üretiminin maliyeti istikrarlı bir şekilde düşüyordu ve enerjinin verimli kullanımı artık basit bir endişe değildi. İkinci dünya savaşından sonra nükleer enerjinin açığa çıkması ile birlikte elektrik üretimi oldukça yaygınlaştı ve İngiltere'de 200'den fazla nükleer santral planlandı. Evler, çok ucuz olacak şekilde bu enerjiden yararlanmak için elektrikli ısıtma sistemleriyle inşa edildi. Aynı şekilde benzin kullanımı kontrol altına alınamadı. Otomobiller 1950'ler ve 1960'lar boyunca daha da büyüdü ve ağırlaştı. 1970'e gelindiğinde ise bir Amerikan otomobili bir galon (3,78 litre) benzin ile ortalama 13,5 mil (21,7 kilometre) yol gidebiliyordu. O zamanlar bir galon benzinin fiyatı ise çeyrek dolardan daha düşüktü. 1973'teki Arap-İsrail savaşında Amerika'nın İsrail'e destek vermesi sonucunda, petrol üreten Arap milletleri Amerika ve diğer batı ülkelerine petrol tedarik etmeyi durdurunca bir gecede petrol fiyatları üçe katladı. 1979'da İran Şahı, Ayetullah Humeyni tarafından zorlandığında, petrol fiyatları bir kez daha sıçrama yaptı ve haftalar içerisinde yüzde 150 artış gösterdi. Motorlu araç kullanıcıları petrol istasyonlarında benzin alabilmek için kuyruklara giriyordu. O zamanın Amerikan başkanı Carter ise televizyonda enerjinin korunumunun savaşın ahlaki karşılığı olduğunu ilan etmek için açıklamalarda bulundu. 1980 yılına gelindiğinde ise, bir varil petrolün ortalama fiyatı 45 dolar olmuştu [5].

Enerjinin teknolojiye dönüşmesi ve bu teknolojinin insan yaşamının bir parçası olmasıyla birlikte, enerji kaynakları insanlık için artık vazgeçilemez bir hale geldi ve dolayısıyla enerji için verilen savaşlar hiç durmadı. Günümüzde bile enerji kaynaklarına ulaşabilmek adına hala devam eden birçok savaş ve sömürge politikalarına şahit olunmaktadır. Peki, bu enerji kaynakları ne zamana kadar kullanılabilir ve yaşadığımız çevreye ne derecede uyumlu? Bu sorunun yanıtı, içerisinde bulunduğumuz yüzyılın en önemli araştırma konularından birini ortaya atmıştır. Çünkü enerji kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmesi ve bu kaynakların yaşadığımız çevreyi, dolayısıyla içerisindeki canlıları olumsuz bir şekilde etkilemesi araştırmaları 'Temiz ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına' yönlendirmiştir. Aslında insanlığın en başından beri kullanmış olduğu bu kaynaklara hızlı bir şekilde geri dönüş başladı. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji ve bunun gibi doğal yollarla ve sürekli yenilenebilir, çevreye duyarlı enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaşmaya başladı. Binlerce yıldır oldukça sınırlı bir şekilde yararlanılan bu kaynaklardan, teknolojinin gelişmesiyle birlikte çok daha üst seviyede yararlanmaya başlandı ve öyle olması da gerekiyordu. Fakat bu kaynaklardan her zaman aynı seviyede yararlanmak mümkün değildir. Çünkü rüzgârın her an eşit kuvvetle esmediği gibi güneşin ışığının da günün her saati aynı oranda gelmesi gerçek dışıdır. Bu sebeple, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak kadar, bu enerjiyi depolamak da çok önemlidir. Enerjiyi depolamak, kaynakların yetersiz olduğu durumlarda bu enerjiyi kullanabilmeye olanak sağlar. Bu sayede her an, istenen seviyede iş yapabilme kabiliyeti ortaya çıkmış olur [6, 7].

Enerji depolamanın en etkili ve verimli yolu bataryalardır. Batarya formundaki elektriksel enerji depolama sistemleri günümüzde yalnızca yerel veya ulusal topluluklar için akıllı şebekelerin yedek enerji kaynağı olarak kullanılmamaktadır. Aynı zamanda ulaşım, savunma ve uzay araştırmaları için de oldukça geniş bir yere sahiptir. Günümüzde vazgeçilmez hale gelen ve her geçen gün daha da küçülen cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi tüketici elektroniğinin de vazgeçilmezleri arasındadır. Aynı zamanda kalp pilleri, defibrilatörler ve pompalar gibi medikal araçlar için güç sağlamakla sağlık sektöründe de kendisine yer bulmuştur. Kısacası artık hayatımızın hemen hemen her noktasında, kablo gibi bağlayıcı faktörlere gerek

kalmaksızın bağımsız çalışabilen her cihazda bataryalar olmazsa olmazlar arasındadır. Son derece rekabetçi ve acımasız uluslararası arenada da bataryalar artık ulusal ve stratejik öneme sahip bir araçtır. Elektriksel enerji depolama, temel ve uygulamalı araştırmacılar için toplumsal ve çevresel sorunları ortadan kaldırabilmek adına, oldukça zorlayıcı bilimsel ve teknolojik engellerin üstesinden gelmek için bir fırsattır. Özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryaların geliştirilmesi, küresel elektrikli ulaşım endüstrisine yüksek katkı sağlayabilir [8, 9].

Bataryaların tarihsel gelişimine bakıldığında, bu temiz enerji depolama sisteminin aslında hiç de yeni bir teknoloji olmadığı görülebilmektedir. Çok az araştırmacı adı 'Bağdat Pili' olan tarihteki ilk pilin 2200 yıl önce icat edildiğini bilir. Irak ulusal müzesinde sergilenmekte olan vazoya benzer bu pil 1938 yılında Alman arkeolog Wilhelm Konig tarafından bulunmuştur ve Şekil 1.1.'de gösterilmektedir. Yaklaşık 16 santimetre yüksekliğe ve 20 santimetre kalınlığa sahip bu pil günümüzdeki geleneksel pillerin çalışma prensiplerine göre çalışmaktadır ve araştırmalar sonucunda yaklaşık 1.5-2 volt arasında bir enerji üretebileceği belirlenmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse, içerisinde fermente edilmiş sirke veya greyfurt suyu bulunan, ağzı asfaltla kaplanmış toprak bir kabın içerisine bakır boru daldırılarak düşük yoğunluklu bir akım oluşturma ilkesine dayanmaktadır. Üretilen güç çok yüksek olmasa da elektrokimyanın temelleri açısından çok önemlidir. Araştırmalar bu pilin o zamanlarda ne amaçla kullanıldığını ne yazık ki tespit edememiş olsa da elektrik akımıyla acıyı tedavi etmek veya büyücülerin halkı etkilemek için kullandıkları da varsayımlar arasındadır. O tarihler ile günümüz arasındaki en yakın bağlantı on sekizinci yüzyıldaki bilimsel gelişmelerdir [10].



Şekil 1.1. Irak ulusal müzesinde sergilenmekte olan 2200 yıllık Bağdat Pili [11].

1700'lü yıllarda Luigi Galvani ve Alessandro Conte di Volta'nın elektrikle ilgili yaptığı bilimsel çalışmalar, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin günümüze kadar olan serüveninde oldukça etkili olmuştur. Farklı metallerin belirli bir tuz çözeltisine yerleştirilmesiyle ortaya çıkan etkileri, fotovoltaik hücre olarak isimlendirdikleri ortamda incelemişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda ilk defa kurşun asit piller ortaya çıkmıştır ve ilk olarak 1859 yılında Gaston Plante tarafından telgraf için enerji depolamada kullanılmıştır. Elektrot olarak kurşun kullanılan bu sistem, on dokuzuncu yüzyılın sonlarında Emile Alphonse Faure'un sözde yapışkan levhaları icat etmesiyle patentlenmiş ve büyük ölçekli üretimi başlamıştır. Faure, yapışkan bir levha üzerine kurşun ve sülfürik asit tozlarını yapıştırarak daha verimli bataryayı üretmeyi başarmanın yanında aslında günümüzde de kullandığımız yüzey alanı yüksek (poroziteli) sistemlere ışık tutmuştur. Yıllardır gelişme sürecini devam ettiren batarya sistemleri, teknolojik açılımları da beraberinde getirmiştir. İhtiyaca göre birçok batarya çeşidi ortaya çıkmıştır. Fakat görünen o ki, bu kadar hızlı gelişen teknolojiyi, elde var olan sistemler hiçbir zaman tatmin etmeyecek ve sürekli yenilenmeye mecbur bırakacaktır [10].

Yaygın olarak kullanılan diğer bataryalarla karşılaştırıldığında, lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, uzun ömür ve çevre dostu özellikleri ile öne çıkarlar ve bu nedenle tüketici elektroniği alanında geniş uygulama alanı bulmuştur. Bununla birlikte, ulaşım sektöründeki lityum iyon piller, güvenlik, dayanıklılık, istikrar ve maliyet gibi önemli sınırlamalarla karşı karşıyadır. Karbon

esaslı lityum iyon piller ticari olarak en yaygın kullanılanlardır. Fakat grafit adı verilen bu karbon malzemesi lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanıldığında kapasitesi oldukça sınırlıdır. Çevrim ömrünün uzun olmasından dolayı tercih edilen grafitin kapasitesi yalnızca 372 mAh/g'dır [12].

Taşınabilir cihazların artması ve insan yaşamının önemli bir parçası olması ile birlikte lityum iyon pillerde kullanılan grafitin kapasitesi artık beklentileri karşılamamaya başlamıştır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için araştırmacılar yıllardır alternatif malzemeler üzerinde çalışmaktadır. Daha yüksek kapasiteli ve daha yüksek çevrim ömrüne sahip malzemeler bulmak kaçınılmaz hale gelmiştir. Oda sıcaklığında yaklaşık olarak 3579 mAh/g teorik spesifik kapasiteye sahip silisyum, bu malzemeler arasında en cazibedar olanıdır. Çünkü silisyum, bilinen en yüksek kapasiteye sahip anot malzemesi olmakla birlikte, bu değer grafitin neredeyse 10 katıdır. Bununla birlikte çevrim ömrü için aynı şeyleri söyleyebilmek mümkün değildir. Şarj-deşarj sırasında ortaya çıkan birçok problemden dolayı silisyumun ticari olarak kullanımı oldukça zor hale gelmiştir. Fakat bilim insanları, hali hazırda bu kadar yüksek kapasiteye sahip olan bu anot malzemesini, karşılaştıkları bazı problemler yüzünden elinin tersiyle itmemiştir ve silisyumu ticari bir boyuta getirebilmek ve avantajlarından faydalanabilmek için ciddi çaba sarf etmişlerdir.

Silisyumun iletkenliği oldukça düşüktür. Bu yüzden bir elektrokimyasal hücrede tek başına kullanımı mümkün değildir. Ayrıca silisyum lityum iyon pillerde şarj-deşarj işlemleri sırasında %300'lere varan hacim genişlemesine uğrar. Bunun sonucunda da bir iki çevrim içerisinde yapısal kararlılığı bozulur ve kapasitesini kaybeder. Bu sebeple çevrim ömrü oldukça kısıtlıdır. Aynı zamandadeşarj sırasında silisyum üzerinde oluşan SEI (katı elektrolit ara yüzeyi) tabakası kontrol altına alınmazsa, ilerleyen çevrimlerde yapı üzerinde pasif bir tabaka oluşturup pil ömrünü kısıtlamaktadır [13].

Bu tez çalışmasında, lityum iyon pillerde tek başına kullanımı mümkün olmayan silisyuma, karbon karası, amorf karbon, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanofiber gibi farklı karbon malzemeleri takviye edilerek çevrim ömrünün artırılması

hedeflenmiştir. Son derece yenilikçi yöntemler kullanılarak ve aynı şekilde yenilikçi yapılar elde edilerek, iletkenlik, hacim genleşmesi ve SEI problemlerine çözümler üretilmiştir. Öncelikle karbon karası takviyesi ile silisyum esaslı elektrotun iletkenliği artırılmıştır. Ardından amorf karbon ve indirgenmiş grafen oksit ile ayrı ayrı yolk-shell yapıları elde edilmiştir. Silisyum/Karbon ve Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit kompozit anotları ile umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Fakat pratik uygulamalar için daha kalıcı çözümler üretmek adına fazlası gerekmektedir. Bunun için, çift katlı koruma sağlamak amacı ile karbon kaplanmış silisyumlar, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiştir. Elde edilen Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit kompozit yapısı ile gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerin sonuçları, hesaplamalı analizler ile karşılaştırılmıştır. Son olarak Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit yapısına karbon nanofiberler eklenerek çok bileşenli hibrit nanomimarili bir nanokompozit anot elde edilmiştir.

Elektrokimyasal testler öncesi ve sonrası yapılan analizler sonucunda;

- Silisyum üzerine karbon ilavesi ile birlikte iletkenlik probleminin azaldığı,
- Karbon kapsül içerisine alınan silisyumun elektrolit ile direk teması engellenerek SEI tabakasının oluşumunu azalttığı,
- Silisyum ile karbon tabakası arasındaki boşluğun silisyumun rahat bir şekilde hacim genleşmesine olanak sağladığı ve hücre içi gerilimi azalttığı,
- Karbon kapsül içerisinde kalan silisyumun hacim genleşmesi sonucu pulvarizasyonun engellendiği ve temas kaybı problemini ortadan kaldırdığı,
- Uzun çevrimler sonunda kırılan karbon kabuğu desteklemek adına ilave edilen indirgenmiş grafen oksitin mekanik bütünlüğü artırdığı ve SEI problemine ilave katkı sağladığı,

- Silisyumun, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında kalarak elektrokimyasal çevrimler sırasında yeniden stoklanmayı, yani grafitleşmeyi engellediği,
- Karbon nanofiberlerin hücre içerisinde iletken ağlar oluşturduğu ve aynı zamanda indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında bağlayıcı görev yaparak ilerleyen çevrimlerde tabakaların arasının açılmasına mâni olup elektriksel temas kaybını engellediği, tespit edilmiştir.

Bütün bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, elde edilen yenilikçi, düşük maliyetli ve kolay üretilebilir bu kompozit yapıların, lityum iyon pil teknolojisindeki gelişmelere oldukça katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

Günümüzde, gelişmiş ülkelerde enerjinin temin edilmesi ve kullanılabilirliği garanti altına alınmış durumdadır. Sadece bir düğmeye basitçe dokunarak ısı veya ışık üretilebilmektedir. Elektronik haberleşme ise anlıktır. Yeterli yakıt sağlandığı sürece ise küresel ölçekte toplu taşıma mümkündür. Dünya nüfusunun hızla artması, insanların yaşam kalitesinde önemli bir yere sahip olan dünya kaynaklarının kullanımını da hızlı bir şekilde artırmıştır. Ancak toplumların bu kaynaklardan beklentilerini karşılayabilmesi için enerjinin verimli bir şekilde üretilmesi, depolanması ve kullanılması şarttır. Bu gelişmeler olmadan günümüzde teknolojinin geldiği noktada yaşam kalitesinin sürdürülebilirliği mümkün değildir. Son iki yüzyılda bu kalite, büyük ölçüde fosil yakıtların keşfedilmesi ve kullanılması ile birlikte ortaya çıkan derin bilimsel ve teknolojik yeniliklerle sağlanmıştır. Petrol, doğal gaz, kömür gibi birincil ulaşım yakıtlarının milyonlarca yıldır var olmasına karşın, bu yenilenebilir olmayan enerji kaynakları son birkaç yüzyıldır acımasızca tüketilmektedir. Sürekli ısınan gezegenimizde, karbonlu yakıtların ve CO₂ emisyonlarının orta ve uzun vadede etkileri tam olarak bilinmemektedir. İleride gerçekleşmesi yüksek bir ihtimal olan destansı bir enerji krizini önlemek adına bilimsel ve teknolojik çözümlere acilen ihtiyaç duyulmaktadır.

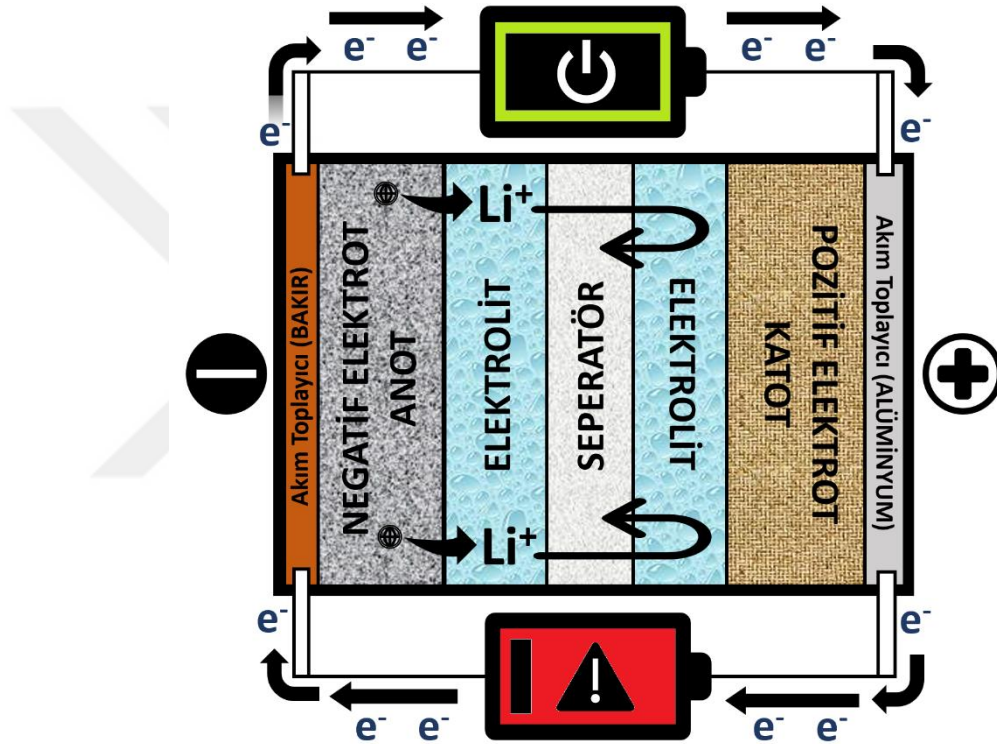
Petrol gibi çevreye, iklime ve insan sağlığına oldukça zararlı geri dönüşümsüz enerji kaynaklarına olan bağımlılığımızı azaltmak için özellikle araçların elektrifikasyonuna önemli çabalar sarf edilmiştir. Buna mukabil uygun enerji depolama cihazlarının cazibesi de her geçen gün artmakta ve bu konu üzerine çalışmalar da aynı orantıda hız kazanmaktadır. Fosil yakıtlara alternatif olarak birincil adaylar hidroelektrik enerji, nükleer enerji ve yenilenebilir enerjidir. Hidroelektrik enerji, temiz bir enerji kaynağıdır, fakat dünyanın yerel bölgelerinde barajlardaki potansiyel enerjinin depolanmasını ve kısıtlı mesafeler boyunca gücün iletilmesini gerektirmektedir.

Nükleer enerjinin de kendine özgü birtakım zorlukları vardır. Özellikle, binlerce yıl radyoaktif kalacak atıkların depolanması ve güvenlik yönetiminin çok uzun süreli olmasıdır. Zira Fukuşima felaketi, bu zorlukları gözler önüne sermiştir. Yenilenebilir kaynaklar, potansiyel olarak değişebilen temiz enerji sunarlar, ancak bunlar güneşten, rüzgârdan veya dalgalardan alınan verimle doğru orantılıdır ve her zaman aynı verimi sağlamazlar. Bu sistemlerin tümü, güç gereksinimindeki önemli değişkenlik ile kaynak değişkenliğini doğru bir şekilde dengelemek adına yüksek enerjili bataryalar gibi güçlü enerji depolama sistemlerinden faydalanmalıdır [8].

İlk olarak Sony tarafından 1991 yılında tanıtılan lityum iyon piller, temiz ve verimli bir enerji depolama sistemi olmasından dolayı zamanla birçok büyük şirket ve sayısız araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir [14]. Günümüzde lityum iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlar için ana enerji depolama teknolojisi olarak benimsenmiştir ve aynı zamanda şebeke ölçekli enerji depolama sistemleri gibi birçok farklı pazar için de entegre edilmeye başlanmıştır. Çevre dostu olması, nispeten yüksek enerji yoğunluğu ve istikrarlı performansları sayesinde, lityum iyon piller birçok endüstride uygulama alanı bulmuştur. Elektrikli araçlar söz konusu olduğunda, lityum iyon pillerin pazar büyüklüğü, taşınabilir elektronik cihazları bile geçebilir. Bununla birlikte, kısıtlı sürüş mesafeleri nedeniyle, elektrikli araç teknolojisinin geleneksel araçların yerini almakta bir hayli zorlanacağı gözükmektedir. Araçlarda kullanılan lityum iyon pillerde tek bir şarjın kapsamı, bataryanın boyutuna ve enerji yoğunluğuna bağlıdır. Entegre bataryanın büyüklüğünü arttırmak aracın sadece maliyetini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda ağırlığını de artırır ve menzilin düşürür. Maliyet, sürüş mesafesi, bataryanın büyüklüğü ve toplam taşıt ağırlığı arasındaki bu bağımlılık döngüsü, bir optimizasyon problemini ortaya çıkarır ve bu noktada sistem tasarımının önemi oldukça önem kazanmaktadır. Piyasada, pratikte yakın sürüş mesafelerine sahip elektrikli araçlar bulunmaktadır, ancak batarya hacminin büyüklüğü, elektrikli araç piyasasının maliyetini oldukça artırmakta ve bu araçların gelinen noktada lüks sınıfa hizmet vermelerine olanak sağlayıp kullanımını oldukça kısıtlamaktadır. Bu bağlamda, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna, daha düşük maliyete ve geliştirilmiş güvenliğe sahip pillere oldukça ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gereksinimler ve gerçek uygulamalardaki pratik ihtiyaçlar, piyasada bulunan ve ticari olarak en

yaygın kullanılan lityum iyon pillerin ana bileşenleri olan grafitin, geçiş metal oksitlere karşı olan kimyasıyla sınırlı kalmıştır. Bu nedenle, daha yüksek enerji yoğunluğu ve mükemmel çevrim kararlılığı sağlayabilen yeni elektrot malzemelerine ve kimyasına ihtiyaç vardır ve bu yeni nesil bataryaların elektrikli araç pazarına ve ötesine adapte edilmesi oldukça önemlidir [12].

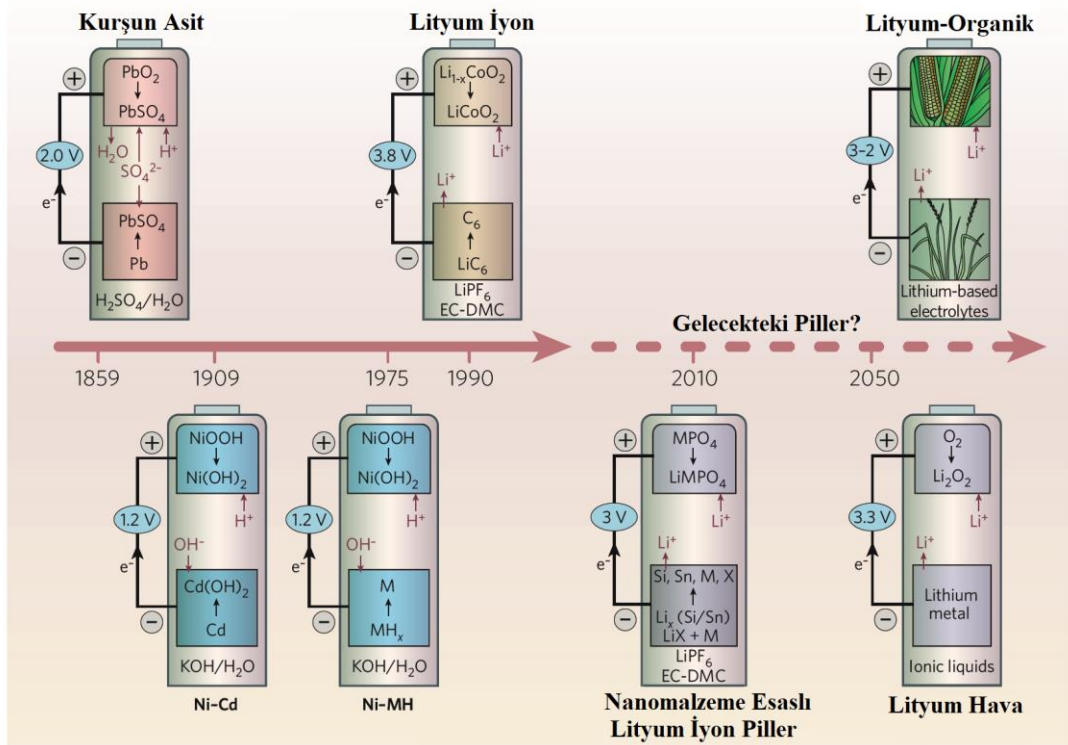
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi



Şekil 2.1. Lityum iyon pilin şematik olarak gösterimi.

Batarya teknolojisi göz önünde bulundurulduğunda, günümüzde sistemsel olarak mekanizması, elektrolit adı verilen iyonik iletken malzeme ile bağlanmış iki elektrotun elektrokimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan enerji denilse yanlış bir tanımlama yapılmış olunmaz. Her bir elektrot, kimyası gereği farklı kimyasal potansiyellere sahiptir. Bu elektrotlar harici bir cihaz aracılığıyla bağlandığında, elektronlar fitratı gereği daha negatif potansiyele sahip olan taraftan daha pozitif potansiyele sahip tarafa doğru akmaya başlarlar. İyonlar, elektrolit üzerinden taşınır ve böylelikle şarj dengesi korunur. Ortaya çıkan elektrik enerjisi harici bir devre yardımıyla yüklenebilir. İkincil

veya diğer adıyla şarj edilebilir pillerde, ters yönde daha yüksek bir voltaj uygulandığında pilin yeniden şarj edilebilmesi mümkündür. Şekil 2.1.'de bir lityum iyon pilin şematik gösterimi yer almaktadır. Şematik olarak gösterilen şekilde de ifade edildiği gibi, şarj edilebilir bir pilin mantığı, lityum iyonlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında taşınması ve bu süreçte negatif ve pozitif elektrotlarda konaklamasıdır. Elektrotların lityum depolayabilme kabiliyeti ne kadar yüksekse, pilden alınacak verim de o kadar yüksektir. Bir pilin kütle veya hacim başına verebileceği elektrik enerjisi miktarı, hücrenin, sistemin kimyasına bağlı olan voltaj ve kapasitesinin bir fonksiyonudur. Bir başka önemli parametre ise güçtür. Güç, kısmen bataryanın mühendisliğine bağlı olmakla birlikte daha çok bataryanın içerdiği kimyasallar ile ilgilidir.



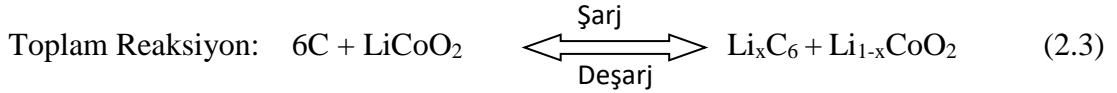
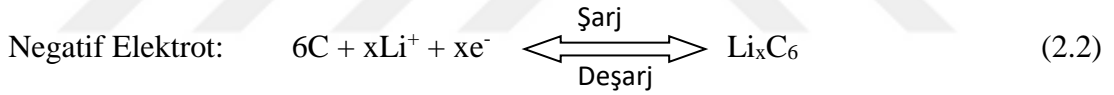
Şekil 2.2. Geçmişten geleceğe pil teknolojisi [15].

On dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında yüzlerce elektrokimyasal çift önerilmiştir. Bunların başında Zn-MnO₂, kurşun-asit ve Ni-Cd çiftleri gelmektedir. Günümüzde ise ticari olarak en yaygın olarak kullanılan çift, 1990'ların başında ortaya çıkan Grafit-LiCoO₂ çiftidir. Araştırmacılar yeni alternatif malzemeler üzerine yoğun

çaba sarf etseler de bu çalışmalar ticari açıdan hala geliştirilme aşamasındadır. Şekil 2.2.'de geçmişten günümüze pil teknolojisinde gelinen nokta ve gelecekte kullanılması hedeflenen pil teknolojileri gösterilmektedir.

Bir pilin içerisinde depolanan enerji miktarı üç şekilde maksimize edilebilir. (i) İki elektrot arasındaki kimyasal potansiyel farkını olabildiğince yüksek tutmak, (ii) taşınan elektron başına düşen reaktant kütlelerini veya hacmini olabildiğince düşük tutmak ve (iii) elektrolitin, kimyasal reaksiyonlar sırasında tüketilmemesini sağlamak. Bu üç parametre, bir pilde depolanan enerjiyi doğrudan etkileyen ana faktörlerdir [15].

1991 yılında lityum iyon pillerin tanıtılmasıyla birlikte kullanılmaya başlanan, günümüzde hala pazarın büyük bir bölümünü oluşturan Grafit-LiCoO₂ çifti üzerinden, bir lityum iyon pilin reaksiyon mekanizması şu şekildedir;



LiCoO₂, Li⁺ ve Co³⁺ katmanlarının alternatif bir dizilimi ile ortaya çıkan stokiometrik oktahedral kafes yapısına sahiptir. Şarj işlemi sırasında, lityum iyonları (iyonik durumda) pozitif elektrot malzemesinin tabakalı yapısından ayrılır, bir elektron açığa çıkar ve aynı zamanda Co³⁺ yapısı oksitlenerek Co⁴⁺ yapısına dönüşür. Deşarj işlemi sırasında ise, Li⁺ yapısının kafes içine girmesiyle Co⁴⁺ yapısı bir elektron kazanarak Co³⁺ yapısına indirgenir. Negatif elektrot durumunda ise grafit üzerinden izah etmek gerekirse, Li⁺ yapısının grafit ara katmanlarına girmesiyle birlikte aynı anda atomik yapıdaki lityuma dönüşebilmek için latisten bir elektron çeker. Deşarj işlemi sırasında, atomik yapıdaki lityum bir elektron kaybederek iyonik duruma yani lityum iyonuna dönüşür ve grafit tabakalarından ayrılır. Lityum, pozitif elektrot ve negatif elektrot

arasında ileri ve geri hareket ettiğinden, ilk öncelerde bu durum sallanan sandalye bataryası veya salıncak batarya olarak adlandırılmıştır [16]. Sony ise bu reaksiyonlardan yola çıkarak mekanizmayı Lityum iyon pil olarak adlandırmış ve halk arasında da bu şekilde yaygınlaşmıştır [17, 18].

2.2. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri

Piller, reaksiyon mekanizması esas alındığı zaman, genel olarak birincil ve ikincil piller, yani şarj edilemeyen ve şarj edilebilen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Lityum iyon piller, bu değerlendirme göz önünde bulundurulduğunda tekrar şarj edilebilen ikincil piller sınıfındadır. Yani tekrar tekrar şarj edilip deşarj edilebilmektedir. Bunun için elektrokimyasal reaksiyonların geri dönüşümlü, yani tersinir olması gerekmektedir. Deşarj işlemi sırasında, tıpkı birincil piller gibi, kimyasal enerjisini kullanarak dış devre üzerinden elektrik enerjisi sağlar. Şarj işlemi sırasında ise, harici bir kaynaktan gelen elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve pilde depolanır. Bu tersine çevrilebilir süreç, pilin cinsine ve kalitesine bağlı olarak yüzlerce veya binlerce kez tekrarlanabilir. Sonuç olarak, ikincil bir pilin ömrü, birincil pile kıyasla çok daha fazladır. Ayrıca bu yolla doğal kaynaklar daha verimli bir şekilde kullanılmış olur. Yaşadığımız çevreyi korumak açısından kullanımı giderek artan elektronik cihazlarda güç kaynağı olarak ikincil piller yani lityum iyon piller tercih edilmektedir [19].

Pozitif Elektrot- Katot: Pozitif elektrot, negatif elektrottan daha yüksek bir redoks potansiyeline sahiptir ve elektronlar deşarj işlemi sırasında dış devre yoluyla girer. Deşarj işlemi sırasında indirgeme reaksiyonunun meydana gelmesinden dolayı katot olarak adlandırılabilir. Söz konusu durum şarj işlemi ile açıklandığı zaman ise, yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiği için pozitif elektrot bir anot işlevi görür. Bu yüzden tanımlamalar deşarj işlemleri referans alınarak yapılacaktır.

Negatif Elektrot- Anot: Negatif elektrot, pozitif elektrottan daha düşük bir redoks potansiyeline sahiptir ve elektronlar deşarj işlemi sırasında dış devre yoluyla çıkar. Deşarj işlemi sırasında yükseltgenme reaksiyonunun ortaya çıkmasından dolayı anot olarak da adlandırılabilir. Biraz önce de bahsedildiği gibi, eğer bir şarj işlemi durumu

söz konusu olursa, negatif elektrot indirgenme reaksiyonunun sonucu olarak bir katot gibi davranabilir.

Deşarj sırasında elektronlar negatif elektrot tarafından serbest bırakılır ve dış devre yoluyla pozitif elektrotta doğru bir akış işlemi gerçekleşir. Negatif elektrot oksitlenir yani yükseltgenir, pozitif elektrot ise redüklenir yani indirgenir ve kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur. Bir pilin deşarj kapasitesi, belirli bir akıma ve zamana göre taşınan elektron sayısı ile ifade edilir. Şarj işlemi sırasında ise, elektronlar pozitif elektrottan, dış devre yoluyla negatif elektrotta doğru taşınır. Pozitif elektrot oksitlenir yani yükseltgenir, negatif elektrot ise redüklenir yani indirgenir ve elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve pilde saklanır.

Elektrolit- İyonik İletken: Hücre içerisinde pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında iyonik olarak yük aktarımı için ortam sağlar. Elektrolitler genel olarak, iyonik iletkenlik kazandırmak için tuzlar, asitler veya alkalilerin su veya başka bir çözelti içerisinde çözündürülmesiyle oluşur. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığına bağlı olarak iyonik iletken katı elektrolitler veya jel tipi polimer elektrolitler de kullanılır.

Separatör- Ayırıcı: Fiziksel olarak, pozitif ve negatif elektrotlar hücre içerisinde olası bir kısa devreyi önlemek adına elektronik olarak izole edilirler. Kısa devre, iki elektrodun birbirine teması sonucu ortaya çıkar. Pratik hücre tasarımlarında, pozitif ve negatif elektrodu mekanik olarak birbirinden ayırmak için seperatör kullanılır. Seperatör bu ayırma işlemini yaptı gibi, istenen iyonik iletkenliği korumak adına elektroliti geçirgen olmalıdır. Bazı durumlarda elektrolit dökülmeyecek şekilde sabitlenmektedir. Dâhili direnci azaltmak için elektriksel olarak iletken ızgara yapıları veya malzemeleri de elektroda eklenebilir [19].

Lityum iyon piller bir bütün olarak incelendiğinde, hücre bileşenlerini birbirine göre kıyaslamak doğru bir bakış açısı olmaz. Yani hiçbir bileşen diğerinden daha önemsiz değildir. Çünkü hücre işleyişinde herhangi bir bileşende meydana gelen bir bozulma, bütün hücre operasyonlarını sekteye uğratabilir. Bir pilden en üst seviyede verim alabilmek için, seçilecek elektrot malzemelerinden hücre dizaynına kadar bütün

adımlar dikkatlice seçilmeli ve tasarlanmalıdır. Bu yüzden hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonların çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Özellikle pozitif ve negatif elektrotların, yani katot ve anot malzemelerinin kimyası, birbirine uyumu ve çalışma şartları çok iyi tetkik edilmelidir. Aksi takdirde kapalı bir hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonları deneme yanılma yöntemi ile belirlemek bir hayli meşakkatli olacaktır ve sürdürülebilirliği mümkün değildir.

2.2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan katot malzemelerinden beklenenler

Lityum iyon pillerde pozitif elektrot malzemesi yani katot olarak genellikle interkalasyon bileşikleri kullanılır. İnterkalasyon, bir molekül (veya grubun) iki molekül (veya grubun) arasına tersinir şekilde girmesi olayıdır. İdeal olarak, katot malzemeleri aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Bir $Li_xM_yX_z$ interkalasyon bileşiğinde, yüksek bir çıkış voltajı elde etmek için, metal iyonu (M^{n+}) yüksek bir redoks potansiyeline sahip olmalıdır.
- Yüksek bir kapasiteye ulaşmak için, $Li_xM_yX_z$ interkalasyon bileşiğinde çok sayıda lityum iyonları interkalasyon ve deinterkalasyonlanmalıdır, yani x değeri olabildiğince büyük olmalıdır.
- İyi bir çevrim performansı sağlamak için, lityum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyonu tüm interkalasyon/deinterkalasyon işlemi sırasında tersine çevrilebilir olmalı ve ana host yapısında çok az değişiklik olmalı veya hiç olmamalıdır.
- Redoks potansiyelinin x ile değiştirilmesi mümkün olduğunca küçük olmalıdır, böylece pilin çıkış voltajı önemli ölçüde değişmez ve nispeten dengeli şarj ve deşarj sağlar.
- İnterkalasyon bileşiği, polarizasyonu azaltmak ve yüksek akım yoğunluğunda şarj/deşarjı gerçekleştirmek için iyi bir elektronik iletkenliğe (σ_{e-}) ve lityum-iyon iletkenliğine (σ_{Li+}) sahip olmalıdır.

- İnterkalasyon bileşiği iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olmalı ve elektrolit ile tüm voltaj aralığında reaksiyona girmemelidir.
- Yüksek akım yoğunluğunda şarj ve deşarjı sağlayabilmek için, lityum iyonları elektrot malzemesinde nispeten yüksek bir difüzyon katsayısına sahip olmalıdır.
- Pratik uygulama açısından, interkalasyon bileşiği ucuz, toksik olmayan ve çevre dostu olmalıdır.

Lityum iyon piller için pozitif elektrot malzemeleri olarak kullanılan metal oksitler genellikle lityum kobalt oksit, lityum nikel oksit, lityum mangan oksit, vanadyum oksit ve demir oksitler gibi çeşitli diğer malzemeleri içerir. Lityum demir fosfat (LiFePO_4) gibi polianyon tipi pozitif elektrot malzemeleri de araştırılmaktadır. Bu pozitif elektrot malzemeleri için birincil malzemeler arasında en pahalı olan kobalt, ardından nikel ve sonra mangan ve vanadyum gelmektedir. Sonuç olarak, pozitif elektrot malzemelerinin fiyatları temel olarak birincil malzemelerin piyasa fiyatları ile uyumludur. Bu pozitif elektrot malzemelerinin yapıları temel olarak katmanlı, spinel ve olivindir [19].

2.2.2. Lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinden beklenenler

Lityum-iyon pillerin geliştirilmesinden bu yana, araştırılan anot malzemeleri arasında grafitik karbon malzemeler, amorf karbon malzemeler, nitrürler, silisyum esaslı malzemeler, kalay esaslı malzemeler, yeni alaşımlar, nano-oksitler ve diğer malzemeler bulunmaktadır. İdeal olarak, anot malzemeleri aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

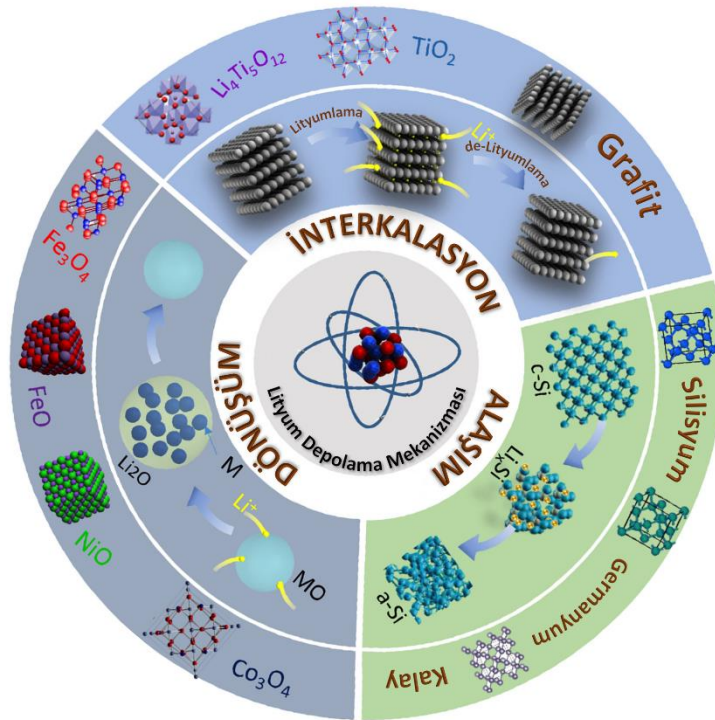
- Redoks potansiyeli, lityum iyonları negatif elektrot matrisine yerleştirildiğinde mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Bu, metalik lityum potansiyeline ne kadar yakın olursa, bataryanın çıkış voltajı o kadar yüksek olur.

- Yüksek geri dönüşümlü bir kapasiteye sahip olabilmek için, çok sayıda lityum iyonları matriste interkalasyon ve deinterkalasyonlanmalıdır.
- Bütün bu interkalasyon ve deinterkalasyon işlemleri sırasında lityum iyonları geri dönüşümlü bir şekilde interkalasyona ve deinterkalasyona uğramalıdır ve iyi bir çevrim performansı sağlamak için matris az değişmeli ya da hiç değişmemelidir.
- Redoks potansiyelindeki değişiklik mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Böylece kararlı şarj ve deşarjı muhafaza etmek için pilin voltajı önemli ölçüde değişmeyecektir.
- İnterkalasyon bileşiği, polarizasyonu azaltmak ve yüksek akım yoğunluğunda şarj/deşarjı gerçekleştirmek için iyi bir elektronik iletkenliğe (σ_{e^-}) ve lityum-iyon iletkenliğine (σ_{Li^+}) sahip olmalıdır.
- Konak veya matris malzemesi düzgün bir yüzey yapısına sahip olmalıdır, böylece sıvı elektrolit ile dengeli bir katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) filmi oluşturulabilir.
- İnterkalasyon bileşiği, tüm voltaj aralığında iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır ve SEI oluşumundan sonra elektrolitlerle reaksiyona girmemelidir.
- Lityum iyonları, hızlı şarj ve deşarjı kolaylaştırmak için matriste nispeten büyük bir difüzyon katsayısına sahip olmalıdır.
- Pratik uygulama açısından, interkalasyon bileşiği ucuz, toksik olmayan ve çevre dostu olmalıdır [19].

2.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeleri

Bir lityum iyon pil için kullanılan ideal anot, yüksek geri dönüşümlü gravimetrik ve volumetrik kapasite, katot malzemelerine karşı düşük bir potansiyel, yüksek akım oranlarında çalışabilme yeteneği, uzun çevrim ömrü, düşük maliyeti ve çevresel uyumluluk gibi gereksinimleri karşılayabilmelidir. Saf lityum metali, yalnızca spesifik

kapasite açısından düşünüldüğünde, herhangi bir ölü ağırlık taşımadığı için açık ara en iyi anot malzemesidir. Bununla birlikte, şarj sırasında lityumun dendritik olarak büyümesi ve yüzeye kaplanması bir iç kısa devreye neden olup ciddi güvenlik sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle grafit ve diğer karbon malzemeleri, lityum iyon piller için yüksek lityum depolama verimliliği, düşük maliyeti ve istikrarlı performansı nedeniyle en çok kullanılan anot malzemeleridir. Bununla birlikte, ticari olarak en çok kullanılan grafitin teorik kapasitesi 372 mAh/g gibi bir değerle, günümüzün talepkar ve gelişmekte olan uygulamalarını karşılamak için çok uzaktır. Gelişmiş mobil elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve büyük ölçekli akıllı enerji depolama şebekeleri, mevcut lityum iyon pillerin sunabileceğinden çok daha yüksek gravimetrik/volumetrik enerji ve güç yoğunlukları, daha uzun kullanım ömrü ve daha düşük maliyetler gerektirir [19]. Bu nedenle araştırmacılar tarafından, yukarıda belirtilen talep koşullarını yerine getirebilecek alternatif elektrot malzemelerini kullanabilmek için önemli araştırmalar yapılmıştır [20, 14].



Şekil 2.3. Lityum iyon pillerde kullanılan farklı anot malzemelerinin reaksiyon mekanizmaları [19].

Lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri, reaksiyon şekline bağlı olarak, Şekil 2.3'te de gösterildiği gibi, interkalasyon, dönüşüm ve alaşım reaksiyonları [21, 22]

olarak üç farklı gruba ayrılabilir. (i) Birinci grup elektrot malzemeleri, lityum iyonlarının, konakçılardan belirgin hacim değişikliklerine neden olmaksızın, TiO_2 'nin veya grafitin d-aralığındaki kafes boşluklarına interkalasyonu ile gerçekleşir. Lityum iyonlarının $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) spineline difüzyonu sonucu yapı kaya tuzu tipinde $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'ye dönüşür. Bunun sonucunda neredeyse sıfır gerilim oluşur, ancak 175 mAh/g gibi çok düşük bir spesifik bir kapasiteye sahiptir. (ii) Dönüşüm grubundaki elektrot malzemeleri, lityum iyonları varlığında geri dönüşümlü bir indirgeme/yükseltgenme işlemine tabi tutulur. Fe_3O_4 , FeO , Co_3O_4 ve NiO gibi geçiş metal oksitlerinden yapılan anotlar, hem yüksek ölçüde geri dönüşümlü kapasite hem de yüksek enerji yoğunluğu gösterebilirler [19, 23, 24]. Bununla birlikte, başlangıç coulombic verimliliklerinin düşük olması, kararlı olmayan katı elektrolit ara yüz (SEI) tabakalarının oluşumunun yanında yüksek hacim genişlemesi, geniş potansiyel histerezis ve zayıf elektronik/iyonik iletkenliklere bağlı olarak düşük çevrim kararlılıkları gibi dezavantajları vardır [25]. (iii) Üçüncü gruptaki tipik elektrot malzemeleri (periyodik tablodaki 3 grubu değil) lityum üzerine bileşik fazları oluşturmak için lityum iyonlarının elektrokimyasal olarak ilave edildiği metallerdir. Si, Sn, Ge, Al, Mg ve Sb gibi anot malzemeleri, özellikle interkalasyon grubundakilere kıyasla son derece yüksek kapasiteleriyle bilinir. Lityum dendritlerin oluşmasından ve pil hücrelerinin enerji sorunlarından kaynaklanan güvenlik kaygılarını önleyebilecek ılımlı reaksiyon potansiyeline (Li/Li^+) sahiptirler [26]. Bu anotların uygulamadaki ana zorlukları, lityumlama süreci sırasında ortaya çıkan büyük hacim genişlemesidir [27]. Kristalin Silisyumun (c-Si) deşarj/şarj mekanizmaları, bu grup için bir örnek olarak Şekil 2.3.'te şematik olarak gösterilmektedir. Kristalin silisyumun (c-Si) lityumlama sırasında kristal yapısında büyük hacim genişlemesi ve yıkımına uğradığı ve de-lityumlama sonucu amorf silisyuma (a-Si) dönüştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Tablo 2.1.'de farklı aktif malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin, reaksiyon süreçlerine göre üç gruptaki karşılaştırılması yer almaktadır. Karşılaştırma, silisyumun tüm diğer aday malzemeler arasında en yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip olduğunu ve gerçek dünya uygulamaları için yaygın araştırmayı teşvik ettiğini ortaya koymaktadır [19].

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan çeşitli anot malzemelerinin reaksiyon mekanizması, yoğunluğu, şarj-deşarj prosesi, teorik spesifik kapasitesi, hacim genişmesi ve potansiyeli açısından karşılaştırılması [19].

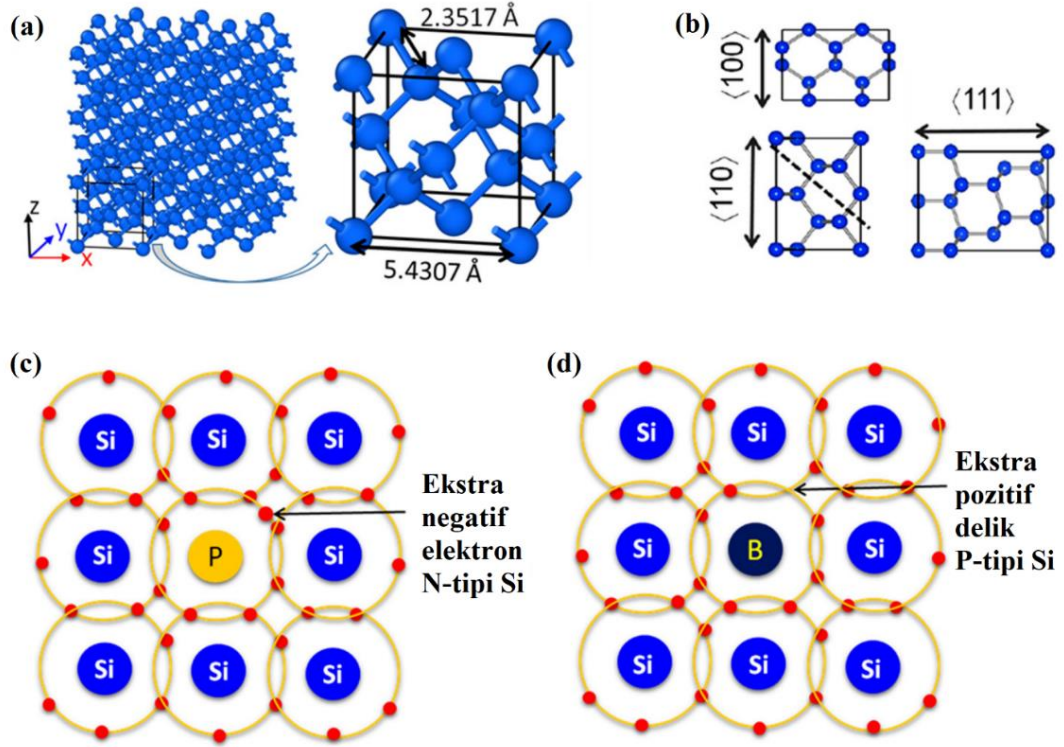
Reaksiyon Mekanizması	Anot Malzemesi	Yoğunluk gcm^{-3}	Şarj-Deşarj Prosesi	Spesifik Kapasite mAh/g	ΔV %	Potansiyel $\text{Li/Li}^+/\text{V}$
İnterkalasyon	C	2,25	$6\text{C} + \text{Li} \leftrightarrow \text{LiC}_6$	372	12	0,05
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3,5	$\text{LTO} + 3\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	1	1,6
Dönüşüm	Fe_3O_4	5,17	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li} \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O}$	924	93	~0,8
	FeO	5,74	$\text{FeO} + 2\text{Li} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{Li}_2\text{O}$	744	~90	~1,0
	Co_3O_4	5,18	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Li} \leftrightarrow 3\text{Co} + 4\text{Li}_2\text{O}$	890	~100	~1,1
	NiO	6,67	$\text{NiO} + 2\text{Li} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{Li}_2\text{O}$	718	~100	~0,6
Alaşım	Si	2,33	$\text{Si} + 4,4\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4200	~300	0,4
	Sn	7,29	$\text{Sn} + 4,4\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	994	260	0,6
	Ge	5,32	$\text{Ge} + 4,4\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{4,4}\text{Ge}$	1600	370	0,4

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELERİ

3.1. Silisyum

1823'lerde sıcak potasyumdaki K_2SiF_6 bileşiminin egzoz filtrelenmesi sonucu saflaştırılmasıyla amorf silisyum elde edilmiştir. 1854'lerde ise, saf olmayan sodyum-alüminyum klorürün yaklaşık %10 silisyum ile elektrolizi sonucu ilk defa kristalin silisyum elde edilmiştir. Daha sonra, büyük ölçekli kristalin silisyumun ticari uygulamalar için üretimi, silikanın karbon ile yaklaşık 3000 °C'de indirgenmesiyle sağlanmaya başlanmıştır. Kristalin silisyum, sıkı paket elmas kübik yapıya sahiptir. Bu yapı, iki özdeş yüzey merkezli kübik yapının, kütle diyagonal boyunca uzunluğunun dörtte biri kadar kaymış haline benzer. Şekil 3.1a.'da da gösterildiği gibi bir birim hücrenin kafes sabiti, 5,4307 Å ve Si-Si bağ uzunluğu ise 2,3517 Å değerindedir. Şekil 3.1b.'de silisyum malzemesinin anizotropik fizikokimyasal özelliklerinin kaynağı olan {100}, {110} ve {111} boyunca kristalin silisyumun latisinin kristalografik yönelmeleri gösterilmektedir. Silisyum, 1,12 eV'lik bant aralığına ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10^{-3} Scm⁻¹'lik elektrik iletkenliğine sahip bir kendinden yarı iletkendir. Silisyumun iletkenliği kimyasal yapısına duyarlıdır ve “doplama” adı verilen işlemde heteroatomların uygulanmasıyla etkin bir şekilde ayarlanabilir. Bir silisyum atomu, yakındaki silisyum atomları ile değerlik bağları oluşturmak için dört valans elektronuna sahiptir. Silisyum kafesi içerisindeki bir silisyum atomu bir fosfor atomu (periyodik tablonun beşinci sütununda) ile değiştirildiğinde, doplanmış silisyum, ek negatif elektronlarla N-tipi silisyum olarak tanımlanır. Eğer silisyum periyodik tablonun üçüncü sütununda yer alan bor gibi elementlerle doplanırsa, ekstra pozitif deliklere sahip P-tipi silisyum elde edilir. Bahsi geçen fosfor ve bor doplanarak elde edilen N-tipi ve P-tipi silisyumlar Şekil 3.1c. ve

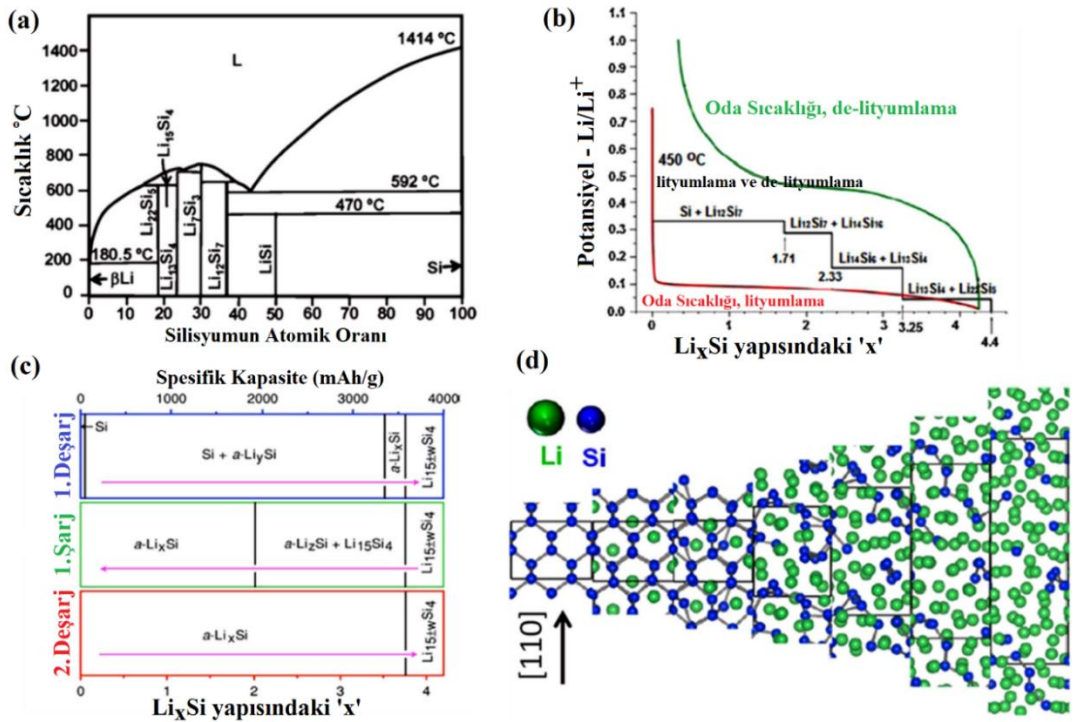
Şekil 3.1.d.'de gösterilmektedir. Doplanmış silisyumun iletkenliği ve bant boşlukları, heteroatomların tipi ve konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilir. Doplanmış silisyum, kimyasal aşındırma yoluyla gözenekli silisyum üretmek için kullanılmıştır ve silisyum nanotellerin iletkenliği ve lityumlama kinetikleri arasındaki korelasyon, çeşitli araştırmacılar tarafından dopant konsantrasyonlarının ayarlanmasıyla incelenmiştir. Bu son derece ilgi çekici fizikokimyasal özellikleri ile silisyum, yoğun olarak incelenmiş ve transistörler, entegre devreler, diyotlar, güneş pilleri ve enerji depolama sistemleri gibi birçok alanda yaygın olarak uygulanmıştır [28]. Bu tez çalışmasında silisyumun özellikle lityum iyon pillerde uygulamasına odaklanılmıştır. [19].



Şekil 3.1. (a) Kristalin silisyumun kristal yapısı ve boyutları, (b) Kristalin silisyumun {100}, {110} ve {111} boyunca kristalografik yönelimleri, (c) Fosfor doplanarak ekstra negatif elektron kazandırılmış N-tipi silisyumun atomik konfigürasyonu, (d) Bor doplanarak ekstra pozitif delik oluşturulmuş P-tipi silisyumun atomik konfigürasyonu [19, 29].

