

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

**SİLİSYUM GRAFEN ESASLI  
HİBRİT NANO KOMPOZİT ANOT ELEKTROTLARININ  
SENTEZİ VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Deniz NALCI**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER**

**Haziran 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM GRAFEN ESASLI  
HİBRİT NANO KOMPOZİT ANOT ELEKTROTLARININ  
SENTEZİ VE Li-İYON PİL UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

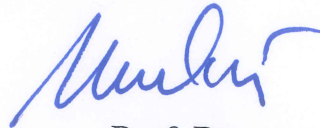
Deniz NALCI

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 23 / 06 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.  
Mehmet Oğuz GÜLER  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Hatem AKBULUT  
Üye



Prof. Dr.  
Özgül KELEŞ  
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.

Deniz NALCI

12.06.2017

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca benden bilgisini esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Aslıhan GÜLER, Şeyma ÖZCAN DUMAN, Mustafa GÜZELER, Araş Gör. Hasan ALGÜL'e, Uzman Erdem KILIÇASLAN'a ve Uzman Fuat KAYIŞ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmalarını 214M020 numaralı "GRaphene based high Efficiency ENergy STORage systems (GREENSTOR)" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlıklarım annem Leyla NALCİ'a, babam Tefik NALCİ'ya ve hayat arkadaşım Burak KURUAHMET'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

LİTYUM İYON PİLLER.....	5
2.1.Giriş.....	5
2.2. Lityum İyon Pil TeknolojisininGelişimi.....	6
2.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi.....	6
2.4. Li İyon Pil Bileşenleri .....	9
2.4.1. Lityum iyon pillerinde kullanılan pozitif elektrotlar .....	9
2.4.2. Lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotlar .....	13
2.5. Lityum İyon Pillerinde Kullanılan Elektrolitler .....	14
2.6. Seperatörler .....	15

## BÖLÜM 3.

GRAFENİN ÖZELLİKLERİ ve SENTEZİ .....	16
3.1. Giriş .....	16
3.2. Grafenin Yapısı ve Özellikleri .....	16
3.3. Grafenin Sentezleme Yöntemleri .....	18
3.3.1. Katman ayırma yöntemi.....	19

3.3.2. Kimyasal indirgeme yöntemi .....	20
3.3.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi(KBB) .....	22
3.3.4. Epitaksiyel büyütme .....	23
3.4. Grafenin Kullanım Alanları .....	24

#### BÖLÜM 4.

YOLK-SHELL YAPILARI VE SENTEZLEME YÖNTEMLERİ .....	25
4.1. Yumurta sarısı kabuk yapılarının sentezleme yöntemleri .....	25
4.1.1. Seçici dağlama ya da çözülme yöntemleri.....	26
4.1.2. Yüzey korumalı dağlama .....	26
4.1.3. Kimyasal reaksiyonlar yoluyla kabuk malzemenin oluşumu.	27
4.1.4. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar .....	27
4.1.5. Şişedeki gemi yöntemi .....	28
4.1.6. Ostwald kabalaşması yöntemi .....	29
4.1.7. Galvanik yer değiştirme yöntemi .....	30
4.1.8. Kirkendall difüzyon yöntemi .....	31
4.2. Lityum İyon Pil Elektrotları Olarak Yumurta Sarısı/ Kabuk Nanopartikülleri.....	32

#### BÖLÜM 5.

LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR .....	34
5.1. Silisyum .....	34
5.2. Silisyumun Kristal Yapısı .....	34
5.3. Kütleli Silisyum.....	35
5.4. Mikro Silisyum .....	35
5.5. Anot Malzemesi Olarak Silisyum .....	35
5.6. Silisyum Anodunun Tarihsel Gelişimi .....	37
5.7. Nano Yapılı Silisyum-Karbon Kompozit Anotlar .....	39
5.8. Silisyum Esaslı Çekirdek-Yumurta Sarısı Kabuk Yapılı Kompozit Anotlar.....	42

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
6.1. Grafen Sentezi .....	46
6.1.1. Grafitin ön işleme iyileştirilmesi.....	46
6.1.2. Grafen oksit sentezi.....	47
6.2. Si/C Nanopartiküllerin Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntem	48
6.3. Si@TEOS Nano Tozlarının Sentezi .....	49
6.4. Si@TEOS Yapılarının Karbürizasyonu .....	49
6.5. Si@TEOS@C Nano Tozunun Asit Çözeltisiyle Dağlanması .....	50
6.6. Si, Yumurta/Kabuk Si/C ve Si/C Elektrotlarının Sentezi .....	50
6.7. Serbest Elektrot Üretimi.....	50
6.8. Düğme Tipi Pil Üretimi.....	52
6.9. Karakterizasyon Çalışmaları .....	52
6.9.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	52
6.9.2. FE-SEM (Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu)....	53
6.9.3. Elektrokimyasal analizler .....	54

## BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	56
7.1. X-ışınları Difraksiyon Analizleri .....	56
7.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri .....	59
7.3. Elektrokimyasal Testler .....	63

## BÖLÜM 8.

TARTIŞMA VE SONUÇ .....	69
8.1. Sonuçlar.....	69
8.2. Öneriler .....	69
KAYNAKLAR .....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
mAh g <sup>-1</sup>	: Miliamper saat/gram
mV s <sup>-1</sup>	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Li iyon pillerin çalışma prensibi .....	7
Şekil 2.2.	LiCoO <sub>2</sub> nin kristal yapısı (mor: kobalt, kırmızı: oksijen, sarı: lityum) .....	10
Şekil 2.3.	Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> yapısı.....	11
Şekil 2.4.	LiMPO <sub>4</sub> olivin yapısı.....	13
Şekil 3.1.	Grafenin yapısı .....	17
Şekil 3.2.	Grafen sentezleme yöntemleri .....	19
Şekil 3.4.	Grafen oksitte fonksiyonel grupların uzaklaştırılması.....	21
Şekil 3.5.	KBB yöntemi ile grafen sentezi.....	22
Şekil 3.6.	SiC tabakalarına ısı işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen.....	23
Şekil 4.1.	Yumurta sarısı kabuk sentezi için seçici dağılama metodunun gösterimi.....	26
Şekil 4.2.	Yüzey aktif madde kullanılarak yumurta sarısı/kabuk nanopartikül sentezi.....	28
Şekil 4.3.	Şişedeki gemi metodu ile yumurta sarısı/kabuk nanopartiküllerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	29
Şekil 4.4.	a) Genel prosesi b) d) Simetrik olgunlaşma c) e) Asimetrik olgunlaşma.....	30
Şekil 4.5.	Galvanik yer değiştirme yöntemi.....	31
Şekil.4.6.	Kirkandall etkisinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.7.	Malzemelerin şematik tasarımı.....	32
Şekil 5.1.	Silisyumun kristal yapısı.....	34
Şekil 5.2.	Silisyum sarj ve desaj gösterimi.....	36

Şekil 5.3.	Li - Si sisteminin faz diyagramı.....	38
Şekil 5.4.	Mezoporoz Si/C nanokompozit malzemesinin magnezotermik hazırlanmasının şematik gösterimi. ....	40
Şekil 5.5.	Silisyum içi boş kürelerin şematik gösterimi.....	42
Şekil 5.6.	Yumurta Sarısı/Kabuk yapısının TEM görüntüleri.....	43
Şekil 5.7.	Farklı yapılara sahip Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri gösterimi. A) Tek çekirdekli Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri B) Çok çekirdekli Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri C) Çok kabuklu Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri D) Ahududu gibi çekirdek ile Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri .....	44
Şekil 5.8.	Yumurta sarısı/kabuk yapısının şematik gösterimi.....	44
Şekil 6.1.	Önişlem sonrası grafitin görüntüsü.....	46
Şekil 6.2.	Hazırlanan grafen oksit çözeltisi.....	47
Şekil 6.3.	Mikrodalga hidrotermal sentez cihazı.....	48
Şekil 6.4.	Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Si-C serbest elektrotlarının üretiminin şematik görüntüsü.....	51
Şekil 6.5.	Grafen/yumurta sarısı/kabuk Si-C serbest elektrotlarının vakum filtrasyon yöntemi ile sentezinin şematik olarak gösterimi.....	52
Şekil 6.6.	CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.....	54
Şekil 7.1.	Esnek ve sağlam yapıda elde edilen(a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit.....	56
Şekil 7.2.	Pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafen oksitin X-ışınları desenleri.....	57
Şekil 7.3.	Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin(grafen) X-ışınları desenleri.....	58
Şekil 7.4.	Çekirdek Kabuk/Si-C ve Grafen/Yumurta Sarısı Kabuk/Si-C anot elektrotlarının X-ışınları paternleri.....	59
Şekil 7.5.	Çok katmanlı grafenin yüzeyine ait farklı büyütme FESEM görüntüleri.....	60