3.2. Silisyumun Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kullanımı

Isıl işlem yoluyla, LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gibi lityum ve silisyum karışımı bir dizi kristalin ara ürün oluşturulabilir. Bu durum, silisyum anotların temelini oluşturan Şekil 3.2a.'daki Li-Si faz diyagramında gösterilmektedir [30, 31]. Bu kristalin ara ürünler, Şekil 3.2b.'de de görüldüğü gibi 450 °C'de silisyumun lityumlanması üzerine adım adım oluşturulmuştur [32]. Kristalin $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($k\text{-Li}_{22}\text{Si}_5$) yapısı, teorik spesifik kapasitesi 4200 mAh/g olarak hesaplanan nihai ürün olarak varsayılmıştır.



Şekil 3.2. (a) Si-Li faz diyagramı [13], (b) kristalin silisyumun oda sıcaklığında (kırmızı ve yeşil) ve yüksek sıcaklıkta (siyah) lityumlama/de-lityumlama eğrileri [15], (c) Li/Si esaslı bir pilin 0,05 ve 0,9 V arasında şarj/deşarj çevrimleri sırasında in-situ XRD ile elde edilen faz değişimi [33], (d) Silisyumun [110] modeli için lityumlama algoritmasından ilk prensip simülasyonu ile konfigürasyonlar [19, 29].

Lityumlama üzerine hazırlanan Tablo 3.1.'de, silisyumun %300 gibi çok yüksek değerlere ulaşana kadar farklı kademelerde sürekli maruz kaldığı hacim genleşmeleri gösterilmektedir [34]. Bahsi geçen ilginç farkı anlayabilmek adına, araştırmacılar kristalin ve amorf (Li, Si) bileşiklerini oluşturmak için gerekli Gibbs serbest enerji değişimlerini, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tekniklerini kullanarak

hesaplamışlardır [35]. Araştırmalar sonucunda, amorf Li_xSi oluşumunun, elektrokimyasal güdümlü katı hal amorfizasyonu ile tercih edildiği, denge kristalin fazlarının oluşumunun ise, oda sıcaklığında kinetik olarak inhibe edildiği yani engellendiği ortaya koyulmuştur [36]. Oda sıcaklığında elde edilen son lityum ürünü, birçok çalışmada da teyit edildiği üzere $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ değil, 3579 mAhg^{-1} spesifik kapasitesine sahip $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ olduğu belirlenmiştir [33, 36-38].

Tablo 3.1. Li-Si bileşiklerinin kristal yapısı, boşluk grubu ve birim hücre hacmi [19].

Bileşik/Kristal yapısı	Boşluk Grubu	Birim Hücre Hacmi/ \AA^3	Si Atom başına hacim/ \AA^3
Si, Kübik	Fd3m	160,2	20,0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Ortorombik	Pnma	243,6	58,0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, Ortorombik	R3m	308,9	51,5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Ortorombik	Pbam	538,4	67,3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, Kübik	F23	659,2	82,4

Elektrokimyasal-güdümlü katı hal amorfizasyonu ve silisyum esaslı elektrotların lityumlama/de-lityumlama işlemleri sırasında faz dönüşümü in-situ ve ex-situ X-ışını difraksiyonu (XRD) teknikleri ile araştırılmıştır [33, 38]. İlk lityumlama esnasında kristalin silisyumun kademeli olarak amorf Li_xSi yapısına dönüştüğü görülmektedir. Deşarj potansiyeli azaldıkça iki fazın bir arada bulunduğu önemli bir ayrıntıdır. Potansiyel yaklaşık olarak 60 mV değerinde tutulduğunda, amorf $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (a- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) oluşur ve daha sonra, potansiyel 60 mV'den daha düşük bir değere geldiği zaman hemen kristalin $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (k- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) yapısına dönüşmektedir. De-lityumlama sırasında, amorf silisyum içerisinde bir kristalin $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dönüşümü gerçekleşmiştir fakat bu orijinal kristalin silisyum değildir. Devam eden çevrimlerde de yalnızca amorf silisyum ve kristalin $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ yapısı arasında tersinir geçişler meydana gelmektedir [33]. Temel aktivasyon enerji bakış açısından, orijinal kristalin silisyumun katı hal amorfizasyon işlemi, bir “kenar soyma mekanizması” olarak tanımlanan Si-Si bağlarını yok etmek için gerekli büyük aktivasyon enerjisi ile tetiklenmiştir. Bu durum bir in-situ TEM incelemesindeki atomik skalaya göre teşhis edilmiştir [39]. Ayrıca, amorf $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ yapısının kristalin $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ yapısına 60 mV değerinin altında geçişi, klasik nükleasyon ve büyüme mekanizmalarının aksine, uzun menzilli bir atomik difüzyon veya faz ayrımı olmayan, kendiliğinden ve uyumlu bir süreçtir [35]. Atomik ölçekte,

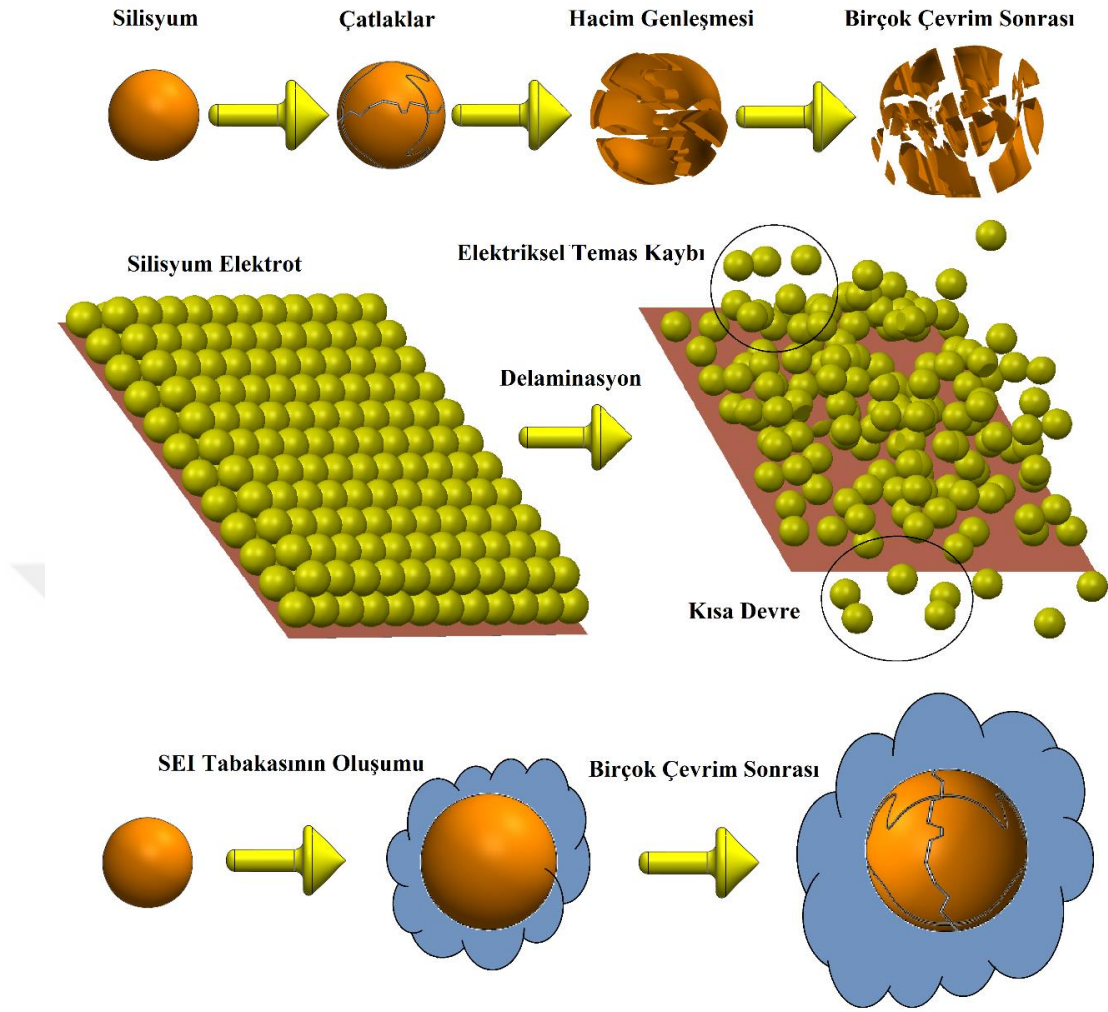
kristalin silisyumun lityumlama süreci, Si-Si ağlarının Li tarafından koparılması olarak ifade edilebilir. Lityumlama süreci bir bütün olarak ele alındığında, Şekil 3.2d.'de de görüldüğü gibi işlem üç aşamada gerçekleşir [29]; (i) lityumun birikimi, (ii) Si-Si bağlarının kopması ve (iii) silisyum segmentlerinin çözünmesi. Lityum, yapıya girebilmek adına en kararlı pozisyon olan tetrahedral bölgelerinde birikebilmek için [111] yönünde tercihli olarak difüzyona uğrar [40]. Li:Si nispi konsantrasyonu yaklaşık 0.5'e ulaştığında Si-Si bağları zayıflamış ve sonunda lityum tarafından aşındırılmıştır [41]. Bir initio moleküler dinamik çalışmasında, kristalin silisyumun 6 düğümlü halkalar içerdiği ve 6 düğüm halkasında Si-Si bağlarının kırılmasının, yıldız ve bumeranglar gibi geçici yapıları veya silisyum segmentlerini oluşturduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak amorf Li_xSi fazında Si-Si dambıl ve izole silisyum atomları gibi yavaş yavaş küçük parçalara ayrılırlar [42]. Ayrışmamış silisyum atomları, yoğun, amorf bir lityum atomu yapısına yerleşir ve nihai amorf- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ yapısını oluşturur. Silisyumun lityumlama mekanizması, silisyum konağının kristalin yapısının tahrip olması ve silisyum atomu başına 3,75 lityum iyonun yapıya yerleşmesi ile ifade edilebilir. Bu durum, grafit için ifade edilen durumdan farklıdır. Altı karbon atomundan oluşan karbon zinciri (C_6) sadece bir adet lityum iyonunun araya yerleşmesine olanak sağlar. Böyle bir temel fark, silisyum anotların, ticari grafit anotlar üzerindeki aşırı yüksek spesifik kapasitesine ve büyük hacim genişlemesine yönelik kanıt niteliğindedir.

Silisyum anotların elektrokimyasal özelliklerini ölçmek için, genellikle buton tipi lityum iyon hücreler, argon ile doldurulmuş eldiven kutusu (glove box) içerisinde birleştirilirler. Hücre içerisinde karşıt elektrot olarak yarım hücrelerde lityum metali, tam hücrelerde ise lityum metal oksitler kullanılmaktadır. Anot ve katodu birbirinden ayırmak için polietilen ayırıcı ve elektrolit olarak da genellikle LiPF_6 tuzu içeren çözücüler kullanılmaktadır. Bunların en yaygın olarak kullanılanları etilen karbonat (EC), di-etil karbonat (DEC), di-metil karbonat (DMC) gibi karbonat esaslı çözücülerdir. Deşarj sırasında, lityum iyonları katottan ayrılırlar ve elektrolit yardımıyla separatörden yani ayırıcıdan geçip silisyum anot ile reaksiyona girerler. Hücre potansiyeli Li/Li^+ a karşı 1.0 V altına düştüğü zaman, organik elektrolit kolayca ayrışabilir ve elektrot üzerinde pasif bir tabaka oluşturur. Bu tabakaya SEI tabakası

denmektedir. SEI tabakası genel olarak Li_2CO_3 , LiF ve Li_2O yapılarını içermektedir. Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) gibi çeşitli tekniklerle, SEI içerisinde lityum alkil karbonat yapılarının varlığı da ortaya konmuştur [43-45]. Pasif tabaka, elektronik olarak yalıtıcı ve iyonik olarak iletken olup, sıvı elektrolitin diğer yan reaksiyonlarının meydana gelmesini önler. Bu nedenle, yüksek coulombic verimlilik ve elektrotların çevrim ömrü artırmak için çevrimler sırasında kararlı SEI katmanlarını korumak önemlidir. Spesifik kapasite, çevrim ömrü, gravimetrik/volumetrik enerji yoğunluğu ve coulombic verimlilik, silisyum esaslı anot içeren bir pilin performansını değerlendiren en önemli parametreler arasındadır [19, 46].

3.3. Silisyumun Lityum İyon Pil Uygulamalarında Kullanımını Kısıtlayan Bazı Faktörler

Silisyum anot, birçok çekici özelliğinden ötürü gelecek nesil lityum iyon pillerin en umut verici adaylarından biri olarak tanımlanmıştır [47-49]. Bunlar; (i) Silisyum, yer kabuğundaki oksijenden sonra en fazla bulunan ikinci elementtir (ağırlıkça yaklaşık olarak %28) ve çevre dostudur. (ii) Büyük ölçekli silisyum üretimi, olgunlaşmış yarı iletken endüstrileri açısından bir sorun değildir. (iii) Silisyum, oda sıcaklığında 3579 mAh/g değerle, bilinen en yüksek teorik spesifik kapasiteye ve 8322 mAhcm^{-3} değerle en yüksek hacimsel kapasiteye sahiptir. Bu değerler ticari grafit anotlarla karşılaştırıldığında 372 mAh/g ve 818 mAhcm^{-3} değerlerinden sırasıyla on kat daha yüksektir. (iv) Silisyum anotlarının çalışma potansiyeli, lityuma karşı yaklaşık olarak 370 mV gibi bir değerdir ve bu da bataryaların yüksek enerji yoğunluğuna ve güvenli çalışmasına olanak sağlar. Bununla birlikte, bu heyecan verici avantajlara rağmen, silisyum anotlarının büyük ölçekli uygulanması, zayıf çevrimsel kararlılıkları ve yüksek akım yoğunluklarındaki düşük kapasiteleri dolayısıyla oldukça sınırlıdır [19]. Silisyum esaslı anotların temel zorlukları, Şekil 3.3.'te özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Silisyum Esaslı Elektrotun Hata Mekanizmaları.

3.3.1. Yüksek hacim genişmesi

Şüphesiz ki silisyum, düşük çalışma potansiyeli, zengin doğal kaynakları ve benzersiz teorik gravimetrik kapasitesi nedeniyle, grafit anot malzemelerinin yerine kullanılabilir potansiyel olarak en önemli adaydır [50]. Silisyum ve grafitin spesifik kapasiteleri arasındaki farkın ana sebebi, her bir silisyum atomu, yaklaşık dört lityum iyonu ile ($\text{Li}_{22}\text{Si}_4$ stokiyometrisi) reaksiyona girebilirken, altı karbon atomu sadece bir lityum iyonu (LiC_6) ile bağlanabilir [51]. Ne yazık ki silisyum, lityum ile alaşımlama/de-alaşımlama reaksiyonları sırasında %300'leri geçen çok yüksek hacim genişmelerine maruz kalmaktadır [52]. Bu genişleme, silisyum malzemelerinin yüzeyindeki mekanik gerilmeyi artırarak, çatlaklara ve pulverizasyona sebep olmaktadır [53]. Bu durum, komşu silisyum taneleri arasındaki elektriksel teması keser

ve düşük elektriksel iletkenliğe neden olur [54]. Sonuç olarak bu silisyum parçacıkları akım tolayıcı ile elektriksel izole bir hale gelir ve lityum ile reaksiyona giremezler. Böylelikle, birkaç çevrim sonunda hücrenin kapasitesi hızla düşmeye ve elektrokimyasal kararlılık kaybolmaya başlar [50].

3.3.2. Kararsız katı elektrolit arayüzeyi (SEI) tabakası

Silisyum esaslı anotların pratik olarak uygulanması için bir başka ana zorluk, katı elektrolit arayüzeyi (SEI) olarak da adlandırılan yapının elektrolit ile silisyum tanecikleri arasındaki arayüzeyi stabilize etmesidir [55]. SEI tabakası silisyum esaslı malzemelerin yüzeyinde ilk lityumlama sırasında elektrolitin düşük potansiyel değerlerinde bozunması sebebiyle oluşur. Aslında, SEI tabakası lityum iyonunun nüfus etmesine olanak sağlayan ve elektronlar için izolatör vazifesi yapan bir köprüdür. Bu yüzden SEI tabakasının büyümesi belirli bir kalınlıktan sonra durdurulur [56]. Fakat lityumla tekrarlanan reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan hacim genleşmeleri ve büzülmelemleri nedeniyle, silisyum esaslı malzemelerle elektrolit arasındaki arayüz statik değildir. Yani kontrolü çok zor hale gelmektedir [57]. Parçalanmalarla birlikte daha fazla silisyum parçacıkları ortaya çıkar ve bu yüzeylerde de yeni SEI tabakaları oluşumu başlar. Bu durum her şarj/deşarj işlemi sırasında SEI oluşumunun devam etmesine sebep olur [58]. SEI tabakasının istenmeyen bir şekilde kalınlaşması, silisyum esaslı anotların hızlı bir şekilde bozunmasına sebep olur. Çünkü (i) her bir SEI oluşumunda lityum iyonları ve elektrolit tüketimi gerçekleşir. (ii) SEI tabakasının elektriksel olarak yalıtkan olmasından dolayı, silisyum tanecikleriyle akım toplayıcı arasındaki elektriksel temasın zayıflar. (iii) Lityumun kalın SEI tabakası boyunca difüzyonu zorlaşır. (iv) Pasivasyon etkilerinden dolayı elektrot empedans/polarizasyon değerleri artar [50, 59].

3.3.3. Düşük elektriksel ve iyonik iletkenlik

Silisyumun elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak 10^{-3} Scm^{-1} gibi nispeten düşük bir değer olmasının yanında, bu değer lityumlama işleminden sonra yaklaşık olarak 10^2 Scm^{-1} değerine yükselmektedir. Ayrıca silisyum, 10^{-14} ile $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ arasında oldukça

düşük bir difüzyon katsayısı ile lityum difüzyonu gerçekleştirir [60]. Bu durum, silisyum esaslı anotların tam kapasitesini ve yüksek akımlarda kullanımını oldukça kısıtlamaktadır [50, 61].

3.4. Silisyumun Lityum İyon Pillerde Kullanımını Kısıtlayan Faktörlere Alınan Bazı Önlemler

Son yıllarda silisyum esaslı anot malzemelerinin yukarıda bahsedilen bu dezavantajların hafifletilmesine ve çevrim ömrünün artırılmasına yönelik büyük çabalar sarf edilmiştir. Örneğin silisyum anotların mekanik etkilerini iyileştirmek için son birkaç yılda yenilikçi nanoyapı tasarımlar konseptleri geliştirilmiştir [62]. Nanoyapılı silisyumun çeşitli morfolojiler ve gözenekli yapılar ve nanokompozitler şeklinde üretilmesini içeren bu stratejiler, silisyumun lityum iyon piller için yüksek kapasiteli anotlar olarak optimize edilmesinin ümit verici yollarını göstermektedir [63]. Gerçekten de bu tür nanoyapılı silisyum malzemelerindeki mekanik gerilme, küçük tane boyutu ve mevcut boş alan nedeniyle kırılmadan kolaylıkla gevşetilebilmektedir. Genel olarak, nanoyapılı silisyum malzemeleri, yüksek spesifik yüzey alanı, kısaltılmış lityum iyon difüzyon mesafesi, hızlı elektron taşıma kabiliyeti ve yüksek hasar toleransı gibi birçok özelliğe sahiptir ve bu nedenle, hacim genişmesi ve kırılma problemlerini tamponlamak için araştırılmıştır ve etkileyici elektrokimyasal performanslar ortaya çıkmıştır [50, 63].

3.4.1. Farklı boyut ve şekillerde silisyum mimarileri

3.4.1.1. Sıfır boyutlu silisyum nano yapılar

Nano yapıları veya nano ölçekli silisyum malzemeleri, daha yüksek spesifik yüzey alanına ve yüzeydeki atom başına daha yüksek ortalama bağlanma enerjisine bağlı olarak, hacim değişimlerini karşılamada daha iyi bir kabiliyete sahiptir [64]. Bu tür yapılar, hacim değişikliği üzerindeki gerilimleri en aza indirebilir ve yapılarının çatlamasını veya dağılmasını önleyebilir ve geri dönüşümü olmayan kapasiteyi azaltabilir ve çevrim kararlılığını arttırabilirler [65]. Silisyum malzemelerinin maruz

kaldığı gerilim aynı zamanda morfolojiye ve kristalinlik durumuna bağlıdır. Bir yandan, geometrinin izobimetrik eşitsizliğine göre, sıfır boyutlu küresel şekiller, aynı hacme sahip daha karmaşık şekillerdeki yapılarla karşılaştırıldığında en az yüzey alanına sahiptir. Küreler üzerindeki stresin genellikle izotropik olduğu bilinmektedir. Bunun yanında silisyum nano ince filmler ve nano teller gibi daha yüksek boyutlara sahip malzemelerin hem morfolojik özelliklere hem de akım toplayıcıya yapışmadan kaynaklı gerilime bağlı anizotropik hacim değişikliklerine maruz kaldığı bildirilmiştir [66, 67]. Morfolojideki değişikliklere ek olarak, hacimsel değişiklikler sırasında silisyumun yapısal kararlılık üzerindeki kristalinite ve boyut etkileri hakkında bulgular da vardır. Kristalin silisyum, ilk lityumlama işlemi sırasında amorf silisyum alaşımına dönüşür [68]. Amorf Li/Si alaşımının oluşumu, mekanik kararlılık açısından faydalıdır. Çünkü hacim değişiklikleri üzerine anizotropik değil, deneyimli izotropik mekanik gerilmeye maruz kalmaktadır [12].

3.4.1.2. Bir boyutlu silisyum nano yapılar

Bir boyutlu silisyum nanoyapıların küçük çapı, kütleli veya mikrometrenmiş malzemelerde meydana gelebilecek kırılma başlangıcını büyük ölçüde önler ve gerilim ve hacim değişikliklerinin iyi bir şekilde tolere edilmesine olanak sağlar. Buna ek olarak, bir boyutlu silisyum nanoyapıları, aktif malzeme ile iletken ağ veya altlık arasında daha iyi elektriksel temas ile iyi iletkenliğe sahiptir ve elektrot/elektrolit ara yüzeyi üzerinde düşük direnç sağlarlar. Yaygın olarak bir boyutlu silisyum nanoyapıları, silisyum nanoteller, silisyum nanofiberler ve silisyum nanotüplerdir. Mekanik öğütme yoluyla hazırlanabilen silisyum nanopartiküllerinden farklı olarak, bir boyutlu silisyum nanoyapılarının sentezi genellikle daha karmaşık bir kimyasal işlem gerektirir. Lityum iyon pil uygulamalarında, bir boyutlu silisyum nano yapıların üretilmesi için en yaygın kullanılan teknik, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir [69, 70]. Bu yapılarının sentezi için diğer teknikler arasında moleküler ışın epitaksi (MBE), lazer ablasyonu, SiO buharlaşması ve çözeltiye dayalı sentezler bulunmaktadır [12, 71-73].

3.4.1.3. İki boyutlu silisyum nano yapılar

Silisyum ince film elektrotlar, çok gelişmiş elektrokimyasal performansın yanı sıra basit elektrot konfigürasyonu nedeniyle lityum iyon pil anotlarının uygulanmasında çok dikkat çekmiştir [48]. Lityum iyon pillerde silisyum ince filmlerin araştırılması, 2000'li yılların başlarında başlamıştır [51, 74-77]. Genel olarak, silisyum ince filmler iki yaygın teknikle hazırlanabilir: Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleridir. Silisyum nanotellerin sentetik prosesine benzer şekilde, gaz halinde silisyum içeren prekürsörler, bir CVD haznesinde, katalitik bir altlığın mevcudiyeti ile 500 ve 1000 °C arasında yükseltilmiş sıcaklıklarda ayrışır. Lityum iyon pillerin uygulamasında, ortak katalitik altlıklar paslanmaz çelik, bakır, nikel veya titanyum içerir. CVD yoluyla hazırlanan silisyum ince filmler genellikle polikristal yapılara sahiptir. PVD yönteminin, yaygın olarak çeşitli vakumlu çökeltme yöntemlerini tarif ettiği bilinmektedir ve bu yöntemle sadece silisyum değil aynı zamanda farklı çeşit ince filmleri beraber çöktürüp elektrot üretilebilmektedir. PVD ile üretilen silisyum prekürsörleri çok yüksek saflıkta olabilir veya nihai ürünün amacına göre katkı malzemesi olarak kullanılabilir [12, 78].

3.4.1.4. Mikrometre boyutlu silisyum ve silisyum esaslı mikro-yapılar

Nano boyutlu silisyumun benzersiz faydalarına rağmen, düşük şarj/deşarj yoğunluğu, düşük coulombic verimlilik ve karmaşık sentezleri gibi kaçınılmaz dezavantajları geniş uygulamalarını engellemiştir [59]. Bu nedenle, nanoboyutlu silisyumun özellikleri ile mikrometre boyutlu yapıların mühendisliği ve üretimi anlamlı bir çabadır. Bu yaklaşım sadece nanoboyutlu silisyumun avantajlarını korumakla kalmaz, aynı zamanda ilgili dezavantajlarını da ortadan kaldırır. Mikrometre boyutundaki silisyumun lityumlanması ve elektrokimyasal davranışı, çeşitli silisyum nanoyapılarına yönelik geniş çaplı araştırma çalışmalarından önce, 1990'larda ve 2000'li yılların başında incelenmiştir [79, 80]. Bununla birlikte, silisyumun içsel özellikleri mikro boyutlu silisyumun gelişimini sınırlandırmıştır. Çeşitli silisyum nanoyapıların başarılı bir şekilde gelişmesinden sonra mikrometre boyutundaki silisyum ile ilgili çalışmalar artmış ve önemli atılımlar gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak, bir lityum iyon pilde yüksek çevrim performansına sahip mikrometre boyutlu silisyumun tasarımı için iki metodoloji vardır. Bulardan biri nano gözeneklere ve nano tanelere sahip üç boyutlu nano karakteristikli silisyum yapıların mühendisliğidir [81-84]. Diğer metodoloji ise nano boyutlu silisyumu grafit ve çeşitli karbon katkıları gibi mikrometre boyutlu bir ana matrise dahil etmektir [85-89]. Üç boyutlu silisyum esaslı anot malzemeleri, sıfır boyutlu, bir boyutlu ve iki boyutlu nanoyapıların avantajlarını kapsayabildikleri ve bu değerleri üç boyutlu ölçeğe kadar genişletebildikleri için oldukça ilgi çekicidirler. Nano boyutlu silisyumlar ve silisyum yapılarının ve silisyum kompozitlerin içerdikleri nano gözenekler gibi nano yapıların doğal özellikleri, tekrarlanan şarj ve deşarj işlemleri sırasında silisyumun pulverizasyonunu önlemeye yardımcı olabilir. Ek olarak, bu özellikler ayrıca elektrot bütünlüğünü korumada hacim değişikliği için gerekli alanı sağlayabilir ve üç boyutlu yapıların içinde elektrolit difüzyonunu kolaylaştırabilir [12].

3.4.2. Çok yönlü silisyum esaslı kompozitler

Silisyumun farklı morfolojileri için yapılan araştırmalar dışında, silisyum esaslı kompozitler yüksek performanslı silisyum anotlarının geliştirilmesi için bir başka odak noktasıdır. Silisyum esaslı kompozitler, silisyumun içsel özelliklerinden kaynaklanan silisyum anotlarının zorluklarının üstesinden gelmek için geniş çapta çalışılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi, silisyum anotları ile ilgili bilinen sorunlar ciddi hacim değişimlerinden kaynaklanan, elektrot yapısının bozunması, aktif malzeme ile iletken ağ arasındaki temas noktalarının kaybı ve kararsız SEI tabakası oluşumudur. Tüm bu sorunları yalnızca farklı silisyum morfolojileriyle aşmak mümkün değildir. Farklı karbon bazlı iletken katkı malzemelerinin lityum iyon pil elektrotlarındaki elektriksel iletkenliğini iyileştirmeleri ve bunun sonucu olarak elektrotun elektrokimyasal performansını geliştirmede önemli bir etken olduğu kanıtlanmıştır. Bu iletken malzemelerin silisyum elektrotlarının sadece elektriksel iletkenliğinin iyileştirilmesinde değil, aynı zamanda bazı durumlarda lityumlama işlemleri sırasında silisyumun hacim değişiminin tamponlanması ve SEI katmanının stabilize edilmesi için hayati bir önem taşıdığı yoğun araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Nano malzemelerin boyut etkisi sayesinde, nano boyutlu silisyum anotları mikrometre

büyükliğindeki silisyum anotlara göre önemli bir gelişme göstermiştir. Elektrot oluşturma işlemleri sırasında hazırlanan çamur bileşimine iletken katkı maddelerinin eklenmesiyle, bu nano boyuttaki silisyumlar, daha iyi bir elektriksel iletkenlik ve hacim değişikliği için daha fazla iyileştirme sağlamıştır [90, 91].

1999 yılında Li ve arkadaşları lazerle indüklenen silan gazı tepkimesi kullanmış ve ortalama çapları 78 nm olan saf nano ölçekli silisyum partikülleri hazırlamışlardır. %40 Silisyum, %40 karbon karası ve %20 PVDF bağlayıcı kullandıkları elektrotları ile 20 çevrim sonunda 1400 mAh/g kapasite elde etmişlerdir [92]. Ancak iletken takviyelerin basit bir şekilde eklenmesi ile silisyumu koruyan sağlam yapı elde edilemediği gibi SEI tabakasını kontrol etmek de mümkün olmamıştır. Dolayısıyla performans artırma işlemi sınırlı olmuştur. Daha verimli iletken ve koruyucu ağlar oluşturmak için muazzam çabalar sarf edilmiştir. Kompozit malzemeleri kullanma fırsatı, araştırma topluluğunun oldukça yaratıcı tasarımlar hayal etmesine yol açarken, önemli mekanizmalar hakkında değerli bilgiler sağlamış ve yapıda yüksek performansa ulaşılmasına da imkân vermiştir. Bu yeni düşünce yollarına yerleşerek, yakın gelecekte basit ve zarif bir tasarım ortaya çıkabilir ve uzun süredir çalışmalarını devam eden silisyum esaslı anotlar nihayet canlı bir ticari gerçeklik haline gelebilecektir [12].

3.4.2.1. Silisyum/Karbon kompozitler: Core-Shell ve Yolk-Shell yapıları

Silisyum partiküllerinin karbonlu malzemelerle kombinasyonlarının silisyum anotlarını iyileştirmede etkili bir yaklaşım olduğu, çeşitli silisyum morfolojileri üzerinde yapılan araştırmaların geliştirilmesinden önce bulunmuştur. Karbon esaslı bir matris desteği sadece silisyum aktif malzeme için bir iletken ağ sağlamakla kalmaz, aynı zamanda silisyum ile lityumun reaksiyona girmesinden kaynaklanan aktif fazın mekanik gerilimini de karşılayabilir. Silisyum ve karbon malzemelerinin karıştırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntem, yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemidir, bu yöntemde silisyum ve karbon prekürsörleri inert gazla dolu bir havanda öğütülür. Çözelti esaslı karıştırma, silisyum/karbon kompozitlerinin üretimi için yaygın olarak kullanılan bir başka yöntemdir. Karbon içeren mikro molekülleri veya polimerleri

karbonize etmek için genellikle bir piroliz aşaması izlenir [93, 94]. Si ve arkadaşları silisyum partiküllerinin ve prekürsör polimerlerin boyutlarının silisyum/karbon kompozitlerinin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [95]. Silisyum tanelerinin boyutu 10 μm , 4 μm , 0.7 μm ve 50 nm civarındadır. Silisyum ile karıştırılan polivinil klorür (PVC) veya klorlu polietilen, termal olarak karbon halinde ayrıştırılır ve bir silisyum/karbon kompoziti oluşur. Polimerlerdeki klor içeriğinin değişmesi büyük ölçüde karbon verimini, dolayısıyla bunların pirolizden sonra yapılarını ve fiziksel özelliklerini de etkilemiştir. Nano boyuttaki silisyum ile elde edilen kompozitler, daha iri taneli silisyum kompozitleri geride bırakmıştır. Polimerlerdeki klor içeriği ve silisyum/ polimer karışımlarındaki polimerin oranının elektrotun performansını etkilediği ortaya çıkmıştır. Takeda ve arkadaşları pirolize silisyum/karbon kompozitleri için uygun bir prekürsör bulmayı amaçlamışlar ve flor içeren prekürsörlerin nano silisyum taneleri üzerinde önemli bir iyileşme gösterdiklerini bulmuşlardır [96]. Çalışmalarında, PVDF kaynaklı karbon içeren silisyum/karbon kompozit yapısının silisyum üzerinde kararlılık açısından önemli bir iyileşme gösterdiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca, saf silisyum ile elde edilen %66'lık coulombic verimlilik değeri, silisyum/karbon kompozitinin üretilmesi ile %75'e çıkmıştır. Daha ilginç olarak, PVC, zift, sükröz vb. dâhil olmak üzere yaygın olarak kullanılan diğer karbon kaynaklarına göre kapasite verimlilik oranı da artmıştır [12]. Bir başka ilgi çekici çalışma ise, reçine esaslı karbon kaynakları kullanılarak elde edilen silisyum/karbon yapıları olmuştur. Sol-jel sentezini kullanarak ilk organik jel 1989 yılında Pekala tarafından resorsinol ve formaldehitden hazırlanmıştır. Bu yapıda resorsinol hidroksimetil türevlerinin başlangıç zincirlerini oluşturmak için formaldehit ile reaksiyona girer ve bunlar daha sonra çapraz bağlanıp üç boyutlu bir ağ (RF jel olarak da adlandırılır) oluşturmak üzere birbirleriyle reaksiyona girer. Sol-jel polikondensasyon reaksiyonu ile elde edilen organik jeller, ardından çevre koşullarında subkritik kurutma, karbon kserojelleri vermek üzere pirolize edilen kserojeller olarak adlandırılır. Resorsinol formaldehit (RF) türetilmiş karbon kserojelleri, yüksek karbon verimlilikleri ve mikro yapılarının ayarlanması ve dolayısıyla fizyokimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Araştırmacılar yıllar boyunca RF yapısını kullanarak silisyum/karbon kompozit yapılarını üretmiş ve lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak araştırmışlardır [97].

Karbon prekürsörlerin pirolizi veya karbonun doğrudan basit bir şekilde yapıya eklenmesiyle elde edilen silisyum anotlarının performansının iyileştirilmesinin ötesinde, silisyum/karbon kompozitlerinin çekirdek-kabuk tasarımı ve silisyum ile karbon arasında iç boşluk oluşturulmasıyla sistem daha hassas bir geometriye ve daha yüksek performansa ulaşmıştır. Silisyum/Karbon core-shell tasarımı ilk olarak elektriksel iletkenlik konusunu ve silisyum yüzeyindeki tekrarlayan SEI büyümesini çözmek için önerilmiş ve gerçekleştirilmiştir. Jung ve arkadaşları silisyum nanopartiküllerin yüzeyinde resorsinol formaldehitin karbonizasyonu yoluyla bir silisyum/karbon kompozitini elde etmişlerdir [98]. Geliştirilmiş elektrokimyasal çevrim kararlılığını, silisyum ve etrafına kaplanan karbon tabakası arasındaki gelişmiş temastan ortaya çıkan kararlı iletken ağdan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Silisyumun yüzeyindeki SEI oluşumundan kısaca bahsedilmiş fakat gerilim ve gerilimin etkilerinden bahsedilmemiştir. Araştırmacılar ayrıca, karbon kabuğundaki çatlakları da gözlemlemişler ve bunu da kapasite kaybının makul bir nedeni olarak göstermişlerdir. Sonrasında araştırmacılar tarafından core-shell silisyum/karbon kompozitler üzerinde, modifiye metodolojiler ve sentetik yollar ile ek çalışmalar devam etmiştir [99, 100]. Bu yapının tasarımında çeşitli silisyum morfolojileri benimsenmiş ve çok yönlü silisyum geometrileri ile core-shell yapılarının avantajları birleştirilmiştir [101-104]. Lityum ile reaksiyon işlemleri sırasında silisyumun önemli hacim değişikliği nedeniyle, sert silisyum kompozitler genellikle çevrimler boyunca yapısal bütünlüklerini kaybetme eğilimindedir. Silisyumun genişlemesinden kaynaklanan gerilme, yüzey kaplama tabakasının bozulmasına ve silisyumun iletken ağdan ayrılmasına yol açar. Ayrıca, sürekli hacim değişimi silisyum yüzeyinde oluşan herhangi bir SEI tabakasını parçalar, bu da çevrimler boyunca elektrottaki direnci önemli ölçüde artırabilen elektriksel olarak yalıtıcı bu tabakanın tekrar tekrar oluşmasına neden olur. Bu nedenle, bir silisyum/karbon kompozitinde karbon kabuğu ve silisyum çekirdeği arasındaki iç boşluk, kompozit morfolojinin muhafaza edilmesi ve kompozit yapı üzerindeki SEI tabakasının çevrimler boyunca kararlı hale getirilmesinde kritik öneme sahiptir. Ayrıca, silisyumun elektrolit içerisindeki Li^+ iyonlarından izolasyonunu engellemek için karbon kabuğu üzerinde gözenekler oluşturup kontrollü elektrolit difüzyonuna olanak sağlanmıştır [105]. Li ve arkadaşları 2012 yılında lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak içi boş core-shell yapıları

silisyum/karbon kompozitini üretmişlerdir. Bu yapıyı, silisyum nanopartikülleri üzerine kaplanmış silisyum oksiti karbon kaplayarak ardından asidik dağlama yöntemiyle aradaki silisyum oksit tabakasını yapıdan uzaklaştırıp karbon kabuk ile silisyum çekirdek arasında bir iç boşluk oluşturarak elde etmişlerdir [104]. Kısa bir süre sonra Liu ve arkadaşları ilk olarak bu tür alaşım tipi anotlar için “yolk-shell” terimini kullanmış ve silisyum/karbon kompozitinin, 1C akım hızında yaklaşık 1500 mAh/g gibi yüksek bir özgül kapasiteye ve mükemmel dayanıklılığa sahip olduğu ve 1000 çevrimden sonra %75 kapasite verimliliğini koruma özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [106]. Bu yapıda silisyum üzerindeki karbon kaplamasının elektrokimyasal çevrimlerden sonra büyük ölçüde ayrıldığı ve silisyumun hacim genişmesinin, boşluk alanı olmayan core-shell silisyum/karbon kompozitleriyle karşılaştırıldığında iletken ağa daha az zarar verdiği gözlemlenmiştir. Karbon yüzeyi üzerinde kararlı ve ince bir SEI tabakasının oluşmuştur. Aynı zamanda karbon kabuğu üzerinde oluşan SEI tabakası silisyumun hacim genişmelerinden kaynaklanan olumsuz etkilerinden en az şekilde etkilenmiştir. Çünkü silisyum ile karbon kabuk arasındaki boşluk sayesinde hacim genişmesine maruz kalan silisyum karbon kabuğu zorlayamamıştır. Aynı zamanda karbon kabuğu sayesinde silisyum ile elektrolitin doğrudan teması da kısıtlanmıştır [12].

3.4.2.2. Silisyum/Grafen ve Silisyum/Karbon nanofiber kompozit yapıları

Temel olarak grafen, 2 boyutlu morfolojiye sahip tek tabakalı bir karbon allotropudur. Bu yapı içerisinde karbon atomları, düzlemsel bir bal peteğine benzer şekilde altıgen modelde kimyasal olarak bağlanır. 2 boyutlu tek tabakalı grafen kristalinin varlığı bilim adamları tarafından geniş çapta kabul görmesine rağmen, 2004 yılına kadar bu mucizevi süperstar malzeme önemli ölçüde çalışılmamıştır [107]. On yıldan fazla bir süredir grafen, muhteşem elektronik, mekanik ve yüzey özelliklerinden dolayı geniş bir alan yelpazesinde büyük ilgi ve araştırmaların odak noktası haline gelmiştir [108-110]. Farklı sentetik yollar uygulayarak üretilen grafen, oldukça geniş uygulama alanları için çeşitli karakteristik özelliklere bürünebilir. Lityum iyon piller söz konusu olduğunda grafen, lityumu [111-116] tersinir bir şekilde depolamanın yanı sıra hem katot hem de anot malzemelerinin performansını iyileştirmede olumlu bir davranış

sergilemiştir [117-119]. Tek başına veya kompozit şeklinde enerji depolama uygulamalarda kullanılan grafen aynı zamanda büyük avantajlara sahip silisyum esaslı anot malzemelerinin performansını iyileştirmede akla ilk gelen malzemeler arasında yer almaktadır. Söz konusu mükemmel elektrik iletkenliği ve mükemmel mekanik özellikleri sayesinde bu tabakalı yapı, lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan silisyum ile ilgili dezavantajları büyük ölçüde rahatlatmayı başarmıştır.

Silisyum ve grafen kombinasyonu üzerine yapılan araştırmalar, 2010 yılında, yani grafen yapısının keşfedilmesinden altı yıl sonra odak noktası haline gelmiştir [120-122]. Grafenin silisyum ile uygulamasını ilk olarak Lee ve arkadaşları bir silisyum/grafen kâğıt kompoziti çalışması ile bildirmişlerdir [120]. Çalışmalarında kabul edilen grafen, laboratuvar ölçeğinde iyi bir uygulama olan, grafitin oksidasyonu ve eksfoliasyonu ile hazırlanan grafen oksidin indirgenmesiyle hazırlanmıştır [123]. Araştırmacılar bu yapıya genellikle grafen yerine indirgenmiş grafen oksit demeyi tercih etmektedir. Bu yöntemde öncelikle silisyum nanopartikülleri ultrasonikasyon kullanılarak su içinde dağıtılır ve daha sonra süspansiyona grafen oksit (GO) ilave edilir. Homojen bir yapı elde etmek için karışım bir süre daha ultrasonikasyon işlemine tabi tutulur ve ardından vakum filtrasyon sistemi ile süzülür. Bu işlemler sonucunda ince kâğıt şeklinde bir silisyum/grafen oksit kompozit yapısı elde edilmektedir. Bağlayıcısız serbest elektrot indirgeme işlemi için Ar/H₂ ortamında 700 °C'de bekletirilir ve silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısı kullanıma hazır hale gelmektedir. Silisyum nanopartiküllerinin olmadığı bölgelerde grafen tabakalarının yeniden istiflenmesi ve bunun sonucunda tekrardan grafit oluşumu görülebilir. Fakat bu durumun bazı avantajları vardır. Grafen tabakaları arasındaki silisyum nanopartiküllerinin sıkı bağlanması sonucu kompozitin iletkenliği artar. Aynı zamanda grafen tabakalarının tekrardan istiflendiği bölgelerde kompozit yapıda hem dikey yönde hem de yatay yönde iletkenlik oldukça olumlu anlamda gelişmektedir. Bununla birlikte, kâğıt benzeri kompozit elektrotta grafen tabakalarının kısmi yeniden istiflenmesi daha iyi bir mekanik mukavemet sağlar. Silisyum/grafen yapısının öncü çalışması olarak kabul edilen bu uygulamada, 300 çevrim sonunda %50 kapasite verimliliği elde edilmiştir. Bu da saf silisyum ile hazırlanan elektrotla kıyaslandığında oldukça iyi bir sonuçtur. Aynı zamanda grafen oksitin indirgenme işlemi esnasında

uygulanan sıcaklığın etkisi, silisyum/grafen serbest elektrotu ile farklı silisyum oranları açısından da incelenmiştir. Yıllar içerisinde, silisyum/grafen tozu, serbest elektrotlar, yüksek poroziteli süngerimsi yapılı kompozitler gibi birçok silisyum/grafen yapısı çalışılmıştır [122, 124-127].

Silisyum ve grafenden oluşan kompozit mimariye ek olarak, elektrokimyasal hücrenin performansı artırmak için yapıya bazı yardımcı maddeler eklemiştir. Bu katkı maddeleri arasında, alaşım ve dop malzemeleri, polimerler, amorf karbon ve grafit en yaygın olanlardır [128-133]. Silisyum ve grafen kombinasyonlarından elde edilen kompozit ve türevlerinin yanısıra, silisyum/grafen iskeleti ile farklı morfoloji veya mimariler ile elektrotlar üretilebilmektedir. Bu üretim metodları, silisyumun çeşitli morfolojileri ile olduğu gibi grafenin farklı sentez yöntemleri sonucu da ortaya çıkabilir. Sıfır boyutlu silisyumdan bir boyutlu silisyum nanofiberlere, iki boyutlu nanofilmlere ve üç boyutlu poroz yapılara varıncaya kadar birçok araştırma yapılmıştır [89, 134-137]. Aynı şekilde kullanılan grafenin hazırlanış şekli açısından grafitin oksitlenmesi ve indirgenmesi, termal indirgeme ve CVD ile büyütme kadar farklı yöntemler kullanılabilir [138, 139].

Karbon nanofiberler ve karbon nanotüpler, ilaç dağılımı [140] enerji depolaması, dönüşümü [141-146] ve çevre uygulamaları gibi geniş bir uygulama yelpazesinde ortaya çıkan diğer yıldızlardır [147, 148]. Aynı grafen gibi bu yapılar da silisyum ile kombinasyon halinde yoğun araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Karbon nanofiberler ve nanotüpler, lityum iyon pil elektrotlarında sadece çok iyi bir iletkenlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda kompozit olarak silisyuma entegre edildiğinde silisyumun da iletkenliğini iyileştiren bir aktör görevi görür. Bu şekildeki yapıları üretmek için genellikle üç farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, fiziksel karıştırma, kimyasal bağlama ve silisyum üzerinde karbon yapısını büyütme veya silisyumu karbon yapısının üzerinde doğrudan biriktirme şeklindedir. Fiziksel karıştırma, silisyum kompozitin iletkenliğini iyileştirmek için kolay ve etkili bir yoldur, ancak bunun yanında düşük homojenliğin sebep olduğu çevrim performansında tutarsızlık, en büyük dezavantajdır [149]. Kimyasal bağlanma karbon ağları ve silisyum arasında daha yakın bir bağlantı sağlayabilir, ancak K-Si bağları kaçınılmaz olarak

nanofiberlerin ve nanotüplerin yapısında kusurlara neden olur. Bu kusurlar, nanofiberler/nanotüpler ve silisyum arasındaki yüzey-yüzey etkileşimine kıyasla daha az elverişli olan iletkenliğin azalmasına yol açar [150]. Bu sebeple araştırmalar genellikle biriktirme yöntemleri üzerine odaklanmıştır [12, 149].

Karbon nanofiberler enerji depolama ve dönüştürme sistemleri alanı gibi birçok alanda çok önemli bir katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [151]. İlk olarak 1879 tarihinde Thomas Edison tarafından bir akkor ampulün flamenti olarak kullanılmıştır [152]. Karbon nanofiberlerin en önemli özelliklerinin başında, mükemmel elektrokimyasal iletkenliği gelmektedir. Bu özelliğinin başlıca sebebi ise, yapısı gereği tünel etkisi oluşturmalarıdır. Ayrıca, karbon nanofiberler yüksek spesifik alanı, yüksek esnekliği ve yüksek mekanik dayanımı gibi mükemmel özelliklere de sahiptir. Eş merkezli karbon nanotüplerden farklı olarak, karbon nanofiberler omurga yapısı ile bilinmektedir. Bir diğer adıyla düzenli olarak yığılmış kesik konik yapısına sahiptir. Bu şekildeki benzersiz yapısı onu hem iç yüzeyinde hem de dış yüzeyinde kimyasal olarak aktif bir malzeme haline getirmektedir ve bu da elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde uygun bir destekleyici malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [153]. Son yıllarda, karbon nanofiberlerin lityum iyon pillerde elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. 2012 yılında Qie ve arkadaşları azot doplanmış karbon nanofiber ağlarıyla lityum iyon pillerde kullanılmak üzere bir anot malzemesi geliştirmişlerdir ve 600 çevrim gibi yüksek bir çevrim ömrüyle 1000 mAh/g gibi yüksek bir kapasite elde etmişlerdir [154]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise, grafenle korunmuş silisyum/karbon nanofiber sandviç yapısı geliştirilmiş ve lityum iyon pillerde elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Bu elektrotla yapılan hücrenin kapasitesi ise 130 döngünün üzerinde bir performans göstererek 1055 mAh/g kapasitesini korumuştur [151, 155].

Bu tez çalışmasında lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan silisyumun elektrokimyasal performansını geliştirmek amacı ile daha önce de bahsettiğimiz çeşitli karbon yapıları kullanılmıştır. Öncelikle ticari olarak temin edilmiş ortalama 100 nm boyutundaki silisyum nanopartikülleri yine ticari olarak temin edilmiş ortalama 30 nm boyutundaki karbon karası ile mekanik karıştırma yöntemi ile karıştırılıp kompozit

elde edilmiştir. Bu yapıyı oluşturmanın temel amacı silisyum elektrotun iletkenliğini artırıp lityum ile reaksiyon mekanizmalarına pozitif olarak katkı sağlamaktır. Ardından silisyum nanopartikülleri son zamanların popüler yapısı olan yolk-shell mimarisinde karbon tabakası içerisine hapsedilmiştir. “Silisyum çekirdek/ boşluk/ karbon kabuk kombinasyonundan oluşan bu eşsiz kompozit yapı, detaylı karakterizasyon ve elektrokimyasal testlerine tabi tutulmuştur. Üçüncü bir yapı olarak silisyum nanopartikülleri grafen oksit tabakaları arasına dekore edilip ardından indirgeme işlemi yapılmıştır. Elde edilen silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompozit yapılarının da detaylı bir şekilde karakterizasyon ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bütün kompozit yapılar mekanik ve elektrokimyasal açıdan karşılaştırılmıştır. Deneysel olarak gerçekleştirilen karşılaştırmalar aynı zamanda matematiksel modellemeler ile de desteklenmiştir. Yapısal bütünlüğün sonlu elemanlar analizi ile hesaplanıp elektrokimyasal testlerle desteklenmesi bu zamana kadar ilk defa bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçlardan esinlenip yenilikçi bir yapı olan çift katmanlı koruma sağlayan silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısı üretilmiştir. Bu yapı, ardında birçok avantajı da getirmiştir. Bunlardan başlıcaları; (i) yolk-shell yapısına sahip karbon katmanı silisyum çekirdeğin hacim genleşmelerine karşı yapısal bütünlüğünü korumasına yardımcı olmaktadır, (ii) yolk-shell yapıya sahip karbon tabakası, dış katman olan grafen tabakası ile silisyum arasındaki boşluğu muhafaza etmektedir, bu da hücre içerisindeki gerilimi azaltmaktadır, (iii) silisyum çekirdek etrafındaki karbon tabakası elektrolitin silisyum ile doğrudan temasını büyük ölçüde engelleyip kararsız SEI tabakasının oluşumunu engellemektedir, (iv) ilerleyen çevrimlerde sürekli hacim genleşmeleri sonucu direnci azalan karbon tabakası, etrafına sarılı indirgenmiş grafen oksit katmanları sayesinde muhafaza edilmektedir, (v) indirgenmiş grafen oksit tabakaları elektrodun etrafını sarıp, adeta koruyucu paketleme görevi görmektedir, bu turbostatik paketleme sayesinde elektrot bileşenlerinin dağılması önlenmiştir, (vi) her iki karbon tabakası sayesinde, elektrot boyunca sürekli iletken bir yapı oluşmaktadır. Bu yolla, elektronlar akım toplayıcıdan elektroda doğru hızlı bir şekilde taşınabilmekte ve böylece elektrokimyasal özellikler de geliştirilmiş olmaktadır.

Tez çalışması sayesinde ilk defa literatüre kazandırılan bir diğer yapı da silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanofiber çok bileşenli hibrit nanomimarisi dir. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan elektrolitin sıvı olması ve elektrokimyasal çevrimler sırasında sürekli elektron akışı sebebiyle sıcaklık artışı elektrot elektrotun yapısal bütünlüğünü bozabilmektedir. Yapı içerisine düzensiz olarak eklenen karbon nanofiberler hem mükemmel elektrokimyasal özellikleri hem de üstün mekanik özellikleri sayesinde elektrot içerisinde çok yönlü bir ağ oluşturmaktadır. Bu ağ sayesinde elektrot boyunca iletkenlik geliştirilmeye kalınmamış, aynı zamanda yapısal bütünlüğün muhafazası da kontrol altına alınmıştır.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmaları kapsamında üretilen bütün elektrotların bileşimleri ve kısaltmaları Tablo 4.1.'de verilmektedir. Bu elektrotlarla gelinen noktada, silisyum nanopartikülleri adeta sıkı bir koruma altına alınmış, fakat bu koruma sırasında silisyumun reaksiyona girmesini engelleyecek bir hata yapılmamıştır. Aksine silisyumun kontrollü bir şekilde reaksiyonuna olanak sağlanıp kapasitesinden ve çevrim performansından en üst seviyede yararlanmak amaçlanmıştır.

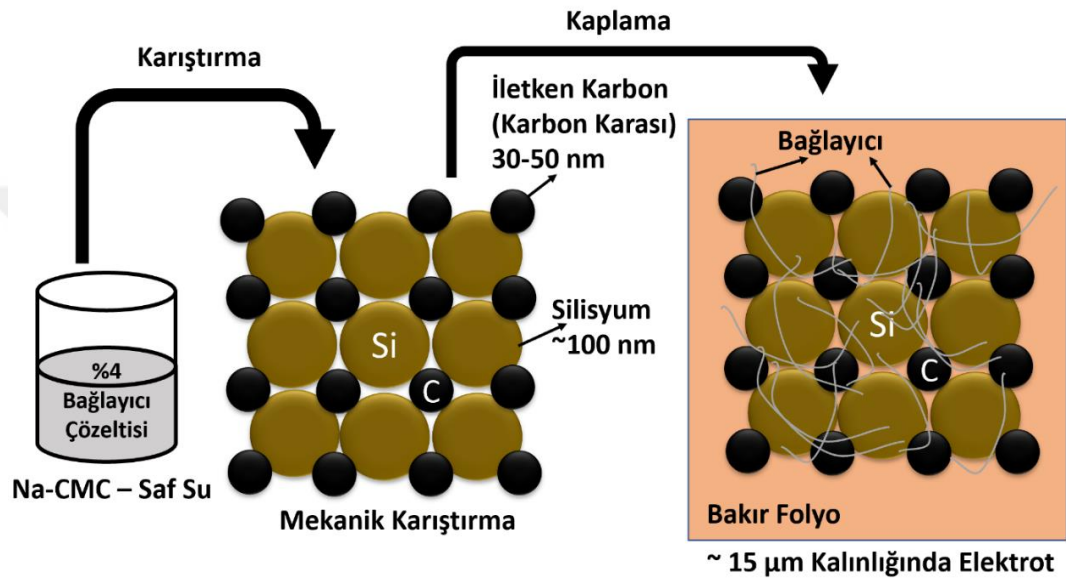
Tablo 4.1. Tez kapsamında üretilen elektrotların bileşimi ve kısaltmaları

Elektrot Bileşimi	Kısaltması
Silisyum/Karbon Karası	Si/KK
Silisyum/Karbon Yolk-Shell	Si/K Yolk-Shell
Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit	Si/iGO
Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit	Si/K/iGO
Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber	Si/K/iGO/KNF

4.1. Silisyum/Karbon Karası Elektrot Üretimi

Bilindiği gibi silisyum elektriksel iletkenliği oldukça düşük bir malzemedir. Lityum iyon pillerde elektrot olarak kullanım söz konusu olduğunda ise elektriksel iletkenlik oldukça yüksek önem taşımaktadır. Çünkü hücre içerisinde elektron taşınması ve elektronların bir devreden geçip bunun sonucunda güç elde edilmesi elektriksel iletkenliğe bağlıdır. Bu yüzden, ortalama 100 nm çapındaki ticari silisyum ile hazırlanmış elektrotun iletkenliğini artırmak tez çalışmaların ilk basamağı haline gelmiştir. Bu amaçla standart elektrot hazırlama işlemleri sırasında silisyuma takviye olarak yaklaşık 30 nm - 50 nm boyutları arasında karbon karası bir diğer adıyla iletken

karbon ilave edilmiştir. Bu işlem basit karıştırma yöntemi ile mekanik olarak yapılmıştır. Amaç alaşımız veya takviyesiz bir silisyum anodu referans olarak kullanabilmektir. Zira tez çalışmalarında silisyuma farklı geometrilerde karbon takviyeleri yapılarak daha önce bahsedilen ve aynı şekilde daha sonra tekrar bahsedilecek olan avantajlarının yanında iletken artırma işlemi yapılmıştır. Amaç bu farklı geometrilerin avantajını ortaya çıkarabilmektir.

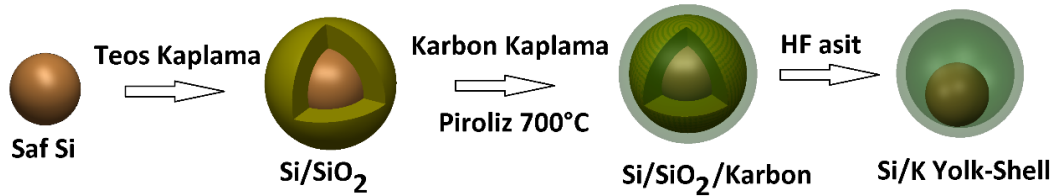


Şekil 4.1. Silisyum/Karbon Karası elektrot üretiminin şematik olarak gösterimi.

Bütün bu bilgiler doğrultusunda silisyum ve karbon karası ile üretilen kompozit ve elektrot elde etmek için kullanılan bağlayıcı oranları 60:20:20 şeklindedir. Yani %60 silisyum (Si) aktif malzeme, %20 karbon karası (KK) iletken takviye ve %20 sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) bağlayıcı malzeme bileşimi uygulanmıştır. Üretim esnasında öncelikle silisyum ile karbon karası dış ortamda mekanik bir şekilde karıştırılmıştır. Ardından %4'lük bir oranla saf su içerisinde çözündürülmüş bağlayıcı çözeltisi karışıma ilave edilip yaklaşık 1 saat sonunda homojen çamurumsu bir yapı elde edilmiştir. Ardından elde edilen bu bulamaç, bir doktor blade yardımı ile bakır folyo üzerine yaklaşık 15 µm kalınlığında sıvanmıştır. Ardından kuruma işlemi için etüvde 75 °C'de gece boyunca bekletilmiştir. Kuruyan elektrot dairesel 12mm çapında kesilmiştir. Yapılan işlem Şekil 4.1.'de şematik olarak gösterilmektedir.

4.2. Silisyum/Karbon Yolk-Shell Mimarisinin Üretimi

Silisyum üzerinde lityumlama işlemleri sırasında difüzyon ile tetiklenen gerilim oluşmaktadır ve buna bağlı olarak elektrot üzerinde pulvarizasyon ve delaminasyon gerçekleşmektedir. Bu tür zorlukları ve büyük hacim değişikliklerinin doğurduğu sorunları önleyebilmek için Silisyum-Karbon yolk-shell nanokompozit anotlar sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Deneysel akış şeması şu şekildedir; öncelikle silisyum nanopartiküllerinin etrafı TEOS ile SiO_2 kaplanmaktadır. Elde edilen $\text{Si}@\text{SiO}_2$ yapısının etrafı resorsinol-formaldehit (RF) karışımı polimer jel ile kaplanıp $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlemin ardından $\text{Si}@\text{SiO}_2/\text{Karbon}$ yapısı elde edilmektedir. Son olarak yapıdan HF asit yardımıyla SiO_2 uzaklaştırılıp Silisyum-Karbon boşluklu yolk-shell elde edilmektedir.



Şekil 4.2. Si/Karbon Yolk-Shell yapısının üretim aşamaları.

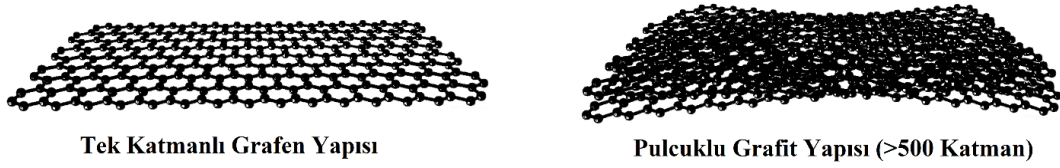
Deneysel işlemler hacimsel olarak saf su: etanol: amonyak üçlüsünün 100:40:1 oranlarında bir karışım içerisinde gerçekleştirilmiş ve pH değeri 6.5-7.4 değerleri arasında tutulmuştur. RF ile karbonizasyon işleminden önce yaklaşık 100 nm boyutundaki silisyum nanopartiküllerinin etrafı katyonik bir yüzey aktif madde olan hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) ile 1 saat boyunca işleme tabii tutulmuştur. $\text{Si}@\text{SiO}_2$ yapısını elde edebilmek için tetraethyl orthosilicate (TEOS) harcanabilir katman, karışımın içerisine eklenmiş ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra Resorsinol ve Formaldehit, karışımın içerisine eklenmiş ve reaksiyon süreçleri boyunca çözelti renginde sırasıyla şeffaf görüntüden süt beyazına daha sonra gün batımı sarısına en son sütlü kahveye doğru değişim gözlenmiştir. Deneysel çalışmalarda Silisyumu/Resorsinol oranı (Si/R) bir ile iki arasında farklı oranlarda kullanılabilir. Elde edilen süspansiyon bir teflon otklava aktarılıp mikrodalga sentezleme cihazına yerleştirilmektedir. Hidrotermal reaksiyon $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de

1 saat boyunca sabit bir frekans ve güçte gerçekleştirilmiştir. Bu işlemten sonra yapı oda sıcaklığına soğutulmuştur ve santrifüj işleminden sonra 60 °C’de 8 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen Si@SiO₂-RF yapısı atmosfer kontrollü bir tüp fırına yerleştirilip 700 °C’de 3 saat boyunca argon atmosferi altında RF jelinin karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Fırının ısınma işlemi dakikada 2 °C hızında gerçekleşmektedir. Doğal yollarla fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulan yapı Si@SiO₂/Karbon şeklini almıştır. Fakat istenen morfoloji Si/Karbon boşluklu yapı şeklindedir. Bu nedenle elde edilen Si@SiO₂/Karbon yapısı bir beher içerisindeki seyreltilmiş hidroflorik asit çözeltisine karıştırılmıştır ve 3 saat, 6 saat ve 12 saat gibi farklı karıştırma sürelerinde SiO₂ harcanabilir tabakayı yapıdan uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Yapılan işlemin kademeli bir şekilde gösterimi Şekil 4.2.’de yer almaktadır. Son olarak elde edilen yapı defalarca santrifüjleme ve yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi aseton ve etanol ile gerçekleştirilmiş ve ardından vakumlu etüvde 60 °C’de gece boyunca kurutulmuştur.

4.3. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozit Üretimi

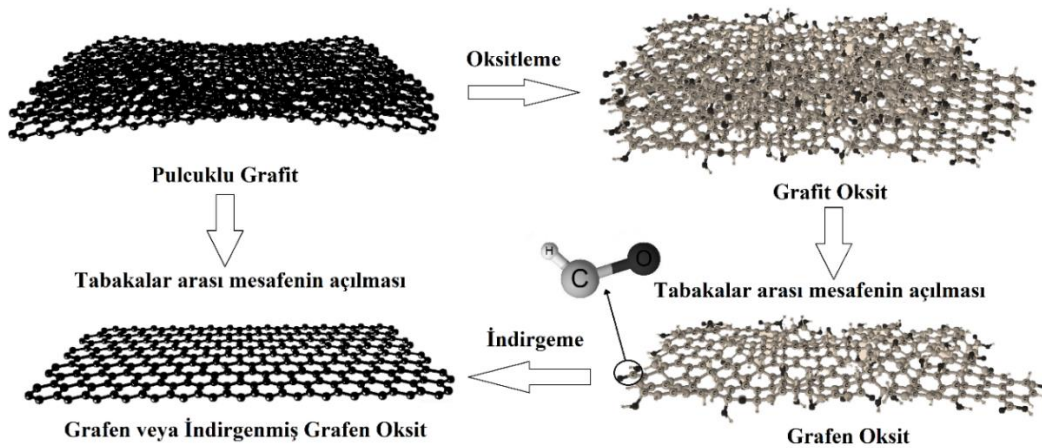
4.3.1. Grafen oksit (GO) üretimi

Tez kapsamında kullanılan grafen oksitler kimyasal yöntemlerle üretilmiştir. Bunun için başlangıç malzemesi olarak pulcuklu grafit kullanılmıştır. Pulcuklu grafit grafen tabakalarının stoklanması ile oluşan yapıdır ve model olarak Şekil 4.3.’te gösterilmiştir. 1 gr pulcuklu grafit öncelikle hacimsel oranı 1:3 olan 50 mL’lik sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) ön işlem çözeltisinde 2 saat karıştırılmıştır. Yapılan asidik ön işlemin amacı grafitin oksidasyonunun kolaylaştırılmasının yanı sıra grafit yapısında çeşitli boşluk ve kusurların oluşturulmasıdır. Asidik işlem sonrası elde edilmiş olan ürün pH seviyesi 7 olana kadar saf su ile yıkanmış ve hemen sonrasında 50 °C’de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen nihai ürün 800 °C’de yaklaşık olarak 120 saniye ısıtılma işlemine tabi tutularak ön işlem tamamlanmıştır.



Şekil 4.3. Tek katmanlı grafen ve en az 500 katmanlı pulcuklu grafitin modellemeli gösterimi.

Ön işlem sonrası elde edilmiş grafitin oksitlenmesi Hummers metoduyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 1 gr ön işlemlenmiş grafit 0,5 gr sodyum nitrat (NaNO_3) ile birlikte 23 mL sülfürik asit (H_2SO_4) içerisinde iki saat karıştırılmış ve karışım bir buz banyosuna alınmıştır. Çözelti sıcaklığı $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde ise 3 gr potasyum permanganat (KMnO_4) birer gramlık parçalar halinde yavaşça eklenmiştir. Bu işlem sırasındaki en kritik basamak sıcaklığın $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesidir. Ardından buz banyosu kaldırılır ve karışım $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat bir ısıtıcı-karıştırıcı üzerinde karıştırılarak kahverengi bir macun kıvamında getirilir. Elde edilmiş macun kıvamındaki karışıma 46 mL saf su eklenerek seyreltilir. Karışıma su ilavesi sırasında şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon meydana gelir ve bu reaksiyonun belirli bir süre daha devam edebilmesi için sıcaklık $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanır. 15 dakika bu sıcaklıkta karışma sonrasında karışım oda sıcaklığına soğutulur. Soğutulan karışıma 140 mL saf su ve 10 mL'lik %3 hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltileri sarı bir renk elde edilinceye kadar eklenir ve çözelti 2 saat karıştırılarak işlem sonlandırılır. Elde edilen çözelti süzülür ve arka arkaya 100 mL %30'luk hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile 3 kez yıkanır. Ardından pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj işlemi ile sıvıdan arındırılır. Son olarak elde edilen ürün $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum ortamında gece boyunca kurutularak grafit oksit elde edilir. Grafit oksit, grafen oksitin katı formundaki halidir. Grafit oksitin sıvı içerisinde dağıtılmasıyla ise grafen oksit çözeltisi elde edilir. Yani grafit oksitin düzlemleri arasındaki mesafenin açılması ile grafen oksit elde edilir. Grafen oksitin üretim esnasındaki yapı değişimleri Şekil 4.4.'te modellenmiştir.

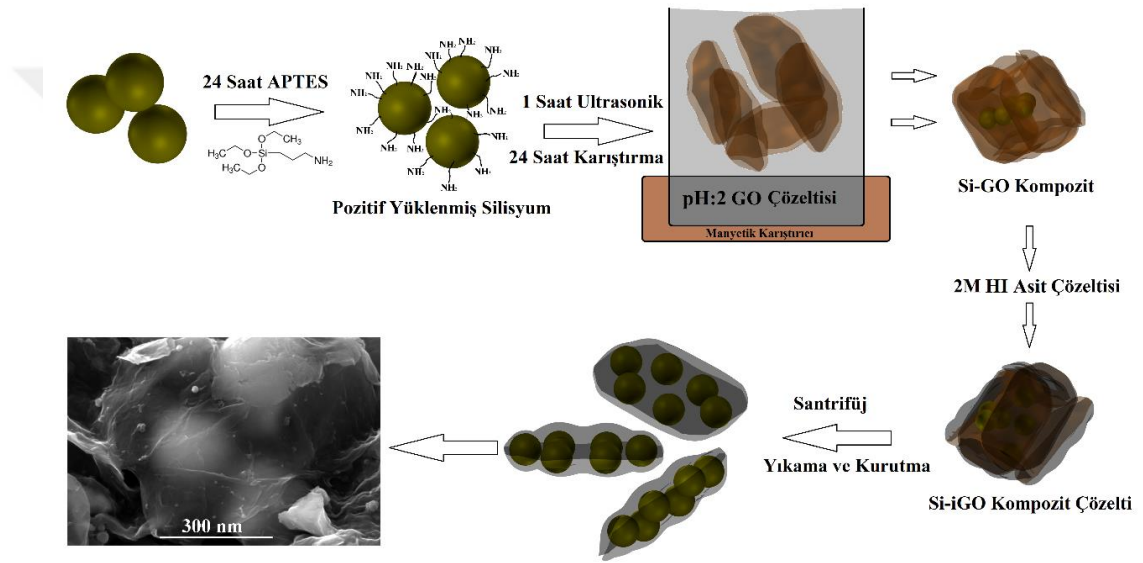


Şekil 4.4. Pulcuklu grafit, grafit oksit, grafen oksit ve grafenin üretim aşamaları ve şematik olarak gösterimi.

4.3.2. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit üretimi

Hummers metodu ile üretilen grafen oksitler Silisyum-İndirgenmiş Grafen Oksit kompozit üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Bunun sebebi ise grafen oksitin hidrofilik yani suyu seven bir özelliğe sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde grafen oksit sıvı içerisinde homojen bir dağılım gösterebilmektedir ve karıştırma ve dekore etme işlemleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [156]. Grafen ise tam tersine hidrofobik özelliğe yani suyu sevmeyen bir karaktere sahip olduğu için sıvı içerisinde homojen bir dağılım gösteremez ve dekorasyon işlemi başarısız olur. Kompozit yapıları üretmek için grafen oksit süspansiyonun içerisinde basit karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Silisyum nano partiküllerini sisteme ekmeden önce her bir partikülün yüzeyi tolüen içerisinde 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES) ile 24 saat boyunca işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem ile birlikte silisyumun partiküllerinin yüzeyi pozitif yüklenmiştir ve negatif yüklü grafen oksit tabakaları arasına elektrostatik etkileşim ile başarılı bir dekorasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur. Grafen oksit yapısının negatif olmasının sebebi ise; yapıda oksijen içeren hidroksil, epoksil, karbonil ve karboksil gruplarının yer almasıdır [156]. APTES içerisindeki amin grupları grafen oksit ile silisyum arasında bir köprü görevi görerek $-NH_2$ bağları ile $Si-C(O)-NH-$ yapılarını oluşturur. Ayrıca çözelti, grafen oksit süspansiyonunun homejen olmasından sonra, pozitif yüklenmiş silisyum ile karıştırma işleminden önce hidroklorik asit ile pH:2 duruma getirilir. Daha

sonra pozitif olarak yüklenmiş kütleli olarak yaklaşık %50 oranında silisyum doğal olarak negatif yüklü grafen oksit süspansiyonunun içerisine eklenmektedir. 1 saatlik ultrasonik karıştırma işleminden sonra 12 saat boyunca manyetik karıştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Son olarak elde edilen silisyum-grafen oksit yapısı 2 molar hidroiyodik asit çözeltisi içinde indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. Ardından aseton ve etanol ile defalarca santrifüj ve yıkama işleminden sonra 60 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu işlemin ardından silisyum-indirgenmiş grafen oksit yapısı elde edilmiştir. Kompozit yapının üretim aşamaları Şekil 4.5.’te gösterilmektedir.



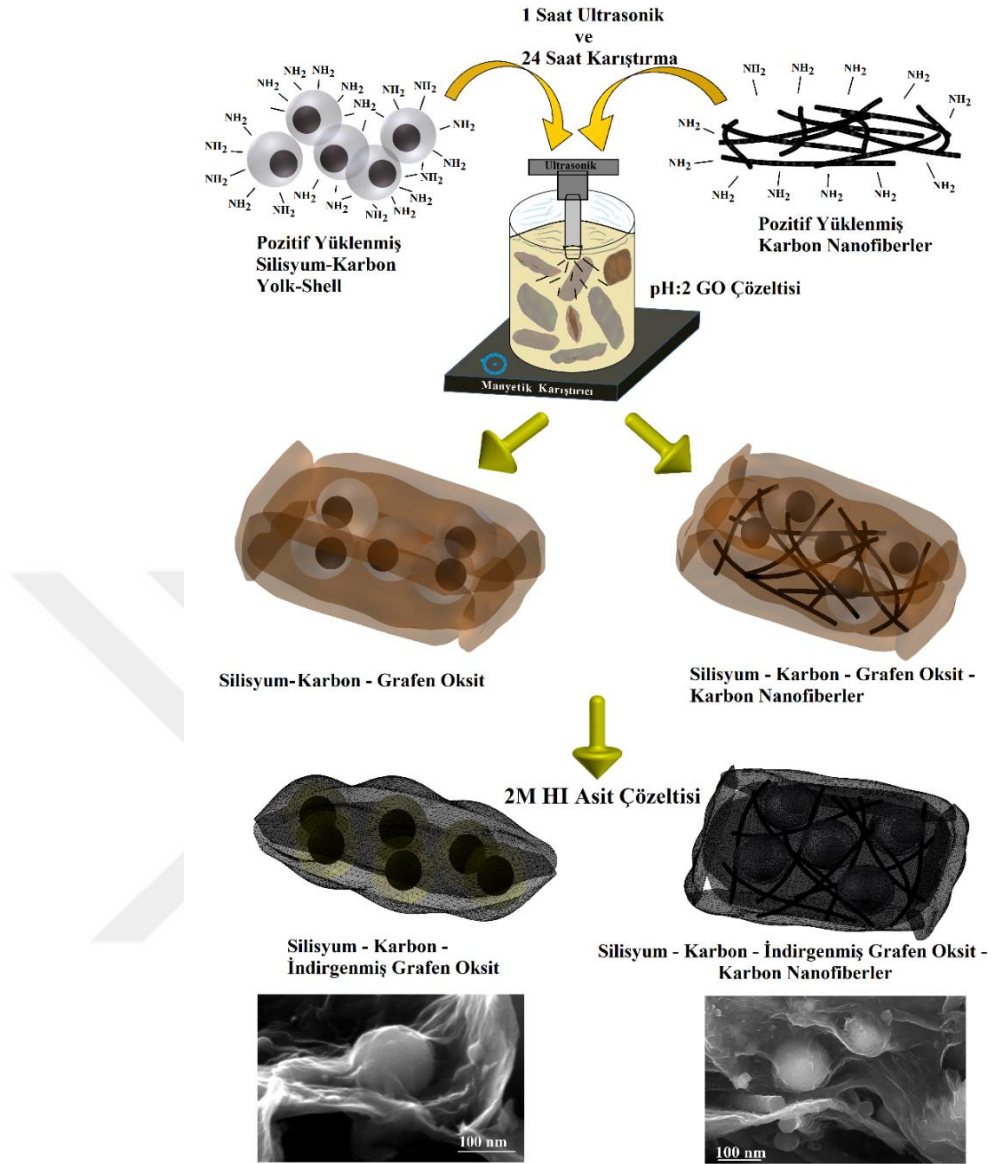
Şekil 4.5. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit kompozitinin modellenmiş üretim basamakları.

Stankovich ve arkadaşlarının Karl Fischer analizlerine göre [157], grafen oksit yapısının içerisindeki su oranı %25 olarak ölçülmüştür. Yani grafen oksitin higroskopik yapısı yüksek miktarda oksijen içermesine sebep olmaktadır. İndirgeme işleminden sonra su oranı %25’ten %2,8’lere düşmektedir. Bunun başlıca sebebi ise, grafenin hidrofobik özelliğinin olmasından kaynaklanmaktadır. Veya bir başka ifade ile grafen bu sebepten hidrofobik bir özelliğe sahiptir de denilebilir. Bütün bu işlemlerin ardından başlangıç grafen oksit miktarı, indirgeme işleminden sonra ağırlığının yaklaşık %20’sini kaybeder. Başlangıç grafen oksit miktarı %50 olmasına rağmen, indirgeme işleminden sonra bu karbon malzemesinin oranı %35’lere düşmektedir. Sonuç olarak %50 grafen oksit- %50 silisyum oranı ile başlanan bir

proses, indirgeme işleminden sonra yaklaşık olarak %35 indirgenmiş grafen oksit-%65 silisyum halini almaktadır.

4.4. Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit ve/veya Karbon Nanofiber Çok Bileşenli Hibrit Nanomimarili Kompozit Üretimi

Silisyum-Karbon-İndirgenmiş Grafen Oksit ve/veya Karbon nanofiber çok bileşenli kompozit yapısının üretimi şematik olarak önceki bölümlerde bahsedilen yöntemler ile aynıdır. Kısaca tekrardan belirtmek gerekirse, homojen olarak dağıtılmış, doğal negatif yüklü grafen oksit çözeltisi içerisinde başarılı bir dağılımın sağlanması ve tabakalar arasına iyi bir dekorasyonun gerçekleşmesi amacı ile daha önceden hazırlanan silisyum-karbon yolk-shell nano tanecikleri ile ticari olarak satın alınmış karbon nanofiberler diğer bölümlerde olduğu gibi tolüen içerisinde 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTES) ile 24 saat boyunca ayrı ayrı işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen pozitif yüklenmiş silisyum-karbon tozları ile karbon nanofiberler, grafen oksit çözeltisi içerisine karıştırılmak için hazır hale gelmiştir. Bu noktada iki farklı işlem söz konusudur. Bunlardan biri, silisyum-karbon-indirgenmiş grafen oksit yapısının üretimidir. Bu üretim basamakları silisyum-indirgenmiş grafen oksit üretimi ile birebir aynıdır. Yalnızca burada, pozitif yüklü silisyum yerine pozitif yüklü silisyum-karbon yolk-shell kullanılmaktadır. Diğer işlem ise, silisyum-karbon-indirgenmiş grafen oksit-karbon nanofiber üretimidir. Bu aşamada ise çözeltiye pozitif yüklenmiş silisyum-karbon yolk-shell tozları ile beraber pozitif yüklenmiş karbon nanofiberlerin eklenmesi söz konusudur. Daha önce de bahsedildiği gibi basit karıştırma işleminden sonra 1 saatlik ultrasonik karıştırma ve 12 saatlik manyetik karıştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. En son kompozit yapınının 2 molar hidroiyodik asit çözeltisi içerisinde indirgeme işlemi gerçekleşmektedir. Ardından yıkama ve kurutma prosesleri sonucu çok bileşenli hibrit nanomimarili nanokompozit anot malzemeleri üretilmiş olmaktadır. Üretilen kompozit yapınının bileşim oranları yaklaşık olarak %50 Silisyum, %19 Amorf Karbon, %25 İndirgenmiş Grafen Oksit ve %6 Karbon Nano Fiber şeklindedir. Üretim basamakları şematik olarak Şekil 4.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit ve Silisyum/Karbon/İndirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber çok bileşenli kompozit yapılarının modellenmiş üretim basamakları.

Kompozit yapıların üretimi göz önünde bulundurulduğunda aslında son derece kolay, ekonomik ve zararsız bir mekanizma olduğu anlaşılmaktadır. Bu yöntem ile uzun yıllardır üstesinden gelinemeyen silisyum esaslı elektrot malzemelerinin birçok dezavantajı kolay bir şekilde ortadan kaldırılabilir. Tez çalışmaları boyunca yapılan incelemeler ve alınan sonuçlar birçok yeni araştırmaya ışık tutacak ve aynı zamanda kolay bir şekilde sanayiye adapte edilebilecektir. Bu sayede laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmaların üretime yönelik daha büyük ölçekli adımları ileriki dönemlerde atılacağı ümit edilmektedir.

4.5. Yapısal ve Morfolojik Analizler

4.5.1. X-Ray difraksiyonu (XRD) ve Raman analizleri

Tez çalışmaları boyunca hazırlanan numunelerin elektrokimyasal testler öncesi ve bazı çevrimler sonrası kristal yapılarını, faz değişimlerini daha iyi anlayabilmek adına, kompozit yapılar ve elektrotlar üzerinden XRD ve Raman yardımı ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan silisyumun üretim esnasında karbon ile birleşip kompozit yapı oluşturması, grafen oksit yapısının tespit edilmesi ve aynı zamanda silisyum etrafındaki amorf karbonun tespiti XRD ve Raman ile tespit edilmiştir. Elektrotlar hazırlanıp elektrokimyasal testler başladığında, ticari olarak satın alınan bu kristalin silisyum, elektrokimyasal testler boyunca lityum ile reaksiyona girerek amorf hale gelmektedir ve zamanla farklı bileşimlerde Li_x-Si_y alaşımları oluşturmaktadır. Oluşan alaşımlar artan çevrimlere göre sırasıyla $Li_{15}Si_4$, $Li_{13}Si_4$, Li_7Si_3 ve $Li_{12}Si_7$ şeklindedir. Yani çevrim sayısının artmasıyla birlikte, lityumla reaksiyona giren silisyum miktarında azalma görülmektedir. Bu sebeple hücrenin kapasitesi zamanla azalmaktadır. Zaten silisyumun en büyük avantajı, diğer anot malzemelerine göre göreceli olarak daha fazla lityumla reaksiyona girme eğiliminde olmasıdır. Buradan yola çıkarak, farklı çevrimler sonrasında elektrotlar üzerinden yapılan XRD ve Raman analizleri ile elektrot üzerinde gerçekleşen faz değişimleri incelenmiş ve hücrenin kapasitesinin azalmaya başladığı noktalar ve sebepleri detaylı olarak araştırılmıştır. Yapılan XRD analizleri Rigaku (D/MAX/200) marka ve yüksek çözünürlüklü Bruker D8 Discovery marka x-ışını kırınım cihazları vasıtasıyla incelenmiştir. Tarama 10° ile 90° arasında ve 1° /dakika tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri ise optik mikroskop destekli Kaiser marka ve Witec Alpha 300 Confocal marka Raman cihazları ile yaklaşık 100-200 mV güç aralığında 40-50 sn zaman periyodunda gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları ve Raman analizleri malzemelerin kristalografik özellikleri hakkında bilgi veren güçlü tekniklerdir. Bir kristal üzerinden geçen ışık demetini x-ışını dalga boyuna, kristal oryantasyona ve kristalin yapısına bağlı olarak spesifik açılarda kırarak pikler üretir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden

küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. Artan çevrimlerle birlikte deşarj ürünlerinin yapılarının kompleks hale gelmesi yapılan XRD ve Raman analizlerinin yorumlanmasını her ne kadar zorlaştırmış olsa da bu yöntemler ile lityum iyon hücrelerinin elektrokimyasını anlamak çok büyük önem arz etmektedir.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve fokuslanmış iyon demeti (FIB) analizleri

Günümüzde özellikle laboratuvar ölçekli çalışmalarda makro incelemelerin yanı sıra, mikro ve nano incelemelerin de önemi giderek artmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte kullanılan malzemelerin küçülmesi, hatta gözle görülemeyecek hale gelmesi, yapılan analizlerin çözünürlüklerinin artması talebini artırmıştır. Bu sayede numune hakkında daha fazla bilgi edinilebilmekte, üretim aşamalarının kademe kademe kontrolü sağlanabilmektedir. Elektron mikroskopları çok ince ölçekteki nesnelere araştırmak için yüksek enerjili elektron demeti yardımıyla çalışmaktadır. Standart elektron mikroskoplarında elektronlar ısıtılan bir tungsten filaman (elektron tabancası) aracılığıyla üretilirdiği gibi aynı zamanda Lantanyum heksabromür (LaB_6) kristal vasıtasıyla da üretilmektedir. LaB_6 kullanımında gönderilen ışında daha yüksek elektron yoğunluğu elde edilebilmektedir. Bu sayede elde edilen çözünürlüğün artması sağlanmış olmaktadır.

Tez çalışmaları kapsamında üretilen bütün kompozit yapılar elektrokimyasal testler öncesi ve sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla incelenmiştir. Saf silisyumdan karbon kaplanmış silisyuma, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyumdan karbon nanofiber takviye edilmiş silisyuma kadar üretilen bütün nanokompozit mimarileri SEM ve TEM ile doğrulanmıştır. Tez çalışmalarında kullanılan FEI Marka Quanta FEG 450 modelindeki Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskobu FEG elektron kaynaklı ve üç görüntüleme moduyla (yüksek vakum, düşük vakum, ESEM) numuneler için en geniş SEM uygulamalarına izin vermektedir. Aynı zamanda Quanta

450 SEM sistemleri Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), ve Geri Saçılan Elektron Difraksiyonu (EBSD) gibi analitik sistemler ile donatılmıştır. Elektrokimyasal testler öncesi toz halde bulunan yapılar bu sistemle incelendiği gibi, elektrot elde ettikten sonra yüzeyde oluşan mikro yapılar elektrokimyasal testler öncesi ve sonrası karakterize edilmiştir. Silisyum üzerine kaplanmış amorf karbon tabakasının daha net bir şekilde görülebilmesi için geri saçılımlı elektron yöntemi kullanılmıştır. Bu sayede kaplanmış karbon tabakası ile silisyum çekirdek renk farkı göstermiş ve fazlar belirginleşmiştir. Aynı zamanda HF asit ile işleme maruz bırakıldıktan sonra oluşan Si-K yolk-shell yapısı da ikincil elektron yardımıyla rahat bir şekilde analiz edilebilmektedir. Çünkü yapıdaki geçirimli olmayan SiO₂ tabakası uzaklaştırılmış ve boşluklu yapıya sahip karbon kabuk kalmıştır. Bu sayede çok ince olan karbon kabuk içerisindeki silisyum çekirdek net bir şekilde görüntülenebilmektedir. Aynı şekilde indirgenmiş grafen oksit tabakalarının transparan özelliğinden dolayı yapılan çalışmalar elektron mikroskobu yardımıyla doğrulanabilmektedir. Bu aşamada en büyük problemlerden biri bütün silisyum partiküllerinin tabakalar arasına dekore edilememesidir. Fakat tez çalışmaları da göstermektedir ki yapılan ön işlemler sonucunda ortaya çıkan elektrostatik etkileşim sonucu bu problemin üstesinden gelinmiş ve her bir silisyum tanesi indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına başarı ile dekore edilebilmiştir. Bu yapıların elementel bileşimleri ve dağılımlarını daha iyi anlayabilmek adına EDS nokta haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapı içerisindeki silisyum taneleri ve karbon dağılımları farklı renklerde tarama ile ayrılmıştır.

Yüzeydeki yapıların görüntülenmesi için SEM analizleri ideal olsa da yapı içerisindeki dağılımlar, derinlemesine yoğunluk ve kalın tabakaların mikro yapısal bütünlüğünü anlayabilmek adına TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testler öncesi yapı içerisindeki tanecik dağılımları ve elektrokimyasal testler sonrası ortaya çıkan hacim genişlemelerinin tespiti bu yöntemle rahatlıkla gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin katkısız silisyum elektrokimyasal test sonrası yaklaşık %300'lere varan hacim genişlemelerine uğrarken, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyumlar yapı içerisinde hapsolüp %20'lere varan bir hacim genişlemesine maruz kalmaktadır. Bunun tespiti için elektrotlar ilk deşarj, ilk şarj, ve yüksek şarj-deşarjlar

sonrası TEM analizleri ile incelenmiş, yapı içerisindeki hacim genişleme gelişimleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmaların uyumluluğu, pratikteki yararları bu yolla tespit edilmiştir. Tez çalışmalarında kullanılan FEI CM20 marka TEM, yüksek eğim ve orta çözünürlük (0.23 nm) gerektiren uygulamalar için kullanılabilir. Bu 200 kV'lık analitik TEM, dislokasyon karakterizasyonu ve zayıf ışın görüntüleme uygulamaları için gereken büyük numunenin eğilmesini sağlayabilmektedir. Bu sayede numune içerisindeki porozite analizleri, yolk-shell amorf karbon ve indirgenmiş grafit oksit tabakaları arasındaki boşluk miktarı görüntülenebilmektedir.

Hazırlanan elektrotların kalınlık analizleri, elektrokimyasal testler sonrası kalınlık değişimleri ve mikroyapısal bozulmaları odaklanmış iyon demeti (FIB) tekniği ile analiz edilmiştir. Bu yöntemle gerek lityum pil elektrotlarının gerekse kompozit kaplamaların yaklaşık 30 µm derinliğe kadar FIB kanalı açarak kesit görüntülerini incelemek mümkündür. Kaplama ile altlık arasındaki uyum, kaplama boyunca homojenlik ve porozite incelemeleri, farklı faz dağılımlarının analizi ve kaplama boyunca EBSD analizi ile üç boyutlu kristalografik veriler oluşturulabilmesi bu cihaz yardımıyla yapılabilmektedir. Tez çalışmaları sırasında kullanılan FEI Helios marka FIB cihazı eşzamanlı iyon/elektron ışını görüntüleme ve örneklerin desenlenmesi için tam donanımlıdır. Yani aynı anda galyum iyonu ile numune üzerinde kesme işlemi yapabilirken, bir yandan da ikincil elektron yardımıyla numune yüzeyinden veya kesitinden görüntü alınabilmektedir. Bu sayede folyo üzerine kaplanmış aktif malzemenin yapışma özellikleri ve bu elektrotların elektrokimyasal test sonrası yapısal bütünlüğünü koruyup korumadığı tespit edilebilmektedir. Bu yolla elektrot üzerindeki gerilmeler de karşılaştırmalı olarak analiz edilebilmektedir. Aynı zamanda numuneye eğim vermek suretiyle kesilmiş bölgenin kesit görüntüsünden porozite miktarı görülebilmekte ve farklı desenlerde oluşturulan numune üzerindeki bölgelerin şekil değişimleri tespit edilebilmektedir.

4.5.3. ZETA potansiyeli ve termo gravimetrik analizler (TGA)

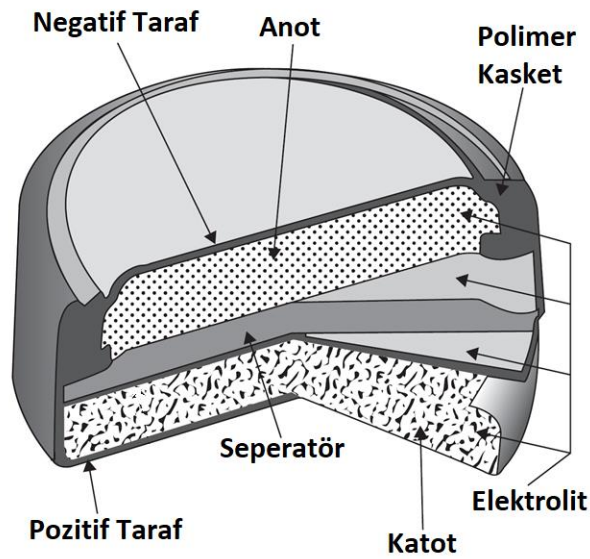
Grafit oksit nanoyaprakları çözelti içerisinde negatif özellik gösterir. Bunun sebebi ise; yapıda oksijen içeren hidroksil, epoksil, karbonil ve karboksil gruplarının yer

almasıdır. Silisyum nanotanecekleri ile grafen oksit tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimi sağlayabilmek adına silisyum taneleri APTES ile ön işleme tabi tutulmuştur. Yani pozitif olarak yüklenmiştir. APTES içerisindeki amin grupları grafen oksit ile –NH₂ bağları sayesinde elektrostatik etkileşime girmektedir. Bu proses ZETA potansiyeli ile analiz edilmiştir. APTES ile modifiye edilmeden önce silisyum nanopartiküllerinin ZETA potansiyel değeri -21mV olarak ölçülmüştür. Grafen oksit çözeltisinin ise doğal ZETA potansiyel değeri -66mV olarak analiz edilmiştir. Doğal bir fizik kanununu olan aynı yüklerin birbirini itmesi kaidesine, modifiye edilmemiş silisyumlar grafen oksit çözeltisi içerisine daldırıldığında yapılar birbirini itip kaplama işleminin başarısız gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Silisyum taneleri APTES ile modifiye edildikten sonra ZETA potansiyel değeri ölçülmüş ve +58mV olarak bulunmuştur. Yüzey yükü negatiften pozitive değişmiş olan tanecikler karıştırma işlemi sonucu grafen oksit tabakaları tarafından sarılır ve hiçbir tanenin boşta kalmadığı bir proses gerçekleşir. Bu yöntem ile sadece iyi bir dekorasyon işlemi sağlamakla kalınmaz, aynı zamanda aynı yükte yüklenmiş taneciklerin birbirini itmesi sonucu aglomerasyon da engellenmiş olur. Deneysel sonuçlar ileriki bölümlerde detaylı olarak tartışılacaktır. Tez çalışmaları için Malvern Instruments marka Nano ZS model zetametre cihazı kullanılmıştır. Bu ölçüm sayesinde taneler arasındaki itme veya çekme değerleri ölçülebilmektedir. Aynı zamanda bu ölçüm, dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir. Elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Süspansiyon içerisindeki farklı yükteki iyonların birbirini çekmesi sonucu, yüklü tanelerin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve bu tanelerin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey meydana gelir. Bu yüzey içerisinde 'kayma yüzeyi' adı verilen bir sınır bulunmaktadır. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım bütünleşik olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel ZETA potansiyeli olarak isimlendirilir. Buradaki önemli noktalardan biri ise hem tanenin yüzey yapısından hem de içerisinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenmesidir.

Silisyum nanopartiküllerinin modifikasyonu, karbon ile kaplanması, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmesi gibi işlemler sonucu merak edilen ve önemli olan ölçümlerden bir tanesi de yapı içerisindeki karbon miktarının tespit

edilmesidir. Kompozit yapıların kantitatif bileşimlerini ölçebilmek için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Bu teknik ile malzemelerin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimleri zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemlenebilmektedir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucu meydana gelmektedir. Analizler kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. TA Instrument marka SDT Q600 model TGA cihazı, 10 °C/dakika ısıtma hızında, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ısıtılıp yapı içerisinde meydana gelen ağırlık değişimlerini grafiksel olarak görüntülemiştir. Ağırlığın veya ağırlık yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak da adlandırılmaktadır. Bu eğriler sonuçlar kısmında verilmiş ve detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

4.6. Elektrokimyasal Testler



Şekil 4.7. 2016-2032 tipi buton hücrenin şematik görünümü [158].

Nanokompozit elektrotların elektrokimyasal testleri argon ortamı altında bir glove-box içerisinde hazırlanan buton tipi CR2016-CR2032 test hücreleri ile galvanostatik şarj-deşarj işlemleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Hücre, şematik olarak Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Galvanostatik çevrim testinde bir hücre, alt ve üst voltaj limitleri arasında (sabit akımda) galvanostatik olarak şarj vedeşarj edilir. Alt ve üst voltaj limitleri lityum ile alaşımlanma esnasında elektrot malzemeleri ve onların ürünlerinin

Gibbs serbest enerjisi ile belirlenir. Alaşım türü negatif elektrotlar için alt limitler genellikle 0,01- 2,5 V, üst limitler 4- 5 V civarındadır. Alt limitler 0 V'dan daha yüksek seçilir. Bunun sebebi düşük potansiyelerde lityum elektrot yüzeyinde birikmeye yol açar, bu durum lityum dendritlerinin büyümesine sebep olur ve güvenlik sorunu ortaya çıkar. Elektrotlar %80 aktif malzemenin %20 sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) bağlayıcı çözeltisi içerisinde karıştırılmasıyla bulamaç haline getirilerek elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bulamaç bir bakır folyo üzerine 20 µm kalınlığında bir doktor blade yardımıyla sıvanır. Elde edilen bu yapı 70 °C'de vakumlu etüvde gece boyunca kurutulduktan sonra 16 mm çapında kesilmektedir. Buton hücre içerisinde hazırlanan elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılırken bir lityum çip karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır. Polypropylene (PP) bir membran çalışma elektrotu ile karşıt elektrotun birbirine temas edip de kısa devre oluşmasını engellemek için kullanılmaktadır. Bu membran arada bir yalıtkan tabaka oluşturmasının yanında iyon geçişine izin vermektedir ve hücre içi reaksiyonları engellememektedir. Ticari bir elektrolit olan etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) (1:1:1 hacimce) karışımı içerisinde çözülün 1 molar LiPF₆ tuzu, hücre içerisinde yük taşıma işlemlerinin ve reaksiyonların sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için kullanılmaktadır. Bütün hücreler eşit koşullarda oda sıcaklığında çeşitli akım yoğunluklarında 0,025V ve 1,5V voltaj aralığında MTI Model BST8-MA cihazı ile elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Akım yoğunluğu hesaplanırken elektrokimyasal test hızı düşünülerek değerler girilmiştir. Silisyum esaslı anot malzemelerinin standart reaksiyon hızı olan C/20 için 1 mg aktif malzeme başına yaklaşık 0,18 mA akım girilmektedir. Hücrenin farklı hızlardaki davranışını ölçmek için C/20, C/10, C/2 ve C hızlarında testler gerçekleştirilmiştir. Silisyum esaslı anot malzemelerinin stabilizasyonu sonrası ticari olarak üretilen bataryalarla karşılaştırma yapmak amacı ile tez kapsamında buton tipi tam hücreler de hazırlanmıştır. Sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek adına katot malzemesi olarak ticari olarak en çok kullanılan NMC- Lityum Nikel Kobalt Mangan Oksit (LiNiCoMnO₂) metal oksit bileşiği seçilmiştir. Elektrot hazırlama işlemi anot ile oldukça benzerdir. Fakat bazı farklılıklar da söz konusudur. %20 Polyvinylidene Fluoride (PVDF) bağlayıcının N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) içerisinde çözündürülmesiyle elde edilen çözelti içerisinde %80 NMC aktif malzemenin homojen bir şekilde karıştırılmasıyla katot

çamuru hazırlanmaktadır. Elde edilen bu çamurun bir alüminyum folyo üzerine 20 µm kalınlığında sıvanmasıyla tam hücre çalışmaları için kullanılacak pozitif elektrot ortaya çıkmaktadır. Tam hücrenin çalışma potansiyeli ise 2- 4,5V aralığındadır.

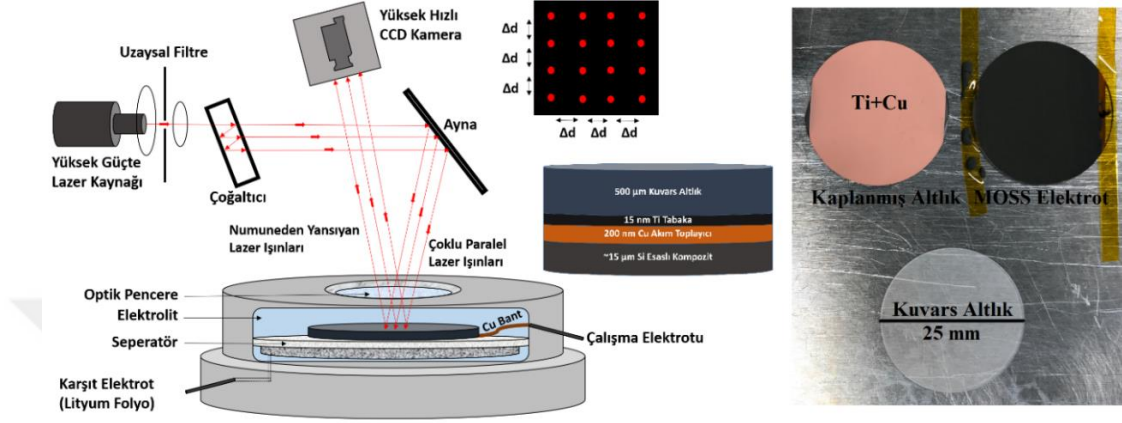
Hücre içi bileşenlerin sebep olduğu direnç Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) tekniği ile ölçülmüştür. EIS yardımıyla, elektrokimyasal hücrelerin kompleks empedansları, AC frekansın geniş bir aralığında ölçülebilir. Tipik olarak, çeşitli hücre elemanlarının ve hücrenin karakteristik davranışı sistemin EIS spektrumunda payı vardır. Muhtemel elemanların listesi şu şekildedir. (i) Çift tabakalı elektrot kapasitansı, (ii) Elektrot kinetiği, (iii) Difüzyon tabakası, (iiii) Çözeltinin direnci. Yöntem, belli bir frekans aralığında hücre empedansı taranarak kinetik davranışların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde çoklu ve tekli sinüs seçenekleri olup, bu tez çalışmasında her bir frekansın sıra ile gönderilip cevabının Nyquist grafiğinde gösterildiği “tekli sinüs” seçeneği kullanılmıştır.

Aynı zamanda elektrokimyasal hücrenin reaksiyon aralıkları ve şiddetleri çevrimsel voltametri (CV) testleri ile tespit edilmiştir. Çevrimsel voltametri, kimyasal reaksiyon türlerini, redoks çiftlerinin dönüşümlü veya dönüşümsüz davranışını, oluşum potansiyellerini ve reaksiyon mekanizmalarını araştırmakta kullanılan en yaygın elektrokimyasal tekniklerden biridir. Çevrimsel voltametri, kalitatif bilgi elde etmek için verimli ve uygun bir yoldur fakat kantitatif çalışmalar için genellikle uygun değildir. Bu testlerde sistemin potansiyeli bir pik pozisyonu doğrultusunda lineer olarak taranır ve daha sonra lineer olarak başlangıç değerine geri döner. Bu işlem defalarca tekrar edilebilir. CV ve EIS testleri için Gamry Instruments Reference 3000 cihazı kullanılmıştır.

4.7. Gerçek Zamanlı Gerilme Analizleri

Gerçek zamanlı gerilme analizleri için çalışma elektrotu hazırlama yöntemi geleneksel elektrot hazırlama yöntemlerinden daha farklıdır. Altlık olarak 500 µm kuvars levha kullanılmıştır. Kuvars üzerine bağlayıcı tabaka olarak 15nm titanyum ve akım toplayıcı tabaka olarak da 200 nm bakır E-beam yöntemiyle biriktirilmiştir. Proses sırasında kaplama kalınlıkları kontrol edilmektedir. 15 nm’lik titanyum tabakası

kuvars ile bakır akım toplayıcı arasındaki yapışma mukavemetini güçlendirmektedir. Çok ışınlı Optik Stres Sensörü (MOSS) sistemi olarak da bilinen bu yöntem ve özel olarak hazırlanmış elektrokimyasal hücre şematik olarak Şekil 4.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Çok ışınlı Optik Stres Sensörü (MOSS) sisteminin, özel olarak hazırlanmış elektrokimyasal hücrenin ve çalışma elektrotunun şematik olarak gösterimi.

Bu ölçümün temel prensibi, elastik altlığın (kuvars) eğrilik değişimini çok ışınlı bir optik sensor (MOS) altlık eğrilik sistemi (k-Space Associates, Dexter, MI) ile izlemektir. Lazer ışınları, kuvars altlığın arka tarafına odaklanmıştır. Sert altlık, aktif / ince filmin (silisyum-karbon esaslı kompozit) düzlemsel boyutlarındaki uzamaları ve kasılmalarını, lityumlama/delityumlama sırasında kısıtlar. Bu, lazer ışınlarını altlıktan geri yansıtıldıklarında saptıran altlık / ince film sisteminin bükülmesine yol açar. Altlığın arka tarafından yansıtılan kirişlerin spot aralığındaki değişimlerin izlenmesiyle, filmdeki gerilme gelişimi gerçek zamanlı olarak (yerinde) ölçülebilir. Kuvars altlık elastik bir şekilde deforme olduğundan, aktif filmdeki gerilme, altlık eğriliğindeki indüklenen değişikliklerle orantılıdır; bu, kurulan ilişkilerle kantitatif olarak belirlenebilir [159-162].

4.8. Hesaplamalı Sonlu Elemanlar Analizleri

Kompozit yapıların deformasyon ve gerilim oluşumları sonlu elemanlar metodu ile incelenmiştir. İlk olarak grafen yapısı tek bir tabaka olarak 'Beam Anology' ile modellenmiştir. Daha sonra Si/K yolk-shell, Si/iGO ve Si/K/iGO kompozit yapıları ANSYS dizayn modelleme yardımıyla modellenmiştir. Amorf karbon içerisindeki silisyumun, grafen tabakaları arasındaki toplam deformasyonu ve stres oluşumları benzetim modellerine göre karşılaştırılmıştır. Beam elementlerin geometrik ve malzeme özellikleri daha önce yayınlanmış çalışmalardan esinlenerek oluşturulmuş [163] ve Tablo 2.'de özetlenmiştir. Bu özellikler sonlu elemanlar modelinin girdilerini oluşturmaktadır. Grafen katmanının bağ sınırı olarak 384 noktadan sabitlendiği düşünülmüştür. ANSYS yapısal çalışmaları silisyumun %400 hacim genişmesine uğradığı kabul edilerek gerçekleştirilmiştir. Yapısal çalışmalar, deneysel çalışmaları desteklemek için aynı koşullarda analizler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2. Beam Elementlerinin Geometrik ve Malzeme Özellikleri

Özellikler	Silisyum (ANSYS Veritabanı)	Grafenin Beam Analojisi [163]
Çap (d)	~130 nm	1,47 Å
Elastik Modül (E)	$1,3 \cdot 10^5 \text{ MPa}$	$5,488 \cdot 10^{-8} \text{ N/Å}^2$
Poison Oranı	0,28	0,063

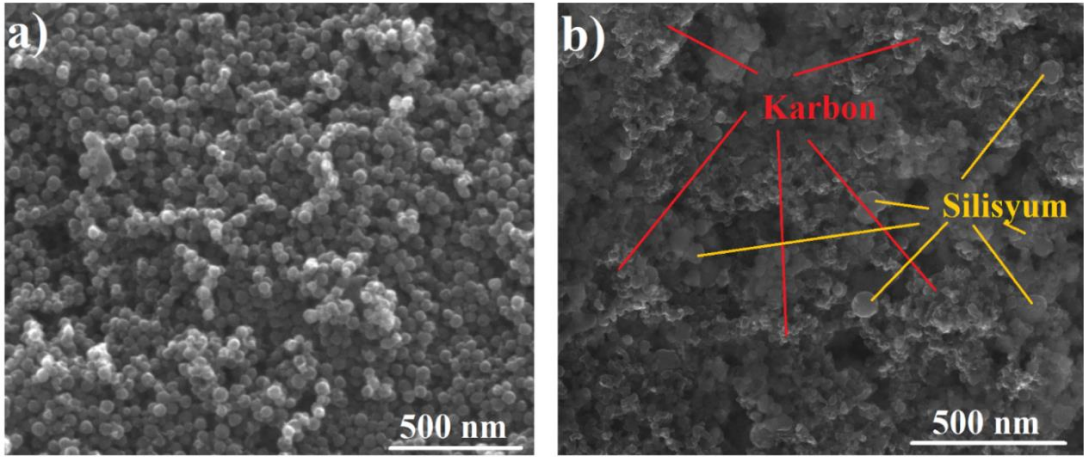
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

Elektrokimyasal proseslerde en önemli parametrelerden birisi iletkenliktir. Silisyum, 1,12 eV'lik bant aralığına ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10^{-3} S/cm'lik elektrik iletkenliğine sahip bir kendinden yarı iletkenidir. Doplama adı verilen işlemler sayesinde silisyum iletken hale getirilebilmekte ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle transistörler, entegre devreler, diyotlar, güneş pilleri ve enerji depolama sistemleri gibi birçok alanda yaygın olarak uygulanmıştır. Bu tez çalışmasında, silisyumun lityum iyon pillerde kullanımını detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yarı iletken olan yapısı, dopant elementleriyle değil, farklı yapıdaki karbon takviyeleriyle güçlendirilmiştir. Buradaki amaç yalnızca iletkenliği artırmak değil, aynı zamanda lityumla alayım oluşturma sırasında gerçekleşen mekanik etkileri de kontrol altına alabilmektir. Ayrıca silisyumun lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak uygulanmasında hücre içerisinde kullanılan organik elektrolit sebebiyle oluşturduğu açılması gereken bazı engelleri de bulunmaktadır. Bu engelin adı katı elektrolit arafazıdır. Bir diğer adıyla SEI tabakasıdır. Aslında bu pasif tabaka, lityum iyon pillerde kullanılan hemen hemen bütün anot malzemelerinde bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak kontrol altına alındığı zaman avantaja da dnüşürülebilir. Tez alışmaları kapsamında silisyumun lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak verimli bir şekilde kullanılabilmesi için farklı yapılarıdaki karbon takviyeleri kullanılmıştır ve etkileri incelenmiştir. Bu karbon yapıları, kristalin, amorf, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanofiber formundadır. Farklı kristal yapıları sahip bu takviyeler, tek başlarına veya birlikte kullanılarak en verimli kompozisyonu oluşturacak şekilde çok bileşenli hibrit nanomimarili yapılar elde edilmiştir. Karbonun özellikle tercih edilmesinin ana sebebi, kendisinin de ayrıca anot malzemesi olarak kullanılabilmesidir. Bu sayede hem kimyasal olarak aktif bir malzeme, hem de ana malzeme olan silisyumu destekleyecek bir takviye görevi görebilmektedir. Aslında karbon, aynı zamanda ticari olarak en fazla kullanılan anot

malzemesidir. Fakat düşük kapasitesi sebebiyle karbon malzemeleri, hızlı bir şekilde gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılamada tek başına yetersiz kalmaktadır. Elektrokimyasal etkiler, lityum iyon pil şeklinde bir yarım hücrede, yani lityumun karşıt elektrot olarak kullanıldığı bir sistemde karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda yapısal ve morfolojik etkiler, elektrokimyasal testler öncesinde ve sonrasında incelenmiştir. Silisyum esaslı anot malzemelerde en büyük problemlerden biri olan mekanik gerilme analizleri de ihmal edilmemiştir. Bu bölümde farklı karbon takviyelerinin etkisi karşılaştırmalı olarak adım adım verilmiştir.

5.1. Silisyuma İletken Karbon (Karbon Karası) İlavesinin Etkisi

Tez çalışmaları boyunca ticari olarak satın alınan, ortalama 100 nm boyutunda silisyum nanopartikülleri kullanılmıştır. Yarı iletken yapısı sebebiyle katkısız kullanılan silisyumun iletkenliği bakır folyoya temas eden yüzeylerle sınırlı kalmaktadır. Bu yüzden kapasitesi ve kararlılığı bu ölçüde kısıtlanmaktadır. Silisyuma katkı yapması için ilave edilen iletken karbon, bir başka deyişle karbon karası, ticari adıyla SuperP, 30-50 nm boyut aralığındadır. Bu sayede her bir karbon partikülü silisyum taneleri arasına yerleşebilmekte ve etrafını sarabilmektedir. Şekil 5.1.'de saf silisyum ve karbon karası takviye edilmiş silisyum ile hazırlanan elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Elektrotların SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi silisyum nano partikülleri ortalama 100 nm ve homojen bir dağılım sergilemiştir. Şekil 5.1a.'da saf silisyuma ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 5.1b.'de ise karbon karası takviye edilmiş silisyum elektrotun SEM görüntüsü yer verilmektedir. İyi bir iletkenlik sağlaması açısından deneysel çalışmalar sonucu belirlenmiş olan Silisyum/Karbon oranı üçtür. Bu oran silisyum ve karbonun tane boyutuna göre değişiklik göstermektedir. Örneğin daha yüksek boyutlu silisyum tanelerinin kullanımında, yüzey alanı da düşeceği için takviye edilmesi gereken karbon miktarı da düşmektedir. Aynı zamanda takviye edilen karbon tanelerinin boyutu Şekil 5.1b.'de de görüldüğü gibi 30-50 nm aralığındadır. Bu boyut arttıkça yine aynı şekilde yüzey alanı düşeceği için takviye edilmesi gereken karbon miktarının artması gerekmektedir.