Şekil 7.6.	Çok katmanlı grafenin kesitine ait farklı büyütmelelerde FESEM görüntüleri.....	60
Şekil 7.7.	Tez çalışmasında kullanılmış olan ticari Si nanopartiküllerinin FESEM görüntüleri.....	60
Şekil 7.8.	Çekirdek/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farkı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.....	61
Şekil 7.9.	Yumurta Sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farkı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.....	62
Şekil 7.10.	Grafen takviyeli Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompozit anot elektrotlarının (a) FESEM görüntüsü ve (b), (c) noktasal EDS haritalama görüntüleri.....	63
Şekil 7.11.	Silisyum yumurta sarısı/kabuk elektrotlarından elde edilmiş çevrimsel voltametri sonuçları.....	63
Şekil 7.12.	(a) Saf Si, (b) Çekirdek/Kabuk Si-C, (c) Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve (d) grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri.....	65
Şekil 7.13.	Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri.....	66
Şekil 7.14.	Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektroskopi testleri...	67

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Satışların pil / akümülatör türlerine göre yaklaşık dağılımı .....	2
Tablo 1.2.	Birincil pillerdeki pil satışları.....	2
Tablo 1.3.	İkincil pillerdeki pil satışları.....	3
Tablo 1.4.	Ülkelerin pil tüketim sayısı.....	3
Tablo 2.1.	Anot malzemeleri .....	14
Tablo 3.1.	Grafenin özellikleri .....	18
Tablo 5.1.	Çeşitli anot malzemelerinin karşılaştırılması:.....	36
Tablo 5.2.	Lityum ve Silisyum alaşımları arasındaki hacim değişimi.....	37
Tablo 7.2.	Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi.....	58

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Nano, Silisyum, Grafen, Yolk-shell

Yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömürlerine sahip olmaları nedeniyle, lityum iyon bataryalar (LIB) mobil cihazlar, elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri için umut verici güç kaynakları olarak görülmektedirler. Lityum iyon pillerin genel performansının belirlenmesinde anot malzemeleri hayati bir öneme sahiptirler. Yüksek kapasiteli yeni nesil lityum iyon pillere olan taleplerin artmasıyla, çok yüksek teorik kapasiteye sahip olan silisyum (Si) (4.200 mAh/g) dikkat çekici bir anot elektrotu haline gelmiştir. Bunun yanı sıra, Si yerkabuğunda bulunan en fazla bulunan ikinci elementtir ve çevreye herhangi bir zararı bulunmamaktadır. Li-Si sisteminin teorik olarak çok yüksek kapasite değerlerine sahip olmasına karşılık ticari olarak kullanımı elektrokimyasal alaşımlama/dealaşımlama işlemleri sırasında meydana gelen % 300'lük bir hacimsel genişmeden dolayı sınırlıdır. Söz konusu hacimsel genişme Si yüzeyinde oluşan koruyucu katı elektrolit fazlarını (SEI) bozarak, pil çevrimlerinde Kulombik verimlilik değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, meydana gelen hacimsel genişmeler Si partiküllerinin parçalanmasına ve akım toplayıcı üzerinden dökülerek elektrokimyasal performansın önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır. Söz konusu problemlerin giderilmesi hususunda karbon esaslı bir matrisin kullanılması Si'un hacimsel genişmesini önemli ölçüde engelleyecektir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında nano boyutta silisyum, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve karbon ile kaplanarak yumurta sarısı/kabuk modelinde nanopartiküller sentezlenmiş ve elde edilen kompozit yapılar grafen ile takviye edilerek hibrit kompozit serbest elektrotlar üretilmiştir. Üretilmiş olan serbest elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı yöntemlerle analiz edilmiştir. Anot malzemesi olarak tasarlanmış serbest elektrotlardan CR2016 düğme tipi hücreler üretilmiş ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Elektrokimyasal testler sonrasında elde edilmiş sonuçlar, Si/C/Grafen ve yumurta sarısı/kabuk Si-C/Grafen nanopartikülleri hibrit kompozit yapılarının ticari olarak kullanılmakta olan grafitte göre daha üstün özelliklerinin olduğunu göstermiştir.

# **PRODUCTION OF NANO CRYSTALLINE SILICON-GRAPHENE BASED NANO COMPOSITE ANODE ELECTRODES AND Li- ION BATTERY APPLICATIONS**

## **SUMMARY**

Keywords: Li-Ion Battery, Nano, Silicon, Graphene, Yolk-Shell

Due to the high energy density and long cycling life, lithium ion batteries (LIBs) have been utilized as promising power sources for mobile devices, electric vehicles, and energy storage systems. Anode materials plays an important role in determining the overall performance of LIBs. In face of the increasing demand for next generation lithium ion batteries, Si has attracted much attention owing to its ultra high theoretical capacity (4.200 mAh/g, lithiated to  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ). At the same time, Si is world's second most abundant element and harmless to the environment. Nonetheless, there are still some disadvantages for the practical applications of Si as anode materials, including low intrinsic electric conductivity and large volume change (about %300) during the lithiation/delithiation process, which result in fast capacity fading and poor rate capability. Moreover, this large volume expansion will destroy the solid electrolyte interphase (SEI) protective layer on the surface of Si, which will result in a low Coulombic efficiency. Consequently, aggregation results in pulsing Si nanoparticles and loss of contact with the existing collector, resulting in poor electrochemical performance. In order to solve these problems carbon mainly serves as a protecting matrix for the volume change of Si particle.