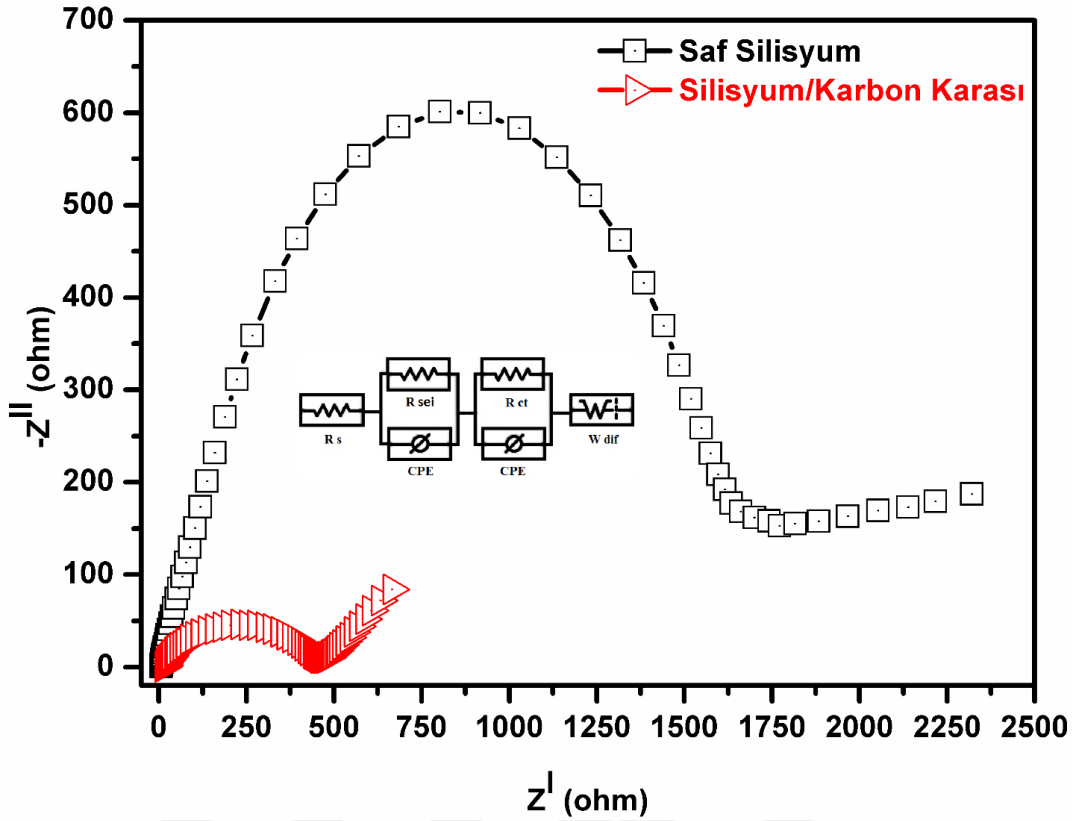
Şekil 5.1. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanmış elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüsü

McDowell ve arkadaşları [164] 2012 yılında yaptıkları çalışmada kristalin silisyumun lityumla alaşımlama reaksiyonları sırasında ortaya çıkan gerilimi anlık TEM analizleri ile görüntülemeyi başarmışlardır. 80 nm ile 3 μm boyut aralığında kullandıkları silisyum tanelerinin hacim genleşmeleri hızlandırılmış bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmaya göre silisyumun lityum iyon pillerin temel prensiplerinden biri olan lityum ile reaksiyona girme açısından kritik boyut aralığı 80-200 nm arasında olduğu tespit edilmiştir. Parçaların elektrokimyasal reaksiyon sonucu merkezden yüzeye doğru ilerleyen gerilimi esasına dayanarak büyük tanelerin yüzeyinde az gerilim merkezinde ise maksimum gerilim olduğu ve bu gerilim farkından dolayı parçalanmaların gerçekleştiği ispatlanmıştır. Kumar ve arkadaşları [165] ise 100 nm'lik silisyum ile yaptıkları çalışmalarında yüzey alanı ve iç gerilmeleri de hesaba katarak kullanılması gereken optimum iletken karbon miktarının silisyum miktarına oranının 1:3 olduğunu vurgulamışlardır. 30-50 nm boyut aralığındaki iletken karbon tanelerinin ortalama 100 nm boyutundaki silisyum tanelerinin iyon iletimi açısından ihtiyacını karşıladığını elektrokimyasal testlerle göstermişlerdir. Bununla beraber, bu oranlarda üretilmiş bir elektrotla oluşturulan hücre içerisinde meydana gelen iç gerilimin saf silisyum ve saf karbon arasındaki kapasite-gerilim değerleri düşünüldüğünde ideal seviyede olduğunu anlık gerilme analizleriyle ortaya koymuşlardır.

Literatürdeki farklı çalışmalar da göz önünde bulundurularak, tez çalışmalarında kullanılan ortalama 100 nm boyutundaki silisyum nanopartiküllerinin elektrokimyasal testler ve farklı karbon ilavelerinin etkilerini incelemek açısından ideal olduğu

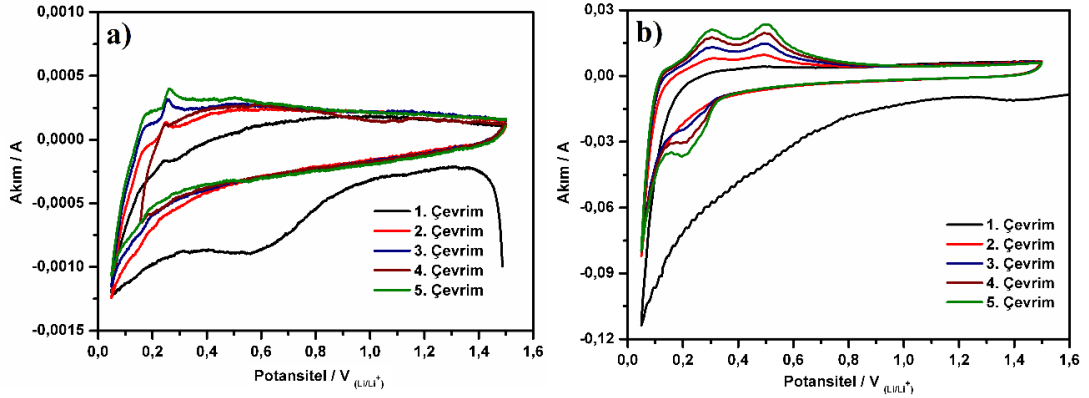
söylenbilir. 30-50 nm aralığındaki iletken karbon ilavesinin de 1:3 oranında karşılaştırmalarını yapmanın isabetli olacağı düşünülmüştür. Bu doğrultuda üretilen elektrotlarla oluşturulan elektrokimyasal hücreler öncelikle elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile test edilmiştir. Hücre içerisinde meydana gelen şarj transfer direncinin karşılaştırması yapılan analizlerin en belirgin sonuçlarından bir tanesidir.

Bu teknik, lityum iyon hücrelerinin elektrotlarında meydana gelen kinetik incelemelerinde kullanılan en güçlü elektro analitik tekniklerden biridir. Hücrelerin ölçümleri açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrotların yarım hücre içerisinde elektrokimyasal testler öncesi gerçekleştirilen EIS analizleri ve Nyquist eğrileri Şekil 5.2.'de gösterilmektedir. Eğriler tipik olarak iki yarım daire ve bir adet 45-60 derece arasında lineer bir difüzyon çizgisi içermektedir. Elde edilen empedans verileri aynı zamanda şeklin içine de gömülmüş olan bir eşdeğer devre modeli ile açıklanabilir. R_S elektrolit direncini ifade ederken, R_{SEI} katı elektrolit arafaz direncini ifade etmektedir. R_{CT} şarj transfer direncini ifade eder, W_{DIF} ise warburg difüzyon elementini göstermektedir. Kapasitör bileşenlerinin her biri sabit faz elemanlarına (CPE) yerleştirilmiştir. İlk kesişim (R_S) ohmik dirençle yorumlanır ve elektrolitten gelen iyonik direnci ifade eder. SEI tabakasından gelen direnç (R_{SEI}) yüksek frekansta ilk yarım dairenin oluşmasına sebep olur. Ancak empedans ölçümleri elektrokimyasal testler öncesi gerçekleştiği için, nyquist eğrilerinde bu yarım daire açık bir şekilde görülememektedir. Orta frekanstaki yarım daire ise elektrot/elektrolit ara fazında çift katmanlı kapasitans olan şarj transfer direncini (R_{CT}) temsil etmektedir ve silisyum nanopartikülleri, karbon takviyesi ve bağlayıcıyı da kapsayan elektrot bileşenleri ile akım toplayıcı arasındaki elektriksel temastan kaynaklanmaktadır. Düşük frekanstaki eğimli çizgi ise, difüzyon kontrollü işlemlerdeki warburg difüzyon elementinin (W_{DIF}) sonlu uzunluğunu temsil etmektedir [166].



Şekil 5.2. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon Karası ile hazırlanan elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri.

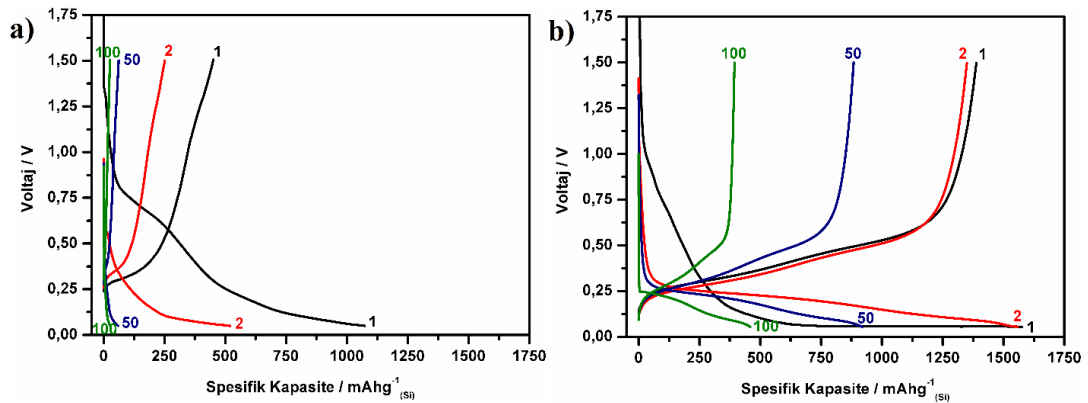
Empedans ölçümleri elektrokimyasal testler öncesi gerçekleştirildiği için yapılan analizler şarj transfer direnci üzerinden karşılaştırılmıştır. Orta frekansta oluşan yarı dairenin çapı, nyquist eğrilerinin fitlenmesi sonucu tespit edilmiştir. Saf silisyum ile üretilen elektrotla oluşturulan yarı hücrenin şarj transfer direnci 1816 Ω olarak ölçülürken, bu değer iletken karbon ilavesi ile birlikte 511 Ω değerine düşmüştür. Yani karbon ilavesi, silisyum tanelerinin bağlayıcı ile birlikte akım toplayıcı üzerinden yük akışını gerçekleştirmede yaklaşık 3 kat katkı sağlamıştır. Daha önce de belirtildiği gibi saf silisyum ile oluşturulan hücrelerde çalışma elektrotunun şarj transferi silisyum tanelerinin bakır folyoya temas eden yüzeyleriyle sınırlı kalmaktadır. Her ne kadar elektrolit yüzey üzerinden difüzyona uğrasa da yarı iletken olan silisyum nanopartikülleri akım toplayıcı üzerinde pasif tabaka oluşturmaktadır. Yapılan EIS analizleri, iletken karbon ilavesinin hücre içerisindeki şarj transfer direncine olan katkısını açık bir şekilde göstermektedir. Bu katkı elektrokimyasal reaksiyonlara da açık bir şekilde yansımaktadır.



Şekil 5.3. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanan elektrotların CV analizleri.

Saf silisyum ve iletken karbon takviye edilmiş silisyum numuneleri ile hazırlanan elektrotlar, bir buton tipi yarı hücre içerisinde lityum çip karşıt elektrot kullanılarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Elektrotların 0,025V ve 1,5V potansiyel aralığındaki ilk beş çevrim CV eğrileri Şekil 5.3a. ve Şekil 5.3b.'de görülmektedir. Saf silisyum ile hazırlanan elektrotun potansiyel değerleri çok düşük okunduğu için reaksiyonların net görülmesi açısından iki analiz in skalaları eşit olarak verilmemiştir. Elektrotların reaksiyon mekanizmaları açısından incelendiğinde ise Şekil 5.3a.'daki saf silisyuma ait eğride ilk katodik taramada, 1V ile 0,3V potansiyelleri arasında lityuma karşı ortaya çıkan geniş bir pik görülmektedir. Bu pik ilk deşarjda silisyum üzerinde oluşan SEI tabakasının oluşumuna ve elektrolitin yan reaksiyonlarına işaret etmektedir. Bu pik sonraki çevrimlerde azalmakta ve hatta kaybolmaktadır. Şekil 5.3b.'deki iletken karbon takviyeli silisyumun CV analizi incelendiğinde ise SEI tabakasını ifade eden bu reaksiyon pikinin daha basık olduğu görülebilmektedir. Aynı zamanda açık hücre potansiyelinin de iletken karbon takviyesiyle birlikte arttığı rahat bir şekilde fark edilmektedir. 0,025 V civarında her iki elektrotta da keskin katodik pik net bir şekilde görülmektedir. Bu ana pik kristalin silisyumun lityum ile alaşımlanıp amorf silisyuma (Li_xSi) dönüşümünü ifade etmektedir. Bu lityumlama fazı güncel çalışmalarda genel olarak $Li_{12}Si_7$ ve $Li_{15}Si_4$ olarak ifade edilmektedir. Her iki elektrot için de şarj işlemi sırasında (Lityum de-alaşımlama) 0,22 V ve 0,53 V potansiyelleri civarında iki net pik artan çevrimle birlikte gelişmektedir ve amorf Li_xSi alaşımlının kristalin silisyuma dönüşümünü ifade etmektedir. Karbon takviye edilmiş silisyumun anodik ve katodik pikleri incelendiğinde daha keskin ve potansiyel değerlerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise, Li-Si reaksiyonlarının ileriki

çevrimlerdeki göreceli olarak istikrarından kaynaklanmaktadır. Her iki elektrotun karşılaştırması açısından belirleyici bir fark görülebilmektedir. Bu davranış karbon takviyeli elektrotun uygun elektrot kinetik işlemi ve elektro katalitik aktivitesi ile ilişkilendirilmektedir [151, 166, 167].

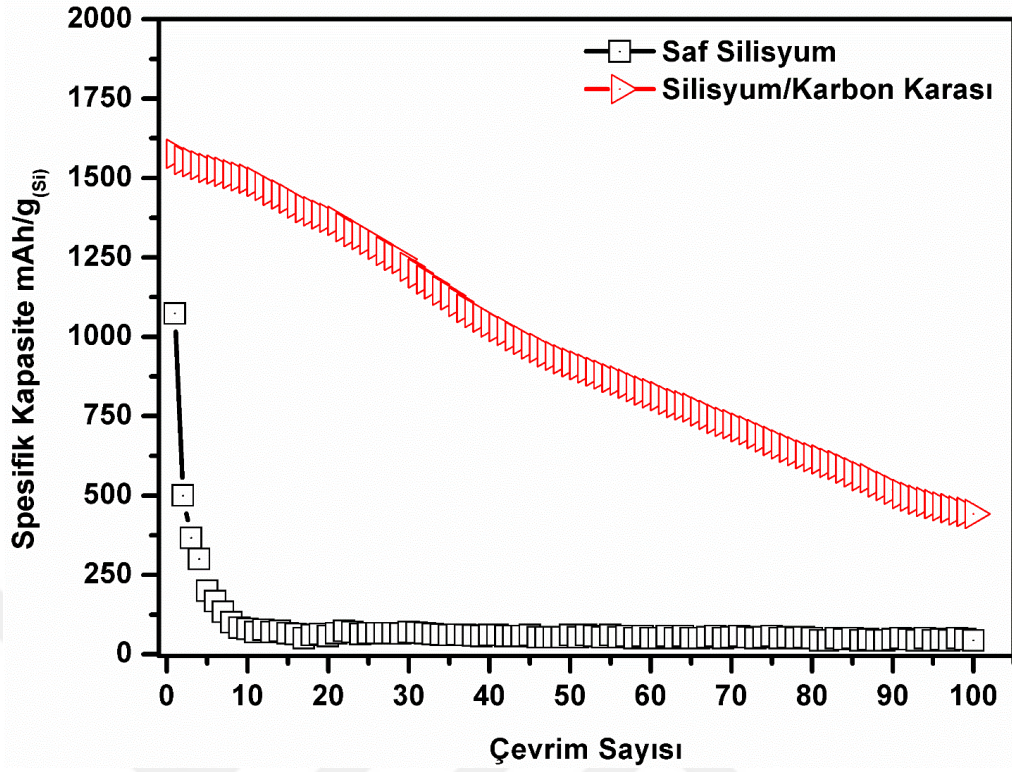


Şekil 5.4. Saf Silisyum (a) ve Silisyum/Karbon Karası (b) ile hazırlanan elektrotların ilk 100 çevrime ait şarj-deşarj testleri.

CV eğrilerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda elektrotlar yarım hücre içerisinde lityuma karşı 0,025V-1,5V potansiyel değerleri arasında C/20 hızında galvanostatik şarj-deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Şekil 5.4.'te saf silisyum ve karbon takviye edilmiş silisyum ile üretilmiş elektrotlarla oluşturulan hücrelerin 1.,2.,50. Ve 100. çevrimlerine ait şarj-deşarj profilleri yer almaktadır. Elektrokimyasal hücrelerin kapasitesi, elektrot içerisindeki silisyum miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Her iki elektrotun CV testlerindeki ilk katodik taramalardaki eğim ile şarj-deşarj testlerindeki 0,025V ve 1V arasındaki ilk deşarj eğrisi birbirine benzemektedir. Bu eğilme noktaları ileriki çevrimlerde kaybolmaktadır. Bu da ilk çevrimde elektrot üzerinde oluşan SEI tabakasına işaret etmektedir. Saf silisyum ile hazırlanan elektrotun başlangıç deşarj kapasitesi 1073 mAh/g olarak ölçülmüştür. Şarj reaksiyonları ise 413 mAh/g kapasite değeri ile sınırlı kalmıştır. Bu ilk çevrimdeki şarj ve deşarj kapasiteleri arasındaki büyük fark, SEI tabakası oluşumunda kaybedilen lityum iyonlarıyla açıklanmaktadır. Aynı zamanda lityum ile reaksiyona girip amorf faza dönüşen silisyum tanelerinin geri dönüşümsüz bir karakter göstermesi hem ilk şarjda hem de sonraki çevrimlerde kapasitenin hızlı bir şekilde düşmesine sebep olmaktadır. Zaten ikinci çevrimdeki kapasite değerine de bakıldığı zaman saf silisyumun deşarj kapasitesinin %53'lük bir

kayba uğrayarak 501 mAh/g olduğu görülmektedir. Nitekim bu düşüş hızlı bir şekilde devam edip 3-5 çevrim sonunda hücrenin kullanılamaz hale gelmesiyle sonuçlanmıştır. Karbon takviye edilmiş silisyumla hazırlanmış hücrenin şarj-deşarj testinde ilkdeşarjda 1576 mAh/g'lık bir kapasite elde edilmiştir. Bu değer saf silisyumun yaklaşık 1,5 katıdır. Karbon ilavesi ile hücre içerisindeki reaksiyonlar artırılmıştır. Aynı zamanda bu takviyenin geri dönüşümlü reaksiyonlara da katkısı olmuştur. Çünkü ilk çevrimdeki şarj kapasitesi 1420 mAh/g olarak ölçülmüştür. Şekil 5.4b.'den de görüleceği üzere, ilk çevrimdeki SEI oluşumunun ardındandeşarj potansiyeli 0,025 V ve 0,2 V aralığında meydana gelmektedir. Bu reaksiyon aralığı kristalin silisyumun lityumlanmasını gösteren aynı zamanda CV analizinde de 0,025V değerinde görülen geniş pik ile eşleşmektedir. İkincideşarjdaki bu reaksiyon 1557 mAh/g'lık bir kapasite ile sonuçlanmıştır. Bu da yaklaşık %99'luk bir kapasite korunumuna karşılık gelmektedir. Karbon takviyesi ile birlikte kapasitedeki hızlı düşüş yavaşlamış kademeli bir düşüşe dönüşmüştür. Bu düşüş Şekil 5.5.'te de net bir şekilde görülmektedir.

Elektrotların ilk 100 çevrimdeşarj değerleri karşılaştırıldığında karbon takviyesinin pozitif etkisi çok açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Siyah karelerden oluşan eğri saf silisyuma aitdeşarj değerlerini, kırmızı üçgenden oluşan eğri ise karbon ilave edilmiş silisyuma aitdeşarj eğrilerini temsil etmektedir. Saf silisyumun ilk çevrimden sonra kapasitesinin hızlı bir şekilde düşmesine karşın karbon ilavesi ile Li-Si kristalin amorf geçişlerinin yanı sıra ve geri dönüşümlü reaksiyonlarının arttığı gözlemlenmektedir. Karbon ilavesine rağmen her ne kadar kapasitede artışlar gerçekleşmiş olsa da elektrokimyasal kararlılık açısından tatmin edici değildir. Çünkü artan çevrimlerle birlikte hücrenin kapasitesi kademeli bir şekilde düşmektedir ve 100 çevrim sonunda 442 mAh/g değerine ulaşmaktadır. Bu kadar az çevrimlerde bile %72 gibi bir kapasite kaybı ticari olarak düşünüldüğünde görmezden gelinemeyecek boyuttadır.



Şekil 5.5. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon Karası ile hazırlanan elektrotların ilk 100 çevrim deşarj kapasitesi değerleri.

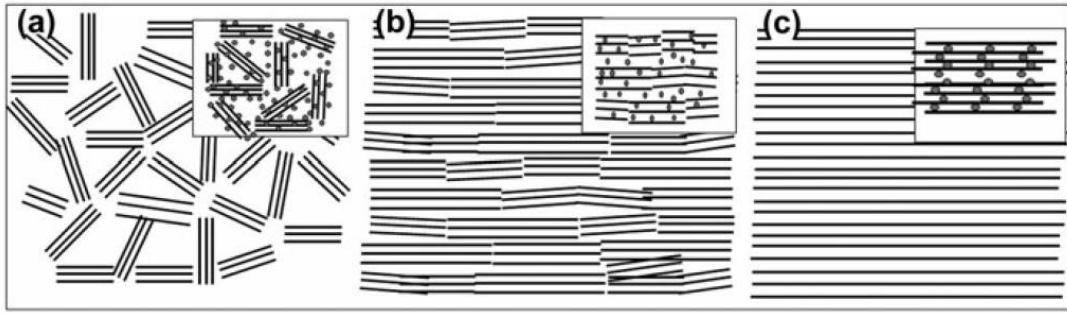
Bu düşüşün sebebi ise silisyum esaslı elektrotların tek probleminin düşük iletkenlik olmamasıdır. Silisyum tanelerin elektrolitle doğrudan teması sonucu meydana gelen SEI tabakasının yüzeyde pasif bir tabaka oluşturup geri dönüşümlü reaksiyonları kısıtlaması da kapasiteyi düşüren ana etkenlerden bir tanesidir. Eğer bu SEI tabakası kontrol altına alınamazsa silisyumun tamamen pasif bir tabaka içerisine gömülüp lityum iyonları ile bağlantısının kopmasına sebep olmaktadır. Kapasite düşüşünün bir diğer önemli sebebi ise hacim genişmesidir. Silisyumun lityum ile reaksiyona girmesi sonucu %300'lere varan hacim genişmesi gerçekleşmektedir. Bir elektrokimyasal hücre için bu çok ciddi bir değerdir. Hacimdeki bu artış, hücre içerisinde mekanik gerilmelere yol açmaktadır. Aynı zamanda elektrotun pulverizasyonuna da sebep olmaktadır. Parçalanmış taneler elektronik olarak pasif olan seperatörün kenarından sızıp karşı elektrota doğru akmakta ve dolayısıyla kısa devre gerçekleşebilmektedir.

Bütün bu sebepler doğrultusunda tez kapsamında silisyuma yalnızca basit karıştırma yöntemiyle iletken karbon takviyesinin yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda

SEI oluşumunu azaltmak için silisyumun elektrolit ile doğrudan temasını engellemek ve mekanik gerilmeleri azaltmak için de bazı işlemlerin yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun için son derece yenilikçi ve özgün yöntemler kullanılarak silisyum/karbon yolk-shell yapıları üretilmiştir. Bu nanomimarinin üretimi, karakterizasyonu, elektrokimyasal sonuçları ve lityum iyon pillerdeki faydaları bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde tartışılacaktır.

5.2. Silisyum/Karbon Yolk-Shell Yapısı

Karbon esaslı malzemeler lityum iyon pillerde tek başına anot malzemesi olarak kullanılabilirdiği gibi yoğun bir şekilde takviye elemanı olarak da kullanılabilir. Bunun başlıca sebepleri, karbonun kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlılığı, mekanik ve termal etkilere karşı gösterdiği direnç ve elektrokimyasal hücre içerisinde dezavantaj oluşturacak yan ürünler içermemesidir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda karbon takviyesinin avantajlarından yoğun bir şekilde bahsedilmişti. Fakat gelişen teknolojiye ayak uydurabilmek adına daha yenilikçi yöntemler kullanılarak özgün mimarilerde üstün özelliklerin elde edilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Her ne kadar karbon nanomalzemeleri yüksek enerji yoğunluğu gösterebilirler de ölçeklenebilirlikleri, üretim maliyetleri ve geri dönüşümsüz başlangıç yüksek kapasiteleri sebebiyle ticari lityum iyon bataryalar için kullanımını sınırlamaktadır. Fakat sert karbonlar, Şekil 5.6a.'da gösterildiği gibi düzensiz kristal yapıları nedeniyle, ölçeklenebilirlik kolaylığı, iyileştirilmiş enerji yoğunluğu ve makul derecede iyi bir çevrim performansı gibi ek avantajlar sağlar. Şekil 5.6, Franklin ve arkadaşları [169] tarafından rapor edildiği gibi üç farklı karbon malzemenin mikro yapısını gösterirken, bu şekillerin içerisine eklenmiş resimlerde farklı karbon mikro yapıları içine lityum yerleştirilmesini göstermektedir.

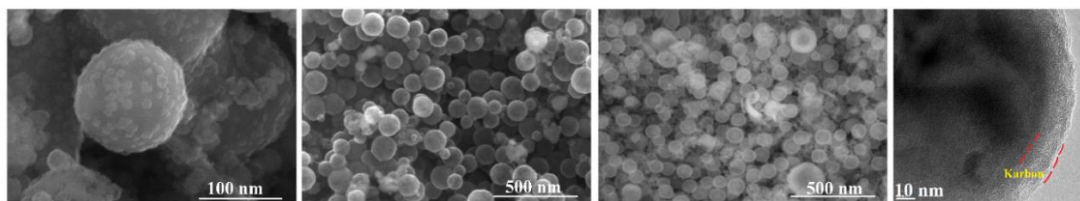


Şekil 5.6. Sert karbonun (a), yumuşak karbonun (b) ve grafitik karbonun (c) mikro yapısı. Şekillerin içerisine gömülü mekanizmalar ise bu karbonlara karşılık gelen lityum yerleştirme mekanizmalarıdır [168].

Sert karbon elektro-yerleştirme mekanizması ilk olarak Dahn ve arkadaşları [170] tarafından kart evi modeli ile açıklanmıştır. Bu sert karbon malzemeler için yüksek kapasiteler, kart evi gibi düzenlenmiş küçük grafen levhaların oluşturduğu nanoporların iç yüzeyindeki Li iyonunun adsorpsiyonuna, Li_2 kovalent bileşiğinin iki benzen halkası arasında hapsedilmesine ve bunun yanında lityumun kenarlarda ve yüzeyde LiC_6 stokiyometrisi şeklinde grafen tabakaları arasına yerleşmesine bağlanmıştır [171, 172]. Bu kristalin kusurların yanı sıra, lityum metale çok reaktif olan yüzey fonksiyonel gruplarının (-OH, -COOH) ve hidrojen içeriğinin varlığı da bu sert karbon malzemelerin genel elektrokimyasal performansını belirlemede önemli bir rol oynar [170, 172-175]. Hızlı şarj deşarj özellikleriyle birlikte geliştirilmiş kapasitesi sayesinde sert karbon malzemeleri bilim dünyasının oldukça ilgisini çekmektedir. Bunun bir sonucu olarak, lityum iyon piller için esas olarak polimerlerin malzemelerin ve biyokütlenin karbonizasyonundan türetilmiş çeşitli sert karbon malzemeleri çalışılmıştır [176]. Biyokütleden türetilmiş sert karbon ile karşılaştırıldığında, polimer türevi karbonların farklı mikro ve nanofabrikasyon yöntemleri kullanılarak morfolojilerini ayarlamak daha kolay olduğu için tercih edilmektedir. Çeşitli polimer öncü malzemeleri arasında, resorsinol-formaldehit jelinden türetilen karbon jeller, daha yüksek karbon verimleri (yaklaşık %55), ayarlanabilir morfoloji, yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle özel ilgi konusu olmuştur [168].

Bu bölümde silisyum partiküllerinin etrafı önce harcanabilir bir tabaka ile kaplanıp ardından karbon tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra harcanabilir tabakanın

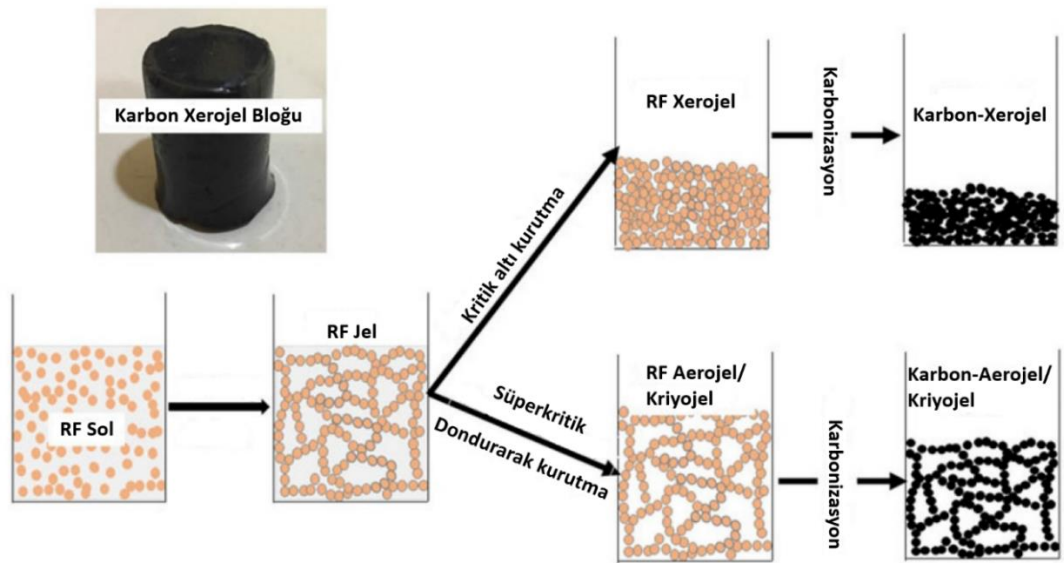
sistemden uzaklaştırılıp yapı içerisinde boşluk oluşturmak suretiyle yolk-shell nanomimarisi elde edilmiştir. Bu nanomimari birçok avantajı da beraberinde getirmektedir. Öncelikli olarak karbon kapsül içerisinde kalan silisyum taneleri doğrudan elektrolit ile temas etmediği için SEI tabakasının oluşumu kısıtlanmaktadır. Ayrıca her bir silisyum partikülü ayrı ayrı karbon kapsül içerisine alındığı için elektriksel olarak sürekli bir iletim mekanizması oluşmaktadır. Bir başka önemli avantaj ise, silisyumun elektrokimyasal reaksiyonları sırasında meydana gelen hacim genişmesi bu karbon kapsül sayesinde tolere edilebilmektedir. Çünkü zaten kapsül içerisinde serbest bulunan silisyum taneleri hacim genişlemesine uğradığı zaman ilave bir gerilim oluşturmamaktadır. Elektrokimyasal hücre içerisinde gerilimin artması elektrokimyasal kararlılığı düşürdüğü gibi yapısal bütünlüğün de bozulmasına yol açmaktadır. Tez çalışmaları kapsamında silisyum/karbon yolk-shell yapısı sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kısaca açıklamak gerekirse ticari olarak satın alınan silisyum nanopartiküllerinin etrafı öncelikli TEOS ile kaplanmıştır. Bu işlem sonrasında yapı Si@SiO₂ şekline dönüşmüştür. Daha sonra elde edilen Si@SiO₂ core-shell mimarisi homojen bir şekilde resorsinol-formaldehit (RF) jel ile kaplanıp ardından 700 °C'de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu prosesin üretim aşamaları deneysel çalışmalar bölümünde Şekil 4.2.'deki modelde de ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Si@SiO₂ yapısı üzerindeki homojen karbon tabakası küresel biçimdedir ve Şekil 5.7.'deki SEM ve TEM resimlerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 5.7. Karbon kaplanmış silisyum tanelerinin HF asit ile işleme tabi tutulmadan önceki SEM ve TEM resimleri.

Standart ikincil elektron yöntemiyle elde edilmiş SEM görüntülerinde karbon kaplanmış silisyum tanelerinin homojen ve yaklaşık 150-200 nm aralığında olduğu görülmektedir. Her ne kadar tanelerin etrafının karbonla kaplı olduğu görüle de merkez ile yüzey arasındaki faz farkı bu yöntemle ayırt edilememektedir. Bu yüzden taneler üzerinden geri saçılımlı elektron yöntemi ile görüntüler alınmıştır. Bu yöntem,

taneler üzerindeki farklı fazları ayırmaya ve silisyum üzerindeki karbon tabakasının görülmesine olanak sağlamıştır. Geri saçılımlı elektron yöntemi ile alınan SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi her bir silisyum tanesi ayrı ayrı karbon tabakası ile kaplanmıştır. En küçük taneden en büyük taneye kadar karbon tabakası homojendir. Demek oluyor ki kaplama prosesinin optimizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yüzeyle ilgili karbon tabakasını daha yakından inceleyebilmek ve kalınlık kontrolünü yapabilmek adına TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Açıkça görülmektedir ki karbon tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 20 nm civarındadır.



Şekil 5.8. Farklı karbon jelleri sentez işlemlerinin şematik görünümü ve bir karbon xerojel bloğun dijital görüntüsü [168].

RF organik jel 1989 yılında ilk defa Pekala ve arkadaşları [97] tarafından resorsinol ve formaldehitin hidrolizi ve yoğunlaşması esasına dayanarak sentezlenmiştir. Bu organik jel kurutma prosesine göre 3 farklı türde sınıflandırılmaktadır. Bunlar, aerojeller (süper kritik kurutma), xerojeller (fırın kurutma) ve kriyojellerdir (dondurularak kurutma) [177, 178]. Şekil 5.8.'de RF bazlı jellerin şematik görünümü ve bunlara karşılık gelen karbon jelleri sentez işlemi ve bir karbon xerojel bloğunun dijital görüntüsü verilmektedir. Süperkritik kurutma ve dondurularak kurutma işlemlerinde, kurutma sırasında polimer ağının çökmesini önlemek için aşırı basınç ve solventler ve karbon dioksit gibi harici maddelerin dâhil edilmesini gerektirebilmektedir. Bu iki kurutma yönteminde (süper kritik ve dondurularak

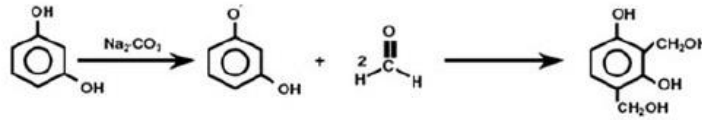
kurutma), polimer jel ağı, kurutma işlemi sırasında çökmez, bu da düşük yoğunluklu çok gözenekli aerogeller ve kriyojellerle sonuçlanır. Bununla birlikte, kurutma eğer ortam basıncında gerçekleşirse, yüzey gerilimindeki artıştan dolayı ağın büzülmesi ve çökmesi durumları görülebilir. Bu organik jellerin karbonizasyonu, farklı fizyokimyasal özelliklere sahip karbon jelleri ile sonuçlanır.

Karbon aerogel ve kriyojeller yüksek yüzey alanları nedeniyle süperkapasitörler için detaylı olarak incelenmiştir. Ancak karbon xerojeller, gözeneksiz morfolojileri nedeniyle yakın zamana kadar çok fazla ilgi görmemişlerdir. Son zamanlarda karbon xerojellerinin sentezi, gözeneksiz fakat çok çeşitli morfolojilerde yüksek yüzey alanı avantajlarını bir arada sağlaması nedeniyle tekrardan ilgi görmeye başlamıştır. Bu teknik özelliklerin yanı sıra, sofistike süperkritik ve dondurularak kurutmaya kıyasla basit fırın kurutması nedeniyle ucuz bir şekilde karbon xerojelleri hazırlanabilir. Elektrot uygulamalarında karbon xerojellerin bir başka önemli avantajı, düşük hacimle birlikte yüksek yoğunluk göstermesidir. Elektrot yoğunluğunun daha yüksek olması, daha yüksek spesifik hacimsel interkalasyon kapasitesiyle sonuçlanır. Karbon xerojelin yoğunluğu yaklaşık olarak $1,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Buradaki karbon aerogellerinin çok düşük bir yoğunluğa sahip ($0,43\text{-}0,98 \text{ g/cm}^3$) olduğu düşünülürse, karbon xerojel esaslı elektrotların hacmi neredeyse iki kat daha düşmektedir. Bu da lityum iyon pillere aynı oranda avantaj olarak yansımaktadır [168, 179, 180].

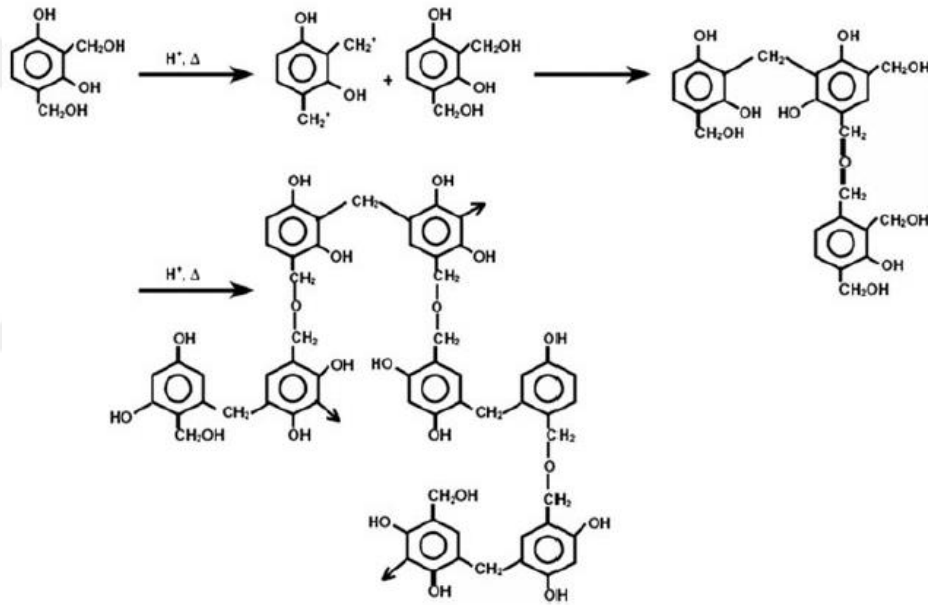
Resorsinolün formaldehit işlemi ile sol jel polimerizasyonu iki aşamalı bir işlemdir, monomerlerin koloidal çözeltisinin (sol) oluşumu ve ardından jel oluşumudur (birbirine bağlı bir parçacık ağı). Sol-jel işleminde polimerizasyon, sulu ortam veya organik çözücülerde ve polimerizasyon katalizörlerinde (Na_2CO_3 , NaOH ve KOH) gerçekleşen sol-jel sentezinde jel oluşumunu mümkün kılar [178, 181-183]. RF sol-jel ilavesi ve yoğunlaşma reaksiyon mekanizması, Şekil 5.9.'da açıklanmaktadır. RF jeline ek olarak, fenol-formaldehit, fenolik-furfural ve melamin-formaldehit ve resorsinol-furfural jelleri gibi çeşitli organik jeller de hazırlanmış ve çeşitli uygulamalar için çalışılmıştır [181, 184-186]. RF sol hazırlanması, homojen bir çözelti elde etmek için resorsinol peletlerinin oda sıcaklığında formaldehit içerisinde çözünmesi ile başlar. Ayrı hazırlanan bir polimerizasyon katalizörlü sulu çözelti hazır

RF çözeltisiyle karıştırılır ve kahverengimsi homojen çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Hidroksimetil türevleri oluşumu, resorsinol anyon ve formaldehit arasındaki reaksiyondan başlar. Ayrıca, bu hidroksimetil türevleri, prosedür çapraz bağlı kümelere (7-10 nm) yönelik yoğunlaşma polimerizasyon reaksiyonuna katılır ve bu koloidal parçacıkların bir sıvı içinde oluşumuna sol formasyonu adı verilir.

Ekleme Reaksiyonu



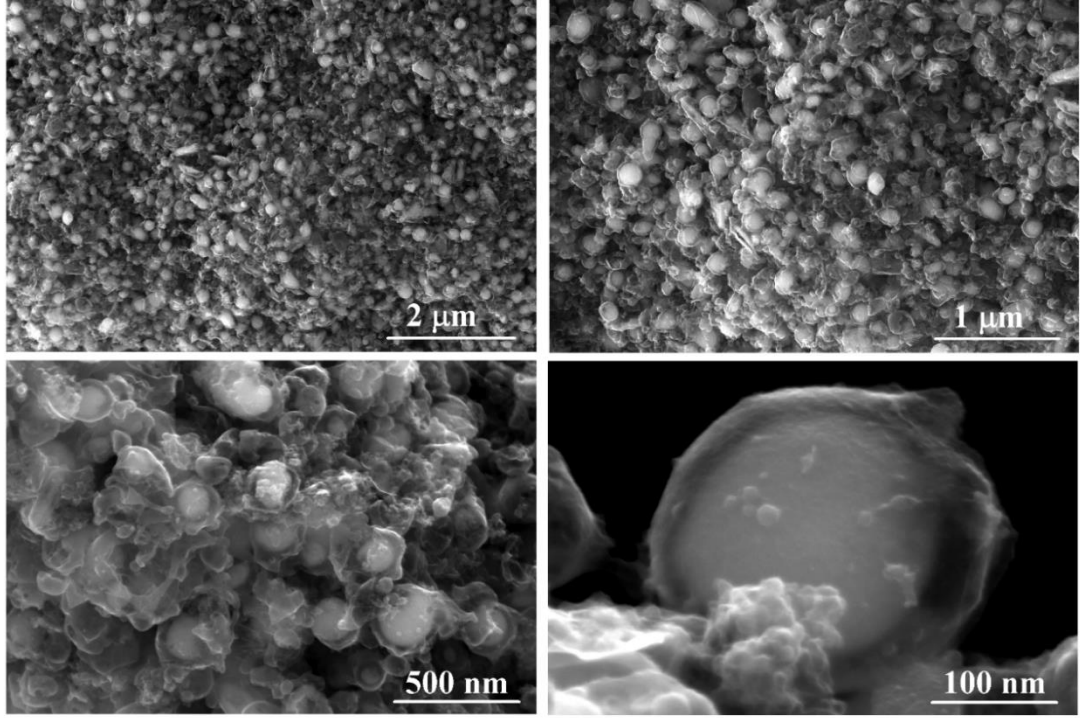
Yoğunlaşma Reaksiyonu



Şekil 5.9. Resorsinol ve formaldehit polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi [168, 178].

Yaşlanma sonrasında, bu koloidal parçacıklar ayrıca mikron altı gözenekli sert bir ve birbirine bağlı şekilde bir ağ oluşturur. Bu ters emülsiyonlaştırma yöntemi öncelikle mikron ve mikron altı büyüklüğünde küresel RF partiküllerinin sentezi için kullanılır. Bununla birlikte, gözenekli, çukurlu ve yoğun mikroküreler, nano-yüzlü mikroküreler, mikrokapsüller ve fraktal benzeri yapılar gibi çok çeşitli morfolojiler, pH, sol konsantrasyonu, katalizör miktarı, karıştırma süresi ve yüzey aktif madde gibi ters emülsiyonlaşma sentezi parametreleri değiştirilerek elde edilebilir. Tez çalışmaları kapsamında üretilen silisyum/karbon yolk-shell nanomimarisi, küresel silisyum

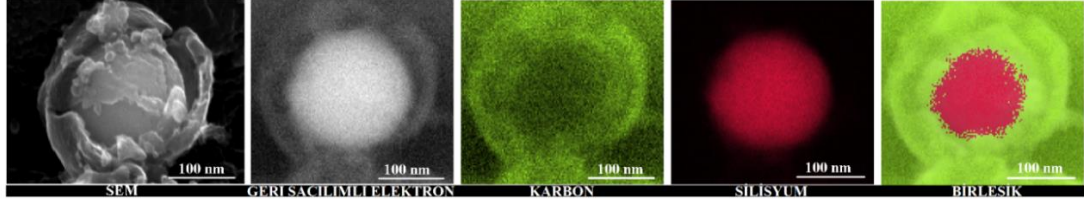
tanelerinin üzerine küresel karbon kaplanmasıyla elde edilmiştir. Karbon kabuk ile silisyum çekirdek arasındaki harcanabilir SiO_2 tabakası HF asit yardımıyla istemli ve kontrollü bir şekilde sistemden uzaklaştırılmıştır. Bu yolla elde edilen silisyum/karbon yolk-shell yapılarının SEM görüntüsü Şekil 5.10.'da verilmektedir.



Şekil 5.10. HF asit ile işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen silisyum/karbon yolk-shell nanomimarileri.

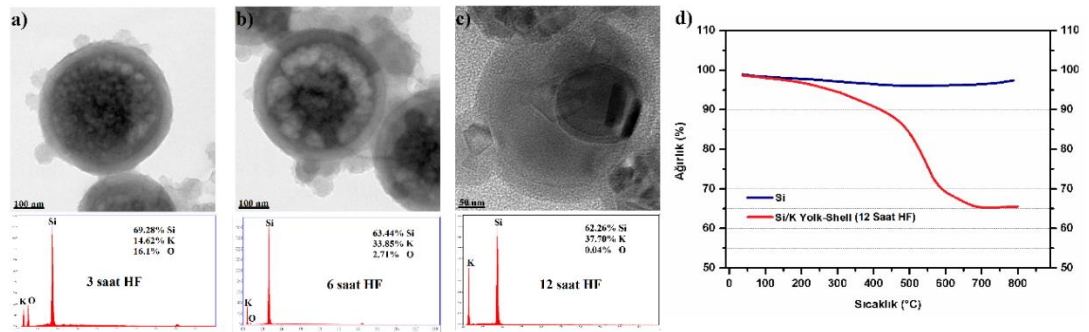
Düşük ve yüksek büyütmelerdeki SEM görüntülerinden de net bir şekilde anlaşıldığı gibi, silisyum partikülleri homojen bir şekilde dağılım göstermiş ve bütün silisyum partikülleri karbon kabuk içerisine hapsolmüştür. Ayrıca silisyum partikülleri arasında aglomerasyon da görülmemektedir. HF asit ile işlem sonrası harcanabilir tabaka olan SiO_2 fazının sistemden uzaklaşmasıyla karbon kabuk saydamlaşmıştır ve içerisindeki silisyum net bir şekilde görülebilmektedir. Bu da başarılı bir kaplama işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ek olarak, silisyum/karbon yolk-shell yapısının morfolojik ve bileşim özelliklerini daha iyi anlayabilmek adına elementel haritalama analizi ile silisyum ve karbon elementlerinin dağılımları Şekil 5.11.'de gösterilmektedir. Yapılan analizde yeşil alanlar amorf karbonun dağılımını gösterirken, kırmızı alanlar ise silisyum nanopartiküllerinin dağılımını temsil

etmektedir. Homojen yolk-shell yapısı ise geri saçılımlı elektron SEM resmi ve birleşik taramalı EDS resmi ile açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.11. Silisyum/Karbon yolk-shell nanomimarisinin EDS nokta haritalama analizi.

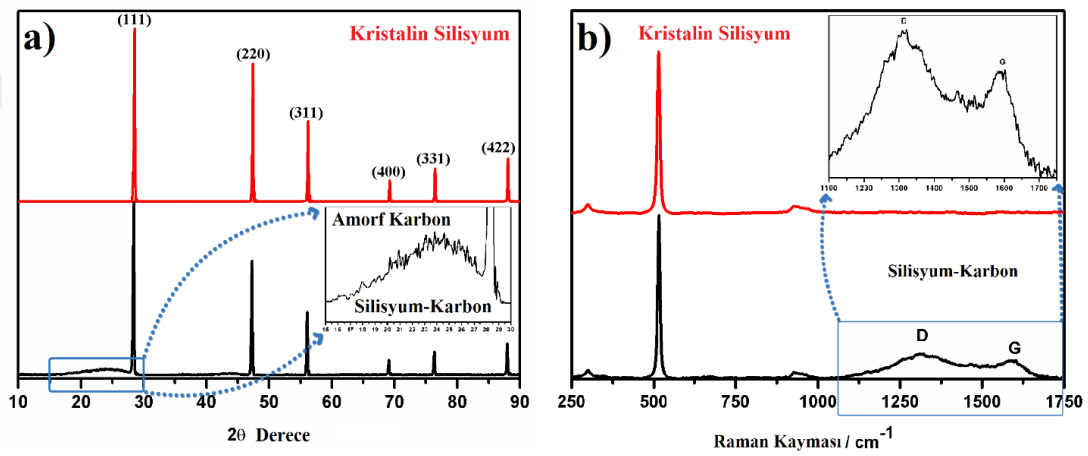
Bütün bu şekillerden anlaşılmaktadır ki, amorf karbon tabakası silisyum nanopartikülün etrafında homojen ve dairesel bir şekilde bulunurken silisyum nanopartikülleri ise ortada serbest bir şekilde konumlanmıştır. Beklendiği gibi, yolk-shell yapı iç boşluk alanına sahiptir ve önemli bir poroziteye sebep olmaktadır. Bu da silisyumun hacim genişmesi için rahat bir ortama olanak sağlamaktadır. Sonuç olarak hacim genişmesi sırasında silisyumun yapısal bütünlüğünü korumasına yardım etmektedir. Ek olarak her bir yolk-shell yapısının birbirine iyice temasından kaynaklanan elektron ara yolları sayesinde şarj transferi hızlanmaktadır ve lityumun reaksiyonuna olumlu bir katkıda bulunmaktadır. Ayrıca silisyum nanopartiküllerinin aglomere olmaması da elektrokimyasal işlemler sırasında mekanik gerilim oluşumlarını azaltmaktadır. Böylece karbon kabuğun çok çabuk bir şekilde kopması engellenmiş ve elektrokimyasal özelliklere olumlu bir şekilde katkı sağlayıp çevrim ömrünü artırmıştır.



Şekil 5.12. Harcanabilir SiO_2 tabakasını sistemden uzaklaştırmak için HF süresinin (3 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c) etkisinin TEM ile analizi, saf silisyum ve 12 saat HF asit ile işleme tabi tutulmuş silisyum/karbon yolk-shell kompozitinin TGA eğrisi (d).

Silisyum/karbon yolk-shell kompozit yapılarının HF ile işleme tabi tutulma zamanının yapı üzerindeki etkisini incelemek için, nanokompozit yapılar aynı oranlardaki çözelti içerisinde farklı zamanlarda (3-6-12 saat) işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen iç boşluk yapıları TEM yardımıyla Şekil 5.12a,b,c.'de gösterilmektedir. HF asit ile işleme tabi tutmanın esas amacı Si@SiO₂/K yapısından SiO₂ harcanabilir tabakayı gidermek olduğu için, şekilde de görüldüğü gibi HF işlem zamanı arttıkça çekirdek yoğunluğu azalmaktadır. Bunun tersine, düşük HF işlem zamanı uygulandığı zaman daha kaba bir çekirdek görülmektedir. HF asit aynı zamanda yapıyı temizlemektedir. Yani, oksitler, organik ve inorganik kalıntılar gibi istenmeyen kalıntıların giderilmesine yardımcı olmaktadır. Bu bilgilerden yola çıkarak, HF ile işlem zamanı arttıkça yapıdaki SiO₂ miktarının azaldığını görülmektedir. Buna bağlı olarak, yapıdaki SiO₂ miktarı azaldıkça boşluklu yapının iç boşluk hacmi de artmaktadır. Bu sonucun en önemli faydalarından biri, silisyumun elektrolitle ıslanabilirliğinin artıp yapıdaki reaksiyonlara ciddi oranda katkıda bulunmasıdır. Aynı zamanda daha fazla boşluk hacmi sayesinde silisyumun hacim genleşmeleri sonucu karbon kabuğa yapmış olduğu baskı ve dolayısıyla hücre içerisindeki gerilim de önemli derecede azalmaktadır. Bu da elektrokimyasal reaksiyonların tekrarlanabilirliğine ve kapasitenin korunmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca EDS analizleri ile yapıdaki Si, O ve K oranları tespit edilmiştir. 3 saatlik bir HF işlem sonrası yapıda % 69,28 Si, % 14,62 K ve % 16,1 O bulunmaktadır. HF işlem zamanını 12 saate çıkardıktan sonra ise, EDS analizlerindeki O piki neredeyse kaybolmuştur. Bu da Si@SiO₂/K yapısındaki SiO₂ harcanabilir tabakanın neredeyse tamamının giderildiğini göstermektedir. Yapıdaki silisyum ve karbon oranının daha iyi anlaşılması adına 12 saat HF asit ile işleme tabi tutulmuş kompozit yapıya termal analiz testi yapılmıştır. Sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek adına saf silisyumun da termal analizi kompozit yapı ile birlikte Şekil 5.12d'de yer almaktadır. Termal analizler kuru hava atmosferi altında 10 °C/dakika'lık bir ısıtma hızında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar eşit koşullarda gerçekleştirilmiştir. Her iki yapıda da yaklaşık 250 °C'ye kadar bir ağırlık azalması gerçekleşmiştir. Bunun nedeni ise yapılardaki nemin sistemden uzaklaşmasıdır. Ardından saf silisyumun termal analiz eğrisinde ağırlık artışı meydana geldiği görülmektedir. Çünkü silisyum yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye maruz kalmaktadır. Silisyum/karbon yolk-shell yapısında ise ağırlık düşüşü 250 °C'den sonra da devam etmektedir. Yaklaşık 700 °C'ye kadar

devam eden bu düşüşün sebebi, yapıdaki amorf karbonun ayrışması ve sistemden uzaklaşmasıdır. Yolk-shell yapısındaki bütün karbonun ayrıştığı noktadaki silisyum miktarının yaklaşık olarak %65 olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal testler öncesinde bu analizin yapılmış olması oldukça önemlidir. Çünkü hücrenin kapasitesi hesaplanırken yapıdaki silisyum miktarı esas alınmaktadır. Aynı zamanda yolk-shell kompozitinin termal analiz farklı bir bileşiğin dekompozisyonuna ait eğrinin bulunmaması da 12 saat HF asit işleme sonrası yapıda yalnızca silisyum ve karbonun kaldığının bir göstergesidir.



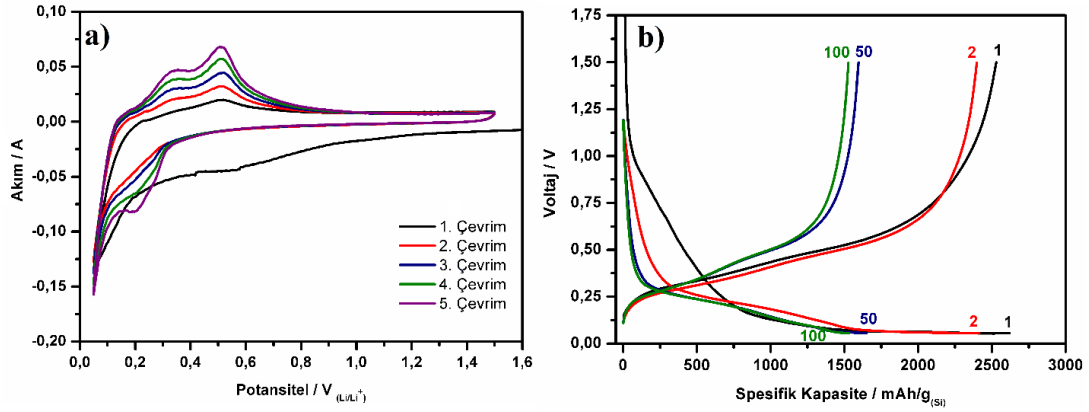
Şekil 5.13. Saf Silisyum ve Silisyum/Karbon yapılarının (a) XRD analizi (b) Raman Analizi.

Üretilen nanokompozit yapının faz kristalografisi Şekil 5.13a.'da görülen XRD analizleriyle desteklenmiştir. Silisyum nanopartiküllerinin XRD üzerindeki pik pozisyonları $28,42^\circ$, $47,28^\circ$, $56,08^\circ$, $69,10^\circ$, $76,34^\circ$ ve $87,98^\circ$ değerleri ile eşleşmektedir ve sırasıyla (111), (220), (311), (400), (331) ve (422) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Silisyumun karakteristik piklerinden de anlaşılacağı gibi, karbonizasyon işleminden önce ve sonra ciddi bir faz farkı gözlenmemektedir. İşlem görmemiş silisyum nanopartiküllerinin karakteristik keskin difraksiyon pikleri ile karşılaştırıldığında, karbon kaplama prosesinden sonraki silisyum pikleri kendi kristalin yapısını koruduğu gibi $15,52^\circ$ ve $27,39^\circ$ arasında yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Şekil 5.13a.'nın içerisine gömülmüş küçük şekilde de görülen bu zayıf geniş difraksiyon piki amorf karbon ile ilişkilendirilmektedir. Bunun dışında silisyum/karbon yolk-shell yapısına ait XRD analizinde SiO_2 ve SiC fazlarına ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bu da harcanabilir tabakanın (SiO_2) yapıdan

tamamen uzaklaştırıldığını ve silisyum ve karbon arasında herhangi bir kimyasal bağ kurulmadığına işaret etmektedir.

Silisyum/karbon yolk-shell oluşumundaki kristal yapı hakkında daha fazla bilgi edinmek adına Şekil 5.13b.'de görülen Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Silisyum çekirdeğin etrafındaki karbon kabuk ve iç boşluk hacminin başarılı üretimi Raman spektra ile bir kez daha doğrulanmıştır. Her iki analiz içindeki $514,5 \text{ cm}^{-1}$ üzerinde bulunan Raman kayması kristalin silisyumun spektrumuna işaret etmektedir. Saf silisyum ve silisyum/karbon yolk-shell yapısının Raman analizleri arasındaki ana fark 1320 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1} kayma değerlerinde görülmektedir. Bu kaymalar sırasıyla D bandına ve G bandına işaret etmektedir ve Şekil 5.13b. içerisindeki küçük resimde de net bir şekilde görülmektedir. Bu Raman değerleri karbon malzemelerinin karakteristik Raman piklerine işaret etmektedir. D bandı düzensiz karbonu temsil ederken (boşluklar ve diğer kusurlar), G bandı (teğetsel mod) sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerini ifade etmektedir. Ek olarak, karbonun yapısal karakteristiği (katman yapısının mükemmelliği, kenar düzleminin özellikleri ve kristal yüzlerin sınırı) ile D ve G bantlarının nispi yoğunluk oranı arasında doğrudan bir bağlantı vardır. D bandının yoğunluğu G bandından yüksek olduğu zaman, karbon yapısı yüksek oranda kusur içermektedir. Bu çalışma kapsamında üretilen silisyum/karbon yolk-shell numunesinin Raman analizinde ortaya çıkan D bandının şiddetinin G bandının şiddetine oranı (I_D/I_G) 1,38 olarak ölçülmüştür ve bu da silisyum nanopartikülleri etrafında düzensiz sp^2 karbon yapısının oluşumuna işaret etmektedir [187].

Silisyum/karbon yolk-shell tozları ile hazırlanan elektrotlar, bir buton tipi yarım hücre içerisinde lityum çip karşıt elektrot kullanılarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Hücremim $0,025V$ ve $1,5V$ potansiyel aralığındaki başlangıç beş çevrim çevrimsel voltametri değerleri Şekil 5.14a.'da gösterilmektedir.



Şekil 5.14. Üretilen Silisyum/Karbon yolk-shell tozlarla hazırlanan elektrotların (a) başlangıç 5 çevrim CV eğrileri ve (b) galvanostatik şarj/deşarj eğrileri.

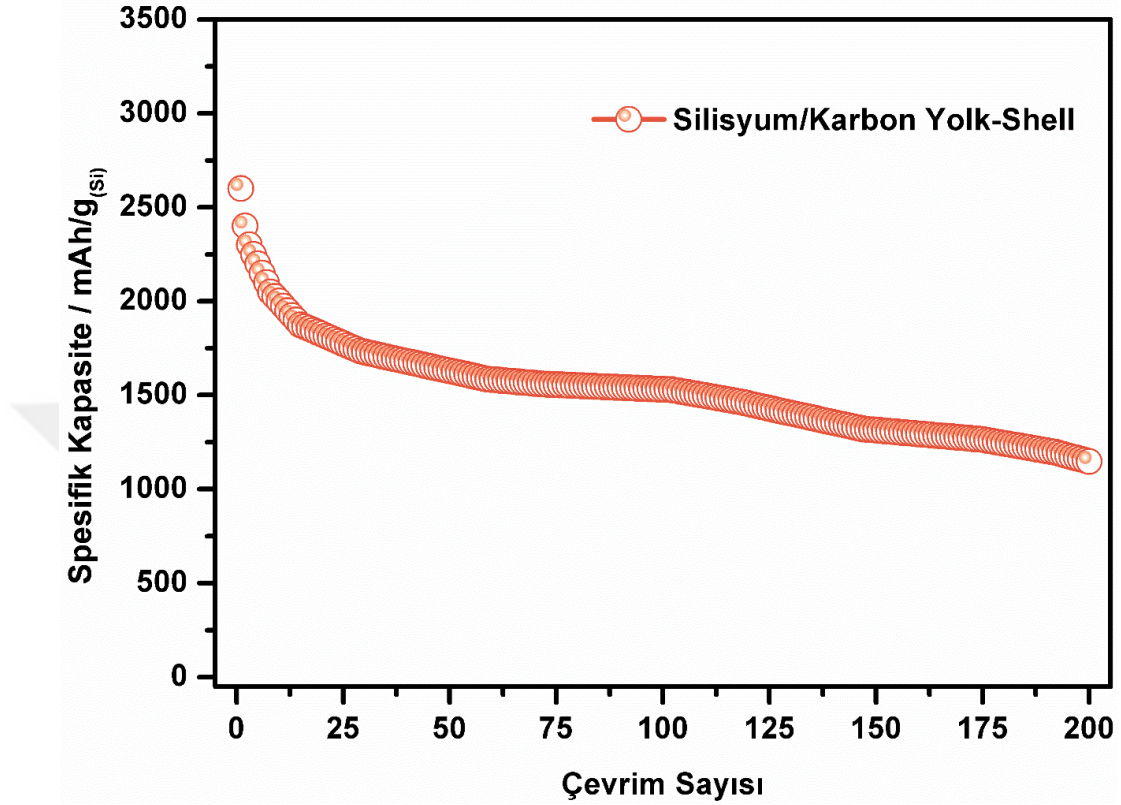
İlk katodik taramadaki 0,025 V ve 1 V potansiyelleri arasında lityuma karşı ortaya çıkan ve SEI tabakasına karşılık gelen başlangıç ana pik, daha önceki (saf silisyum ve silisyum/karbon karası) elektrotlara kıyasla daha basık ve zayıf bir karakter göstermektedir. Bunun başlıca sebebi ise karbon kapsül içerisine alınmış silisyum tanelerinin elektrolit ile doğrudan teması engellenmiş ve SEI tabakasının oluşumunu oldukça sınırlandırmıştır. Bu yapının bu şekilde bir avantajı olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Elektrolitin kapsül içerisine nüfuziyetinin göreceli olarak azalmasıyla hücre içi reaksiyonlar yavaşlamıştır ve lityumca zengin Li_xSi_y alaşımlarının oluşumu geciktirmiştir. Bu da hücre içerisindeki şarj-deşarj arası potansiyeli artırmıştır. Bir başka ilginç olan nokta ise, 0,53 V değerindeki anodik reaksiyon şiddetinin 0,22 V değerindeki anodik reaksiyon şiddetinden daha fazla olmasıdır. Bunun ana sebebi, 0,2 V değerindeki katodik reaksiyonun ilerleyen çevrimlerle beraber gelişmesidir. Aynı zamanda düşük potansiyel değerlerinde Li_xSi_y alaşımındaki lityum oranının daha düşük olması da bu etkiyi gözler önüne sermektedir. Silisyum/karbon yolk-shell ile hazırlanan elektrotun CV eğrilerinden anlaşılabilir olan başlıca sonuç, kristalin silisyum reaksiyonlarının kademeli olarak artmasıdır. Geri dönüşümlü reaksiyonlarda amorf silisyumun etkinliği beşinci çevrimde tam olarak kendini göstermektedir.

Silisyum/karbon yolk-shell kompozitinin CV eğrileri, galvanostatik şarjdeşarj testi ile desteklenmiştir. 0,025V ve 1,50V arasında C/20 sabit akım hızında gerçekleştirilen testin 1., 2., 50. ve 100. çevrimlerine ait sonuçları Şekil 5.14b.'de gösterilmektedir.

Elektrotun CV testindeki ilk katodik taramadaki eğim ile şarj-deşarj testindeki 0,025V ve 1V arasındaki ilkdeşarj eğrisi birbiriyle uyumludur. Yani SEI tabakasının kontrol altına alındığına tekrardan işaret etmektedir. Elektrotun başlangıçdeşarj kapasitesi 2613 mAh/g, ilk şarj kapasitesi ise 2517 mAh/g değerindedir. İlk çevrimde %96 gibi bu derece yüksek bir coulombic verimlilik sonraki çevrimlerde de elektrokimyasal kararlılığın sağlanması açısından oldukça önemlidir. Aynı zamanda ilkdeşarj kapasitesinin silisyuma karbon karası takviye edildiği zaman elde edilen kapasitenin neredeyse iki katı olması da oldukça dikkat çekicidir. Bu olumlu katkı silisyum tanelerinin etrafını üç boyutlu olarak saran karbon katmanı ile açıklanabilir. Fakat daha öncede bahsedildiği gibi, bu karbon kabuğun gözeneksiz yapısı elektrolit nüfuziyetini yavaşlatmaktadır. CV analizlerinde kurulan hipotez üzerine galvanostatik testin ikinci çevrimindekideşarj profilinin kısmen geniş ve yüksek potansiyelde olması bu hipotezi doğrular niteliktedir. Çünkü bunun sebebi, karbon kapsül içerisindeki birçok silisyum tanesinin kademeli olarak aktive olması ve kristalin silisyumların ikincideşarjda hala reaksiyonlarının varlığını göstermektedir. Hücrenin ikinci çevrimdekideşarj kapasitesi 2422 mAh/g değerindedir. Silisyum esaslı elektrotlar göz önünde bulundurulduğunda elde edilen kapasite oldukça umut vaat edicidir. Fakat 50. Çevrimde hücrenindeşarj kapasitesi 1630 mAh/g değerine ve 100. çevrim sonunda ise 1531 mAh/g değerine düşmektedir. Çevrimlere bağlı olarak hücrenindeşarj kapasitesi değerleri Şekil 5.15.'te gösterilmektedir.

Başlangıç kapasite değeri oldukça iyi olan hücrenindeşarj kapasitesi yaklaşık 50. çevrime kadar kademeli olarak düşmektedir. 50. çevrimden sonra ise elektrokimyasal hücre daha kararlı bir karakter göstermektedir. Bunun için tez çalışmaları kapsamında bazı yaklaşımlar ortaya atılmıştır. Karbon kapsül içerisindeki silisyum taneleri başlangıç çevrimlerinde hem elektrolite karşı korunmakta hem de hacim genişlemelerine karşı muhafaza edilmektedir. Fakat elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelen hacim genişmeleri sert karbon kabuğu her bir çevrimde zorlamaktadır. Her ne kadar üretimler sonucu homojen bir görüntü oluşsa da her bir silisyum partikülünün de boyut farklılıkları göz önüne alınarak kapsüllerin iç boşluklarının aynı olmadığı söylenebilmektedir. Biraz daha açıklamak gerekirse, bazı karbon kapsülleri silisyumun %300'lük bir hacim genişmesine ev sahipliği

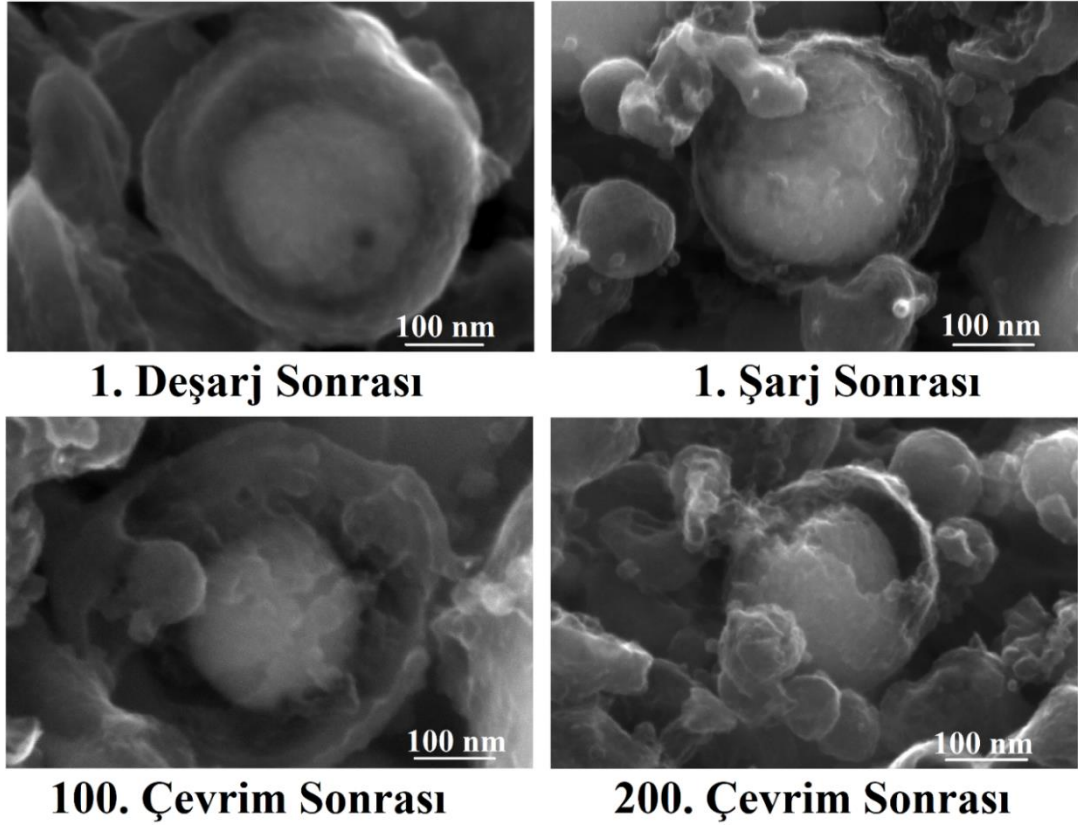
yapabilecek boşluk hacmine sahipken, bazıları ise bu değerin çok daha altında kalabilmektedir.



Şekil 5.15. Silisyum/Karbon Yolk-Shell ile hazırlanan elektrotun 200 çevrimlik deşarj kapasitesi değerleri.

Bu bilgiler doğrultusunda, hacim genişlemesine uğramış silisyum tarafından zorlanan karbon kapsüller çevrimler boyunca kademeli olarak kırılmaktadır. Şekil 5.15.'ten de anlaşılacağı gibi bu kırılma sürekli devam etmektedir. Artık elektrot içerisindeki kırılmış olan karbon kabuk, SEI tabakasını kısıtlayan veya hacim genişlemelerini tolere edebilen bir yapıdan uzaklaşmış, yalnızca silisyum taneleri arasında elektronik iletimi sağlayan bir ağ olarak görevini sürdürebilmektedir. Yani bir bakıma silisyum/karbon karası ile hazırlanmış elektrot yapısına dönüşmüştür. Kapasite olarak karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler de olduğu görülebilmektedir. Fakat yolk-shell elektrotunda kapasitenin kısmen korunumunu sağlayan etken, henüz kırılmamış ve üretim amacına hizmet eden karbon kapsüllerinin halen varlığının da devam etmesidir. Her ne kadar 200 çevrim sonunda elektrokimyasal hücreden elde edilen

kapasite değeri (1148 mAh/g) umut vaat edici olsa da gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılamada halen yetersizdir.



Şekil 5.16. Silisyum/Karbon yolk-shell elektrotun elektrokimyasal testler sonrası SEM görüntüleri.

Üretilen silisyum/karbon yolk-shell tozlarla hazırlanan elektrotların elektrokimyasal hücre içerisinde çevrimlerle birlikte deşarj kapasitesinin düşmesini daha iyi anlayabilmek adına SEM ile ex-situ analizler yapılmıştır. Bunun için farklı elektrotlarla hazırlanmış hücreler 1 tam deşarj, 1 tam deşarj-şarj, 100 çevrim tam deşarj-şarj ve 200 çevrim tam deşarj-şarj testleri yapılmıştır. Ardından hücreler glove-box içerisinde açılıp elektrotlar dikkatli bir şekilde çıkartılmıştır. Elektrotlar, üzerindeki deşarj ürünleri hariç farklı kalıntıların giderilmesi için DMC solüsyonu ile yıkanmıştır. 1 gün boyunca glove-box içerisinde kurumaya bırakılan elektrotların yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.16'da açıkça görülmektedir ki ilk deşarj sonrası silisyum tanesi hacim genişlemesine uğrayıp karbon kabuğa baskı yapmaktadır. Sonrasında şarj işlemi yapılmış elektrota bakıldığında, silisyumun gevşemesi sonucu karbon kabukla arasında tekrardan boşluğun oluşması gözlemlenmektedir. Bu süreç

çevrimler boyunca devam etmektedir. Silisyumun lityum ile sürekli geri dönüşümlü reaksiyona girmesi ile sert karbon kabuk üzerinde mekanik gerilmeler oluşmaktadır. Daha ilk çevrimden başlayarak kademeli olarak yapı içerisindeki karbon kabuklarda kırılmalar oluştuğu tahmin edilmektedir. Nitekim 100 çevrim sonunda alınan SEM görüntüsünde karbon kabuk kırılmış, içerisindeki silisyum çekirdek ise açığa çıkmıştır. Fakat dikkat edilmesi gereken bir nokta var ki o da silisyum tanesinin daha hala yapısal bütünlüğünü koruduğudur. Elektrokimyasal testlerin sonucuna bakıldığında kırılmalar yaklaşık olarak 50. çevrimlerde olgunluğuna ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra silisyumun elektrolit ile doğrudan teması başlamaktadır. SEI tabakasının kontrolü artık elektrolitin silisyuma teması ölçüsünde kaybedilmektedir. Bu durum da zamanla kapasitenin azalmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda hacim genleşmeleri silisyumun yapısal bütünlüğünü artık daha fazla etkilememektedir. Çünkü elektrotun genelinde artık hacim genleşmelerine ev sahipliği yapabilecek bir kapsül kalmamıştır. Bunun bir sonucu olarak 200 çevrim sonunda alınan SEM görüntüsündeki silisyumun yaklaşık %300'lük bir hacim genleşmesine uğradığı ve mekanik bütünlüğünü kaybetmeye başladığı görülmektedir. Bütün bu sonuçlar ele alındığında, silisyum/karbon yolk-shell elektrotlar her ne kadar yenilikçi ve özgün mimarilerde üretilmiş olsa da karbon kabuğun gevrek yapısı sebebiyle üstün özelliklere sahip lityum iyon pilleri üretmede dezavantaj oluşturmaktadır. Önceki bölümlerde incelenmiş olan saf silisyum ve silisyum/karbon karası elektrotlarla karşılaştırıldığında ise bu çalışma ile hem spesifik kapasite hem de elektrokimyasal kararlılık açısından gelişme kaydedildiği görülmektedir. Çalışmaları ileri boyuta taşımak adına indirgenmiş grafen oksit gibi daha esnek ve gelişmiş özellikteki karbon takviyeleri silisyum esaslı elektrotlar üzerinde araştırılmıştır.

5.3. Silisyum/İndirgenmiş Grafen Oksit Turbostatik Paket Yapısı

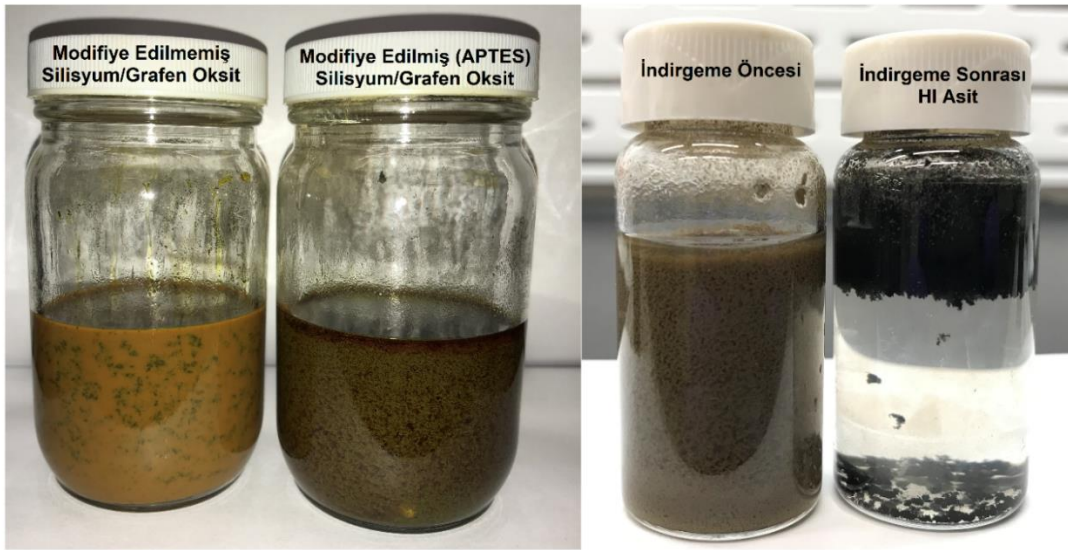
Grafen 2004'ten beri atomik boyuttaki bal peteği latis yapısıyla elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde en umut vaat edici iki boyutlu (2D) bir nanomalzeme olarak kullanılmaktadır. Grafeni bu denli çekici kılan, mekanik esnekliği, gelişmiş kimyasal kararlılığı, yüksek elektriksel iletkenliği, açık boşluklu yapısı ve yüksek spesifik yüzey alanının olağan üstü kombinasyonudur [37]. Bu yüzden araştırmacılar bu yapıyı

yıllardır lityum iyon pillerin anot ve katot malzemelerinde uygun bir katkı malzemesi olarak araştırmaktadırlar. Tez çalışmalarının bu bölümünde hummers metoduyla üretilen grafen oksit silisyumla beraber kompozit haline getirilmiştir. Ardından kimyasal indirgeme yöntemleri kullanılarak hem silisyum üzerindeki oksit tabakası giderilmiş hem de indirgenmiş grafen oksit yapısı elde edilmiştir. Elektrostatik etkileşim yönteminin kullanıldığı üretim aşamalarında, indirgenmiş grafen oksitin silisyum taneleri üzerinde turbostatik bir paket oluşturacak şekilde bir anot malzemesi tasarlanmıştır. Grafen oksitin elektrostatik etkileşimi ve kimyasal işlevselliği sayesinde silisyum nano partikülleri yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılım göstermiştir. Bu mimari ile elektrokimyasal hücre içerisinde (i) polarizasyon potansiyelinin düşmesi (ii) yüksek geri dönüşümlü ve artan şarj-deşarj depolama kapasitesi göstermesi ve (iii) elektrokimyasal çevrim testleri sırasında ortaya çıkan hacim genişlemesinden kaynaklanan gerilimi azaltması beklenmektedir.

Silisyum/indirgenmiş grafen oksit (Si/iGO) nanokompozitin baştan sona üretimi iki kademedен oluşmaktadır: (i) silisyum nanopartikülleri, yüzey yükünü negatiften pozitifine değiştirmek için önce APTES ile modifiye edilmiştir ve (ii) amin ile işlevselleştirilmiş silisyum nanopartikülleri, elektrostatik çekim ile doğal olarak negatif yüklü grafen oksit ile hibrit olarak birleştirilmiştir. Dekorasyon işlemini araştırmak için, yapılar üzerinden zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar, silisyum nanopartiküllerin zeta potansiyellerinin APTES ile şarj edildikten sonra -21 mV'dan +58 mV'a değiştiğini göstermektedir. Grafen oksit çözeltisinin doğal zeta değeri -66 mV olarak ölçülmüştür. Bu yöntem sadece grafen oksit nano tabakaları arasında Si nanopartiküllerinin iyi bir şekilde dekore edilmesini kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda pozitif yüklü nanopartiküller arasında elektrostatik itme nedeniyle silisyumun topaklanmasını ve birikmesini de önler.

APTES ile modifiye işleminin etkisini daha iyi anlayabilmek adına modifiye edilmemiş Si/GO karışımının ve pozitif yüklü Si/GO karışımının optik fotoğrafları Şekil 5.17.'de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş Si/GO karışımındaki sütlü kahverengi çözelti, silisyumun nanopartiküllerinin saf su içerisindeki dağılımını temsil etmektedir. Yığılmış ve kaplanmamış grafen oksit kümeleri de çözelti içerisinde rahat

bir şekilde görülebilmektedir. APTES ile modifiye edilmiş silisyumun iyi bir dekorasyonu çıplak gözle kolayca ayırt edilebilmektedir. Çünkü yosuna benzer grafen oksit içeren berrak çözelti içerisinde herhangi bir renk değişimi görülmemektedir. Oysaki bu yapı içerisinde de silisyum nanopartikülleri bulunmaktadır. Bu gözlemden yola çıkarak pozitif olarak yüklenmiş bütün silisyum nano partikülleri doğal olarak negatif yüklü grafen oksit nano tabakaları tarafından sarıldığı söylenebilmektedir. Şekil 5.17.'de aynı zamanda pozitif yüklenmiş Si/GO kompozit çözeltisinin indirgeme işlemi öncesi ve sonrası görüntüleri de yer almaktadır.



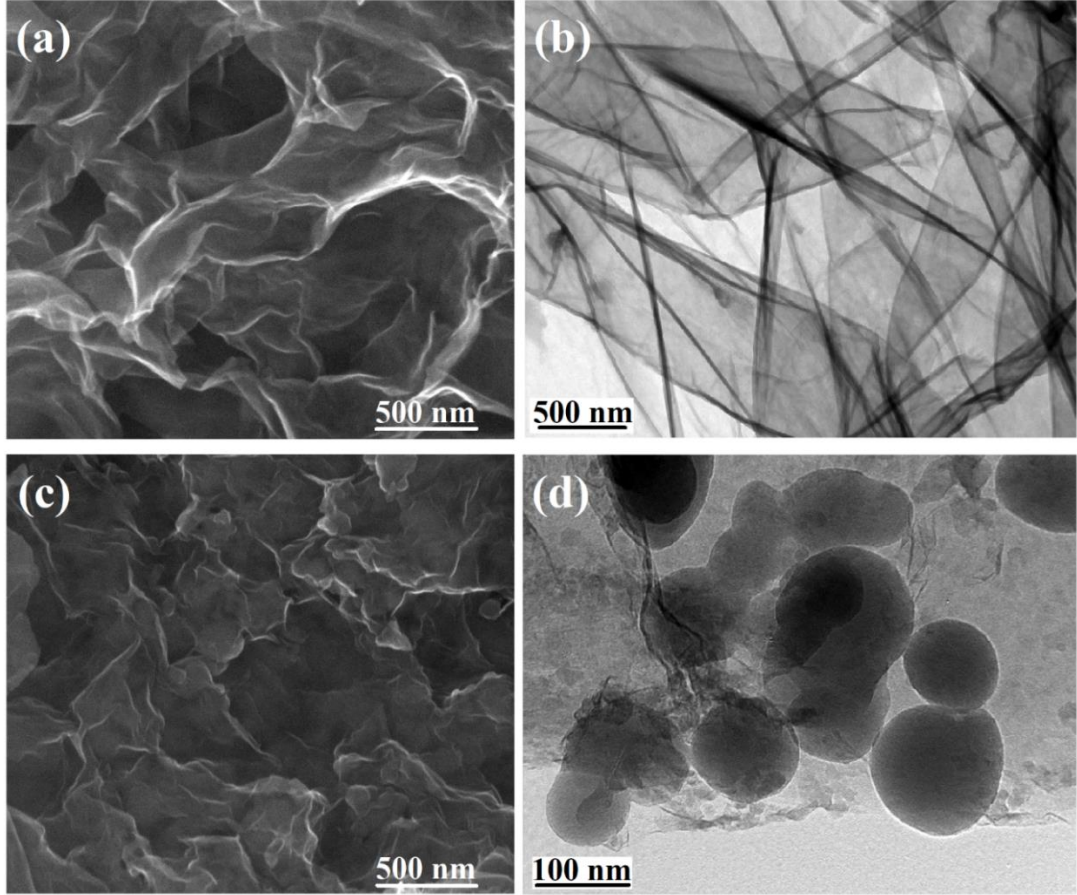
Şekil 5.17. Modifiye edilmemiş Si/GO ve APTES ile modifiye edilmiş Si/GO karışımlarının dijital resimleri ve modifiye edilmiş Si/GO kompozit yapısının indirgeme öncesi ve HI asit ile indirgeme sonrası alınan dijital görüntüleri

İndirgeme işlemi öncesi kahverengi olan çözelti indirgeme işlemi sonrası tamamen koyu siyaha dönüşmüştür. Aynı zamanda indirgenen grafen oksitler, içerisindeki silisyum nanopartikülleri ile birlikte su yüzüne çıkmışlardır ve çözelti tamamen berraklaşmıştır. Bunun ana sebebi ise grafen oksitin indirgendikten sonra hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüşmesidir. Bütün bu sonuçlar doğrultusunda grafen oksitin başarılı bir şekilde indirgeniği söylenebilir. İndirgenmiş grafen oksitin mükemmel mekanik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, iyi dağılmış bu kompozit yapı, hacim değişikliklerini tolere etmek için “esnek bir sarma işlevi” sağlar. Dahası, hibrit bileşimin homojen dağılımı, nanopartiküllerin lityum iyonları ile

tepkimeye girmesine neden olan ve tüm elektrotun lityum iyon hücrelerinde elektrik iletkenliğini büyük ölçüde iyileştiren entegre iletken ağı ve çok sayıda kanala izin verir. İndirgenmiş grafen oksit'in açık gözenekli yapısı Şekil 5.18a,b.'de SEM ve TEM ile analiz edilmiştir. SEM ve TEM resimlerine bağlı olarak, HI asit ile indirgeme sayesinde istifleme sorununun olmadığı gözlemlenmektedir. Çünkü bu indirgeme metodu, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna dayanarak tahrip etmeden katmanlı ve dalgalı yüzey morfolojisi ile bütünlüğünü ve esnekliğini korumaktadır. Pei ve arkadaşları [188] HI asit ile indirgeme, NaBH_4 ile indirgeme ve Hidrazin ile indirgeme gibi birçok indirgeme yöntemini grafen oksit filmin özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla karşılaştırmışlardır. HI asit yönteminden farklı olarak NaBH_4 ile indirgeme işleminde $\text{H}(-)$ $\text{BH}_4(-)$ 'ten ayrılır ve karbonil karbona eklenir. Bu, C-H bağı oluşturur ve C-O bağı kırarak oksijenin negatif yüklü olmasını sağlayan yeni bir yalnız çiftle sonuçlanır. Hidrazin ile indirgeme işleminde ise, aldehytlere ve ketonlara alkanlara dönüştürmek için genel bir yöntemi temsil eden Wolff-Kishner Redüksiyonu adı verilen bir yöntem kullanılır. Bu yöntemle göre indirgeme sonucu azot ortaya çıkar. Mekanizma olarak sırasıyla (i) azotun deprotonasyonu (ii) karbonun protonlanması gerçekleşir. Ortaya koydukları sonuçlardan, HI asit ile indirgeme işleminde diğer yöntemlere göre indirgenmiş grafen oksit yapısında daha yüksek iletkenlik elde edildiğini görmüşlerdir. Aynı zamanda yapının esnekliğinin de diğer yöntemlere göre oldukça üstün olduğunu raporlamışlardır. Dahası, bu indirgeme yönteminin iyi bir bütünlük sağladığını ve hatta orijinal grafen oksit filmlerinin mukavemetini ve sünekliğini daha da geliştirdiğini de bildirmişlerdir.

Üretilen Si/iGO nanokompozit yapısının üç boyutlu morfolojisi Şekil 5.18c,d.'deki SEM ve TEM rasimlerinde görülmektedir. SEM görüntüsüne göre, indirgenmiş grafen oksit'in katmanları arasındaki nano boşluklar, silisyum ve grafen oksit arasındaki elektrostatik etkileşime bağlı olarak silisyum nanopartikülleriyle doldurulmuştur. Başka bir deyişle, negatif yüklü grafen oksit tabakaları bütün pozitif silisyum nanopartiküllerine sarılmış ve sonra HI asit ile indirgenmiştir. Grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonel grupları (örneğin hidroksil, epoksil, karbonil ve karboksil grupları) silisyum nanopartiküllerini kuvvetli bir şekilde bağlamaktadır. Bu etkiyi şu şekilde açıklamak mümkündür; silisyum nanopartiküllerin yüzeyindeki amin grupları

(-NH₂), Si-NH-K (O)- yapısını oluşturmak için silisyum ve grafen oksit (K) arasında köprü bağlantısı görevi görür. Bu sayede yapıda serbest hiçbir silisyum partikülü görülmemektedir. Bu etki aynı zamanda silisyum ve grafen oksit arasındaki iyi bir yapışmanın ve turbostatik kaplamanın bir göstergesidir.

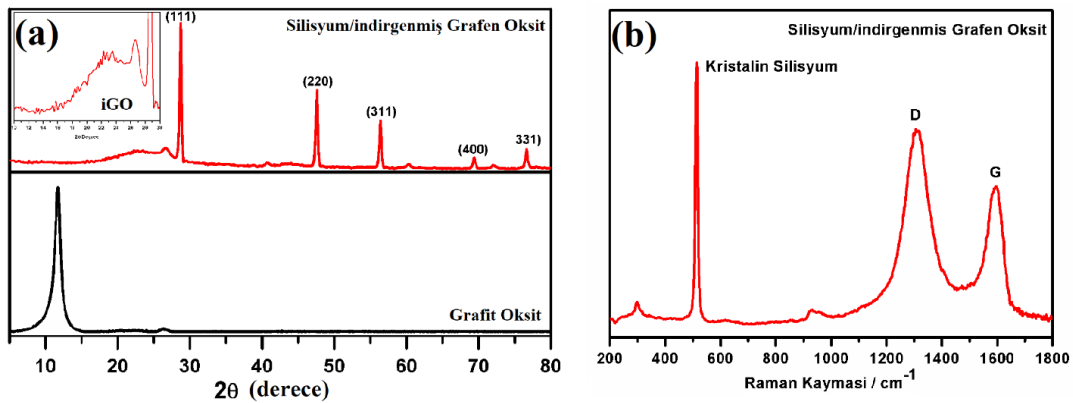


Şekil 5.18. İndirgenmiş Grafen Oksit (a, b), Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit kompozitinin (c, d) SEM ve TEM görüntüleri.

İndirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum nanopartiküllerinden oluşan hibrit nanomimari, TEM analizi ile daha da doğrulanmıştır. Yapı içerisindeki silisyum partikülleri incelendiğinde dekorasyon işlemi sırasında taneler arasında aglomerasyonun gerçekleşmediği açık bir şekilde görülebilmektedir. Aynı zamanda kompozit yapının, elektrokimyasal çevrimler sırasında ortaya çıkan hacim genişlemesi ve büzülmesi için hala yeterli boşluğa sahip olduğuna dikkat etmek gerekir. Bu sayede hücre içerisindeki mekanik gerilmelerin

azalması sağlanmış olacaktır. Ayrıca Şekil 5.18d.'de indirgenmiş grafen oksit matrisinde dağılmış olan silisyum nanopartiküllerinin ortalama boyutu 100 nm çapındadır. Son olarak bu süngerimsi yapıdaki iGO kıvrımları, istifleme veya topaklanma sorunları olmadan başarıyla homojen ve ince nano tabakalar elde edildiği anlamına gelmektedir.

Grafit oksitin (başlangıç malzemesi) ve silisyum/indirgenmiş grafen oksitin X-ışını kırınım analizleri, Şekil 5.19a.'da gösterilmektedir. Burada XRD analizinin başlangıç malzemesi olarak grafit oksit üzerinden alınmasının sebebi küçük bir bilimsel ayrıntıdan kaynaklanmaktadır. Grafit oksit, grafit oksitin sulu çözeltide dağıtılmasıyla elde edilen bir süspansiyondur. Bu sebeple sıvı üzerinden XRD almak yerine katı halde bulunan grafit üzerinden XRD analizi yapılması daha uygun görülmektedir. Tez çalışmaları kapsamında üretilen grafit oksitin başlangıç malzemesi ise pulcuklu grafitdir. XRD analizinde pulcuklu grafitte ait pik karbonla eş değer olarak 26° civarındadır. Bu pik pulcuklu grafitin oksidasyonu işleminden sonra tamamen kaybolmuş ve daha sonra grafit oksitin tipik yansıma pikini belirten yaklaşık $11,76^\circ$ değerinde yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bunun ana sebebi ise oksijenin, karbon yapısının düzlemsel yüzeyine bağlanıp difraksiyon pikini kaydırmasıdır. Aynı zamanda 26° değerinde pulcuklu grafitin karbon yapısına karşılık gelen ciddi bir pikinin bulunmaması da hummers metodu ile başarılı bir oksidasyon prosesinin gerçekleştiğinin ispatıdır.



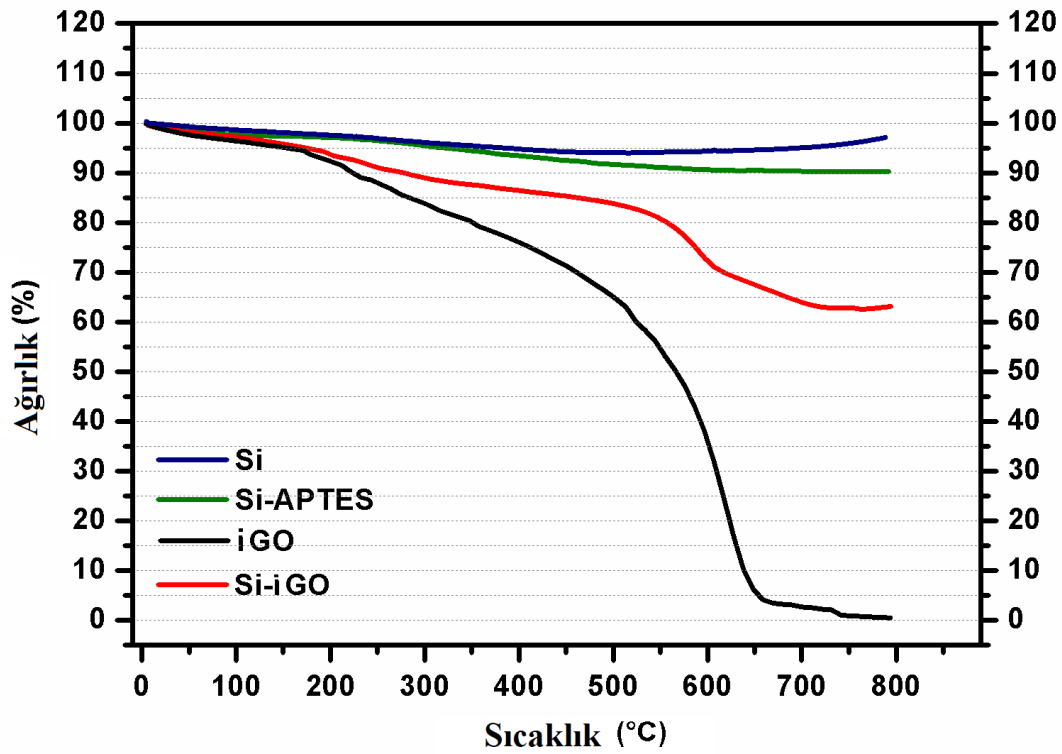
Şekil 5.19. Grafit Oksit ve Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksitin (a) XRD analizi. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit kompozitinin (b) Raman Analizi.

Bu tez çalışmasında elektrostatik etkileşim yoluyla kendiliğinden dekorasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle göre grafit oksit 0,5 mg/ml konsantrasyonunda saf su içerisinde dağıtılmış ve grafen oksit çözeltisi elde edilmiştir. Ardından modifiye edilmiş silisyum nanopartiküllerinin grafen oksit çözeltisi içerisine ilave edilmesiyle silisyum/grafen oksit çözeltisi oluşmuştur. Dekorasyon işlemi tam olarak bu aşamada doğal bir şekilde gerçekleşmiştir. İlave edilen silisyum miktarını diğer çalışmalarla uygun bir karşılaştırma yapabilmek adına 3:1 silisyum:karbon oranında tutmak hedeflenmektedir. Fakat istenen 3:1 oranındaki karbonu temsil eden miktar indirgenmiş grafen oksit yapısından gelmelidir. Fakat burada başlangıç olarak grafit oksit kullanıldığı için bu oranı ayarlamak, indirgeme işlemleri sırasında ortamdaki uzaklaşacak yapılar sebebiyle oldukça zorlaşmaktadır. Bu yapıların başında hidrojen ve oksijen bağlarından kaynaklanan nem gelmektedir. Uzun süreli deneysel çalışmalar sonucunda başlangıç malzemesi olarak bu oranın %50 yapılması durumunda sonuç kompozitindeki karbon miktarının silisyum miktarına oranı yaklaşık olarak 1/3 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum termal analiz yöntemleriyle de ayrıca desteklenmiştir. Grafen oksitin indirgenmesi, aynı sulu çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. İndirgeme için kullanılan hidroiyodik asit sadece grafen oksiti indirgemekle kalmaz, aynı zamanda silisyum nanopartiküllerinin yüzeyindeki ince oksit tabakasının da uzaklaştırılmasına yardımcı olur. Bu durum, hücre içerisinde elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesini teşvik eder. Nanotabakalar arasına dekore olmuş silisyum nanopartikülleri indirgenmiş grafen oksitin hidrofobik doğası sayesinde sulu ve atmosferik ortam etkilerinden korunmaktadır. XRD analizindeki 18,24 ° ile 28,04 ° arasındaki yeni bir zayıf geniş pik, Şekil 5.19a.'da gömülmüş olan grafikten de görüldüğü gibi silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısındaki indirgenmiş grafen oksiti temsil eder. Bu final kompozit yapısının XRD analizinde 11,76° değerindeki grafit oksit pikinin tamamen kaybolduğu gözlemlenmektedir. Aynı zamanda 28,74°, 47,6°, 56,4°, 69,36°, 76,64° değerlerinde de silisyumun karakteristik pikleri yer almaktadır. Ortaya çıkan bu grafik grafen oksitin başarılı bir şekilde indirgenmesi ve bu in-situ kimyasal işlem sırasında silisyum nanopartiküllerinin kristalin yapısında hala korunması ile açıklanabilir.

Hazırlanan silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompozitindeki indirgenmiş grafen oksit tabakalarının kalınlığı Debye-Scherrer denklemleri ile 4,3 nm olarak hesaplanmıştır. Buradan yola çıkarak elde edilen yapının yaklaşık olarak 12 tabakalı olduğu bulunmuştur [189]. Bu kadar az sayıda katman elde edilmesinin temel nedeni, grafen oksit katmanlarındaki homojen bir şekilde dağılan silisyum nanopartiküllerinin, indirgeme işlemi sonrası tabakaların tekrar istiflenmesini önlemesidir. Bu etki, elektrolit difüzyonunu kolaylaştırdığı gibi lityum iyonlarının silisyum ile reaksiyonunu güçlendirip elektrokimyasal performansını arttırmaktadır.

Şekil 5.19b.'de silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısına ait Raman analizi verilmektedir. XRD ve Raman analizleri silisyum/karbon yolk-shell yapısının analizleriyle karşılaştırıldığında, piklerin konumları açısından benzer XRD pikleri ve Raman kaymaları görülmektedir. Bu da kristal yapının hala korunduğunu göstermektedir. Analizlerdeki ana fark, karbon malzemelerinin pik şiddetlerinde ve D ve G bantlarındaki bağıl yoğunluk oranlarında görülmektedir. D bandının yoğunluğunun G bandının yoğunluğuna oranı (I_D/I_G) 1.42 olarak ölçülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi, D bandının G bandına bağıl yoğunluk oranı (I_D/I_G) eğer birden büyükse, karbon yapısı büyük oranda kusurlar içermektedir. Ayrıca, I_D/I_G oranının artması, daha ince tabaka kalınlığını, daha fazla boşluk yapısını ve daha fazla açık uçlu yapıyı ifade etmektedir. Literatürden yapılan araştırmalar sonucu bu oranın yaklaşık olarak 1,30-1,50 arası olduğu çalışmalarda indirgenmiş grafen oksit tabaka sayısı 10 ile 20 arasında hesaplanmıştır [190].

Silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompozitinin kantitatif bileşimi, kuru hava atmosferi altında 10 °C/dakika'lık bir ısıtma hızında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar TGA analizi ile yapılmıştır. Kompozit yapıdaki silisyum ve indirgenmiş grafen oksit içeriğini belirlemek ve bileşenlerin ayrışma mekanizmasını anlamak için Si, Si-APTES, iGO ve Si-iGO'nun TGA ölçümleri ayrı ayrı yapılmıştır. Şekil 5.20.'de gösterildiği gibi, adsorbe edilmiş suyun desorpsiyonu nedeniyle tüm numuneler için 30-200 °C arasında yaklaşık %5'lik bir ağırlık kaybının ilk basamağı gözlemlenebilir.

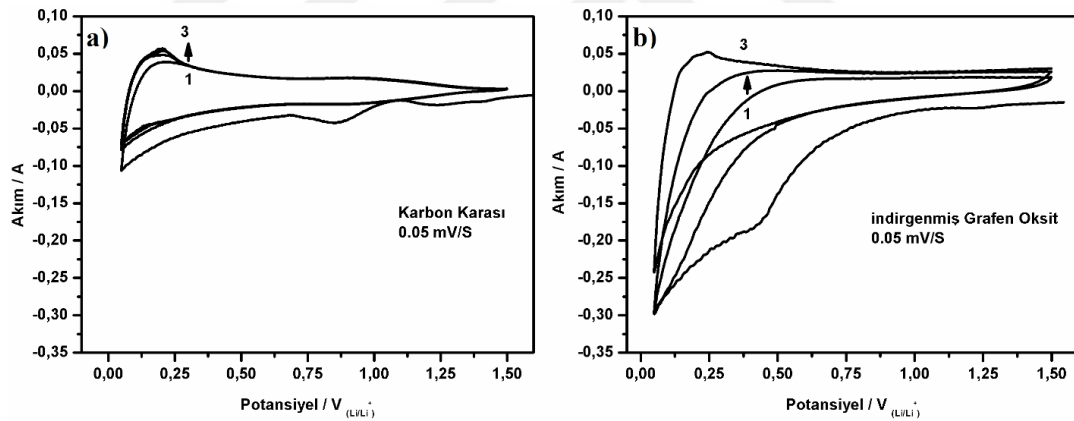


Şekil 5.20. Si, Si-APTES, iGO ve Si-iGO kompozitlerinin TGA eğrileri.

İndirgenmiş grafen oksit içeren numuneler için 200-750 °C arasında ağırlık kaybının ikinci aşaması meydana gelmektedir. Bu da indirgenmiş grafen oksitin havada oksidasyonunu ve ayrışmasını gösterir. Silisyumun kısmi oksidasyonu nedeniyle, silisyum içeren numuneler için 600 °C'den sonra ağırlık artışları meydana gelmektedir. Organik -NH₂ bileşiklerinin 350-800 °C arasında ayrışmasından dolayı, modifiye edilmiş silisyuma ve saf silisyuma ait TGA eğrileri arasında %5'lik bir ağırlık kaybı farkının bulunduğu dikkat etmek önemlidir. Sonuç olarak, kompozit sistemdeki Si:iGO ağırlık oranının, TGA eğrilerine dayanarak yaklaşık 3:1 olduğunu belirlemek makul olacaktır. Bu değer, daha önceki karbon katkılarıyla karşılaştırma yapabilmek adına uygun kompozit elektrot kombinasyonunu elde edebilmek için çok önemlidir.

Bu bölümde indirgenmiş grafen oksit katkısının etkisini gösterebilmek adına karbon karası ile hazırlanan elektrot ile karşılaştırma yapılmıştır. Elektrokimyasal testlerin optimizasyonunun ardından genel bir değerlendirme ile diğer karbon katkılarına göre avantajları gösterilmiştir. Bunun için öncelikle karbon karası ve indirgenmiş grafen oksit ile elektrotlar hazırlanmıştır. Amaç, iki farklı yapıdaki karbon malzemesinin

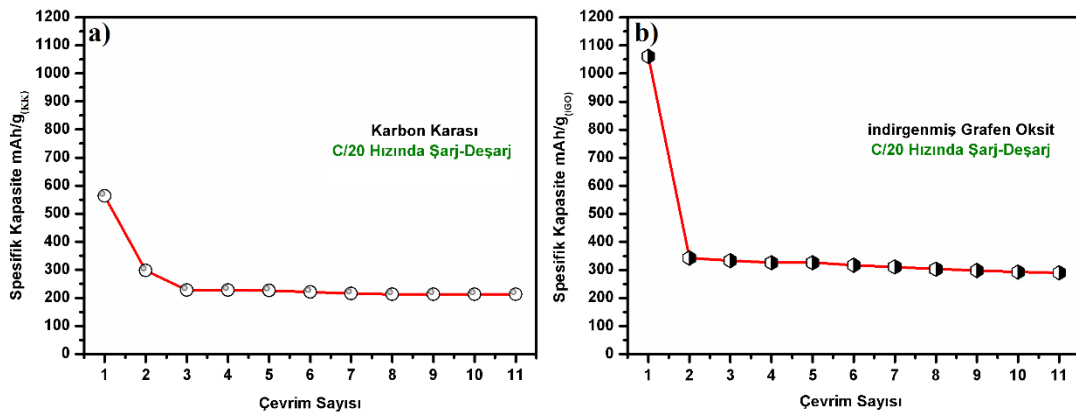
elektrokimyasal testler açısından farklarını görmektir. Çünkü geleneksel lityum iyon pillerde negatif ve pozitif elektrotlara iletkenliğe katkı yapması amacı ile karbon karası ilave edilmektedir. Bu bölümde üretilmiş olan indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotlara ilave bir karbon karası ilavesi yapılmamıştır. Bu nedenle ilk olarak iki karbon malzemesinin lityum iyon pillerdeki davranışları karşılaştırılmıştır. Şekil 5.21.'de farklı karbon malzemeleriyle hazırlanmış elektrotlarla lityuma karşı yarım hücre içerisinde gerçekleştirilen CV testleri yer almaktadır. Taramalar 0,025V ve 1,5V arasında 0.05 mV/S tarama hızında 3 çevrim gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.21a.'da verilen karbon karası ile hazırlanan elektrota ait taramada ilk katodik çevrimde 1V ve 0,6V arasında SEI oluşumundan kaynaklanan geniş bir pik bulunmaktadır. Bu pik sonraki çevrimlerde kaybolmaktadır. Karbon esaslı elektrotlarda bu beklenen bir durumdur. 0,025 V potansiyel değerinde gerçekleşen katodik reaksiyonun karşılığı olan 0,1 V potansiyel değerindeki anodik pik birinci çevrimden sonra artmıştır ve sonra kararlı haline gelmiştir.



Şekil 5.21. Karbon karası (a) ve indirgenmiş Grafen Oksit (b) elektrotlarıyla gerçekleştirilen 3 çevrim CV testi.

İndirgenmiş grafen oksitle hazırlanan elektrotla gerçekleştirilen Şekil 5.21.'deki CV testinde ise SEI tabakasını temsil eden geniş pik ilk katodik taramada 0,75V ve 0,25V arasında görülmektedir. Anodik reaksiyonların ise potansiyeli 0,025 V ve 0,5 V arasında gerçekleşmektedir. Aynı zamanda anodik reaksiyonların şiddeti her bir çevrimde artmaktadır. Bir başka önemli nokta ise indirgenmiş grafen oksit ile hazırlanan hücre ile karbon karası ile hazırlanan hücrenin reaksiyon verimleridir. Karbon karasının maksimum reaksiyon halindeki akım değerleri yaklaşık 0,05 A ve -0,1 A değerleri arasındadır. İndirgenmiş grafen oksitte ise bu durum yaklaşık 0,05 A

ve -0,3 A değerleri arasındadır. Bu durumun ana sebebi, indirgenmiş grafen oksitin tabakalı yapıya sahip olmasıdır. Bu sayede lityum iyonları tabakalar arasına yerleşip, elektrotun daha fazla lityuma ev sahipliği yapabilme kabiliyetini artırmasıdır. Bu durum şarj-deşarj testlerindeki sonuçlara da yansımaktadır. Şekil 5.22.'de bu elektrotlarla hazırlanmış hücrelerin 0,025V ve 1,5V değerleri arasında C/20 hızında gerçekleştirilmiş şarj-deşarj testlerinin ilk 11 çevrim sonuçları yer almaktadır.

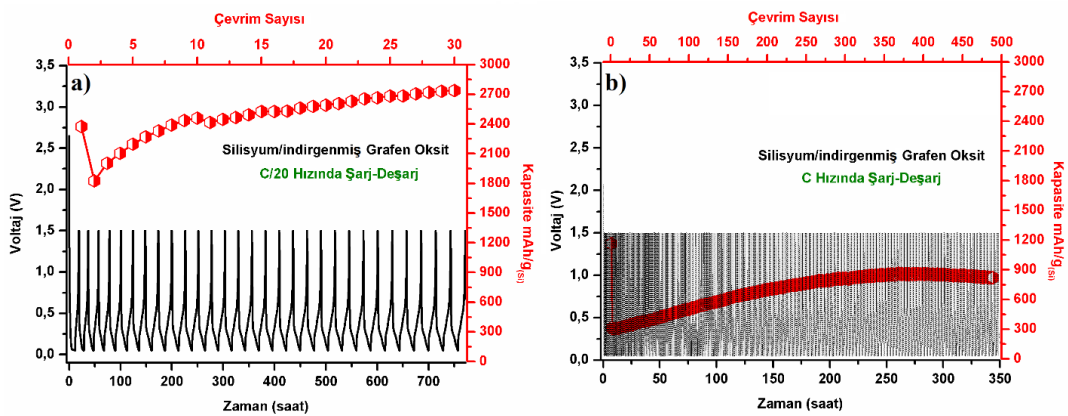


Şekil 5.22. Karbon karası (a) ve indirgenmiş Grafen Oksit (b) elektrotlarıyla gerçekleştirilen ilk 11 çevrim şarj-deşarj test sonuçları.

Karbon karası ile hazırlanan elektrot ilkdeşarjda 582 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Bu performans ikincideşarjda 302 mAh/g değerine düşmüştür. Üçüncüdeşarj ve sonrasında ise hücre yaklaşık 200 mAh/g kapasite değerinde kararlı bir şekilde elektrokimyasal reaksiyonlara devam etmiştir. İndirgenmiş grafen oksitle hazırlanan elektrotta ise ilkdeşarjda karbon karasının yaklaşık 2 katı kadar olan 1063 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Biraz önce de bahsedildiği gibi bu sonucun en önemli sebebi tabakalı yapının daha fazla lityum iyon difüzyonuna olanak sağlaması ve reaksiyon kinetiğini artırmasıdır. İkincideşarjda hücre kararlı yapısına kavuşmuş ve yaklaşık 320 mAh/gdeşarj kapasitesiyle kararlı bir şekilde elektrokimyasal reaksiyonuna devam etmiştir. Bu bölümde katkı malzemesi olarak kullanılan farklı karbon malzemelerinin tek başlarına aktif malzeme olarak kullanıldığında elektrokimyasal hücredeki davranışları basit karşılaştırma yapılmıştır. Bu yüzden hücrelerin elektrokimyasal testleri çok uzun çevrimler boyunca sürdürülmemiştir. Zaten hali hazırda ticari olarak da kullanılan karbon malzemelerinin kararlılık açısından çok büyük problemleri bulunmamaktadır. Ana sorun, kapasitelerin oldukça düşük olmasıdır. Fakat karbon

esaslı malzemelerin tez çalışmalarındaki rolü, silisyuma katkı malzemesi olarak kullanılıp farklı mimarilerdeki etkilerini incelemektir. Bu bölümde indirgenmiş grafen oksitin pozitif etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.23.'te silisyum/indirgenmiş grafen oksit ile hazırlanmış elektrotların C/20 (yavaş) ve C (hızlı) hızında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerinin sonuçları yer almaktadır.

Gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal testlerin parametreleri hakkında kısaca bir hatırlatma yapmak gerekirse; hücreler 0,025V ve 1,5V potansiyel aralığında şarj deşarj testine tabi tutulmuştur. Siyah olan grafik zamana karşı voltaj değişimlerini göstermektedir. Kırmızı ile gösterilen grafik ise çevrimlere bağlı olarak deşarj kapasitesindeki değişimi göstermektedir. Uygulanan akım hızlarından C/20'nin manası, hücrenin teorik kapasitesi esas alınarak, aktif malzemeyi de hesaba katarak 20 saat şarj ve 20 saat deşarj olacak şekilde akım yoğunluğu uygulanmasıdır. C hızında ise bu değer 1 saat şarj ve 1 saat deşarj olacak şekilde hücrenin elektrokimyasal teste tabi tutulması demektir. Bir önemli nokta ise, lityum iyon pillerde akım hızı arttıkça hücrenin spesifik kapasitesinin azalmasıdır. Yani hızlı şarj-deşarj rejimlerinde reaksiyona giren malzeme miktarı azalır ve iyon taşınımı yavaşlar. Buna bağlı olarak da kapasite olumsuz olarak etkilenir. Fakat bu çevrimler arasındaki kapasite düşüşünü de aynı oranda azaltmaktadır. Çünkü hücre hızlı şarj-deşarj durumlarında tam olarak aktive olamaz ve çevrimler boyunca verimliliğini koruyabilir.

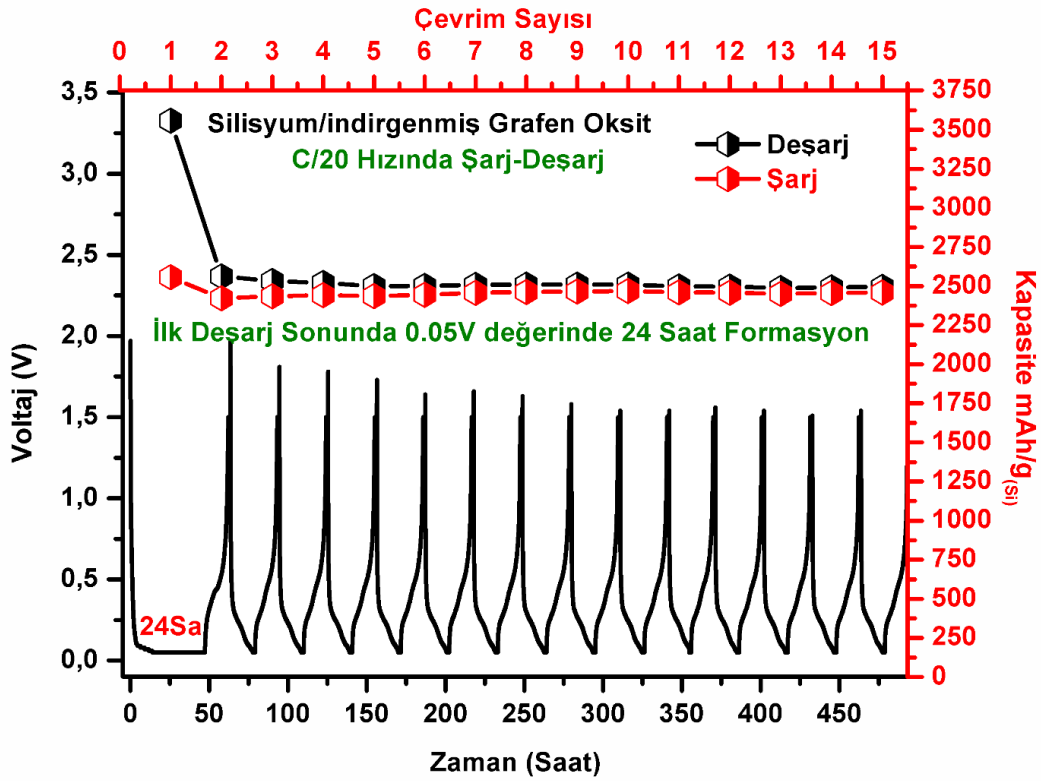


Şekil 5.23. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile gerçekleştirilmiş farklı hızlarda (a) C/20 hızında, (b) C hızında şarj-deşarj testleri.