In this master thesis study, commercial silicon were coated with tetraethyl orthosilicate (TEOS) and carbon to produce yolk Shell nanoparticles and Si-C/Graphene hybrid composite free electrodes. The chemical and physical properties of the as-produced electrodes were analyzed with several testing methods. The electrochemical properties of the as-produced electrode materials were evaluated by assembling those electrodes in a CR2016 coin cell. The electrochemical tests were shown that the electrochemical performance of freestanding Si/C/Graphene and Yolk Shell Si-C/Graphene hybrid electrodes are far beyond the commercial graphite.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde, dünyadaki enerjinin yaklaşık %80'ni fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Günlük gerçekleştirmiş olduğumuz çoğu faaliyette (araba kullanma, ışık açıp/kapatmak gibi) fosil kaynaklı enerjileri kullanmaktadır. Petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlar hızlı tükenerek çevre için önemli bir miktarda kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar yandığı zaman açığa çıkan  $NO_x$ ,  $CO_x$  ve  $SO_x$  gibi gazların atmosfer üzerindeki miktarının artmasından dolayı, ozon tabakasının zarar görmesine ve asit yağmurlarına sebep olmaktadır. Her türlü yanma sonucu açığa çıkan ürünler küresel ısınmayı etkilemektedir. Ayrıca petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların yakın gelecekte dünya üzerindeki rezervlerinin gelecek 100 yıl içinde tükeneceği yapılan araştırmalarda ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı temiz ve yenilebilir alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır [1].

Jeotermal, güneş ve rüzgar gibi yenilebilir enerji kaynakları yüksek kalitede ve temiz enerji sağlamalarına karşılık zamana ve mevsimlere bağlı olmaları nedeniyle yeterli olmamaktadırlar. Yenilebilir enerji kaynaklarının diğer bir önemli unsurlarından bir tanesini de enerji depolama sistemleridir. Enerji depolama sistemleri insan verliğinin yaşamını kesintisiz olarak sürdürebilmesi için de büyük bir öneme sahiptir. Enerji depolamaya özellikle taşınabilir elektronik cihazlar, medikal cihazlar, elektrikli araçlar, sensörler gibi sürekli olarak çalışan ve enerji gereksinimi olan cihazlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı enerji depolamaya olan gereksinimler gün ve gün artmaktadır [2].

Enerji depolamanın tarihi oldukça eskidir. Bilinen en eski enerji depolama şekli güneş enerjisinin okyanuslar ve yerküre tarafından toplanmasıdır. Enerji üretiminin fazla olduğu zamanlarda ve üretim kapasitesi yetersiz kaldığında depolanan enerjinin sisteme aktarılması gerçekleşir. Bu süreçte elektrokimyasal enerji depolama sistemleri diğer bir deyişle piller önem kazanmaktadır. Günümüzde yüksek enerji yoğunluğuna

ihtiyaç duyulan birçok uygulamalarda enerji depolamak için, yüksek çalışma voltajı, uzun ömürlü, yüksek enerji yoğunluğuna sahip piller tercih edilmektedir [3].

Özellikle son yirmi yıla bakıldığında Li-iyon pilleri birçok gelişme göstermiştir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı lityum iyon piller tüketici elektroniği ve taşınabilir bilgisayar pazarlarında satışların artmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra, hükümetlerin özellikle yakıt etkinliği üzerinde çıkarmış oldukları yasalar göz önüne alındığında Li-iyon piller üzerine yapılan yatırımlarında artmasına neden olmuştur. Pil ve akümülatörlerin dünyadaki toplam satışları 2007 yılından itibaren 55 milyar Amerikan doları olduğu hesaplanmıştır. Bahis konusu satışların, yıllık bazda %5–6 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Satışların pil/akümülatör türlerine göre yaklaşık dağılımı ise sırasıyla Tablo 1.1’de görülmektedir [4].

Tablo 1.1. Satışların pil / akümülatör türlerine göre yaklaşık dağılımı [4].