Bu bilgiler doğrultusunda Şekil 5.23.'te aynı şartlarda hazırlanmış iki elektrotun farklı hızlardaki şarj-deşarj testleri karşılaştırılmıştır. C/20 hızında yapılan şarj-deşarj testinde ilkdeşarjda 2374 mAh/g kapasite elde edilmiştir. İkinci çevrimde ise bu değer 1825 mAh/gdeşarj kapasitesine düşmüştür. Daha ilk çevrimde yaklaşık %25'lik bir kapasite kaybı dezavantaj gibi görünse de asıl ilginç olan kısım bu noktada başlamaktadır. İndirgenmiş grafen oksit takviyeli silisyum ile hazırlanan elektrotun kapasitesi ikincideşarjdan sonra kademeli olarak artış göstermiştir. Hücre otuzuncu çevrime kadar test edilmiş ve otuzuncu çevrim sonunda 2738 mAh/gdeşarj kapasitesi elde edilmiştir. Yani ilkdeşarja göre %15'lik bir kapasite artışı gerçekleşmiştir. Elektrokimyasal hücrenin bu davranışı silisyum nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında kademeli olarak aktive olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum detaylı olarak tartışılacaktır. Fakat daha önce bu aktivasyonun ne kadar ilerleyeceğini hızlı bir şekilde görebilmek adına, hücre C hızında şarj-deşarj testine tabi tutularak Şekil 5.23b.'deki grafik elde edilmiştir. İlkdeşarjda 1163 mAh/gdeşarj kapasitesi veren hücre ikincideşarjda yaklaşık %70'lik bir kayıp göstererek 318 mAh/gdeşarj kapasitesi sergilemiştir. Beklenen aktivasyon olayı bu hücrede de ikincideşarjdan sonra başlamıştır. Ta ki hücre 400 çevrim sonunda maksimumdeşarj kapasitesi olan 862 mAh/g değerine ulaşana kadar. Fakat bu noktadan sonra da kapasitede ciddi bir düşüş gözlemlenmemiştir. 500 çevrim sonunda elektrokimyasal hücrenindeşarj kapasitesi 820 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. Lityum iyon pillerde C hızında gerçekleştirilen şarj-deşarj testinde 500 çevrim sonunda elde edilen bu değer oldukça umut vaat edici ve ticarileşmeye elverişli bir karakteridir.

Son derece ilginç ve karakteristik olan kapasitenin kademeli olarak artışı benzer şekilde farklı çalışmalarda da görülmüştür [136, 191]. Tez çalışmaları kapsamında da indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum tozları ile hazırlanmış elektrotundeşarj kapasitesinin pozitif olarak kararsız olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal hücrenin bu davranışı hakkında bazı hipotezler ortaya atılmıştır. Bunlardan birincisi, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum nanopartiküllerinin, tabakalar arasındaki boşluğun fazla olmasından kaynaklı empedansının düşük olmasıdır. Bu durum ilk çevrimlerde bir kapasite düşüşüne sebep olsa da ilerleyen çevrimlerde tekrarlanan gerilimlere karşı

elektrotu muhafaza etmekte ve kapasiteyi de korumaktadır. Yani hali hazırda indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum nanopartikülleri ilk deşarj esnasında hacim genişlemesine uğrayarak nano tabakalara temas edip baskı yapmaya başlamaktadır. Bu durum taneler arasındaki iletim ağını güçlendirmekte ve hücre içerisindeki reaksiyon miktarını artırmaktadır. Bunun sonucunda ise elektrokimyasal hücrenin kapasitesi artmaktadır. Her bir çevrimde hacimsel olarak büyüyen silisyum partikülleri ile indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki bağ giderek artmaktadır. Ve bu durum da hücrenin kapasitesinin kademeli olarak artmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda şarj esnasında büzülen silisyum taneleri tabakalar arasında tekrarlanan bir boşluğa sebep olmaktadır ve bunun sonucunda da yapı içerisindeki gerilim tamponlanıp yüksek çevrimlerde çalışabilme imkânı sağlanmaktadır.

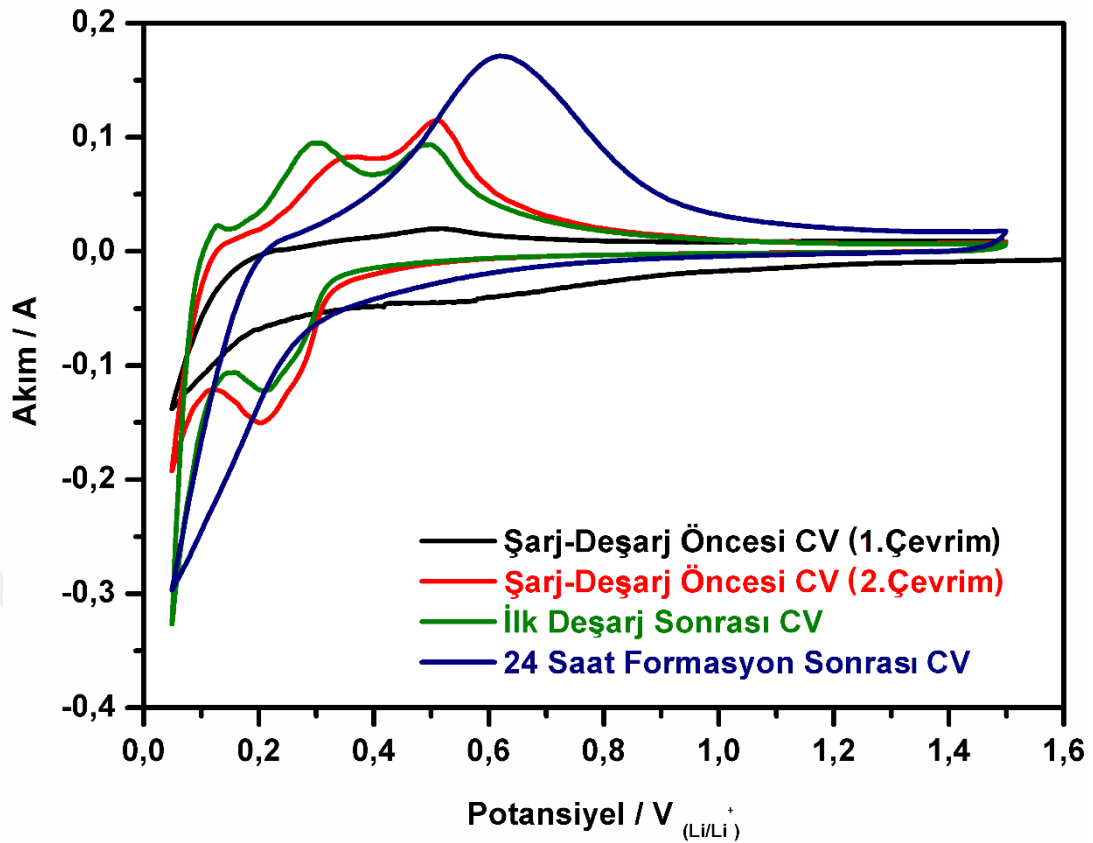


Şekil 5.24. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile ilk deşarj sonunda 24 saatlik formasyon uygulayarak gerçekleştirilmiş şarj-deşarj testi.

Bu bölümde ortaya atılan hipotezi doğrulayabilmek adına, aynı koşullarda oluşturulmuş elektrokimyasal hücre, ilk deşarj sonunda 0,025V potansiyel değerinde

formasyon protokolüne tabi tutulmuştur ve Şekil 5.24.'te gösterilmektedir. Yani, elektrokimyasal hücre, açık devre potansiyelinden (yaklaşık olarak 2V) 0,025V potansiyel değerine kadar C/20 hızında deşarj edilmiş, ardından 24 saat boyunca sabit voltaj-değişken akım sisteminde sabit tutulmuştur. Bu noktada hücre hala deşarj olmaya devam etmektedir. Fakat artık akım değişkendir. Çünkü silisyumun aktive olmasından kaynaklı kademeli olarak reaksiyon verimliliği düşmektedir. Bir başka deyişle kristalin silisyumun zamana bağlı olarak tamamen amorflaşmaktadır. Buna bağlı olarak sabit potansiyel değerinde hücrenin ürettiği akım miktarı da düşmektedir. 24 saat bekleme sonunda artık hücrenin ölçülen akım değeri C/20 değerinin %1'lerine kadar düşmüştür. Bu da silisyumun tamamen aktive olduğunu göstermektedir. Şekil 5.24.'teki grafikte ilk deşarjda 24 saat formasyon protokolü sonucunda hücrenin deşarj kapasitesi 3556 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu değer silisyumun teorik kapasitesi olan 3579 mAh/g değerine oldukça yakındır. İkinci deşarjda ise hücrenin kapasitesi 2569 mAh/g değerine ulaşmış ve çevrimler boyunca kararlı bir şekilde kapasitesini korumuştur. Ayrıca şarj kapasite değerlerinden de anlaşılacağı gibi, hücrenin coulombic verimliliği, ilk çevrimden sonra %100'e yaklaşmış ve kararlı bir şekilde devam etmiştir. Elektrokimyasal hücrenin bu davranışı ortaya atılmış olan hipotezi doğrular niteliktedir. Çünkü formasyon sonrası yapılan testlerde, önceki testler gibi ilk deşarj sonrasında kapasitede ciddi bir düşüş ve ardından kademeli olarak bir artış görülmemiştir. Yapılan bu testler ile lityum iyon pillerde uygulanan elektrokimyasal parametrelerin, kullanılan malzemelere göre önemi bir kez daha gözler önüne serilmektedir.

İndirgenmiş grafen oksit katkılı elektrotun bu davranışını daha derinlemesine incelemek adına aynı koşullarda hazırlanmış elektrotlar, elektrokimyasal hücre içerisinde çevrim öncesi ve farklı protokoller sonrası CV testine tabi tutulmuştur. Burada temel amaç, silisyumun aktivasyonunu elektrokimyasal reaksiyon aralıklarından ve oluşturduğu potansiyel değerlerinden karşılaştırabilmektir. CV testleri 0,05 mV/s hızında 0,025V ve 1,5V arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.25.'te saf elektrotun ilk (siyah) ve ikinci çevrim (kırmızı) CV eğrisi, C/20 hızında 1 kere deşarj edilmiş elektrotun CV eğrisi (yeşil) ve C/20 hızında 1 kere deşarj edildikten sonra 24 saat formasyon uygulanmış elektrotun (lacivert) CV eğrisi yer almaktadır.

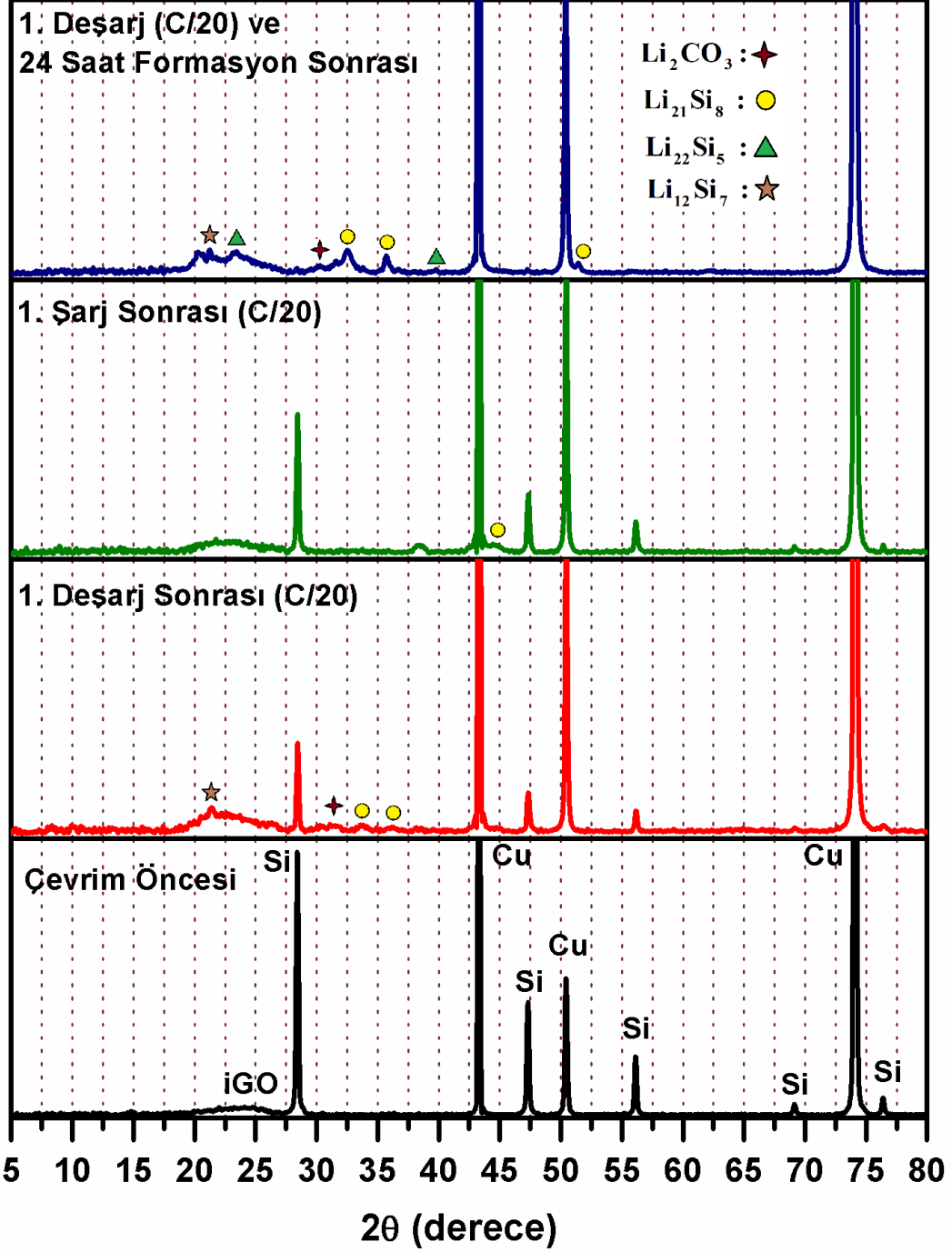


Şekil 5.25. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit elektrotu ile hazırlanmış hücrenin farklı koşullardaki CV analizleri.

Çevrim öncesi yapılan CV testindeki ilk çevrimde oluşan 1V ile 0,4V arasındaki geniş pik SEI tabakasını temsil etmektedir. Dikkat çekici nokta, SEI tabakasının oldukça zayıf olmasıdır. Ayrıca karbon karası ile hazırlanmış elektrot ve yolk-shell mimarisi ile hazırlanan elektrotların CV eğrileri ile karşılaştırıldığında da SEI kontrolünde oldukça iyileşme sağlandığı gözlemlenmiştir. Bunun ana sebebi, silisyumun tabakalar arasında elektrolitle temasının oldukça azalması ve pasif olan katı elektrolit ara yüzeyinin oluşmasının kısıtlanmasıdır. Yolk-shell yapısındaki tek tabakalı karbon katmanına göre SEI tabakasının daha kontrollü olması ise, indirgenmiş grafen oksitin çok tabakalı yapısından kaynaklı difüzyonun daha yavaş ilerlemesi ile açıklanabilir. Bu davranış şarj-deşarj testlerine de yansımaktadır. Difüzyonun daha yavaş olması, reaksiyona girecek olan silisyum tanelerinin de aktivasyonunu yavaşlatmaktadır. Bunun sonucunda hücrenin kapasitesinde de aynı oranda azalma görülmektedir. Çevrim öncesi yapılan CV testinin ikinci çevriminde ise, katodik taramadaki SEI tabakasının neredeyse kaybolduğu gözlemlenmektedir. Aynı zamanda 0,2V ve 0,025V potansiyel değerlerindeki reaksiyon pik şiddetlerinde de ciddi oranda artışlar

gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarak da geri dönüşümlü reaksiyonlar sonucu anodik taramada 0,3V ve 0,5V potansiyel değerlerindeki elektrokimyasal reaksiyonların pik şiddetleri oldukça gelişmiştir. Yani hücre içerisindeki difüzyon ve buna bağlı olarak aktivasyon kademeli olarak artmıştır. Fakat daha tam anlamıyla aktivasyonun tamamlanmadığı görülmektedir. Çünkü 0,5V değerindeki özellikle kristalin silisyuma ait tepe noktası oldukça belirgindir. Bu durum C/20 hızında 1 kere deşarj edilmiş elektrot ile gerçekleştirilen CV test sonuçları ile de açıklanabilir. Çünkü hücre sabit bir akım değerinde 0,025V değerine kadar deşarj edildikten sonra CV testine tabi tutulduğunda, çevrim öncesi CV testi yapılan elektrotun ikinci çevrimi ile hemen hemen aynı karakter göstermiştir. Eğri dikkatle incelendiğinde, katodik taramada 0,2V değerindeki kristalin silisyumun lityum ile reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıkan pikte zayıflama görülmüştür. Çünkü zaten hali hazırda deşarj olmuş elektrotun içerdiği kristalin silisyum miktarında azalma olmuş ve tekrardan CV taraması yapılması ile bu reaksiyona ait pik şiddetinde düşüş görülmüştür. Ayrıca 0,025V değerindeki katodik pikte ise ciddi anlamda artış gözlemlenmiştir. Daha önce ortaya atılmış olan hipotez bu noktada devreye girmektedir. Çünkü şarj-deşarj reaksiyonları ile birlikte reaksiyona giren silisyum miktarı kademeli olarak artış göstermektedir. Bu durum hücrenin kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Anodik taramadaki piklerde ise sola doğru, yani daha düşük potansiyel değerlerine doğru düşüş görülmüştür. Bunun anlamı ise, reaksiyona giren elektrotun polarizasyon kinetiği düşmüş, şarj-deşarj eğrileri birbirine yaklaşmıştır. Aynı zamanda 0,25V değerindeki (daha önce 0,3V değerinde idi) amorf silisyuma ait pik şiddeti artarken 0,5V değerindeki kristalin silisyumun reaksiyonuna ait pik şiddeti azalmıştır. Silisyum esaslı lityum iyon pillerde kademeli artış her ne kadar avantaj olarak görülse de yapılan formasyon işleminin etkisini incelemek adına C/20 hızında deşarj edilip ardından sabit voltaj/değişken akımda 24 saat tutulmuş elektrokimyasal hücrenin CV testleri gerçekleştirilmiştir. Burada dikkat edilecek husus; tam aktivasyon sonucu yapıdaki bütün kristalin silisyumun amorf silisyuma dönüşmüş olmasıdır. Bunun sonucunda da anodik taramadaki 0,25V potansiyelindeki kristalin silisyumun reaksiyonuna ait pik şiddeti düşerken 0,5V potansiyel değerindeki amorf silisyumun reaksiyonuna ait pik şiddetinde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuç, uygulanan formasyon protokolü sonrası aktivasyon işleminin başarılı bir

şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Daha detaylı bir araştırma XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir.



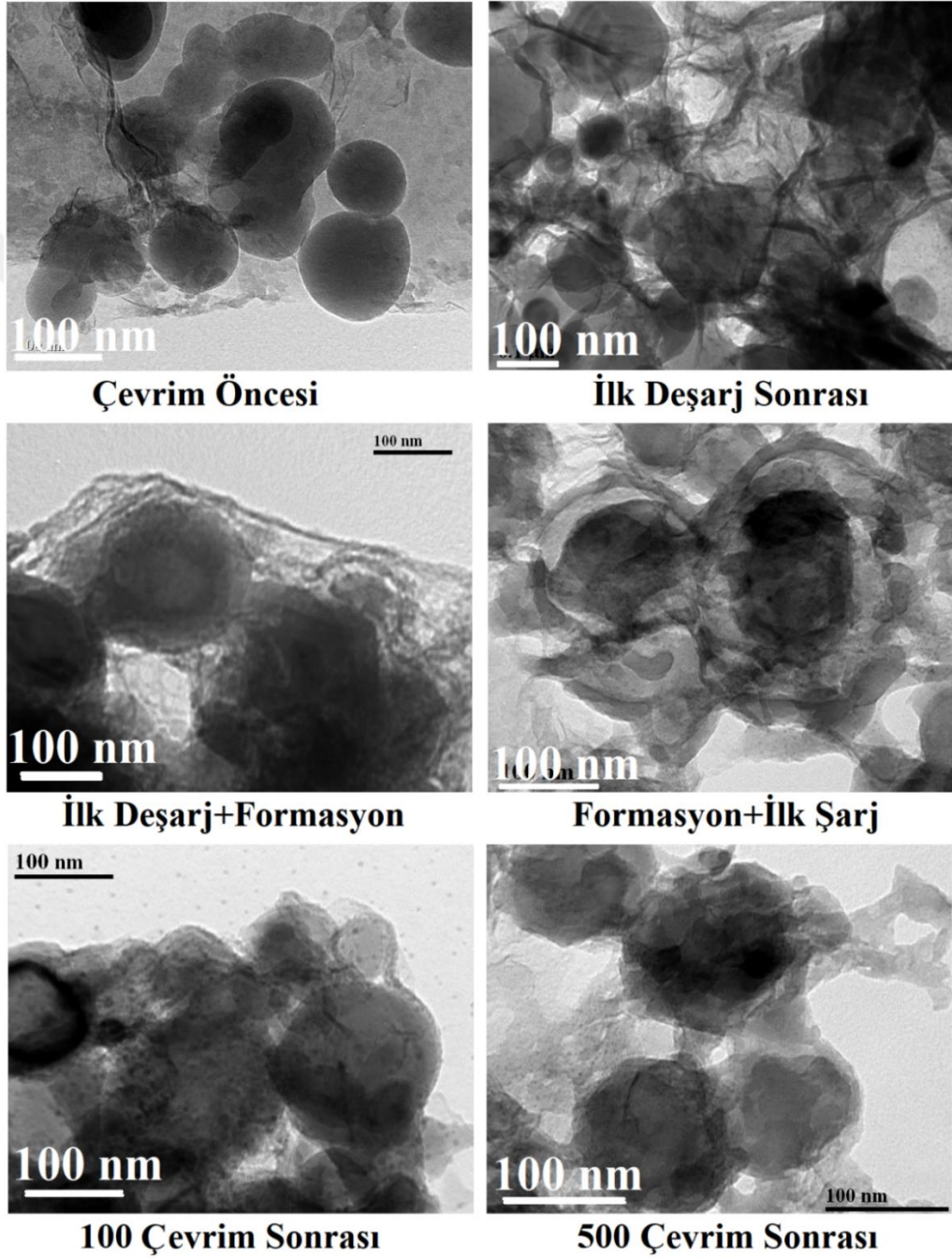
Şekil 5.26. Farklı koşullarda elektrokimyasal testlere tabi tutulmuş silisyum/indirgenmiş grafen oksit elektrotunun XRD analizleri

Silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompoziti ile üretilen elektrot üzerinden elektrokimyasal çevrim öncesi (siyah), C/20 hızında test edilmiş ilk deşarj sonrası (kırmızı), C/20 hızında test edilmiş ilk şarj sonrası (yeşil) ve C/20 hızında bir kere deşarj edildikten sonra 24 saat formasyon uygulama sonrası (mavi) yapılmış XRD analizleri Şekil 5.26.'da verilmektedir. Çevrim öncesi XRD analizi incelendiğinde 20° ve 28° arasında indirgenmiş grafen oksite ait geniş zayıf pik görülmektedir. Gösterilen analizlerde 43° , 51° ve 74° pozisyonlarında bakıra ait piklerde bulunmaktadır. Çünkü taramalar bakır folyo üzerine kaplanmış elektrot üzerinden yapılmıştır. Ayrıca $28,42^\circ$, $47,28^\circ$, $56,08^\circ$, $69,10^\circ$ ve $76,34^\circ$ değerlerindeki pikler de sırasıyla (111), (220), (311), (400) ve (331) düzlemlerine karşılık gelen kristalin silisyumu temsil etmektedir. Saf elektrot elektrokimyasal teste tabi tutulduktan sonra elektrot içeriğindeki kristalin silisyum miktarı düşmekte (hatta bütünüyle bitebilmekte) ve amorf Li_xSi_y fazları ortaya çıkmaktadır. Bir başka deyişle, kristalin silisyum nanopartikülleri lityum ile reaksiyona girdiğinde amorf Li-Si fazları meydana gelmektedir. Bu da XRD analizlerindeki piklerin şiddetlerinin değişmesine ve hatta tamamen kaybolmasına sebep olmaktadır. İlk deşarj sonucunda yapılmış XRD analizi incelendiğinde, saf elektrota göre kristalin silisyum pikleri zayıflamış, bunun yerine lityumca zengin $Li_{21}Si_8$ ve $Li_{12}Si_7$ amorf alaşımları ve elektrolitin de-kompozisyonundan kaynaklanan Li_2CO_3 fazına ait pik ortaya çıkmıştır. Fakat grafikte hala kristalin silisyuma ait piklerinin bulunması, daha önce de bahsedildiği gibi, kompozit yapıdaki aktive olmamış, yani reaksiyona girmemiş silisyumların varlığına işaret etmektedir. Birinci deşarjdan sonra C/20 hızında şarj edilen elektrotun XRD analizi incelendiğinde ise kristalin silisyuma karşılık gelen piklerin şiddetinin arttığı açıkça görülmektedir. Aynı zamanda amorf Li-Si fazlarının varlığı da oldukça azalmıştır. Bunun sebebi ise şarj esnasında amorf Li_xSi_y alaşımlarındaki lityumun çalıtma elektrotunda ayrılarak tekrardan karşıt elektrota doğru hareket etmesidir. Lityum iyon pillerin çalıştırma prensibinden de bilindiği üzere, elektrokimyasal hücrenin kapasitesi bu lityum iyonlarının, çalıştırma elektrotu ve karşıt elektrot arasında, bir başka deyişle negatif elektrot ile pozitif elektrot arasında tekrarlı olarak taşınması sonucunda ortaya çıkmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum kompozitle üretilen elektrotların şarj-deşarj testlerinde de gösterildiği üzere, lityum taşınımının sınırlı olmasından kaynaklı başlangıç kapasitelerinde düşüklük

gözlemlenmektedir. Bu kapasite kademeli olarak artmakta ve ilerleyen çevrimlerde maksimum seviyesine ulaşmaktadır. Yani yapıdaki bütün kristalin silisyumlar amorflaşmaktadır. Tez çalışmalarında özellikle indirgenmiş grafen oksit katkılı elektrotlarda bu etki tespit edilmiş ve hücrenin başlangıç çevrimlerinde maksimum kapasitesine ulaşabilmesi için formasyon işlemi yapılmıştır. Yani yapıdaki bütün kristalin silisyumlar lityum ile alaşım oluşturarak amorf faza dönüşmüştür. Formasyon işlemi önceki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır. XRD analizi ile bu etki apaçık bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 5.26.'da C/20 hızında 1 kere deşarj edilip ardından 24 saat formasyon işlemine tabi tutulmuş elektrotun XRD analizi (mavi) yer almaktadır. Formasyonun etkisi grafikte çok net bir şekilde görülebilmektedir. Zira kristalin silisyuma ait piklerin hepsi kaybolmuştur. Bunun yerine lityumca zengin $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ amorf alaşımlarına ait pikler ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda elektrolitin lityumla reaksiyona girip bozunmasından kaynaklanan Li_2CO_3 fazı da XRD analizinde yer almaktadır. Bu faz aynı zamanda SEI tabakasının içerisinde de bulunan bir fazdır. XRD analizindeki bütün bu fazların karşılık geldiği PDF kart numaraları ise Li_2CO_3 (# 72-1216) (SEI ile alakalı) ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (#73-2049), $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ (#33-0817) ve $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (#41-1308) (Li-Si alaşımı ile alakalı) şeklindedir. Yapılan XRD analizi sonucunda formasyon etkisiyle yapı içerisindeki silisyumun tamamen aktive olduğu bir kere daha gözler önüne serilmiştir.

Silisyum esaslı anot malzemelerinin en büyük problemlerinden biri olan hacim genişmesi de XRD analizi ile incelenmiştir. Çevrim öncesi yapılan XRD analizinin Debye-Scherrer eşitliğine göre silisyum tane boyutu ortalama 100 nm olarak hesaplanmıştır. C/20 hızında bir kere deşarj edilen elektrotun XRD analizinden silisyum alaşımının ortalama tane boyutu 140 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı elektrotun C/20 hızında tekrar şarj edildikten sonra yapılan XRD analizinden yapı içerisindeki silisyumun tane boyutu ortalama 105 nm olarak hesaplanmıştır. Bütün bu hesaplamalar göz önünde bulundurulduğunda teorik olarak %300 hacim genişmesine uğrayan silisyumun indirgenmiş grafen oksit katkısı ile ilk deşarjda partikül boyutunda, küresel olarak genişlediği varsayılarak, yaklaşık %96 hacim genişmesine uğradığı, ilk şarjda ise hacim büzülmesi sonucu %11'e düştüğü görülmüştür. Silisyum esaslı anotlarda %11'lik bir kalıntı gerilmesi son derece umut verici bir sonuçtur ve

elektrotun elastik olarak deformasyona uğradığını göstermektedir. Formasyon uygulanmış elektrotun XRD analizinde kristalin pik bulunmadığı için tane boyutu hesaplamaları yanıltıcı olabileceğinden karşılaştırmalar yalnızca formasyon uygulanmamış elektrotlar üzerinden yapılmıştır. Bütün elektrotları kapsayan daha detaylı karşılaştırma TEM analizleri ile yapılmıştır.



Şekil 5.27. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompoziti ile hazırlanan elektrotların çevrim öncesi ve farklı protokol ve çevrimler sonrası alınmış TEM görüntüleri.

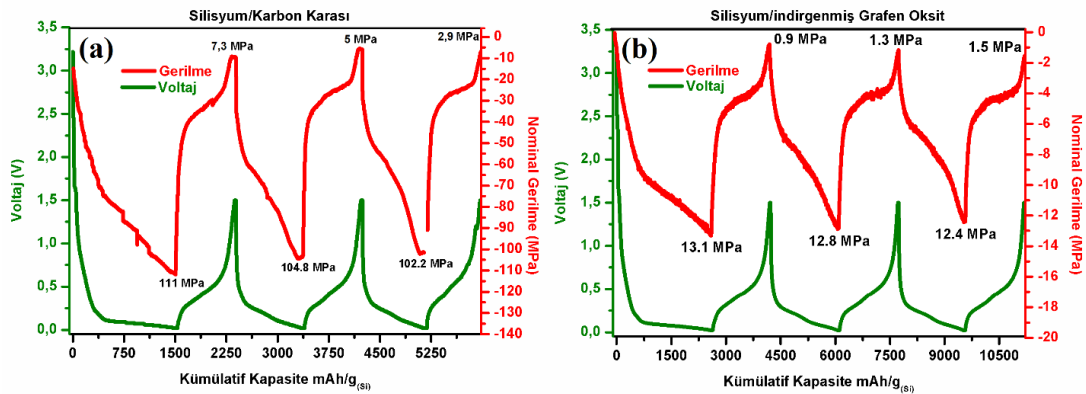
Ortalama 100 nm boyutundaki ticari silisyum nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmesi ile üretilmiş elektrotun çevrim öncesi TEM görüntüsü Şekil 5.27.'de gösterilmektedir. Bu yapı daha önce Şekil 5.18.'de de verilmişti. Burada daha sağlıklı karşılaştırma yapabilmek adına şekil içerisine tekrardan eklenmiştir. Üretilen nanokompozit elektrot C/20 hızında bir kere deşarj edildikten sonra TEM analizi yapılmıştır. Açık bir şekilde görülmektedir ki silisyum partikülleri hala nano tabakalar arasında küresel yapısını muhafaza etmektedir. Ancak lityum ile reaksiyon sonucu partiküller hacim genişlemesine uğramıştır. XRD analizinde bu genişleme ortalama %96 olarak tespit edilmişti. Fakat yapı içerisinde hacim genişlemesine çok fazla maruz kalmamış partiküller de görülebilmektedir. Aynı zamanda, ilk deşarj sonrası hacim genişmesi sonucu yapı içerisinde hala yeteri kadar boşluk bulunmaktadır. Tez çalışmaları sonucu bu durumun sebebi, aktive olmamış silisyum partiküllerinin varlığı olarak tespit edilmiştir. Bu özellik elektrotun çevrimler boyunca mekanik gerilmelerini rahatlatıp hücrenin kapasitesini kararlı bir şekilde korumasına yardımcı olmaktadır. Elektrot ilk deşarj sonrası formasyon işlemine tabi tutulmuş ve TEM analizi yapılmıştır. Yani tamamen aktive olmuş silisyum nanopartiküllerinin nano tabakalar arasındaki konumu görüntülenmiştir. Aradaki fark bariz bir şekilde görülebilmektedir. Silisyum partikülleri indirgenmiş grafen oksit tabakalarına baskı yapmaya başlamıştır. Çünkü bütün partiküller hacim genişlemesine uğramış hem birbirine hem de karbon tabakasına temas etmiştir. Bu durumun en önemli avantajı, karbon tabakasına sıkıca temas eden silisyum partiküllerinin iletkenlikleri pozitif olarak etkilenmektedir. Bunun sonucunda da reaksiyona giren aktif malzeme miktarı artarak hücrenin kapasitesini artırmaktadır. Formasyon işlemi sonrası hücre C/20 hızında şarj edilmiştir. Ortaya çıkan görüntü ise oldukça ilgi çekicidir. Çünkü şarj işlemi sırasında amorf Li-Si alaşımlarının bozunması sonucu tanelerde büzülme meydana gelmiş ve kendiliğinden boşluklu bir yapı yani doğal yolk-shell yapısı oluşmuştur. Bu boşluklu yapının çevrimler boyunca şarj-deşarj periyodları esnasında oluşup hücrenin iç gerilmelerini azalttığı düşünülmektedir. Fakat karbon tabakasının kalınlığı, mukavemeti ve esnekliği burada belirleyici faktördür. Çünkü kırılan karbon tabakası yapısını muhafaza edemeyip, silisyum partiküllerine ev sahipliği yapamamaktadır. Bu yüzden hücreler uzun çevrimler boyunca şarj-deşarj işlemine tabi tutulduktan sonra açılıp elektrotlar incelenmiştir. 100 çevrim ve 500

çevrim sonunda alınmış TEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi indirgenmiş grafen oksite ait karbon tabakası yapısını muhafaza etmekte ve silisyum partiküllerini küresel halde içinde barındırmaktadır. Bölüm 5.2.'de açıklanmış olan silisyum/karbon yolk-shell yapısının en büyük dezavantajı, ilerleyen çevrimlerde karbon tabakasının kırılıp, partiküllerin doğrudan elektrolitle temas etmesi ve SEI tabakasının kontrorlünün kaybedilmesi idi. Burada ise esnek ve dayanıklı olan tabakaların çok uzun çevrimlerde bile yapısal bütünlüğünü korumasıyla tabakalar arasında bulunan silisyum partikülleri kararlılığını devam ettirebilmektedir.

Buraya kadar yapılan bütün bu çalışmalar sonucunda, indirgenmiş grafen oksitin silisyum esaslı elektrotlarda iyi bir takviye malzemesi olduğu kanıtlanmıştır. Hem kolay üretimi, hem de üstün özellikleri bakımından ilave çalışmalara umut vaat etmektedir. Aynı zamanda tek başına da aktif malzeme olarak kullanılabilen karbon malzemelerinin farklı yapı ve morfolojilerdeki karşılaştırmaları da enerji depolama çalışmaları adına oldukça önemlidir. Ortaya atına hipotezler, elektrokimyasal testler öncesi ve sonrası yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Farklı kullanım alanlarına göre hazırlanan elektrotlar, ticari olarak kullanıldığında beklenmedik koşullar göz önünde bulundurularak çeşitli protokollerde test edilmiştir. Yapılan testler yalnızca birkaç analizden ibaret kalmamış, değişik tekniklerle de birbirini destekler nitelikte çalışmalar yapılmıştır. Bilindiği gibi lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında hacim genişmesine uğramakta ve hücre içi gerilmelere sebep olmaktadır. Bunun sonucunda ise reaksiyon verimliliği düşmekte ve hücrenin kapasitesi azalmaktadır. Elektrokimyasal ve mekanik olarak kararsız olan hücre belirli bir zaman sonra kullanılamaz hale gelmektedir. Tez çalışmaları kapsamında indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotlar üzerinden deneysel ve hesaplamalı gerilme analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin bu zamana kadar literatürdeki ilk çalışma olması sebebiyle de önemi çok büyüktür. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar üstün özellikli lityum iyon pillerin üretiminde bilim insanlarına ışık tutacak niteliktedir.

5.3.1. In-Situ (Anlık) çok ışınlı optik stress sensörü (MOSS) analizleri

Bu tez çalışması ile indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotun iç gerilmelerini hesaplamak adına klasik yöntemlerin dışına çıkmış ve son derece özgün ve özel olarak üretilmiş bir elektrokimyasal hücre içerisinde in-situ (anlık) analizler gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan elektrokimyasal hücrenin ve özel olarak üretilmiş elektrotların şematik ve dijital görüntüleri Şekil 4.8.'de verilmektedir. Sistem lazer ışınlarının yansımaları üzerine çalışmaktadır. Bir lazer kaynağından kompozit elektrot üzerine yansıyan lazer ışınları, elektrotun gerilip kavis oluşturması sonucu kırılmaktadır. Monitör üzerinde görülen ışınların arasındaki mesafe elektrokimyasal hücrenin şarj-deşarj işlemleri sonucunda anlık olarak değişmektedir. Bu değişimin matematiksel hesaplamalar sonucu grafiğe dönüşmüş hali Şekil 5.28.'de görülmektedir. Tabakalı yapının avantajını göstermek amacıyla indirgenmiş grafen oksit elektrotuna alternatif olarak, aynı oranlarda karbon karası elektrotun da gerilme analizleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır. Aynı grafik üzerinde hücrelerin kümülatif kapasitesi, voltaj değerleri ve buna bağlı olarak nominal gerilme değerleri de verilmektedir.

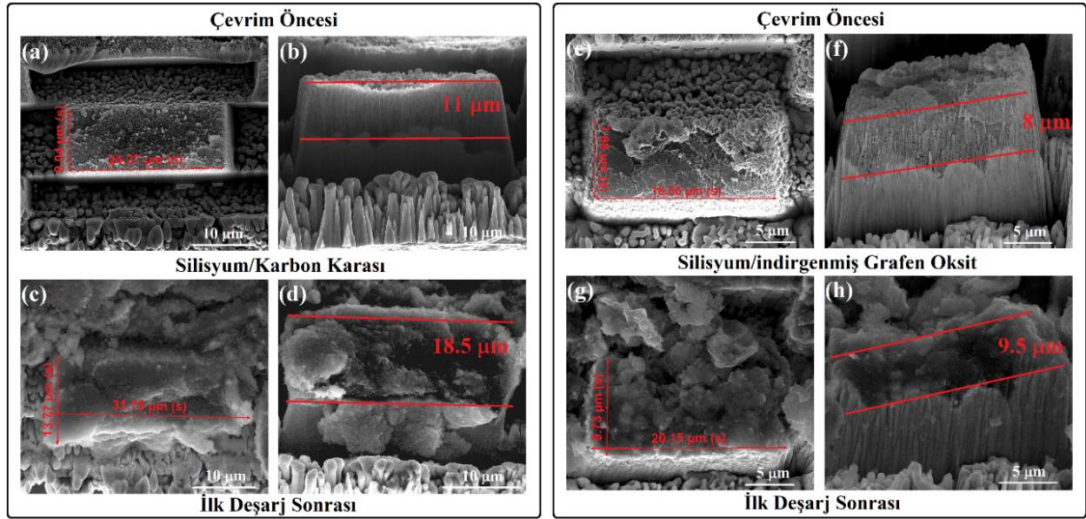


Şekil 5.28. Silisyum/Karbon Karası (a) ve Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit (b) kompozitleri ile hazırlanmış elektrotların MOSS gerilme analizleri.

İndirgenmiş grafen oksit takviyeli bir elektrotun çok ışınlı optik gerilme sensörü (MOSS) ile anlık gerilme analizleri ilk kez bu çalışma ile literatüre girmiştir. Elektrotların basınçlı gerilmeleri, hücrelerin kümülatif kapasitesine göre analiz edilmiştir. Bunun için galvanostatik sistem ve MOSS sistemleri birleştirilip aynı anda

teste tabi tutulmuştur. Gerilme gelişimlerini doğru bir şekilde karşılaştırabilmek için her iki elektrot da C/20 hızında şarj ve deşarj edilmiştir. Özel olarak tasarlanmış elektrokimyasal hücrede elastik bir altlık kullanılmıştır. Bu altlık kompozit filmin düzlem içi genleşmesini önlemektedir. Aynı zamanda kompozit filmde zamana veya kapasiteye bağlı doğrusal olarak artmaktan bir basınç gerilmesi oluşturmaktadır. Şekil 5.28.'de kompozit elektrotların nominal gerilim ve kümülatif kapasitesinin eş zamanlı olarak değişimleri yer almaktadır. Karbon karası içeren elektrot ile hazırlanan hücrenin başlangıç deşarj kapasitesi 1550 mAh/g iken, indirgenmiş grafen oksit içeren elektrot ile hazırlanmış hücrenin başlangıç kapasitesi 2640 mAh/g değerindedir. Bu kapasite değerlerine karşılık gelen nominal gerilme oluşumları ise sırasıyla 111 MPa ve 13,1 MPa değerlerindedir ve bu değerler şarj sırasında orantılı olarak azalmıştır. Çok önemli bir sonuç olarak, indirgenmiş grafen oksit takviyesi ile lityum iyon hücrenin gerilmesi yaklaşık olarak 10 kat daha iyileştirilmiştir. Normalde bu tür yaklaşımlarda beklenen, hücrenin kapasitesinin arttıkça hücre içi gerilmenin de artmasıdır. Fakat indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiş silisyum nanopartikülleri, elektrotun iç boşluğu, nano tabakaların esnek ve mukavemetli yapısı sayesinde mekanik olarak rahatlamıştır. İlk tam döngüden sonra her iki hücrede de kalıntı gerilmeler oluşmuştur. Karbon karası içeren elektrotun geri dönüşümsüz kalıntı gerilmesi 7,3 MPa iken, indirgenmiş grafen oksit içeren elektrotun geri dönüşümsüz kalıntı gerilmesi 0,9 MPa değerindedir. Bu kadar küçük bir geri dönüşsüz gerilmenin ihmal edilmesi silisyum esaslı elektrotlar için mümkündür. Fakat 7,3 MPa değerinde bir kalıntı gerilme neredeyse indirgenmiş grafen oksit takviyeli elektrotun tam deşarj esnasındaki oluşturduğu gerilmenin yarısı kadardır. Bu da indirgenmiş grafen oksitin elektrotun mekanik bütünlüğü üzerindeki pozitif etkisini gözler önüne sermektedir. Kalıntı gerilmelerin ana sebeplerinden bir tanesinin SEI tabakasının oluşumu olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle ilk çevrimdeki enerjinin dağılımı ayrı olarak düşünülebilir. Dikkat edilecek bir başka husus ise karbon karası ile hazırlanmış elektrotun kalıntı gerilmeleri çevrimler boyunca azalırken, indirgenmiş grafen oksit ile hazırlanmış elektrotun kalıntı gerilmeleri çevrimler boyunca artmaktadır. Bunun ana sebebi ise, indirgenmiş grafen oksit takviyeli elektrot içerisindeki silisyumların kademeli olarak aktivasyonunun gerçekleşmesidir. Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma ile indirgenmiş grafen oksit takviyesi ile elektrot üzerindeki

deformasyonun elastik bölgede gerçekleştiği gösterilmiştir. Çünkü gerilme birikimleri ardışık şarj-deşarj işlemleri sırasında kararlı bir şekilde ilerlemiştir. Aynı zamanda silisyum nanopartikülleri üzerine başarılı bir indirgenmiş grafen oksit kaplamasının, kompozit elektrotta gerilim gevşemesine belirgin bir şekilde katkıda bulunduğu kanıtlanmıştır.



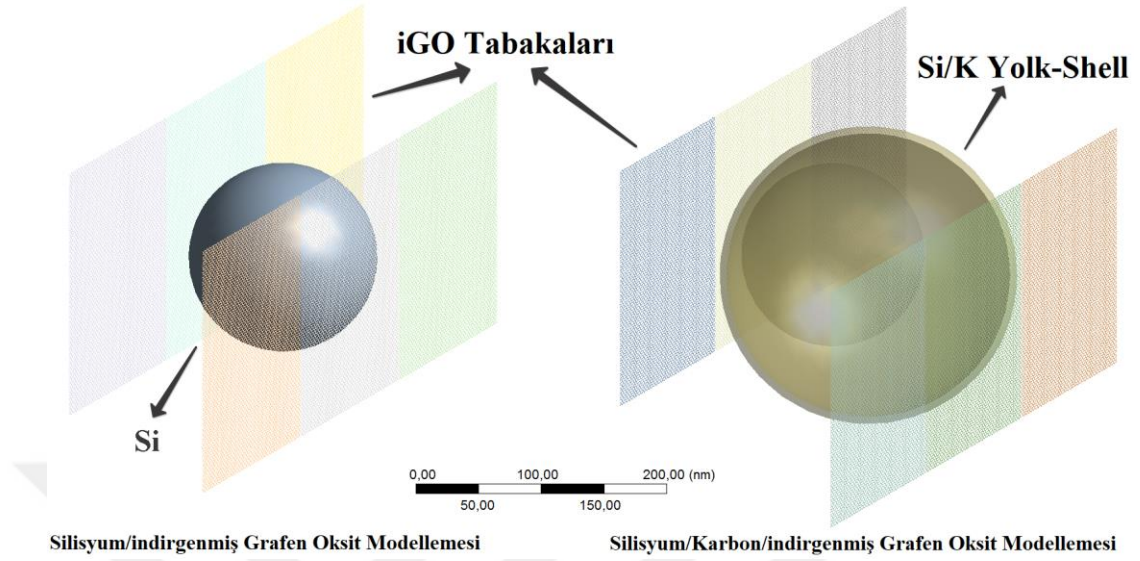
Şekil 5.29. Silisyum/Karbon Karası (a,b,c,d) ve Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit (e,f,g,h) ile hazırlanmış elektrotların çevrim öncesi ve ilk deşarj sonrası hacim değişimlerinin FIB ile tespit edilmesi.

Oluşan gerilmeler hacim genişmeleri sonucu ortaya çıktığı için, bu doğrudan bağlantıyı daha detaylı incelemek adına FIB analizleri gerçekleştirilmiştir. Silisyum/karbon karası ve silisyum/indirgenmiş grafen oksit ile hazırlanmış elektrotların ilk deşarj sonrası yatay ve dikey hacim genişmeleri FIB ile incelenmiştir ve Şekil 5.29.'da verilmiştir. Elektrotlar öncelikle elektrokimyasal çevrim öncesi FIB ile kesilmiş ve adacık halinde boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Kesme işlemleri SEM içerisinde yüksek vakum altında galyum iyon bombardımanı ile yapılmıştır. İyon bombardımanının şiddeti ve süresi, bakır folyoyu tamamen kesmeyecek şekilde ayarlanmıştır. Yani akım toplayıcı üzerine kaplanmış kompozit filmi tamamen kesecek şekilde, fakat bakır folyoyu kısmen kesecek şekilde işlem uygulanmıştır. Bu sayede gerilmeler sonucunda kompozit film ile akım toplayıcı arasındaki temas yüzeyinin hasar mekanizması da tespit edilebilmektedir. Elektrot yüzeyinde dikdörtgen bir adacık oluşturacak şekilde bölgenin FIB ile kesilmesi sonucu boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Adacığın uzunluğu ve genişliği dik yüzeyden

yapılmıştır. Ancak kalınlık ölçümleri SEM numune tutucu aparatının açılı bir şekilde döndürülmesi sonucu kesit üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu sayede belirli bölgelerde üç boyutlu bir karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Ardından C/20 hızında bir kere deşarj edilen elektrotlar daha önceden kesilmiş noktalar tespit edilerek düz ve kesitsel görüntüleri alınmış ve tekrardan boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Buradaki temel amaç, her iki elektrot üzerinde oluşturulan adacıkların, yatay ve dikey yönde uğradıkları boyut değişimlerini tespit etmek ve adacıklar özelinde uğradıkları hacim genleşmelerini hesaplamaktır. Bunun sonucunda indirgenmiş grafen oksit yapısının hacim genleşmeleri üzerindeki pozitif etkisi de görülebilecektir. Bakır folyonun yüzeyi ve kaplanmış film yüzeyleri oldukça pürüzlü olduğu için şekil üzerinde bir çizgi çekilip ortalama değerler alınmıştır.

Elektrotların başlangıç kalınlıkları 11 μm (karbon karası ilaveli elektrot için) ve 8 μm 'dir (indirgenmiş grafen oksit takviyeli elektrot için). Oluşturulan adaların çevrim öncesi genişlikleri ve derinlikleri de Şekil 5.29a,e.'de verilmektedir. Silisyum karbon karası ilaveli elektrotun kalınlığı ilk deşarj sonrasında 11 μm 'den 18,5 μm 'ye çıkmıştır. Yani yaklaşık olarak %68 kalınlık değişimine uğramıştır. Aynı zamanda oluşturulan adacık üzerinden hesaplamalar yapıldığında ise ilk deşarj sonrası ortaya çıkan hacim genleşmesi yaklaşık olarak %235,45 değerlerindedir. İndirgenmiş grafen oksit takviyeli elektrot kalınlığı ise, ilk deşarj sonrası 8 μm 'den 9,5 μm 'ye çıkmıştır. Yani yaklaşık olarak %18,75'lik bir kalınlık değişimine uğramıştır. Adacık üzerindeki toplam hacim değişimi hesaplandığında ise yaklaşık olarak %59,7'lik bir hacim değişimi görülmüştür. Bütün bu verilen sonuçlar doğrultusunda indirgenmiş grafen oksit takviyeli elektrot ile hacim rahatlaması noktasında yaklaşık 4 kat daha iyileşme sağlanmıştır. Başka bir önemli nokta ise, çevrim öncesi bakır folyo üzerine sıvanan ince filmler oldukça iyi yapışma mukavemeti göstermiştir. Fakat ilk çevrim sonunda karbon karası takviyeli elektrotun kesit görüntüsünde bakır folyo ile ince film arasında gerilmelere bağlı olarak boşluk oluştuğu görülmektedir. Bu problemin devam etmesi sonucu ileriki çevrimlerde akım toplayıcı ile aktif malzeme arasında bağlantı kayıplarının yaşanmasına sebep olabilmektedir. Yapılan bu çalışmalar literatürde yapılan ilk çalışma olması sebebiyle konu ile ilgili çalışan bilim insanlarına ışık tutacak niteliktedir. Bu yüzden araştırma değeri çok yüksektir.

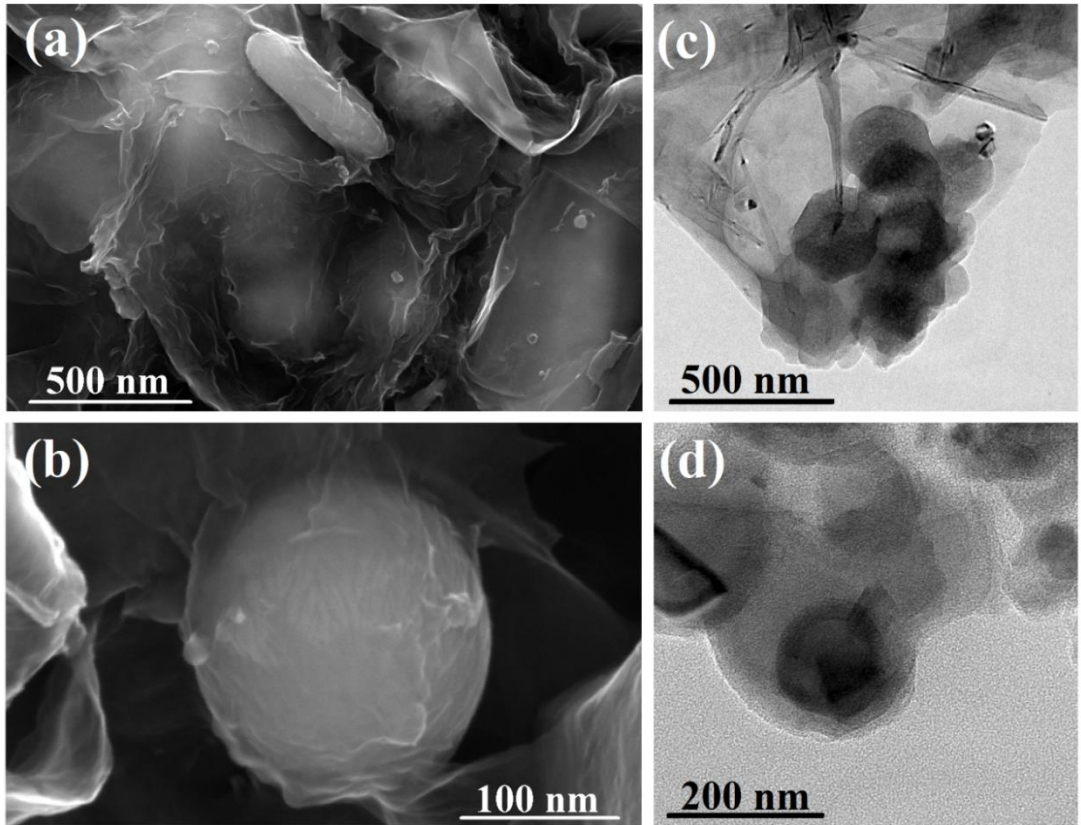
5.4. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit Çok Bileşenli Yapısı



Şekil 5.30. Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit ve Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit yapılarının ANSYS tasarım modelleyicisi yardımıyla modellenmesi.

Lityum iyon pil elektrotlarında en önemli faktörlerden bir tanesi elektrot içerisindeki boşluk ve buna bağlı olarak da reaksiyona giren yüzey miktarıdır. Bu yüzden araştırmacılar yıllardır elektrot malzemeleri üzerinde çeşitli yöntemlerle boşluklar oluşturma çabalarına girmişleridir. Elde edilen boşluklar reaksiyon verimliliğini artırdığı gibi özellikle silisyum gibi hacim genleşmelerine çok fazla maruz kalan malzemelerin de gerilme ilerlemesinin hafiflemesine yardımcı olmaktadır. Gerilmenin azaldığı bir hücrede, elektrokimyasal kapasite korunmakta ve hücrenin kararlılığı artmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda bu zamana kadar üretilen silisyum/karbon yolk-shell ve silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapılarından oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu yapılarla elde edilen iç boşluklar sayesinde hücrelerin kapasitesi ve kararlılığı artırılmıştır. Fakat çok yüksek çevrimler sonrasında yapılar içerisindeki boşluklar azalmakta ve bu boşlukların kazandırdığı avantajlar da ortadan kalmaktadır. Bu bölümde silisyum/karbon yolk-shell ve indirgenmiş grafen oksit yapıları ile çok bileşenli bir elektrot malzemesi tasarlanmıştır. Tasarlanan elektrot malzemesi Şekil 5.30.'da gösterilmektedir.

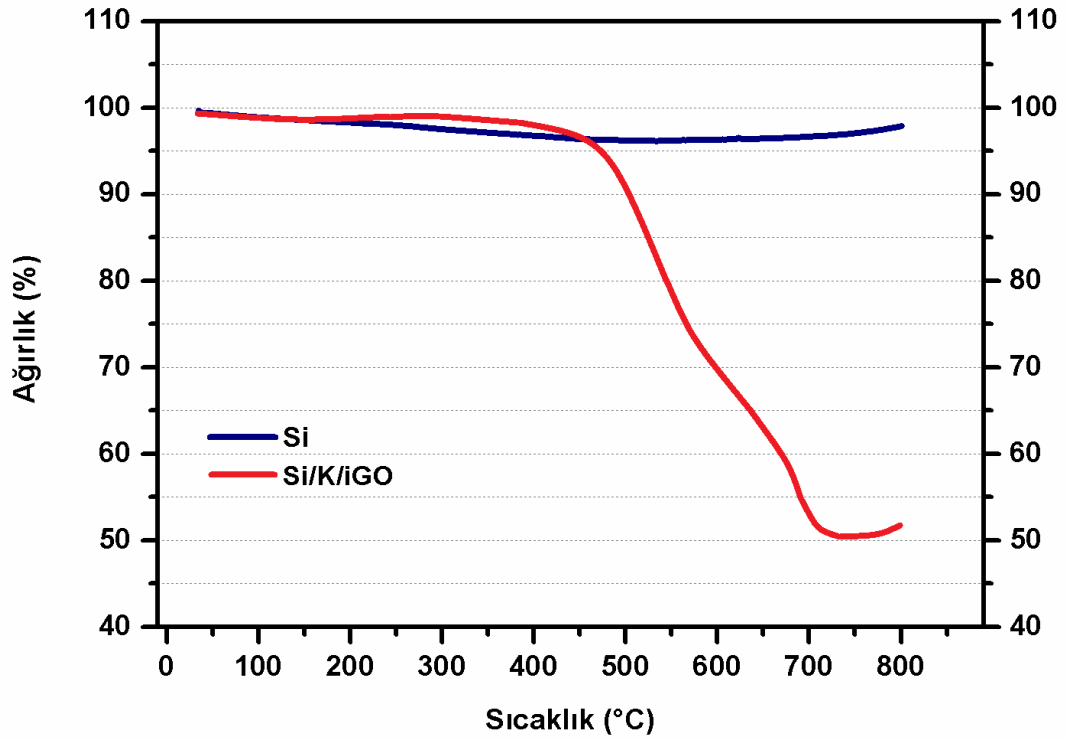
Eşdeğer modelden de anlaşılacağı gibi, öncelikle silisyum/karbon yolk-shell yapısı üretilmiştir. Ardından gerekli ön işlemler sonucu üretilen silisyum/karbon yapıları indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiştir. Bu çok bileşenli yapıyı oluşturmadaki ana amaç; (i) yolk-shell yapısı sayesinde indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki boşluk hacmini artırmak, (ii) yolk-shell yapısındaki oldukça kırılğan olan karbon tabakasını indirgenmiş grafen oksit tabakaları ile koruma altına almaktır. Yani her iki yapının avantajını çift taraflı olarak kullanabilmek amaçlanmaktadır. Silisyumun elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan yüksek hacim genişmesiyle indirgenmiş grafen oksit tabakalarına yapmış olduğu baskı, yolk-shell yapısının oluşturduğu boşluk sayesinde azaltılabilecektir. Bu sayede iç gerilmeler azalacak, elektrot yapısal bütünlüğünü koruyacak ve elektrokimyasal kararlılık artacaktır.



Şekil 5.31. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit yapısına ait farklı büyütmelerde SEM (a, b) ve TEM (c, d) görüntüleri.

Çok bileşenli yapının üretim aşamaları deneysel çalışmalar kısmında detaylı olarak verilmiştir. Burada da aynı silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısındaki gibi partikülleri APTES ile pozitif yükleme işlemi söz konusudur. Bu yüzden partüküller ile nano tabakalar birbirine kuvvetlice sarılmıştır. Üretilen kompozit yapının farklı büyütmelerdeki SEM ve TEM resimleri Şekil 5.31.'de görülmektedir. Silisyum/karbon yolk-shell tanelerinin indirgenmiş grafen oksit tabakaları tarafından iyi bir şekilde sarmalanması, entegre iletken ağlar ve iletim kanallarının oluşmasına yardımcı olmaktadır. Bu da silisyum nanopartikülleri ile lityum iyonları arasındaki iletkenliği artırıp hücre içerisindeki reaksiyonların gelişmesine katkı sağlamaktadır [38, 13]. Her bir tane nano tabakalar arasına sarılabildiği gibi, birçok tane demeti de birlikte nano tabakalar arasına yerleşebilmektedir. Öyle ki Şekil 5.31a,c.'de silisyum/karbon yolk-shell yapıları adeta bir üzüm salkımı gibi indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına yerleşmiştir. Bunun yanı sıra Şekil 5.31b,d.'deki silisyum/karbon yolk-shell yapıları ise tek bir tane halinde indirgenmiş grafen oksit tabakası tarafından sarılmıştır. Özellikle Şekil 5.31d.'deki TEM resminde bu çok bileşenli yapı net bir şekilde görülmektedir. En dış katmanda çok ince bir indirgenmiş grafen oksit tabakası, onun altında yolk-shell yapısında ait amorf karbon katmanı ve en iç kısımda ise silisyum çekirdek yer almaktadır. Bu yapı sayesinde indirgenmiş grafen oksit tabakalarının deformasyonu amorf karbon kabuğun iç boşluk hacmi sayesinde korunmaktadır. Aynı zamanda artan reaksiyonlarla birlikte amorf karbon kabuğu kırılrsa bile, silisyum nanopartikülleri indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında korunmaya devam edecektir ve bu da elektrokimyasal performansa önemli derecede bir katkı sağlamaktadır.

Tez çalışmalarının bu bölümünde çift katlı koruma sağlama amacı ile üretilen silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit kompozitinin içeriğindeki karbon ve silisyum oranlarını tespit edebilmek amacı ile TGA analizleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 5.32.'de gösterilmektedir. Sistemdeki ağırlık değişimlerini net bir şekilde görebilmek amacı ile kompozit yapının termal analizi saf silisyum ile karşılaştırılmıştır. Saf silisyumun TGA eğrisi daha önceki bölümlerde de açıklandığı için bu bölümde yalnızca grafik üzerinde gösterilmiştir.



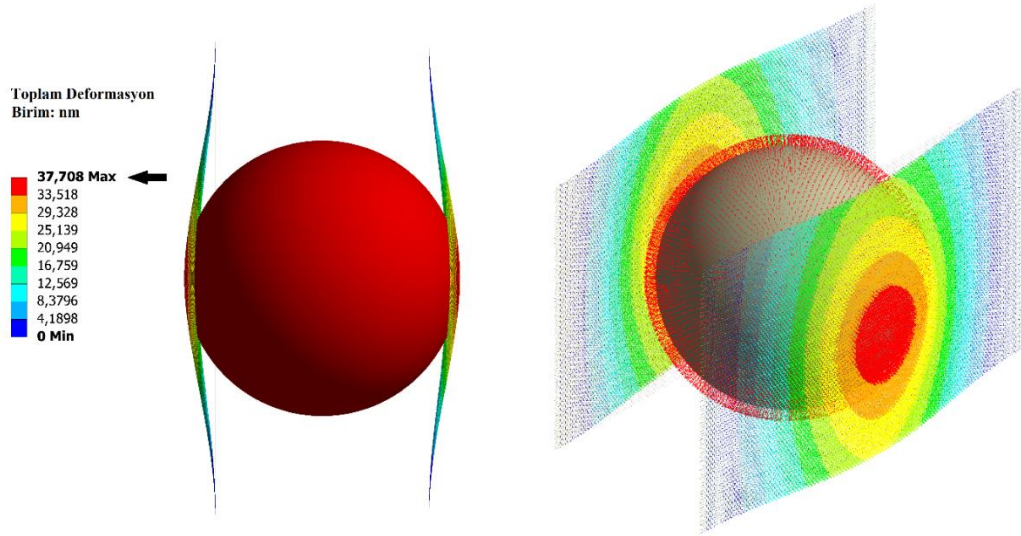
Şekil 5.32. Silisyum ve Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit kompozitlerinin TGA eğrileri.

Bölüm 5.2.'den de hatırlanacağı gibi, silisyum/karbon yolk-shell mimarisinin TGA analizine göre sistemdeki silisyum oranı yaklaşık olarak %65 iken karbon oranı ise yaklaşık %35 idi. Aynı şekilde Bölüm 5.3.'teki silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompozit yapısının termal analiz çalışmalarında sistemdeki silisyum oranının yaklaşık %62, karbon oranının ise %30 olduğu tespit edilmişti. Deneysel çalışmalar esnasında genel olarak silisyumun kompozit yapıdaki kütle oranının %50'nin altına düşmemesine dikkat edilmiştir. Bu hedefler doğrultusunda hazırlanan silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit çok bileşenli kompozitinin TGA analizleri sonucu yapıdaki tespit edilen silisyum miktarının yaklaşık %50, karbon miktarının ise yaklaşık %45 olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal testler, termal analiz sonucu kompozit içerisinde tespit edilen aktif malzeme, yani silisyum esas alınarak gerçekleştirilmiştir ve kapsite hesaplamaları bu değerler üzerinden yapılmıştır. Fakat öncesinde üretilen kompozit yapı elektrokimyasal testlere tabi tutulmadan, bu özgün mimarinin avantajlarını göstermek adına geliştirilmiş model üzerinden gerilme analizleri gerçekleştirilmiştir.

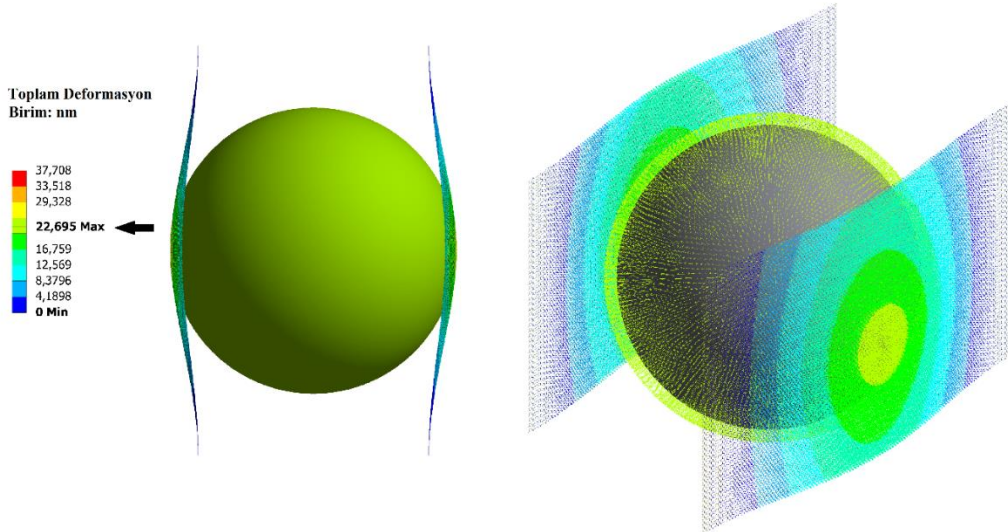
5.4.1. Sonlu elemanlar tekniği hesaplamalı gerilme analizleri

Deneysel alışmalar sırasında üretilen indirgenmiş grafen oksitin yaklaşık 10-20 katman aralığında olduğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Bu bölümdeki esas amaç, silisyum partiküllerinin hacim genleşmeleri sırasında indirgenmiş grafen oksit tabakalarına yaptığı gerilimi tespit etmek ve her iki yapıda da oluşan deformasyonları belirlemektir. Bu sebeple yapılan hesaplamalı çalışmalar, tek bir silisyum partikülünün tek katmanlı grafene yapmış olduğu baskı üzerine kurgulanmıştır. İlk olarak grafen yapısı tek bir tabaka olarak ‘Beam Anology’ ile modellenmiştir. Ardından çok bileşenli yapılar ANSYS tasarım modelleme yardımıyla oluşturulmuştur.

Tabakalar arasına yerleştirilmiş silisyumun boyutunun 130 nm olduğu varsayılmıştır ve analizler silisyumun 1 defaya mahsus maksimum hacim genleşmesine (yaklaşık %400) uğradığı varsayılarak gerçekleştirilmiştir. Silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısının avantajını göstermek amacıyla silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısı da modellenmiş ve her iki yapı karşılaştırılmıştır. Oluşturulan modeller Şekil 5.30.’da verilmektedir. Tekrar hatırlatmakta fayda var, yapılan çalışmalar silisyumun grafen üzerinde oluşturmuş olduğu gerilim ve aynı zamanda kendi yüzeyinde oluşan gerilimin hesaplanması üzerine bina edilmiştir. Her iki yapının hacim genleşmesi ve toplam deformasyon miktarları ANSYS STRUCTURAL yardımı ile birleştirilmiş ve üzülmüştür. Şekil 5.33.’de tabakalar arasına yerleştirilmiş silisyum partikülü ve silisyum/karbon yolk-shell mimarisinin hacim genleşmesi sonucunda grafen üzerinde oluşturmuş olduğu deformasyon hesaplanmıştır. Oluşturulan modellemelerin yanında deformasyon miktarını gösteren renk skalaları yer almaktadır. Deformasyon miktarları bu renk skalalarındaki değerlere göre dağılım göstermektedir. Mavi en az değerini gösterirken sırasıyla yeşil, sarı ve kırmızı renklerine doğru ilerledikçe en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Deformasyon miktarlarının silisyum taneleri ve grafen tabakaları üzerindeki dağılımını ayrı ayrı daha net görüntüleyebilmek adına zmlenmiş modeller farklı açılardan incelenmiştir.



Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit

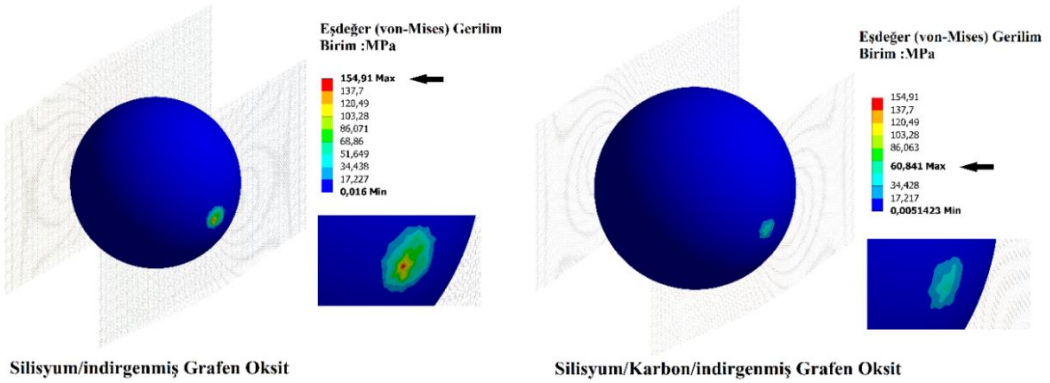


Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit

Şekil 5.33. Silisyum/indirgenmiş Grafen oksit ve Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit yapıları üzerinde hacim genişmesi sonucu oluşan deformasyon miktarı.

İlk bakışta kırmızı dağılımın bulunduğu silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısının deformasyon miktarının daha fazla olduğu rahatlıkla söylenebilmektedir. Nitekim Bölüm 5.3.'te yer alan Şekil 5.27.'deki TEM resimlerinde de formasyon sonucu tam aktive olmuş (yani maksimum hacim genişmesi durumu) silisyum tanelerinin indirgenmiş grafen oksit tabakalarına yaptığı baskı net bir şekilde görülebilmektedir. Bilgisayar destekli hesaplamalar sonucu %400 hacim genişmesine uğramış silisyumun tek katmanlı grafen tabakaları arasında oluşturduğu deformasyon 37,708 nm olarak ölçülmüştür. Grafen tabakalarının esnekliği ve mukavemeti sayesinde

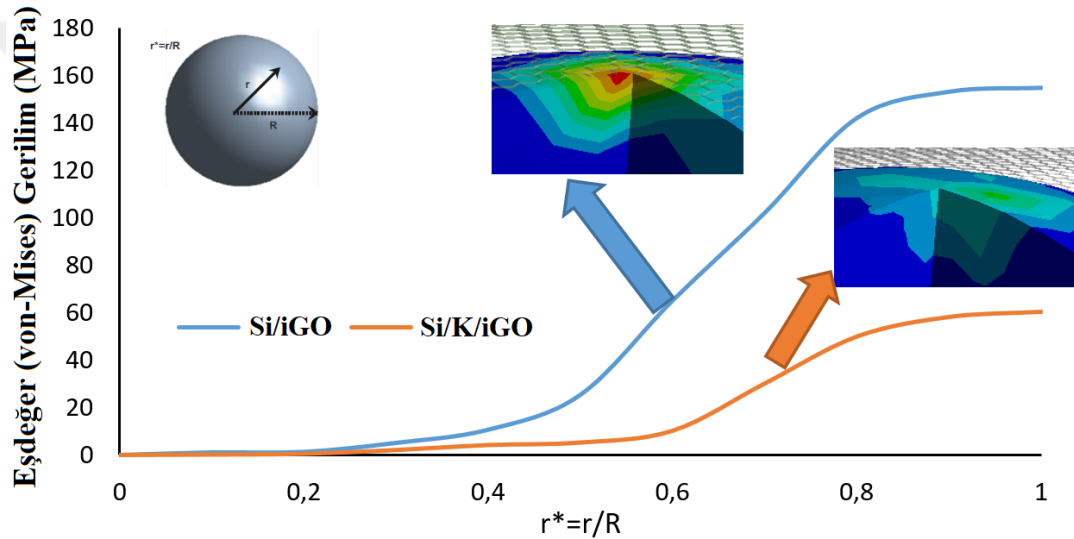
tabakalar üzerindeki deformasyon dağılmıştır. Fakat 130 nm'lik bir silisyum partikülünün üzerinde oluşan 37,708 nm deformasyon yapının %30'una tekabül etmektedir. Silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısına bakıldığında ise, kırmızı dağılımın yerini daha çok sarı ve yeşil dağılımlar almıştır. Yani yapı üzerindeki deformasyon azalmıştır. İndirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında silisyum/karbon yol-shell mimarisinin kullanılmasının ana amacı silisyum ile grafen arasındaki mesafenin açılması olarak düşünüldüğünde, yapılan modelleme çalışmaları sonucu bu hedefe ulaşıldığı söylenebilmektedir. Çünkü aradaki mesafenin açılması ile maksimum hacim genişmesinde yapılar birbirine daha az temas etmekte ve deformasyon azalmaktadır. Grafikten, silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısında oluşan deformasyonun 22,695'e düştüğü görülmektedir. Bir başka deyişle, silisyum nanopartiküllerinin etrafı karbonla kaplanıp yol-shell mimarisini kullandıktan sonra grafen tabakaları arasına dekore edince, yapının toplam deformasyon miktarı yaklaşık olarak %40 azalmıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi, amorf karbon kabuğun indirgenmiş grafen oksit tabakalarını koruması beklenirken aynı zamanda da indirgenmiş grafen oksit tabakalarının amorf karbon kabuğu koruması beklenmektedir. Hesaplama analizlerle hacim genişmelerine karşı ifade edilen sonuçlar tezahür etmiştir. Biraz daha açmak gerekirse, silisyum çekirdeğin etrafındaki karbon kabuk silisyumla indirgenmiş grafen oksitin direkt olarak temasını engelleyip hacim genişmelerinden dolayı ortaya çıkacak gerilmeleri ve deformasyonu azaltmıştır. Ek olarak, indirgenmiş grafen oksit tabakaları silisyum ve karbon kabuktan gelen gerilmeleri karşılayabildiği için, hem karbon kabuğun indirgenmiş grafen oksiti desteklediği hem de indirgenmiş grafen oksit tabakalarının karbon kabuğu desteklediği bir sistem içerisinde, elektrotun dağılması ve bozunmasının engellenmesi ve elektrokimyasal çevrim kararlılığının artırılması beklenmektedir. Modellenen nanomimarili yapılar üzerindeki gerilim oluşumları da hesaplamalı olarak ayrıca incelenmiştir.



Şekil 5.34. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapıları üzerindeki gerilim dağılımlarının karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.

Lityum iyon pillerde mekanik ve elektrokimyasal kararlılığı tehdit eden en önemli faktör hacim genleşmeleri sırasındaki gerilim oluşumlarıdır. Bu çalışma ile bu zamana kadar ilk defa silisyum/indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapıları üzerinde hacim genleşmeleri sırasında oluşan gerilim oluşum ve dağılım analizleri yapılmıştır. Şekil 5.34.'te %400 hacim genleşmesi şartlarında oluşan efektif gerilim (aynı zamanda von Mises gerilimi de denir) miktarları gösterilmektedir. Herk iki analize hızlıca bir göz atıldığında, oluşan gerilimlerin temas yüzeylerinde olduğu görülmektedir. Bu davranış beklenen bir durumdur. Bireysel olarak incelendiğinde ise silisyum/indirgenmiş grafen oksit kompozit yapısı üzerindeki maksimum eşdeğer gerilim miktarı 154,91 MPa olarak ölçülmüştür. Bu noktada geçmişe dönmenin faydası olacaktır. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısı ile üretilen elektrotlar üzerinden gerçekleştirilen anlık gerilme analizlerinde, elektrotun ilk 3 çevrimdeki oluşturduğu maksimum gerilim yaklaşık 13 MPa olarak ölçülmüştü. Burada ise, silisyumun hacim genleşmesi sonucu tek tabakalı grafen yüzeyinde oluşturduğu gerilim yaklaşık 155 MPa olarak ölçülmüştür. Yani silisyum etrafına kaplanmış indirgenmiş grafen oksit tabakası, silisyumun yol açtığı gerilmeyi karşılayıp elektrot yüzeyinde 10 kattan daha fazla düşmesine sebep olmaktadır. Bu iki analizi doğrulamak adına silisyum/karbon karası elektrot ile gerçekleştirilen anlık gerilme analizleri referans alınabilir. Çünkü herhangi bir kaplama işlemi yapılmadan, doğrudan mekanik karıştırma yöntemi ile üretilmiş silisyum/karbon karası elektrotun MOSS gerilme analizi buradaki değere oldukça yakın olarak yaklaşık 110 MPa ölçülmüştür. Aradaki farkın ise elektrot kombinasyonundan ve farklı karbon

takviyelerinden olduğu düşünülmektedir. Silisyum çekirdek, amorf karbon kabuğun içerisindeki boşluk alanda hapsedilerek hacim genişmesi için serbest alan sağlamıştır. Bu iç boşluk alanı mekanik kısıtlamaları azaltıp, gerilim oluşumunu önemli derecede azaltmıştır. Daha az gerilim oluşumu, amorf karbondan oluşan halkalı yapının kırılmasını bütün bütün engellemese de azaltmıştır. Şekil 5.34.'te de net bir şekilde görülmektedir ki, silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısının kullanılmasıyla etkin gerilim 60,841 MPa değerlerine kadar düşmüştür. Bu da demek oluyor ki elektrotun mekanik bütünlüğü hacim genişlemelerine karşı %250 oranında geliştirilmiştir.

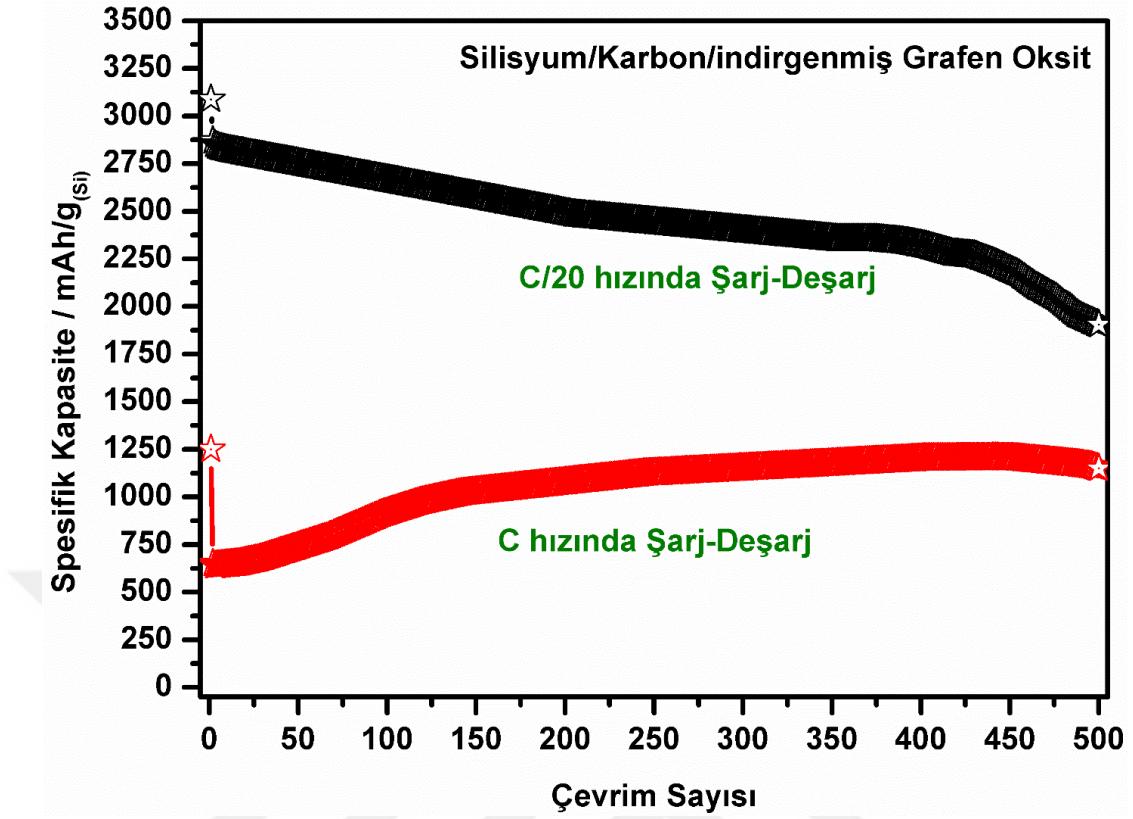


Şekil 5.35. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapılarının radyal varyasyonları ve kesit analizleri.

Yalnızca mekanik olarak gerilmeye maruz bırakılan silisyum partiküllerinin yüzeyden merkeze doğru oluşturduğu gerilmeler radyal olarak ölçülmüştür. Şekil 5.35'te boyutsuzluk yöntemi ile gerçekleştirilen radyal varyasyonlar analizi yer almaktadır. Bu analizleri daha önce Haoa ve Fang [192] core-shell yapıli silisyum elektrotlar üzerinde gerçekleştirmiştir. Açık bir şekilde görülmektedir ki, gerilme silisyumun merkezinden yüzeyine doğru gidildikçe artmaktadır. Her iki numune için de destekleyici elemana temas edene kadar devam etmektedir. Silisyum/indirgenmiş grafen oksit yapısı ile kıyaslandığında, silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısı ile yapılan testlerde gerilim miktarlarının oldukça azaldığı görülmüştür. Radyal

analizler sonucunda silisyum üzerindeki yolk-shell mimarisinin yapıda gerilim azalmasına sebep olduğu ve yapı içerisinde mekanik rahatlamayı sağladığı bir kez daha gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 5.35.'te her iki numune için de gerçekleştirilen kesit analizleri yer almaktadır. Bu analizler Jia ve Liu [193] tarafından da yolk-shell mimarisi üzerinde daha önce gerçekleştirilmiştir. Her iki numune için de 3 boyutlu gerilim oluşumları görülebilmektedir. Hem radyal varyasyon analizleri hem de üç boyutlu kesit analizleri birbiriyle tamamen tutarlıdır ve açıkça göstermektedir ki, gerilme takviye elemanından silisyumun merkezine gidildikçe azalmaktadır ve yolk-shell mimarisi ile gerçekleştirilen testlerde bu azalma daha bariz bir şekilde gözle çarpmaktadır. Aynı zamanda her iki yapıda da silisyum üzerinde oluşan gerilmeler, merkezden yaklaşık 0,2 birim uzaklaştığında başlamaktadır. Yani silisyum tanelerinin merkezindeki %20'lik kısım hiç gerilmeye maruz kalmamıştır. Normal koşullarda silisyum partükülleri lityum ile reaksiyonu sırasında merkezden başlayarak gerilmeye maruz kalmaktadır ve bu da partikül seviyesinde çatlamlara sebep olmaktadır. Fakat tez kapsamında yapılan hesaplamalı çalışmalarda, silisyum partikülünün termal olarak hacim genişlemesine uğradığı varsayılmıştır. Bu da partikülün her noktasında gerilmenin eşit olduğu yalnızca temas noktalarında ekstra gerilmelerin oluşturduğu bir sonuç ortaya çıkarmaktadır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları ve detaylı hesaplamalı gerilme analizleri sonrasında hazırlanan çok bileşenli elektrot bir elektrokimyasal hücre içerisinde şarj-deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Testler, yarım hücre içerisinde 0,025V ve 1,5V arasında C ve C/20 olmak üzere iki farklı hızda 500 çevrim boyunca gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.36.'da verilmiştir. C/20 hızında gerçekleştirilen testte hücrenin başlangıç kapasitesi 3087 mAh/g olarak ölçülürken ikinci çevrimde 2869 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. Ardından yaklaşık 400. çevrime kadar kademeli olarak düşmüştür. Fakat bu düşüş çok az değerlerde olduğu için 400 çevrim sonunda hücre hala 2326 mAh/g kapasitesini korumuştur. Bu noktadan sonra elektrokimyasal hücrenin kapasite düşüşü hızlanmıştır ve 500 çevrim sonunda 1904 mAh/g kapasite ile hala umut vaat edici bir yapı olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.36. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit yapısına ait C ve C/20 hızlarında ilk 500 çevrim şarj-deşarj test sonuçları.

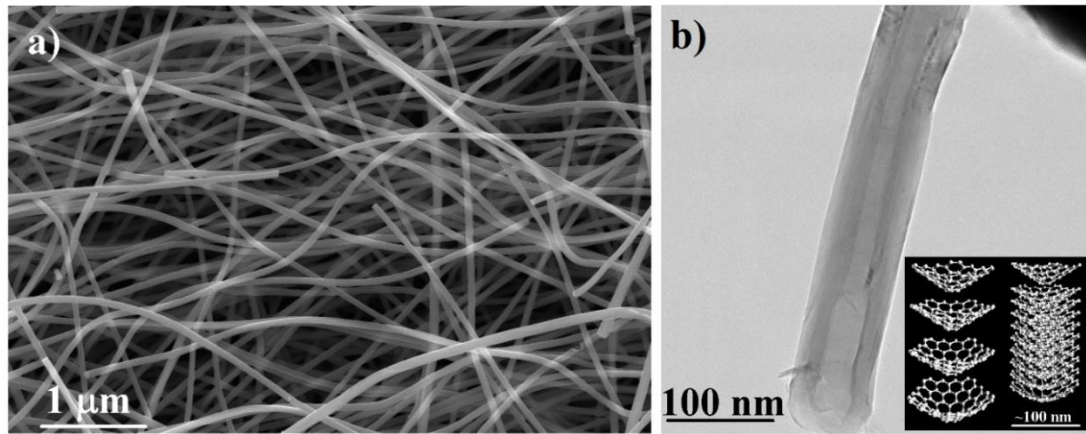
C hızında gerçekleştirilen testte ise hücrenin kapasitesi 1259 mAh/g ile başlamıştır. Ardından hızlı bir düşüş gerçekleştirdikten sonra hücrenin kapasitesi kademeli bir şekilde artmaya başlamıştır. Buradaki kapasite davranışındaki farkın sebebi, hızlı şarj-deşarj işlemlerinde elektrot malzemelerinin aktivasyonun yavaş gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Kapasitedeki kademeli artış yaklaşık 450. çevrime kadar devam etmiştir ve maksimum değeri olan 1208 mAh/g kapasiteye ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır. Ardından kapasitede küçük bir düşüş yaşanan hücre 500 çevrim sonunda 1150 mAh/g kapasitesini korumayı başarmıştır.

Tez çalışmaları kapsamında indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotlarda ortalama 400 çevrim sonunda yaşanan kapasite kayıplarının sebebi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda farklı çalışmalarda indirgenmiş grafen oksit esaslı elektrotlarla yapılan elektrokimyasal testlerde uzun çevrimler sonunda hacim genleşmeleri sonucu tabakalar arası mesafenin açıldığı ve hücrenin mekanik kararlılığının bozulduğu vurgulanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının

arasındaki mesafenin açılması sonucu aynı zamanda elektriksel temasın zayıfladığı ve hücrenin kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Yoo ve arkadaşları [111] yapmış oldukları çalışmalarında grafen tabakalarının yapısal bütünlüğünü koruyabilmek amacıyla elektrot içerisine karbon nano tüp ilavesi yapmışlar ve tabakalar arası mesafeyi kontrol altına almışlardır. Tez çalışmaları kapsamında son yılların cazibedar bir takviye elemanı olan karbon nano fiberler silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit yapısı içerisine takviye edilerek yapısal ve elektrokimyasal etkileri karşılaştırılmıştır.

5.5. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber Çok Bileşenli Hibrit Nanomimarisi

Karbon Nano Fiber (KNF) yıllardır enerji depolama ve dönüştürme sistemleri alanı gibi birçok alanda çok önemli bir katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk olarak 1879 tarihinde Thomas Edison tarafından bir akkor ampulün flamenti olarak kullanılmıştır [194]. Karbon nanofiberlerin en önemli özelliklerinin başında, mükemmel elektrokimyasal iletkenliği gelmektedir. Bu özelliğinin başlıca sebebi ise, yapısı gereği tünel etkisi oluşturmalarıdır. Ayrıca, karbon nanofiber yüksek spesifik alanı, yüksek esnekliği ve yüksek mekanik dayanımı gibi mükemmel özelliklere de sahiptir. Eş merkezli karbon nanotüplerden (KNT) farklı olarak, karbon nanofiberler omurga yapısı ile bilinmektedir. Bir diğer adıyla düzenli olarak yığılmış kesik konik yapısı Şekil 5.37b.'de şematik olarak modellenmiştir. Bu şekildeki benzersiz yapısı onu hem iç yüzeyinde hem de dış yüzeyinde kimyasal olarak aktif bir malzeme haline getirmektedir ve bu da elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde uygun bir destekleyici malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [195]. Aglomere olmamış spagetti benzeri karbon nanofiber ağları Şekil 5.37a.'da görülmektedir. Ayrıca, karbon nanofiber ağlarının çapı yaklaşık olarak 100 nm olarak ölçülmüştür ve Şekil 5.37b.'deki TEM resminde de görülmektedir.

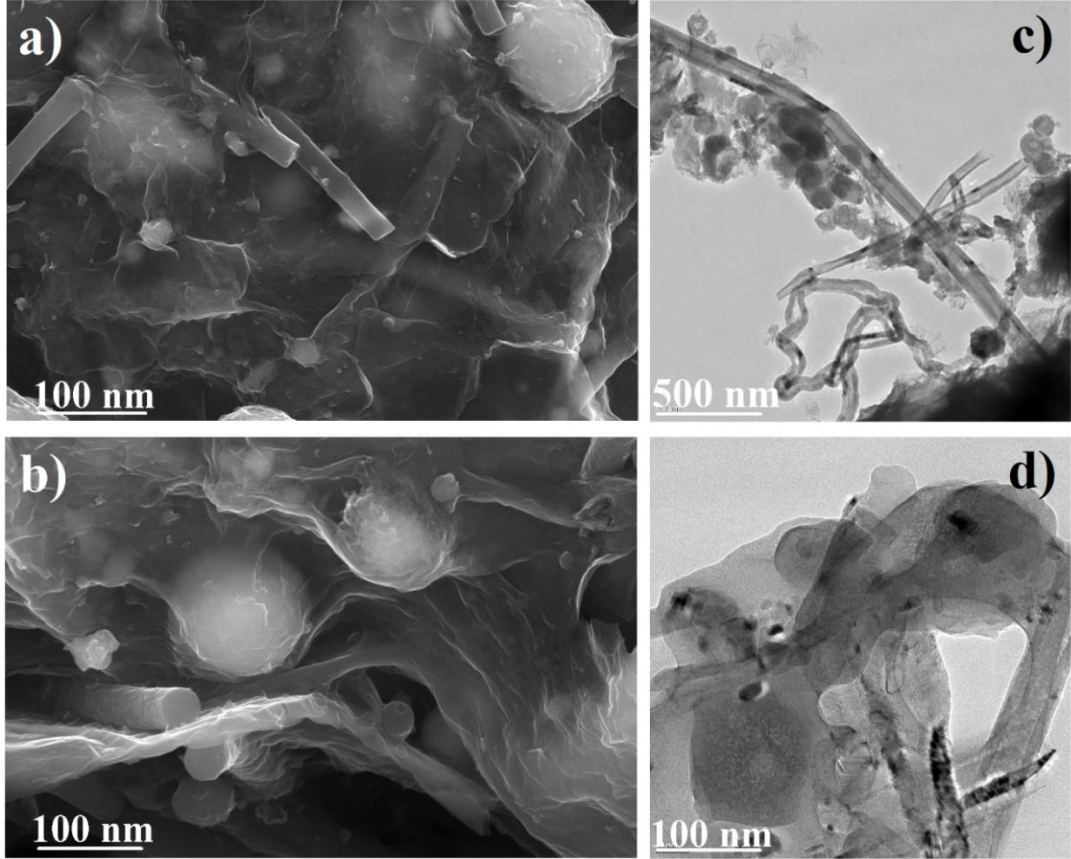


Şekil 5.37. Karbon Nano Fiberlerin (a) SEM görüntüsü, (b) Tek bir karbon nano fiberin TEM görüntüsü ve modellenmesi.

Son Yıllarda, karbon nanofiberlerin lityum iyon pillerde elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. 2012 yılında Qie ve arkadaşları azot doplanmış karbon nanofiber ağlarıyla lityum iyon pillerde kullanılmak üzere bir anot malzemesi geliştirmişlerdir ve 600 çevrim gibi yüksek bir çevrim ömrüyle 1000 mAh/g gibi yüksek bir kapasite elde etmişlerdir [196]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise, grafenle korunmuş silisyum/karbon nanofiber sandviç yapısı geliştirilmiş ve lityum iyon pillerde elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Bu elektrotla yapılan hücrenin kapasitesi ise 130 döngünün üzerinde bir performans göstererek 1055 mAh/g kapasitesini korumuştur [197]. Bu zamana kadar ilk defa silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanofiber bileşiminde çok bileşenli hibrit nanomimarili bir elektrot malzemesi bu tez çalışmaları kapsamında geliştirilmiştir. Geliştirilen kompozit yapının SEM ve TEM görüntüleri Şekil 5.38.'de gösterilmektedir.

En dış tabakadaki sürekli indirgenmiş grafen oksit tabakaları hem silisyum/karbon yolk-shell tanelerinin hem de karbon nanofiber ağlarının etrafını sarmıştır. Bu sayede yapıda sadece koruyucu bir tabaka olmakla kalmamış, aynı zamanda yapı içerisinde boşluk da sağlamıştır. Ayrıca birbirine bağlı indirgenmiş grafen oksit tabakaları elektrot bileşenlerinin birbirinden ayrılmaması için bir maske görevi görmüştür. Bu da indirgenmiş grafen oksitin turbostatik paketleme sistemi sayesinde gerçekleşmiştir. Bu yolla, elektronlar akım toplayıcıdan elektroda doğru hızlı bir şekilde taşınabilmekte ve böylece elektrokimyasal özellikler de geliştirilmiş olmaktadır. Bu sistemi üretmenin

en önemli sebeplerinden biri de karbon nanofiber ağları sayesinde uzun çevrimler sonunda birbirinden ayrılan indirgenmiş grafen oksit tabakalarını bir arada tutup, temas kaybını önlemek, aynı zamanda dikey mukavemete de katkı sağlayıp elektrotun mekanik ve elektrokimyasal kararlılığını geliştirmektedir.



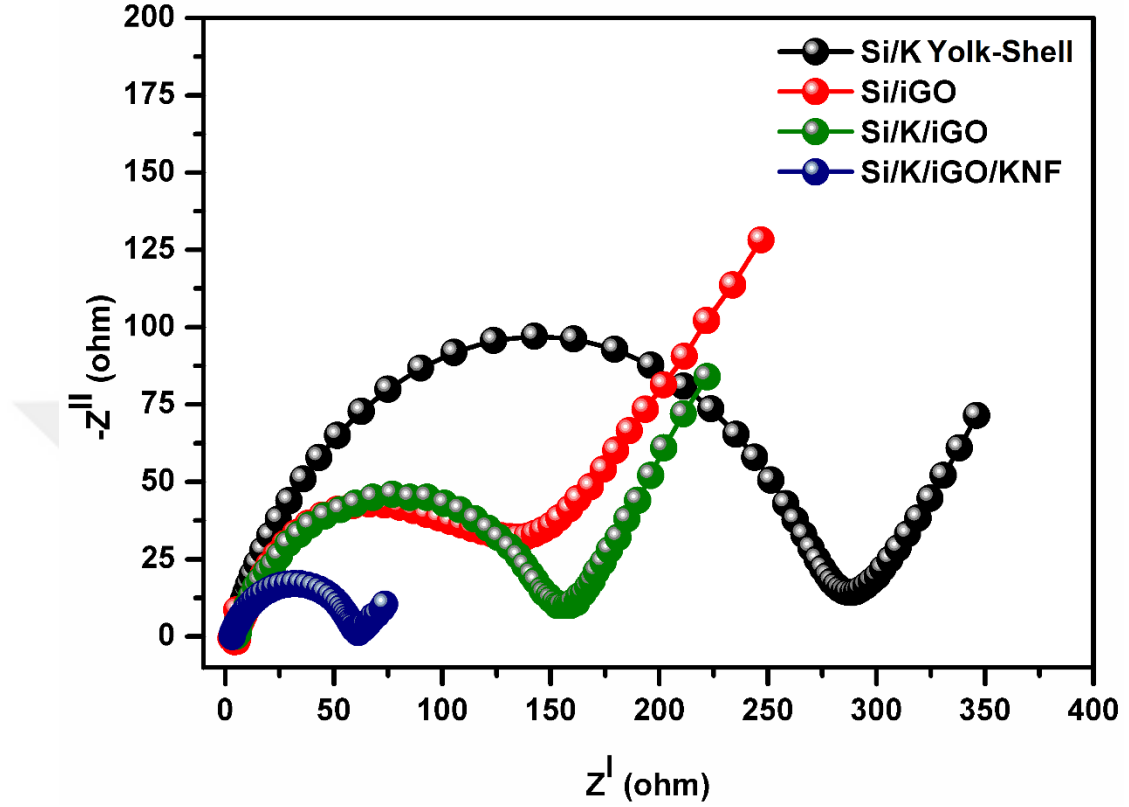
Şekil 5.38. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber yapılarına ait (a,b) SEM resimleri, (c,d) TEM resimleri.

Karbon nanofiberlerin en üstün özelliklerinden biri olan mükemmel iletkenliğinin yapı içerisinde etkisi empedans analizleri ile incelenmiştir. Testler elektrokimyasal çevrim öncesi yarım hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen empedans verileri daha önce Şekil 5.2.'de de verilmiş olan eşdeğer devre modeli ile açıklanabilir. R_s elektrolit direncini ifade ederken, R_{SEI} SEI direncini ifade etmektedir. R_{CT} şarj transfer direncini ifade ederken, W_{DIF} ise warburg difüzyon elementini göstermektedir. Kapasitör bileşenlerinin her biri sabit faz elemanlarına (CPE) yerleştirilmiştir. İlk kesişim (R_s) ohmik dirençle yorumlanır ve elektrolitten gelen iyonik direnci ifade eder. SEI tabakasından gelen direnç (R_{SEI}) yüksek frekansta ilk yarım dairenin oluşmasına sebep

olur. Ancak empedans ölçümleri elektrokimyasal testler öncesi gerçekleştiği için, nyquist eğrilerimizde bu yarım daire açık bir şekilde görülememektedir. Orta frekanstaki yarım daire ise elektrot/elektrolit ara fazında çift katmanlı kapasitans olan şarj transfer direncini (R_{CT}) temsil etmektedir ve silisyum nanopartikülleri, karbon takviyeleri (amorf karbon, indirgenmiş grafen oksit, karbon nanofiber) ve bağlayıcıları da kapsayan elektrot bileşenleri ile akım toplayıcı arasındaki elektriksel temastan kaynaklanmaktadır. Düşük frekanstaki eğimli çizgi ise, difüzyon kontrollü işlemlerdeki warburg difüzyon elementinin (W_{DIF}) sonlu uzunluğunu temsil etmektedir.

Farklı karbon malzemelerinin hücrenin direnci üzerindeki etkisini incelemek için, elektrotların R_{CT} değerleri ile basit bir karşılaştırma yapılmıştır. Empedans verileri fitlendikten sonra, silisyum/karbon yol-shell ile hazırlanan elektrotun R_{CT} değeri 312Ω olarak ölçülmüştür. Şekil 5.39.'da da açıkça görülmektedir ki silisyum/indirgenmiş grafen oksit elektrotu kullanıldıktan sonra hücrenin direnci ciddi bir şekilde düşerek 178Ω olmuştur. Bunun ana sebebi ise, bütün silisyum partiküllerinin indirgenmiş grafen oksit tabaları ile turbostatik bir şekil tamamen kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Üretim esnasında oluşturulan elektrostatik etkileşim empedans verilerine de olumlu bir şekilde yansımıştır. İleri seviye koruma işleminden sonra, yani silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit elektrotu kullanıldığında hücre direnci daha da düşerek 161Ω 'luk bir değere ulaşmıştır. Son olarak yapıya karbon nanofiber takviye edildikten sonra hücre direnci 63Ω olarak ölçülmüştür. Eklenen karbon nanofiberler hücre bileşenleri arasındaki ara yüzey şarj transferini önemli ölçüde artırmıştır. Yapılan empedans ölçümleri göstermektedir ki, karbon kaplanan, indirgenmiş grafen oksit ile enkapsüle edilen ve karbon nano fiber takviye edilen elektrotla hazırlanan hücrenin iletkenliği mükemmel derece artmış ve silisyum esaslı anot malzemelerinde elektron/iyon transferine de ciddi ölçüde katkı sağlamıştır. Bunun sonucunda hücre içi kinetik performans önemli derecede gelişme göstermiştir. Bu yüzden hazırlanan çok bileşenli nanokompozit elektrotlar gelişmiş kapasite ve mükemmel çevrim kararlılığı göstermiştir. Bu gelişmiş kapasite aynı zamanda çok bileşenli anot içerisindeki düşük gerilim konsantrasyonundan da kaynaklanmaktadır.

Karbon kaplanmış silisyum anotların etrafı grafen tabakaları ile sarıldıktan sonra hücre içerisindeki efektif gerilim oluşumu düşmüş ve bu da elektriksel direnci düşürmüştür.



Şekil 5.39. Si/K Yolc-Shell, Si/iGO, Si/K/iGO, Si/K/iGO/KNF elektrotları ile hazırlanan hücrelerin elektrokimyasal empedans analizleri.

Karbon nanofiberlerin yapıya eklenmesinin bir diğer amacı da şarj-deşarj işlemleri sırasında indirgenmiş grafen oksit tabakalarını bir arada tutmak ve hacim genişlemesini azaltmaktır. Zira önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi, uzun çevrimler sonrasında hacim genişmeleri neticesinde indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki mesafe giderek açılmakta ve hücrenin elektrokimyasal kararlılığı düşmektedir. Karbon nanofiberlerin yapıya takviye esnasında yüzeyinin modifiye edilmesi ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları ile elektrostatik etkileşim oluşturması, tabakalar arası mukavemetin dikey yönde de geliştirilmesine olanak sağlamıştır ve hacim genişmelerine pozitif etki göstermiştir. Dolayısıyla elektrotun mekanik bütünlüğü de geliştirilmiştir. Bu etkiyi göstermek amacıyla hazırlanan elektrotların kalınlıkları

elektrokimyasal çevrim öncesi ve farklı çevrimler sonrası bir dijital mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1’de verilmektedir.

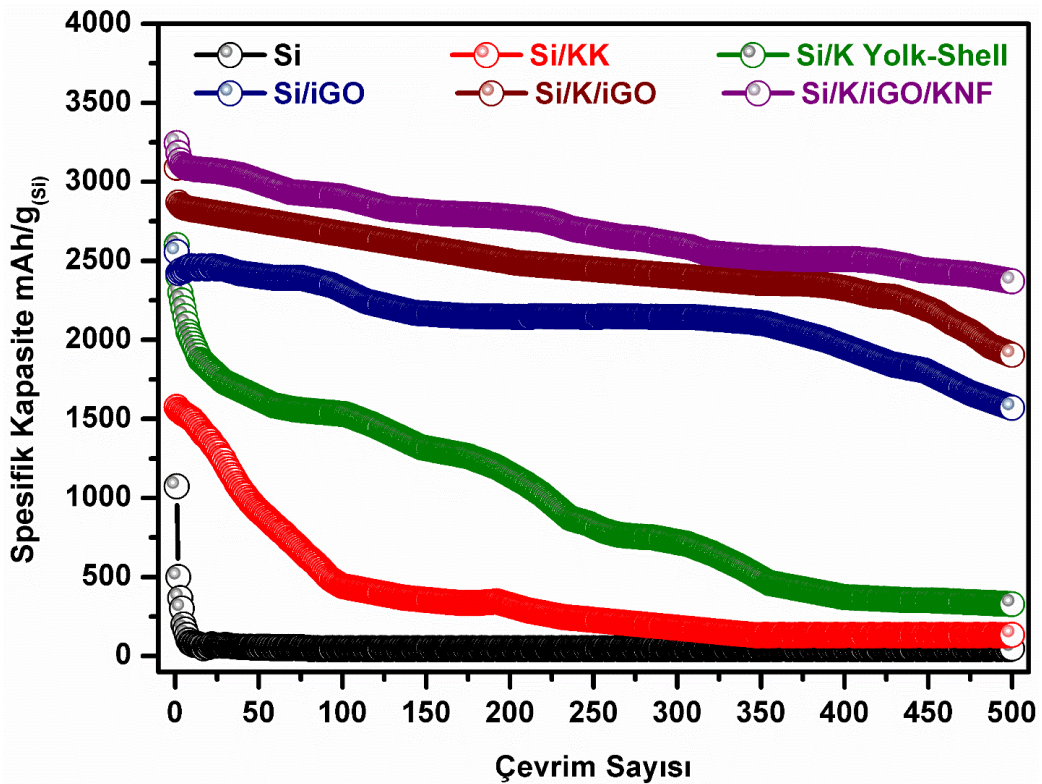
Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan karbon takviyeli elektrotların kalınlıkları elektrokimyasal testler öncesinde ölçülmüştür. 25 μm kalınlığındaki bir bakır folyo üzerine kaplanan ince filmlerin ortalama kalınlıkları 18- 25 μm aralığındadır. Daha yüksek kalınlıklarda kaplanan elektrotlar bakır folyo üzerinde gerilmelere sebep olup yapısal bütünlüğü bozabilmektedir. Bu yüzden kaplanan filmlerin kalınlıklarının 30 μm üzerine çıkılmamasına özen gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Karbon takviyeli elektrotların çevrim öncesi ve çeşitli çevrimler sonrası dijital mikrometre ile kalınlık analizi

	Çevrim Öncesi	1 Çevrim	100 Çevrim	500 Çevrim
Si/KK	18 μm	30,2 μm %68	40,1 μm %122	75,6 μm %320
Si/K Yolk-Shell	20 μm	26,4 μm %32	33,4 μm %65	68,8 μm %244
Si/iGO	23 μm	27,3 μm %19	29,2 μm %27	50,8 μm %121
Si/K/iGO	25 μm	28,5 μm %14	29,8 μm %19	49 μm %96
Si/K/iGO/KNF	25 μm	27,3 μm %9	28 μm %12	35,3 μm %41

Bir yarım hücre içerisinde C/20 hızında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucu, hacim genleşmelerine bağlı olarak elektrotların kalınlıklarında değişimler meydana gelmiştir. Kalınlıklardaki değişimin bir başka sebebi ise SEI tabakası olarak da düşünülmektedir. Aynı zamanda elektrot üzerine biriken yan ürünler (elektrolitin bozunması sonucu çöken tuzlar) de kalınlık artışına sebep olmaktadır. Elektrotlar çevrim testleri sonucu glovebox içerisinde hücre içerisinden çıkartılıp DEC çözücü ile yıkanmaktadır. Bunun sebebi ise bu çözücü SEI tabakasını kısmen çözmekte ve yapıdan uzaklaştırmaktadır. Yıkanan elektrotlar glovebox içerisinde kurutulduktan sonra tekrardan kalınlık ölçümüne tabi tutulmaktadır. Silisyum/karbon karası, silisyum/karbon yolk-shell, silisyum/indirgenmiş grafen oksit, silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit ve silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanofiber elektrotlarının ilk çevrim sonucunda kalınlıklarında meydana gelen değişim sırasıyla %68, %32, %19, %14 ve %9’dur. Yalnızca ilk çevrimde bile yapılan kalınlık ölçümleri farklı karbon takviyelerinin elektrot üzerindeki etkisini

gözler önüne sermektedir. Fakat ilk çevrimde hücrelerin kapasitesi birbirine oldukça yakındır. Bu yüzden hücrenin kararlılığını ölçmek adına ilerleyen çevrimlerde elektrot üzerindeki değişimleri incelemek de büyük önem arz etmektedir. 100 çevrim sonunda elektrotların kalınlıklarındaki değişim sırasıyla %122, %65, %27, %19 ve %12 olarak ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, elektrot kalınlığındaki değişim %100'ü geçtikten sonra elektrokimyasal hücrenin kapasitesinin hızlı bir şekilde düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Nitekim karbon karası ile hazırlanan elektrotun kapasitesinin 100 çevrimden sonra ciddi oranda düştüğü defalarca teyit edilmiştir. Son olarak 500 çevrim sonunda elektrotların kalınlıkları ölçülmüş ve değişim oranları sırasıyla %320, %244, %121, %96 ve %41 olarak belirlenmiştir. 500 çevrim sonunda karbon nanofiber takviyeli elektrot haricinde bütün elektrotların hemen hemen %100 barajını geçtiği görülmüştür. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında ise, her bir karbon takviyesinin elektrotun mekanik bütünlüğü üzerinde pozitif katkıları tablo üzerinde ve değişik analizlerde de görülmektedir. Buna bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerdeki iyileşme de şarj-deşarj testlerinde ortaya çıkmıştır.



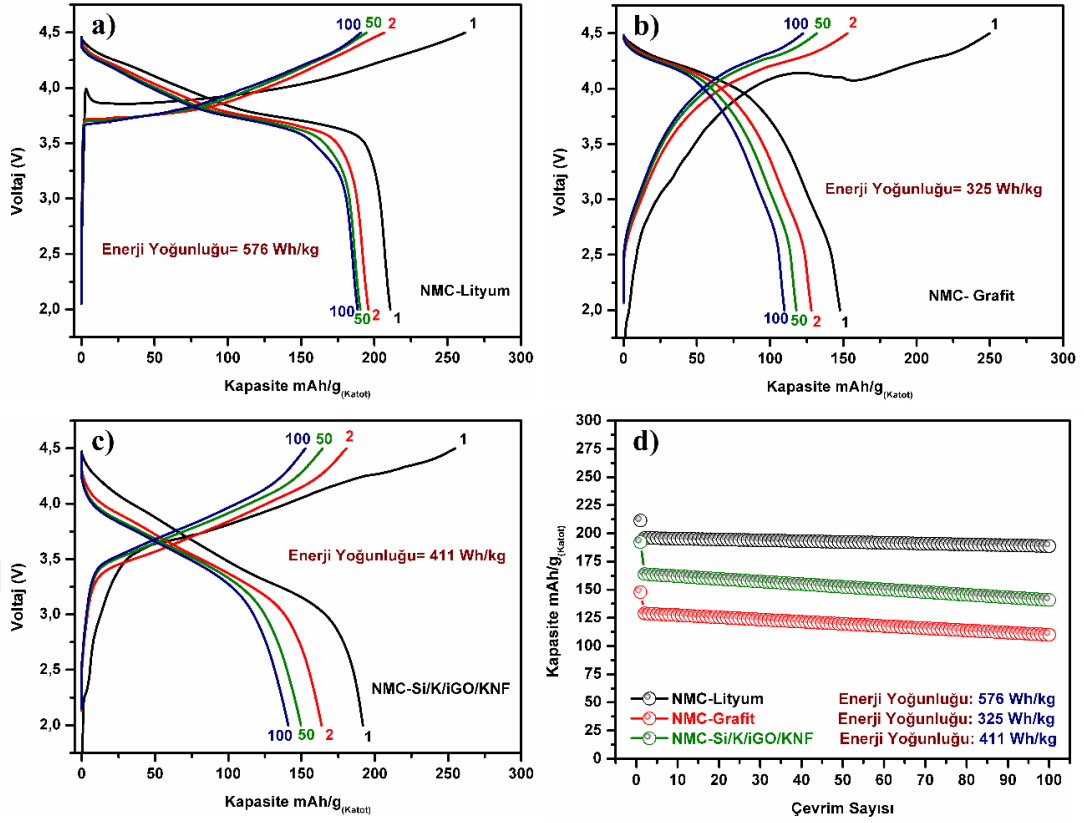
Şekil 5.40. Tez kapsamında üretilen bütün elektrotların C/20 hızında 500 çevrim boyunca test edilmesi sonucu ortaya çıkan çevrimlere bağlı deşarj kapasitesi eğrileri.

Karbon nanofiber takviyesinin elektrokimyasal hücrenin kararlılığı üzerindeki etkisini görmek amacıyla C/20 hızında 0,025V- 1,5V aralığında şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmalarının son adımı olduğu için, daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına bu zamana kadar üretilen bütün elektrotların aynı koşullarda gerçekleştirilen elektrokimyasal testleri tek bir grafik üzerinde Şekil 5.40.'da verilmektedir. İlk 500 çevrim deşarj sonuçlarından yapılan çalışmalardaki pozitif yansıma net bir şekilde görülebilmektedir. Saf silisyumun kapasitesi birkaç çevrim içerisinde düşerken, karbon karası ilavesi ile saf silisyuma göre yaklaşık 250 çevrimlik bir iyileşme sağlanmıştır. Ardından üretilen silisyum/karbon yolk-shell yapısı ile gerçekleştirilen şarj-deşarj testlerinde hem hücrenin kapasitesi artmış hem de elektrokimyasal kararlılığı gelişmiştir. Fakat elektrot yapısal bütünlüğünü koruyamadığı için kapasitede sürekli bir düşüş görülmüştür. İndirgenmiş grafen oksit takviyesi silisyum esaslı elektrotta çok daha olumlu bir etki göstermiştir. Hücrenin kapasitesinde yaklaşık 350 çevrim boyunca ciddi bir düşüş görülmemiştir. Fakat uzun çevrimler boyunca tekrarlı hacim genleşmeleri sonucu tabakalar arası mesafenin de açılmasıyla kapasitede düşüş başlamıştır. Elektrotu mekanik olarak rahatlatma, yani iç gerilmeleri azaltma adına silisyum/karbon yolk-shell yapısı indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına yerleştirilmiş ve çok bileşenli bir elektrot elde edilmiştir. Her ne kadar elektrokimyasal olarak kararlılık bir miktar daha korunsun da, bu elektrot da uzun çevrimlerde mekanik bozulmalardan kaynaklı kapasitesini muhafaza edememiş ve yaklaşık 400 çevrimler sonunda kayda değer düşüşler görülmeye başlamıştır. Son olarak silisyum/karbon yolk-shell ve indirgenmiş grafen oksit ile oluşturulmuş kombinasyona elektrostatik etkileşim yoluyla karbon nanofiberler ilave edilmiştir. Bu sayede; (i) yolk-shell içerisinde silisyumun hacim genleşmeleri için gerekli boşluk sağlanmış, (ii) indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında oluşan gerilim azaltılmış, (iii) indirgenmiş grafen oksit ile kırılğan karbon kabuk korunmuş, (iv) indirgenmiş grafen oksit sayesinde yatay yönde elektrotun mukavemeti artmış, (v) karbon nanofiberlerin ilavesi ile iletkenlik yüksek derecede artırılmış, (vi) karbon nanofiberlerin karmaşık dizilimi sayesinde elektrotun dikey mukavemeti de artırılmış ve bu sayede indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki mesafe de korunmuştur. Bütün bu olumlu etkiler elektrokimyasal sonuçlara da yansımıştır. 500 çevrim boyunca yapılan testlerde hücrenin kapasitesi artmıştır. Ayrıca uzun çevrimlerdeki ciddi düşüş

bu elektrotta gözlemlenmemiştir. Nitekim elektrot 500 çevrim sonunda 2370 mAh/g kapasitesini korumayı başarmıştır. Teorik kapasitesi 3579 mAh/g olan silisyumun lityum iyon pillerde 500 çevrim sonunda 2370 mAh/g ve %75 verimlilikle çalışması oldukça umut vaat edicidir. Ticari olarak en yaygın kullanılan anot malzemesi grafitin teorik kapasitesinin 372 mAh/g olduğu düşünüldüğünde, elektrokimyasal testler sonunda bu değer hala 6-7 kat üstünde kaldığı rahatlıkla görülebilmektedir. Bu sebeple, tez çalışmaları kapsamında aşamalı bir şekilde geliştirilen elektrotların ticarileşme potansiyelinin yüksek olmasının yanısıra, geleceğin lityum iyon pil teknolojisine de rehberlik etmesi beklenmektedir.

5.6. Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber Elektrotu ile Tam Hücre Çalışmaları

Deneysel çalışmaların pratik uygulamalara uyumluluğunu gözlemek amacı ile üretilen Si/K/iGO/KNF anotu bir tam hücre içerisinde elektrokimyasal şarj-deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Katot olarak ise lityumca zengin NMC- Lityum Nikel Kobalt Mangan Oksit (LiNiCoMnO_2) metal oksit bileşiği seçilmiştir. Aynı zamanda NMC katodunun bir yarım hücre içerisinde lityuma karşı şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak pratik uygulamalarla birebir karşılaştırma yapabilmek amacı ile ticari olarak en yaygın kullanılan grafit esaslı anot, NMC katoda karşı tam hücre içerisinde şarj-deşarj testlerine maruz bırakılmıştır. Kullanılan grafit esaslı anot ve NMC esaslı katot yine tez çalışmaları kapsamında üretilmiştir. Hücre tipi, elektrolit çözeltisi ve seperatör gibi diğer hücre bileşenleri, tez çalışmaları boyunca yarım hücrelerin testlerinde kullanılanlarla aynıdır. Elektrokimyasal testler 2V- 4,5V potansiyel değerleri arasında C/20 akım hızında 100 çevrim boyunca oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. Hücrelerin şarj-deşarj testleri ve çevrimlere bağlı olarakdeşarj kapasite değişimleri Şekil 5.41.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.41. NMC-Lityum (a), NMC-Grafit (b) ve NMC-Si/K/iGO/KNF (c) elektrot kombinasyonlarının voltaja bağlı şarj-deşarj eğrileri. Aynı elektrotların 100 çevrim boyunca değişkendeşarj kapasite değerleri (d).

Şekil 5.41a.'da NMC elektrotunun yarım hücre içerisinde gerçekleştirilen şarj-deşarj testi gösterilmektedir. Hücre öncelikli olarak şarj ile başlamıştır. Tez boyunca anot malzemelerin elektrokimyasal testleri üzerinde durulmuştur. Hücrelerin açık devre potansiyelinin, anot malzemenin reaksiyon potansiyel değerinden çok yüksek olması sebebiyle anot malzemelerinin şarj-deşarj testlerideşarj eğrisi ile başlamaktadır. Katot malzemelerinde ise bu durum biraz daha farklıdır. Çünkü hücrenin reaksiyon potansiyel değeri çok daha yüksektir. Bu sebeple katot malzemelerinde şarj-deşarj testleri genellikle şarj eğrisi ile başlamaktadır. 2,1V açık devre potansiyeli ile başlayan NMC esaslı yarım hücrenin potansiyeli çok hızlı bir şekilde 4,05V değerine kadar çıkmış ve ardından 3,7V ortalamasında standart şarj reaksiyonlarına devam etmiştir. Hücrenin potansiyeli 4,5V değerine ulaştıktan sonra ilk şarj başlamıştır. Teorik kapasitesi 276 mAh/g olan NMC elektrotunun [13] ilk şarj kapasitesi 261 mAh/g olarak ölçülürken ilkdeşarj kapasitesi 212 mAh/g olarak ölçülmüştür. İlkdeşarjdan sonra hücrenindeşarj kapasitesinde %9'uk bir düşüş gözlenip ardından kararlı bir şekilde

elektrokimyasal reaksiyonlarına devam ettiği tespit edilmiştir. Nitekim 100 çevrim sonunda hücre, 190 mAh/g kapasitesini korumuştur. Şekil NMC-Grafit kombinasyonu ile oluşturulan tam hücre de aynı koşullarda test edildiğinde ilk şarjda hücre 251 mAh/g kapasite sergilemiştir ve 5.41b.'de gösterilmektedir. Hücrenin kapasitesi katot aktif malzeme esas alınarak hesaplanmıştır. Ardından deşarj işlemi başlamış ve hücrenin kapasitesi 148 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. İlk deşarjdan sonra hücre deşarj kapasitesinin %13'ünü kaybetmiştir ardından 100 çevrim göreceli olarak kararlı bir şekilde kapasitesini korumuştur. Son olarak NMC katodu ile tez çalışmaları kapsamında en umut vadeci sonuçları veren Si/K/iGO/KNF elektrotunun bir araya getirilmesi ile bir tam hücre üretilmiştir. Bu tam hücrenin şarj-deşarj eğrileri Şekil 5.41c.'de gösterilmektedir. Aynı şekilde bu hücrenin de kapasitesi, katot aktif malzeme esas alınarak hesaplanmıştır. İlk şarjda 256 mAh/g kapasite ile başlayan tam hücre reaksiyonları ilk deşarjda 193 mAh/g kapasite ile devam etmiştir. Ardından hücrenin deşarj kapasitesinde %14'lük bir kayıp yaşansada 100 çevrim sonunda %74'lük verimle 141 mAh/g deşarj kapasitesini korumayı başarmıştır. Her ne kadar NMC katotun yarım hücre içerisindeki kapasitesinden kısmen daha düşük bir kapasite elde edilmiş olsa da anot ve katot malzemelerinin elektrokimyasal olarak birbirine uyumluluğu, reaksiyonların devamlılığı ve hücre potansiyelinin istenen değerlerde olması sebebi ile ortaya çıkan değerler oldukça umut vericidir.

Yukarıdaki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi katot malzemelerinde kararlılık açısından çok büyük problemler bulunmamaktadır. Lityum iyon pil uygulamalarında büyük problemler genellikle anot tarafındadır. Ayrıca katot çalışmalarında yarım hücreler genellikle daha yüksek kapasite değeri gösterirler. Bunun sebebi ise, lityumun hücre reaksiyonları açısından daha elverişli olmasıdır. Fakat büyük çaplı uygulamalarda lityum kullanımı oldukça zorlaşmaktadır. Aynı zamanda lityum açık hava ile temas ettiğinde ciddi güvenlik riskleri ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar yıllar boyunca lityumun yerine kullanılacak anot malzemeleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu zamana kadar en yaygın kullanılan anot malzemesinin grafit gibi karbonun farklı allotropları olduğu ifade edilmişti. Bu sebeple karşılaştırmalar, grafit ve tez çalışmaları kapsamında üretilen silisyum esaslı elektrotun tam hücre davranışları üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yapılan

çalışmaların pratikteki uygulamalara göre avantajları net bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 5.41d.'de de net bir şekilde görülebileceği gibi silisyum esaslı anot ile oluşturulan tam hücrenin kapasitesi, grafit ile oluşturulan tam hücrenin kapasitesinden yaklaşık olarak %25 daha iyidir.

Tam hücre çalışmaları kapsamında hücrelerin enerji yoğunlukları da ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çünkü özellikle elektrikli araçlar gibi pratik uygulamalarda bataryaların enerji yoğunlukları üzerinden karşılaştırma yapılmaktadır. Örneğin elektrikli araç denince ilk akla gelen TESLA markasının Model S aracının bataryasının enerji yoğunluğu 250 Wh/kg değerindedir. Bu batarya ile araç yaklaşık 600 km yol gidebilmektedir. Uzmanlar bu bataryanın enerji yoğunluğunu 330 Wh/kg değerine çıkarabilmek için çok yoğun çabalar sarfetmektedir. Aynı zamanda Amerikan hükümetinin enerji departmanı gelecekte 500 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip bataryalar üretilebilmek için çok ciddi bütçeler ayırmıştır [13]. Tez çalışmaları kapsamında üretilen bataryalardan NMC esaslı yarım hücrenin enerji yoğunluğu 576 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Fakat bu batarya bileşiminin pratik olarak uygulanması mümkün değildir. Çünkü saf lityumun bu gibi büyük çaplı uygulamaları ciddi güvenlik sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Ardından NMC-Grafit esaslı tam hücrenin enerji yoğunluğu hesaplanmış ve 325 Wh/kg olarak bulunmuştur. Aslında bu kombinasyon ticari lityum iyon pillerin kombinasyonu ile birbirine çok benzerdir. Fakat laboratuvar esaslı çalışmalar ile pratik uygulamalar arasında her zaman bu gibi farklar olabilmektedir. Elektrotların hazırlanış biçimi, bileşimi, kullanılan elektrolitin cinsi ve el hassasiyeti gibi değişkenlerin hepsi etken birer parametredir. Son olarak silisyum esaslı elektrot ile NMC esaslı katotun bir araya getirilmesi ile elde edilen tam hücrenin enerji yoğunluğu 411 Wh/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değer bir TESLA aracın bataryasının performansından yaklaşık %40 daha fazladır. Aynı zamanda bu konuda çalışan gelişmiş ülkelerin gelecek hedeflerine de oldukça yakındır. Bu sebeple yakın tarihte tez çalışmaları rehberliğinde üretilebilecek bataryalar, ülkemize milli bir değer olarak kazandırılabilir potansiyelindedir. Dışa bağımlılığı azaltma noktasında da son derece stratejiktir.

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde, hızla gelişen teknoloji ile birlikte bireylerin artan sosyal hareketliliği enerji ihtiyacının da artmasına neden olmaktadır. Uzun vadede doğal kaynakların tükenmesine izin vermeden ve çevresel etkileri de göz önünde bulundurarak daha yüksek performanslı fakat düşük maliyetli ve çevre dostu enerji sistemlerinin üretilmesi zorunluluk haline gelmiştir. Bu yüzden enerji, Türkiye'nin ve tüm dünyanın öncelikli araştırma konularının başında gelmektedir. Enerji tasarrufu ve verimliliği ülkemizin, enerji arz güvenliğinin sağlanması, dışa bağımlılık risklerinin azaltılması, çevrenin korunması ve iklim değişikliğine karşı mücadelenin etkinliğinin artırılmasının sağlanması gibi ulusal strateji hedeflerinin ve enerji politikalarının en önemli bileşenlerinden biridir.

Günümüzde mobil cihazlara enerji sağlayan en yaygın teknoloji lityum iyon pil teknolojisidir. Lityum iyon pillerde ticari olarak kullanılan elektrot malzemelerinin kapasitesinin oldukça düşük olması, artık ihtiyaçları karşılayamaz hale gelmiştir. Bu yüzden yeni malzemeler üzerine çalışmalar hızlanmıştır. Bu ihtiyaçlar doğrultusunda ortaya çıkan tez fikri ile silisyum esaslı anot malzemeleri geliştirilmiştir. Silisyumun düşük iletkenliği, lityum ile şarj-deşarj işlemleri sırasında meydana gelen yüksek hacim genleşmeleri ve elektrolit ile temasından kaynaklanan kontrolsüz SEI tabakasının oluşması silisyumun kullanımını kısıtlayan en büyük faktörlerdir. Tez çalışmaları boyunca bu problemlerin üstesinden gelebilmek için farklı yapı ve morfolojilerde karbon takviyeleri yapılmıştır.

Takviye elemanı olarak karbon kullanılmasının sebepleri;

- İletkenliğinin oldukça yüksek olması.
- Kimyasal olarak aktif olması ve aynı zamanda lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılması. Bu sayede elektrot içerisinde yalnızca pasif bir takviye elemanı olarak değil, koruyucu özelliğinin yanı sıra elektrokimyasal özelliklere de pozitif etki göstermektedir.
- Yapısal olarak kararlı olması.
- Mükemmel mekanik özellikleri ve
- Farklı morfolojilerde üretebilme imkânı, olarak sıralanabilir.

Karbonun değişik formlardaki bu üstün özellikleri sayesinde silisyuma takviye edilerek elektrotun mekanik bütünlüğü ve elektrokimyasal kararlılığı artırılmıştır. Tez kapsamında üretilen elektrotlar;

- Saf Silisyum
- Silisyum/Karbon Karası
- Silisyum/Karbon Yolk-Shell
- Silisyum/indirgenmiş Grafen Oksit
- Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit
- Silisyum/Karbon/indirgenmiş Grafen Oksit/Karbon Nanofiber,

Çok bileşenli hibrit nanomimarileridir.

Aşamalı olarak üretilmiş bu elektrotlarla elektrokimyasal hücrenin mekanik ve elektrokimyasal özellikleri sırasıyla şu şekilde geliştirilmiştir;

- Mekanik karıştırma yöntemi ile karbon karası takviyesi yapılmış ve saf silisyuma göre elektrotun iletkenliği artırılmış ve elektrokimyasal özellikleri geliştirilmiştir. Fakat elektrot hala hacim genişlemelerine ve elektrolitle doğrudan temastan kaynaklanan SEI tabakasının neden olduğu olumsuz etkilere karşı savunmasızdır.
- Silisyumun sol-jel yöntemi ile karbon kapsül içerisine hapsedilip yolk-shell yapısı oluşturulmasıyla elektrotun yalnızca iletkenliği artırılmakla kalmamış, aynı zamanda kapsül içerisinde elektrolit ile doğrudan teması engellenip kontrolsüz SEI tabakasının oluşması engellenmiştir. Aynı zamanda hacim genişmelerinden kaynaklanan gerilme oluşumları da azaltılmıştır. Fakat tekrarlanan hacim genişmelerinden kaynaklı amorf karbon kabuğun gevrek yapısı ilerleyen çevrimlerde kırılıp silisyumun açıkta kalmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda ise silisyum doğrudan elektrolitle temas edip SEI tabakasının kontrolü kaybolmuştur. Aynı zamanda hacim genişmeleri sonucu elektrolitin yapısal bütünlüğü de bozulmuştur.
- Nihayet son zamanların çekici bir malzemesi olan indirgenmiş grafen oksit silisyum esaslı elektrotta takviye elemanı olarak kullanılmıştır. İndirgenmiş grafen oksit hem mükemmel bir iletken hem de mekanik olarak esnekliğe ve dayanıklılığa sahip olduğu için yolk-shell yapısındaki olumsuzlukların üstesinden gelinmiştir. Silisyum ile indirgenmiş grafen oksit arasındaki bağ mukavemeti, elektrostatik etkileşim ile sağlanmıştır. Bu yüzden hiçbir silisyum tanesi tabakaların dışında kalmamıştır. Bu yapı ile aynı şekilde elektrolitin iletkenliği mükemmel bir şekilde artırılmıştır. Aynı zamanda elektrolit ile doğrudan teması da engellenip SEI tabakası kontrol altına alınmıştır. Bu bölümde ilginç olarak, indirgenmiş grafen oksitin tabakalı yapısı dolayısıyla silisyum partikülleri yapı içerisinde kademeli bir aktivasyon göstermiştir. Bu yüzden formasyon protokolleri uygulanıp elektrokimyasal hücrenin davranışları

karşılaştırılmıştır. Ayrıca indirgenmiş grafen oksit'in üstün mekanik dayanımı sayesinde elektrotun mekanik bütünlüğü uzun çevrimler boyunca korunmuştur. Hatta bu tez çalışması ile bu zamana kadar ilk defa uygulanan son derece özgün ve yenilikçi anlık gerilme analizleri yapılmıştır. MOSS tekniği adı verilen bu yöntem ile silisyum/karbon karası ve silisyum/indirgenmiş grafen oksit elektrotlarının ilk üç çevrim boyunca oluşturduğu hücre içi gerilimler karşılaştırılmıştır ve indirgenmiş grafen oksit içerikli elektrotun mekanik gerilmelerinin elastik sınırlar içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Karbon karası ile hazırlanan elektrota nispeten 10 kat daha iyileşme sağlandığı görülmüştür.

- Silisyum ile indirgenmiş grafen oksit arasındaki elektrostatik etkileşimin yapı içerisinde boşluğu azalttığı ve hacim genleşmeleri esnasında hem silisyum yüzeyinde hem de indirgenmiş grafen oksit tabakaları üzerinde gerilmelere sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu mekanizmayı anlayabilmek adına silisyum partikülü ve indirgenmiş grafen oksit yapısı bu tez ile ilk defa sonlu elemanlar yöntemi ile ANSYS yardımıyla modellenmiş ve hesaplamalı gerilme analizleri yapılmıştır. Ardında aradaki boşluğu artırabilmek adına indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına doğrudan silisyum partiküllerini yerleştirmek yerine, silisyum/karbon yolk-shell yapısı dekore edilmiştir. Burada da aynı şekilde elektrostatik etkileşim metodu kullanılmıştır. Fakat bu sefer etkileşim karbon kabuk ile indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındadır. Bu sayede hem yapı içerisindeki boşluk artırılıp silisyum ve indirgenmiş grafen oksit üzerindeki gerilim azaltılmış, hem de kırılğan karbon kabuk korunmuştur. Fakat çok uzun çevrimlerde indirgenmiş grafen oksit'in hücre içerisinde kendisinin de aktif bir malzeme olarak davranması ve aynı zamanda silisyumun da yüksek hacim genleşmelerine uğraması ile tabakaları arasındaki mesafenin açıldığı tespit edilmiş ve bunun sonucunda da elektrokimyasal kararlılığın da zamanla düştüğü görülmüştür.
- Son olarak çok bileşenli yapıya karbon nanofiber takviye edilerek silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanofiber kompoziti üretilmiştir. Karbon nanofiberler de pozitif olarak modifiye edilip sisteme dâhil

edildiği için indirgenmiş grafen oksit tabakalarına yatay ve dikey yönde sıkı sıkıya bağlanmıştır. Bu sayede elektrotun iletkenliği ileri derecede geliştirilmiştir. Aynı zamanda karbon nanofiberler yatay olarak bağ mukavemeti çok yüksek fakat tabakalar arası bağ mukavemetinin zayıf olduğu indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında bir giriş vazifesi görerek tabakaları bir arada tutmaya ve yapısal bütünlüğü korumaya yardımcı olmuştur. Bu görüşü desteklemek adına bütün elektrotlar C/20 hızında 500 çevrim boyunca şarj-deşarj testine tabi tutulup elektrokimyasal sonuçları karşılaştırılmış aynı zamanda da farklı çevrimlerdeki hacim genleşmeleri hassas dijital bir mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Nitekim karbon nanofiber takviyeli elektrot 500 çevrim sonunda yalnızca %41'lik bir hacim genleşmesine uğrayarak son derece umut verici bir davranış sergilemiştir. Aynı zamanda 500 çevrim sonunda koruduğu 2370 mAh/g kapasitesi ile tez çalışmaları kapsamında üretilen silisyum/karbon/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanofiber çok bileşenli hibrit nanomimarisi ticarileşmeye oldukça yatkın olduğunu kanıtlamıştır.

Üretilen özgün mimarideki silisyum esaslı elektrotun ticari elektrotlarla karşılaştırmasını yapabilmek adına tam hücreler oluşturulmuş ve elektrokimyasal performansları test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda silisyum esaslı elektrotun tam hücre kapasitesi, piyasadaki en çok kullanılan grafit esaslı elektrotun tam hücre kapasitesinden %25 daha iyi bulunmuştur. Ayrıca enerji yoğunlukları bakımından da karşılaştırma yapılmıştır. Buna göre Si/K/iGO/KNF elektrotu ile hazırlanan tam hücrenin enerji yoğunluğu grafit elektrot ile hazırlanan tam hücrenin enerji yoğunluğundan %20 daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, yapılan çalışmaların önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışması ile farklı karbon takviyelerinin silisyum esaslı elektrotlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ancak her bir karbon takviyesinin parametrik özellikleri ayrı ayrı incelendiğinde her biri ayrı bir tez olacak niteliktedir. Bu yüzden tezin bilimsel araştırma değeri ve kapsamı çok yüksektir.

İlerleyen çalışmalarda synchrotron teknikleri ile elektrokimyasal hücre içerisinde meydana gelen faz dönüşümleri çevrimlere bağlı anlık olarak incelenebilir. Bu sayede hücrenin reaksiyon verimliliği gerçek verilerle ölçülebilir.

Ek olarak hacim genleşmelerini partkül seviyesinde daha net görüntüleyebilmek adına, elektrokimyasal hücreler galvanostatik sistem içerisinde SEM, TEM ve AFM gibi cihazlara adapte edilip hücre içerisindeki boyutsal değişimler daha net bir şekilde görüntülenebilir.

Bu gelişmiş karakterizasyon tekniklerinin yanı sıra ticarileşebilmek adına üretilen anotlar torba batarya şeklindeki tam hücrelerde farklı katot malzemeleriyle test edilip karbon esaslı elektrotlarla kıyaslanabilir.

Torba batarya içerisinde optimizasyonu sağlanmış hücreler birleştirilip batarya yönetim sistemleriyle birlikte elektrikli araçlara entegre edilebilir. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar elektrotların bu sistemlere yatkınlığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Brower, M., Cool energy: renewable solutions to environmental problems. MIT press, Boston, 1-173,1992.
- [2] Clark J.G., Technology and Culture. The Johns Hopkins University Press and the Society for the History of Technology, 31(2): 346-349, 1990.
- [3] Campbell, J.L., Hollingsworth J.R., Lindberg L.N., Governance of the American economy. Cambridge University Press, Boston, 5: 209-236, 1991.
- [4] Yergin, D., The Prize: The Epic Quest for Oil, Money, and Power, Paperback edition, Touchstone, New York, 839-840, 1991.
- [5] Rudolph, R., Scott R., Power struggle: The hundred-year war over electricity. Harpercollins, New York, 1287-1288, 1986.
- [6] Vaclav, S., Energy in world history. A Member of the Perseus Books Group, 1-27, 1994.
- [7] Winter, M., Ralph J.B., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. Chemical Reviews, 104(10): 4245-4270, 2004.
- [8] Reddy, T. B. Linden's handbook of batteries 4th edition. Mcgraw-hill, New York, 1.1-5.23, 2011.
- [9] Thackeray, M.M., Wolverton, C., Isaacs E.D., Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. Energy & Environmental Science, 5(7): 7854-7863, 2012.
- [10] Danila, E., Lucache, D. D., History of the First Energy Storage Systems, 3rd International Symposium on the History of Electrical Engineering and of Tertiary-Level Engineering Education, Iași, Romania, 2010.
- [11] Downs, D., Ava M., Battery, Baghdad, 250 BCE. Museum of Ancient Inventions, 2000.
- [12] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., Ouyang, M., A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. Journal of power sources, 226: 272-288, 2013.

- [13] Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A.G., Xiao, X., Cai, M., Chen, Z. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications." *Small*, 14(8): 1702-1737, 2018.
- [14] Blomgren, G.E., The development and future of lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1): A5019-A5025, 2017.
- [15] Armand, M., Tarascon, J-M., Building better batteries. *Nature*, 451(7179): 652, 2008.
- [16] Wu, Y., *Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications*. CRC Press, New York, 4: 1-19, 2015.
- [17] Wu, Y.P., Yuan, X.Y., Dong, C., Duan, Y.J., *Lithium-Ion Batteries: Practice and Applications*. Chemical Industry Press, Beijing, 2011.
- [18] Scrosati, B., History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15: 1623-1630, 2011.
- [19] Xu, Z.L., Liu, X., Luo, Y., Zhou, L., Kim, J.K., Nanosilicon anodes for high performance rechargeable batteries. *Progress in Materials Science*, 90: 1-44, 2017.
- [20] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414: 359-367, 2001.
- [21] Yoo, H.D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D., Aurbach, D., On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*, 17: 110-121, 2014.
- [22] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18: 252-264, 2015.
- [23] Abouali, S., Akbari, G.M., Zhang, B., Luo, H., Xu, Z., Huang, J.Q., Huang, J., Kim, J.K., Co_3O_4 /porous electrospun carbon nanofibers as anodes for high performance Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 16939-16944, 2014.
- [24] Abouali, S., Akbari, G.M., Zhang, B., Xu, ZL., Kamali, H.E., Huang, J.Q., Huang, J., Kim, J.K., Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated Co_3O_4 nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 7:13503-13511, 2015.
- [25] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti, Z.R., Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257: 421-443, 2014.

- [26] Zhang, W.J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196: 13-24, 2011.
- [27] Obrovac, M.N., Chevrier, V.L., Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical Reviews*, 114: 11444-11502, 2014.
- [28] Siffert, P., Krimmel, E., *Silicon: evolution and future of a technology*. Springer Science & Business Media, Springer, Frankfurt; 11-20, 2004.
- [29] Chan, M.K.Y., Wolverton, C., Greeley, J.P., First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon. *Journal of American Chemical Society*, 134: 14362-14374, 2012.
- [30] Okamoto, H., Li-Si (Lithium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30: 118-119, 2009.
- [31] Sharma, R.A., Seefurth, R.N., Thermodynamic properties of the lithium-silicon system. *Journal of the Electrochemical Society*, 123: 1763-1768, 1976.
- [32] Wu, H., Cui, Y., Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 7: 414-429, 2012.
- [33] Li, J., Dahn, J.R., An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si. *Journal of the Electrochemical Society*, 154: A156-A161, 2007.
- [34] Boukamp, B.A., Lesh, G.C., Huggins, R.A., All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *Journal of the Electrochemical Society*, 128: 725-729, 1981.
- [35] Gu, M., Wang, Z., Connell, J.G., Perea, D.E., Lauhon, L.J., Gao, F., Wang, C., Electronic origin for the phase transition from amorphous Li_xSi to crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. *ACS Nano*, 7: 6303-6309, 2013.
- [36] Limthongkul, P., Jang, Y.I., Dudney, N.J. and Chiang, Y.M., Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes. *Journal of Power Sources*, 119: 604-609, 2003.
- [37] Limthongkul, P., Jang, Y.I., Dudney, N.J. and Chiang, Y.M., Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage. *Acta Materialia*, 51: 1103-1113, 2003.
- [38] Li, H., Huang, X., Chen, L., Zhou, G., Zhang, Z., Yu, D., Mo, Y.J., Pei, N., Crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature. *Solid State Ionics*, 135: 181-191, 2000.

- [39] Liu, X.H., Wang, J.W., Huang, S., Fan, F., Huang, X., Liu, Y., Krylyuk, S., Yoo, J., Dayeh, S.A., Davydov, A.V., Mao, S.X., In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nature Nanotechnology*, 7: 749-756, 2012.
- [40] Lee, S.W., McDowell, M.T., Choi, J.W., Cui, Y., Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. *Nano Letters*, 11: 3034-3039, 2011.
- [41] Kim, S.P., Datta, D., Shenoy, V.B., Atomistic mechanisms of phase boundary evolution during initial lithiation of crystalline silicon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 17247-17253, 2014.
- [42] Johari, P., Qi, Y., Shenoy, V.B., The mixing mechanism during lithiation of Si negative electrode in Li-ion batteries: an ab-initio molecular-dynamics study. *Nano Letters*, 11: 5494-54500, 2011.
- [43] Chan, C.K., Ruffo, R., Hong, S.S., Cui, Y., Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 189: 1132-11340, 2009.
- [44] Ruffo, R., Hong, S.S., Chan, C.K., Huggins, R.A., Cui, Y., Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113: 11390-11398, 2009.
- [45] Soto, F.A., Ma, Y., Martinez, de la Hoz J.M., Seminario, J.M., Balbuena, P.B., Formation and growth mechanisms of solid-electrolyte interphase layers in rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*, 23: 7990-8000, 2015.
- [46] Goodenough, J.B., Kim, Y., Challenges for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 196: 6688-6694, 2011.
- [47] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 163: 1003-1039, 2007.
- [48] Szczech, J.R., Jin, S., Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science*, 4: 56-72, 2011.
- [49] Yin, Y., Wan, L., Guo, Y., Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries. *Chinese Science Bulletin*, 57: 4104-4110, 2012.
- [50] Luo, W., Chen, X., Xia, Y., Chen, M., Wang, L., Wang, Q., Li, W., Yang, J., Surface and Interface Engineering of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(24): 17010-17083, 2017.

- [51] Jung, H., Park, M., Yoon, Y.G., Kim, G.B., Joo, S.K., Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of power sources*, 115(2): 346-351, 2003.
- [52] Obrovac, M.N., Christensen, L., Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(5): A93-A96, 2004.
- [53] Verbrugge, M.W., Baker, D.R., Xiao, X., Zhang, Q., Cheng, Y.T., Experimental and theoretical characterization of electrode materials that undergo large volume changes and application to the lithium-silicon system. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10): 5341-5349, 2015.
- [54] Liang, B., Liu, Y., Xu, Y., Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power sources*, 267: 469-490, 2014.
- [55] Nie, M., Abraham, D.P., Chen, Y., Bose, A., Lucht, B.L., Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26): 13403-13412, 2013.
- [56] Dupré, N., Moreau, P., De Vito, E., Quazuguel, L., Boniface, M., Bordes, A., Rudisch, C., Bayle-Guillemaud, P., Guyomard, D., Multiprobe study of the solid electrolyte interphase on silicon-based electrodes in full-cell configuration. *Chemistry of Materials*, 28(8): 2557-2572. 2016.
- [57] Zhang, Q., Xiao, X., Zhou, W., Cheng, Y.T., Verbrugge, M.W., Toward High Cycle Efficiency of Silicon-Based Negative Electrodes by Designing the Solid Electrolyte Interphase. *Advanced Energy Materials*, 5(5): 14013-14098, 2015.
- [58] Tokranov, A., Kumar, R., Li, C., Minne, S., Xiao, X., Sheldon, B.W., Control and optimization of the electrochemical and mechanical properties of the solid electrolyte interphase on silicon electrodes in lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(8): 15023-15102, 2016.
- [59] Luo, F., Liu, B., Zheng, J., Chu, G., Zhong, K., Li, H., Huang, X., Chen, L., Nano-silicon/carbon composite anode materials towards practical application for next generation Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14): A2509-A2528, 2015.
- [60] Du, F.H., Wang, K.X., Chen, J.S., Strategies to succeed in improving the lithium-ion storage properties of silicon nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(1): 32-50, 2016.
- [61] Casimir, A., Zhang, H., Ogoke, O., Amine, J.C., Lu, J., Wu, G., Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy*, 27: 359-376, 2016.

- [62] Ashuri, M., He, Q., Shaw, L.L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, 8(1): 74-103, 2016.
- [63] Teki, R., Datta, M.K., Krishnan, R., Parker, T.C., Lu, T.M., Kumta, P.N., Koratkar, N., Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries. *Small*, 5(20): 2236-2242, 2009.
- [64] Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7): 583-592, 2006.
- [65] Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., Van Schalkwijk, W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 148-159, 2011.
- [66] Beaulieu, L.Y., Eberman, K.W., Turner, R.L., Krause, L.J., Dahn, J.R., Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(9): A137-A140, 2001.
- [67] Beaulieu, L.Y., Hatchard, T.D., Bonakdarpour, A., Fleischauer, M.D., Dahn, J.R., Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11): A1457-A1464, 2003.
- [68] Li, H., Wang, Z., Chen, L., Huang, X., Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced materials*, 21(45): 4593-4607, 2009.
- [69] Nguyen, H.T., Yao, F., Zamfir, M.R., Biswas, C., So, K.P., Lee, Y.H., Kim, S.M., Cha, S.N., Kim, J.M., Pribat, D., Highly Interconnected Si Nanowires for Improved Stability Li-Ion Battery Anodes. *Advanced Energy Materials*, 1(6): 1154-1161, 2011.
- [70] Laik, B., Eude, L., Pereira-Ramos, J.P., Cojocar, C.S., Pribat, D., Rouvière, E., Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, 53(17): 5528-5532, 2008.
- [71] Das Kanungo, P., Zakharov, N., Bauer, J., Breitenstein, O., Werner, P., Goesele, U., Controlled in situ boron doping of short silicon nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 92(26): 263107, 2008.
- [72] Yang, Y.H., Wu, S.J., Chiu, H.S., Lin, P.I., Chen, Y.T., Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(3): 846-852, 2004.
- [73] Pan, Z.W., Dai, Z.R., Xu, L., Lee, S.T., Wang, Z.L., Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(13): 2507-2514, 2001.

- [74] Hatchard, T.D., Dahn, J.R., In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6): A838-A842, 2004.
- [75] Ohara, S., Suzuki, J., Sekine, K., Takamura, T., A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *Journal of Power Sources*, 136(2): 303-306, 2004.
- [76] Graetz, J., Ahn, C.C., Yazami, R., Fultz, B., Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(9): A194-A197, 2003.
- [77] Jung, H., Park, M., Han, S.H., Lim, H., Joo, S.K., Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries. *Solid State Communications*, 125(7-8): 387-390, 2003.
- [78] Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W., Sheldon, B.W., Wu, J., Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials*, 4(1): 1300882, 2014.
- [79] Liu, W.R., Guo, Z.Z., Young, W.S., Shieh, D.T., Wu, H.C., Yang, M.H., Wu, N.L., Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive. *Journal of power sources*, 140(1): 139-144, 2005.
- [80] Bourderau, S., Brousse, T., Schleich, D.M., Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *Journal of power sources*, 81: 233-236, 1999.
- [81] Yu, Y., Gu, L., Zhu, C., Tsukimoto, S., van Aken, P.A., Maier, J., Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon. *Advanced materials*, 22(20): 2247-2250, 2010.
- [82] Yi, R., Dai, F., Gordin, M.L., Sohn, H., Wang, D., Influence of Silicon Nanoscale Building Blocks Size and Carbon Coating on the Performance of Micro-Sized Si-C Composite Li-Ion Anodes. *Advanced Energy Materials*, 3(11): 1507-1515, 2013.
- [83] Yi, R., Zai, J., Dai, F., Gordin, M.L., Wang, D., Dual conductive network-enabled graphene/Si-C composite anode with high areal capacity for lithium-ion batteries. *Nano energy*, 6: 211-218, 2014.
- [84] Tian, H., Tan, X., Xin, F., Wang, C., Han, W., Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries. *Nano Energy*, 11: 490-499, 2015.

- [85] Zhu, X., Chen, H., Wang, Y., Xia, L., Tan, Q., Li, H., Zhong, Z., Su, F., Zhao, X.S., Growth of silicon/carbon microrods on graphite microspheres as improved anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(14): 4483-4489, 2013.
- [86] Liu, B., Soares, P., Checkles, C., Zhao, Y., Yu, G., Three-dimensional hierarchical ternary nanostructures for high-performance Li-ion battery anodes. *Nano letters*, 13(7): 3414-3419, 2013.
- [87] Yu, J., Zhan, H., Wang, Y., Zhang, Z., Chen, H., Li, H., Zhong, Z., Su, F., Graphite microspheres decorated with Si particles derived from waste solid of organosilane industry as high capacity anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 228: 112-119, 2013.
- [88] Jung, D.S., Hwang, T.H., Park, S.B., Choi, J.W., Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries. *Nano letters*, 13(5): 2092-2097, 2013.
- [89] Chen, S., Bao, P., Huang, X., Sun, B., Wang, G., Hierarchical 3D mesoporous silicon@ graphene nanoarchitectures for lithium ion batteries with superior performance. *Nano Research*, 7(1): 85-94, 2014.
- [90] Kim, H., Seo, M., Park, M.H., Cho, J., A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(12): 2146-2149, 2010.
- [91] Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L., Guyomard, D., Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(11): A215-A218, 2009.
- [92] Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z., Liang, Y., A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(11): 547-549, 1999.
- [93] Liu, Y., Hanai, K., Yang, J., Imanishi, N., Hirano, A., Takeda, Y., Silicon/carbon composites as anode materials for Li-ion batteries. *Electrochemical and solid-state letters*, 7(10): A369-A372, 2004.
- [94] Hu, Y.S., Demir-Cakan, R., Titirici, M.M., Müller, J.O., Schlögl, R., Antonietti, M., Maier, J., Superior storage performance of a Si@ SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(9): 1645-1649, 2008.
- [95] Si, Q., Hanai, K., Imanishi, N., Kubo, M., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O., Highly reversible carbon–nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 189(1): 761-765, 2009.

- [96] Liu, Y., Wen, Z.Y., Wang, X.Y., Hirano, A., Imanishi, N., Takeda, Y., Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors. *Journal of Power Sources*, 189(1): 733-737, 2009.
- [97] Pekala, R.W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of materials science*, 24(9): 3221-3227, 1989.
- [98] Jung, Y.S., Lee, K.T., Oh, S.M., Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries. *Electrochimica acta*, 52(24): 7061-7067, 2007.
- [99] Li, S., Qin, X., Zhang, H., Wu, J., He, Y.B., Li, B., Kang, F., Silicon/carbon composite microspheres with hierarchical core-shell structure as anode for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 49: 98-102, 2014.
- [100] Xu, Y., Yin, G., Ma, Y., Zuo, P., Cheng, X., Nanosized core/shell silicon@ carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source. *Journal of Materials Chemistry*, 20(16): 3216-3220, 2010.
- [101] Kim, H., Cho, J., Superior lithium electroactive mesoporous Si@ Carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material. *Nano letters*, 8(11): 3688-3691, 2008.
- [102] Klankowski, S.A., Rojas, R.A., Cruden, B.A., Liu, J., Wu, J., Li, J., A high-performance lithium-ion battery anode based on the core-shell heterostructure of silicon-coated vertically aligned carbon nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4): 1055-1064, 2013.
- [103] Jeong, G., Kim, J.G., Park, M.S., Seo, M., Hwang, S.M., Kim, Y.U., Kim, Y.J., Kim, J.H., Dou, S.X., Core-shell structured silicon nanoparticles@ TiO_{2-x}/carbon mesoporous microfiber composite as a safe and high-performance lithium-ion battery anode. *ACS nano*, 8(3): 2977-2985, 2014.
- [104] Li, X., Meduri, P., Chen, X., Qi, W., Engelhard, M.H., Xu, W., Ding, F., Xiao, J., Wang, W., Wang, C., Zhang, J.G., Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22): 11014-11017, 2012.
- [105] Yang, J., Wang, Y.X., Chou, S.L., Zhang, R., Xu, Y., Fan, J., Zhang, W.X., Liu, H.K., Zhao, D., Dou, S.X., Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 18: 133-142, 2015.
- [106] Liu, N., Wu, H., McDowell, M.T., Yao, Y., Wang, C., Cui, Y., A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes. *Nano letters*, 12(6): 3315-3321, 2012.

- [107] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696): 666-669, 2004.
- [108] Novoselov, K.S., Fal, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., Kim, K., A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419): 192, 2012.
- [109] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100): 282, 2006.
- [110] Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruoff, R.S., Pellegrini, V., Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 347(6217): 1246501, 2015.
- [111] Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H.S., Kudo, T., Honma, I., Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano letters*, 8(8): 2277-2282, 2008.
- [112] Wang, G., Shen, X., Yao, J., Park, J., Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 47(8): 2049-2053, 2009.
- [113] Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L., Li, F., Cheng, H.M., Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS nano*, 5(7): 5463-5471, 2011.
- [114] Li, X., Geng, D., Zhang, Y., Meng, X., Li, R., Sun, X., Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 13(8): 822-825, 2011.
- [115] Xiang, H.F., Li, Z.D., Xie, K., Jiang, J.Z., Chen, J.J., Lian, P.C., Wu, J.S., Yu, Y., Wang, H.H., Graphene sheets as anode materials for Li-ion batteries: preparation, structure, electrochemical properties and mechanism for lithium storage. *Rsc Advances*, 2(17): 6792-6799, 2012.
- [116] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H., Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(12): 3909-3914, 2010.
- [117] Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L.V., Zhang, J., Aksay, I.A., Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. *ACS nano*, 3(4): 907-914, 2009.
- [118] Luo, B., Fang, Y., Wang, B., Zhou, J., Song, H., Zhi, L., Two dimensional graphene-SnS 2 hybrids with superior rate capability for lithium ion storage. *Energy & Environmental Science*, 5(1): 5226-5230, 2012.

- [119] Li, N., Chen, Z., Ren, W., Li, F., Cheng, H.M., Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(43): 17360-17365, 2012.
- [120] Lee, J.K., Smith, K.B., Hayner, C.M., Kung, H.H., Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chemical Communications*, 46(12): 2025-2027, 2010.
- [121] Chou, S.L., Wang, J.Z., Choucair, M., Liu, H.K., Stride, J.A., Dou, S.X., Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite. *Electrochemistry Communications*, 12(2): 303-306, 2010.
- [122] Wang, J.Z., Zhong, C., Chou, S.L., Liu, H.K., Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12(11): 1467-1470, 2010.
- [123] Hummers Jr, W.S., Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6): 1339-1339, 1958.
- [124] Zhou, X., Yin, Y.X., Wan, L.J., Guo, Y.G., Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical communications*, 48(16): 2198-2200, 2012.
- [125] Chabot, V., Feng, K., Park, H.W., Hassan, F.M., Elsayed, A.R., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z., Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 130: 127-134, 2014.
- [126] Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H.D., Kung, H.H., Huang, J., Crumpled graphene-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes. *The journal of physical chemistry letters*, 3(13): 1824-1829, 2012.
- [127] Li, Y., Yan, K., Lee, H.W., Lu, Z., Liu, N., Cui, Y., Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes. *Nature Energy*, 1(2): 15029, 2016.
- [128] Zhou, X., Yin, Y.X., Wan, L.J., Guo, Y.G., Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(9): 1086-1090, 2012.
- [129] Park, A.R., Kim, J.S., Kim, K.S., Zhang, K., Park, J., Park, J.H., Lee, J.K., Yoo, P.J., Si–Mn/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Anodes with Enhanced Capacity and Stability for Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(3): 1702-1708, 2014.

- [130] Du, F.H., Wang, K.X., Fu, W., Gao, P.F., Wang, J.F., Yang, J. Chen, J.S., A graphene-wrapped silver-porous silicon composite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(43): 13648-13654, 2013.
- [131] Mi, H., Li, F., He, C., Chai, X., Zhang, Q., Li, C., Li, Y. Liu, J., Three-dimensional network structure of silicon-graphene-polyaniline composites as high performance anodes for Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 190: 1032-1040, 2016.
- [132] Li, Z.F., Zhang, H., Liu, Q., Liu, Y., Stanciu, L., Xie, J., Novel pyrolyzed polyaniline-grafted silicon nanoparticles encapsulated in graphene sheets as Li-ion battery anodes. *ACS applied materials & interfaces*, 6(8): 5996-6002, 2014.
- [133] Huang, Y., Hou, X., Fan, X., Ma, S., Hu, S., Lam, K.H., Advanced Li-rich cathode collaborated with graphite/silicon anode for high performance Li-ion batteries in half and full cells. *Electrochimica acta*, 182: 1175-1187, 2015.
- [134] Liu, X., Zhang, J., Si, W., Xi, L., Eichler, B., Yan, C., Schmidt, O.G., Sandwich nanoarchitecture of Si/reduced graphene oxide bilayer nanomembranes for Li-ion batteries with long cycle life. *ACS nano*, 9(2): 1198-1205, 2015.
- [135] Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Jin, M., Liang, M., Dayeh, S.A., Picraux, S.T., Zhi, L., Adaptable silicon-carbon nanocables sandwiched between reduced graphene oxide sheets as lithium ion battery anodes. *ACS nano*, 7(2): 1437-1445, 2013.
- [136] Ko, M., Chae, S., Jeong, S., Oh, P., Cho, J., Elastic a-silicon nanoparticle backboned graphene hybrid as a self-compacting anode for high-rate lithium ion batteries. *ACS nano*, 8(8): 8591-8599, 2014.
- [137] Li, B., Yang, S., Li, S., Wang, B. Liu, J., From commercial sponge toward 3D graphene-silicon networks for superior lithium storage. *Advanced Energy Materials*, 5(15): 1500289, 2015.
- [138] Son, I.H., Park, J.H., Kwon, S., Park, S., Rummeli, M.H., Bachmatiuk, A., Song, H.J., Ku, J., Choi, J.W., Choi, J.M., Doo, S.G., Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density. *Nature communications*, 6: 7393, 2015.
- [139] Mi, H., Li, Y., Zhu, P., Chai, X., Sun, L., Zhuo, H., Zhang, Q., He, C. Liu, J., In situ coating of nitrogen-doped graphene-like nanosheets on silicon as a stable anode for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(29): 11254-11260, 2014.
- [140] Zhang, W., Zhang, Z., Zhang, Y., The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies. *Nanoscale research letters*, 6(1): 555, 2011.

- [141] Dillon, A.C., Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage. *Chemical Reviews*, 110(11): 6856-6872, 2010.
- [142] Rowell, M.W., Topinka, M.A., McGehee, M.D., Prall, H.J., Dennler, G., Sariciftci, N.S., Hu, L., Gruner, G., Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, 88(23): 233506, 2006.
- [143] Frackowiak, E., Beguin, F., Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 40(10): 1775-1787, 2002.
- [144] Chen, Z., Yu, A., Higgins, D., Li, H., Wang, H., Chen, Z., Highly active and durable core–corona structured bifunctional catalyst for rechargeable metal–air battery application. *Nano letters*, 12(4): 1946-1952, 2012.
- [145] Chen, Z., Higgins, D., Chen, Z., Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. *Carbon*, 48(11): 3057-3065, 2010.
- [146] Chen, Z., Higgins, D., Tao, H., Hsu, R.S., Chen, Z., Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(49): 21008-21013, 2009.
- [147] Mauter, M.S., Elimelech, M., Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 42(16): 5843-5859, 2008.
- [148] Tan, C.W., Tan, K.H., Ong, Y.T., Mohamed, A.R., Zein, S.H.S., Tan, S.H., Energy and environmental applications of carbon nanotubes. *Environmental Chemistry Letters*, 10(3): 265-273, 2012.
- [149] Landi, B.J., Ganter, M.J., Cress, C.D., DiLeo, R.A., Raffaele, R.P., Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2(6): 638-654, 2009.
- [150] Landi, B.J., Evans, C.M., Worman, J.J., Castro, S.L., Bailey, S.G., Raffaele, R.P., Noncovalent attachment of CdSe quantum dots to single wall carbon nanotubes. *Materials Letters*, 60(29-30): 3502-3506, 2006.
- [151] Tokur, M., Aydin, A., Cetinkaya, T., Akbulut, H., Shoring Up the Lithium Ion Batteries with Multi-Component Silicon Yolk-Shell Anodes for Grid-Scale Storage Systems: Experimental and Computational Mechanical Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9): A2238-A2250, 2017.
- [152] Jia, Z., Liu, W.K., Analytical model on stress-regulated lithiation kinetics and fracture of Si-C yolk-shell anodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6): A940-A946, 2016.

- [153] Sun, W., Hu, R., Zhang, H., Wang, Y., Yang, L., Liu, J., Zhu, M., A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling. *Electrochimica Acta*, 187: 1-10, 2016.
- [154] Li, H., Lu, C., Zhang, B., A straightforward approach towards Si@ C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, 120: 96-101, 2014.
- [155] Feng, L., Xie, N., Zhong, J., Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5): 3919-3945, 2014.
- [156] Wang, G., Wang, B., Park, J., Yang, J., Shen, X., Yao, J., Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. *Carbon*, 47(1): 68-72, 2009.
- [157] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7): 1558-1565, 2007.
- [158] Scrosati, B., Abraham, K.M., van Schalkwijk, W.A., Hassoun, J., Lithium batteries: advanced technologies and applications. John Wiley & Sons, 58: 2013.
- [159] Mukhopadhyay, A., Tokranov, A., Xiao, X., Sheldon, B.W., Stress development due to surface processes in graphite electrodes for Li-ion batteries: A first report. *Electrochimica Acta*, 66: 28-37, 2012.
- [160] Mukhopadhyay, A., Tokranov, A., Sena, K., Xiao, X., Sheldon, B.W., Thin film graphite electrodes with low stress generation during Li-intercalation. *Carbon*, 49(8): 2742-2749, 2011.
- [161] Chason, E., Sheldon, B.W., Monitoring stress in thin films during processing. *Surface engineering*, 19(5): 387-391, 2003.
- [162] Freund, L.B., Suresh, S., Stress, Defect Formation and Surface Evolution. *Thin Film Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2003.
- [163] Baykasoglu, C., Mugan, A., Dynamic analysis of single-layer graphene sheets. *Computational Materials Science*, 55: 228-236, 2012.
- [164] McDowell, M.T., Ryu, I., Lee, S.W., Wang, C., Nix, W.D., Cui, Y., Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy. *Advanced Materials*, 24(45): 6034-6041, 2012.

- [165] Kumar, R., Woo, J.H., Xiao, X., Sheldon, B.W., Internal microstructural changes and stress evolution in silicon nanoparticle based composite electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(14): A3750-A3765, 2017.
- [166] Tokur, M., Algul, H., Ozcan, S., Cetinkaya, T., Uysal, M., Akbulut, H., Closing to scaling-up high reversible Si/rGO nanocomposite anodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 216: 312-319, 2016.
- [167] Sun, W., Wan, L., Li, X., Zhao, X., Yan, X., Bean pod-like Si@ dopamine-derived amorphous carbon@ N-doped graphene nanosheet scrolls for high performance lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28): 10948-10955, 2016.
- [168] Kakunuri, M., Sharma, C.S., Resorcinol-formaldehyde derived carbon xerogels: A promising anode material for lithium-ion battery. *Journal of Materials Research*, 33(9): 1074-1087, 2018.
- [169] Franklin, R.E., Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097): 196-218, 1951.
- [170] Liu, Y., Xue, J.S., Zheng, T., Dahn, J.R., Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins. *Carbon*, 34(2): 193-200, 1996.
- [171] Dahn, J.R., Zheng, T., Liu, Y., Xue, J.S., Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270(5236): 590-593, 1995.
- [172] Sato, K., Noguchi, M., Demachi, A., Oki, N. and Endo, M., A mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science*, 264(5158): 556-558, 1994.
- [173] Matsumura, Y., Wang, S., Kasuh, T., Maeda, T., Dependence of reversible capacity in the lithium rechargeable batteries on the crystal structure of the carbon electrode. In *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, IEEE: 677-677, 1994
- [174] Zheng, T., Liu, Y., Fuller, E.W., Tseng, S., Von Sacken, U., Dahn, J.R., Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8): 2581-2590, 1995.
- [175] Wang, S.C., Yang, J., Zhou, X.Y., Xie, J., The contribution of functional groups in carbon nanotube electrodes to the electrochemical performance. *Electronic Materials Letters*, 10(1): 241-245, 2014.
- [176] Kalyani, P., Anitha, A., Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(10): 4034-4045, 2013.

- [177] Czakkel, O., Marthi, K., Geissler, E., László, K., Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1-3): 124-133, 2005.
- [178] Al-Muhtaseb, S.A., Ritter, J.A., Preparation and properties of resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced materials*, 15(2): 101-114, 2003.
- [179] Kakunuri, M., Vennamalla, S., Sharma, C.S., Synthesis of carbon xerogel nanoparticles by inverse emulsion polymerization of resorcinol–formaldehyde and their use as anode materials for lithium-ion battery. *RSC Advances*, 5(7): 4747-4753, 2015.
- [180] Wu, D., Fu, R., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Fabrication and nanostructure control of carbon aerogels via a microemulsion-templated sol–gel polymerization method. *Carbon*, 44(4): 675-681, 2006.
- [181] Li, W.C., Lu, A.H., Guo, S.C., Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde. *Carbon*, 39(13): 1989-1994, 2001.
- [182] Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M., Okazaki, M., Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*, 35(6): 791-796, 1997.
- [183] Zhu, Y., Hu, H., Li, W., Zhang, X., Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*, 45(1): 160-165, 2007.
- [184] Pekala, R.W., Alviso, C.T., Lu, X., Gross, J., Fricke, J., New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *Journal of non-crystalline solids*, 188(1-2): 34-40, 1995.
- [185] Zhu, Y., Xiang, X., Liu, E., Wu, Y., Xie, H., Wu, Z., Tian, Y., An activated microporous carbon prepared from phenol-melamine-formaldehyde resin for lithium ion battery anode. *Materials Research Bulletin*, 47(8): 2045-2050, 2012.
- [186] Wu, D., Fu, R., Sun, Z. Yu, Z., Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(10-11): 915-921, 2005.
- [187] Sun, W., Hu, R., Zhang, M., Liu, J., Zhu, M., Binding of carbon coated nano-silicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 318: 113-120, 2016.

- [188] Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., Cheng, H.M., Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15): 4466-4474, 2010.
- [189] Özcan, Ş., Cetinkaya, T., Tokur, M., Algül, H., Guler, M.O., Akbulut, H., Synthesis of flexible pure graphene papers and utilization as free standing cathodes for lithium-air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(23): 9796-9802, 2016.
- [190] Chen, P.Y., Sodhi, J., Qiu, Y., Valentin, T.M., Steinberg, R.S., Wang, Z., Hurt, R.H., Wong, I.Y., Multiscale graphene topographies programmed by sequential mechanical deformation. *Advanced materials*, 28(18): 3564-3571, 2016.
- [191] Liu, N., Lu, Z., Zhao, J., McDowell, M.T., Lee, H.W., Zhao, W., Cui, Y., A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature nanotechnology*, 9(3): 187, 2014.
- [192] Hao, F., Fang, D., Diffusion-induced stresses of spherical core-shell electrodes in lithium-ion batteries: the effects of the shell and surface/interface stress. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4): A595-A600, 2013.
- [193] Jia, Z., Liu, W.K., Analytical model on stress-regulated lithiation kinetics and fracture of Si-C yolk-shell anodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6): A940-A946, 2016.
- [194] Jia, Z., Liu, W.K., Analytical model on stress-regulated lithiation kinetics and fracture of Si-C yolk-shell anodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6): A940-A946, 2016.
- [195] Sun, W., Hu, R., Zhang, H., Wang, Y., Yang, L., Liu, J., Zhu, M., A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling. *Electrochimica Acta*, 187: 1-10, 2016.
- [196] Li, H., Lu, C., Zhang, B., A straightforward approach towards Si@ C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, 120: 96-101, 2014.
- [197] Feng, L., Xie, N., Zhong, J., Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5): 3919-3945, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Mahmud TOKUR, 1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Nazilli Atatürk ilköğretim Okulu'nda 2004 yılında, lise eğitimini ise Nazilli Anadolu Lisesi'nde 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. Ardından Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlayan Mahmud Tokur, 2013 yılında aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde başlayan doktora eğitimi sırasında, tez çalışmaları kapsamında TÜBİTAK 2214-A doktora sırası araştırma programından burs almaya hak kazanıp, 2017-2018 yıllarında Amerika'da bulunan Brown Üniversitesi'nde lityum iyon pillerde silisyum esaslı anot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine misafir araştırmacı olarak çalışmalar yaptı. Yurt dışı çalışmalarını başarıyla tamamlayan Mahmud Tokur halen Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.