Pil Çeşidi	Dağılım oranı
Birincil Piller	37%
İkincil Piller	16%
Otomotiv Aküleri	30%
Endüstriyel Aküler	17%

Yapılan araştırmalarda pil/akümülatör pazarının, Amerika–Japonya–Batı Avrupa ekseninden, Asya–Orta Doğu–Doğu Avrupa’ya kaydığı ve küçük ebatlı şarj edilebilen pil türlerinin büyük ebatlı ve şarj edilemeyen pil türlerine nazaran daha fazla talep gördüğü belirlenmiştir [4]. Avrupadaki birincil ve ikincil pil satışlarının yanı sıra dünyadaki kişi başına düşen pil tüketimi oranları ise sırasıyla Tablo 1.2., 1.3. ve 1.4.’de verilmektedir.

Tablo 1.2. Birincil pillerdeki pil satışları [4].

Pil Çeşidi	Dağılım oranı
Alkali-Mangan	66%
Çinko Karbon	25%
Diğerleri	9%



Tablo 1.3. İkincil pillerdeki pil satışları [4].

Pil Çeşidi	Dağılım oranı
Nikel Kadmiyum	25%
Nikel-Matalhidrit	35%
Lityum İyon	40%

Tablo 1.4. Ülkelerin pil tüketim sayısı [4].

Ülke	Pil Tüketim Sayısı
Japonya	50-60
Avrupa ülkeri	30-35
Amerika	50-60
Türkiye	50-61

İlk olarak birincil (şarj olmayan) piller 1912 yılında Pioneer firması tarafından geliştirilmiştir. Birincil Lityum pilleri ise 1970 yıllarında ticari olarak üretilmiştir. İkincil (şarj olabilen) piller 1980 li yıllarda üretilmiştir ve ilk ticari pil 1991 yılında Sony tarafından piyasaya sürülmüş olup halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [5].

Bunun yanında gelişen nano seviyede sistemlerin kontrol edilebilir olması sayesinde gelişen teknoloji son 5 yıl içerisinde sadece jeneratör ya da şebekeden beslenen ekipmanların yaklaşık % 70'ini batarya ile çalışabilir hale getirmiştir.

Bunun yanı sıra, lityum iyon piller elektrikli araçlarda kullanılacak potansiyele de sahiptir [6]. Ancak, karbon esaslı elektrot malzemeleri lityum iyon pillerde anot olarak kullanıldığında düşük teorik kapasitelerinden dolayı (372 mAh/g) elektrikli araçlar için yeterli akım sağlayamamaktadır [7]. Son zamanlarda, silisyum (Si), kalay (Sn), antimon (Sb) ve germanyum (Ge) gibi metalik malzemeler karbona kıyasla yüksek teorik kapasiteye sahip olmalarından dolayı lityum iyon piller için anot malzemesi olarak çalışılmaktadır [8,9]. Bu malzemeler arasında Si ve Sn yüksek elektrokimyasal performansları sayesinde karbona alternatif olarak kullanılabilirler. Si'un gravimetrik kapasitesi (~4000 mAh/g) Sn'in gravimetrik kapasitesine kıyasla (993 mAh/g) daha fazladır [10,11]. Bu elementlerin ayrıca hacimsel kapasiteleri ise hemen hemen birbirine yakındır (Si için 8322 mAh cm<sup>-3</sup>, Sn için 7262 mAh cm<sup>-3</sup>) [12,13].

Elektrot malzemesi olarak tasarlandığında Si'un avantajları yanı sıra çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. Saf Si'da lityumun alaşımlama ve de-alaşımlama reaksiyonları sonucu %300'e varan bir hacim büyümesi gerçekleşmektedir. Bu hacim büyümesi sonucunda silisyum partikülleri ve akım toplayıcı arasında etkileşim azalmaktadır. Sonuç olarak, şarj-deşarj döngüleri esnasında hızlı kapasite düşmeleri gerçekleşmekte ve pilin döngü kararlılığı azalmaktadır [14,15].

Bu tez çalışmasında ticari olarak grafit anot elektrotunun kullanılmakta olduğu lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak Si esaslı hibrit kompozit elektrotların sentezlenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Mevcut tez çalışmasına başlanılmadan önce Si esaslı anot elektrotları üzerine birçok raporlar, patentler ve uluslararası makalelerde konu ile ilgili olarak literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmalar ışığında çalışmalar kurgulanarak projelendirilmiş ve Tübitak – Fas İkili İşbirliği projesi kapsamında Tübitak'a sunulmuştur. Projenin başlamasını takriben ticari olarak satın alınmış nano boyuttaki Si'un yüzeyleri farklı kimyasal yöntemler ve mikrodalga karbürizasyon yöntemi kullanılarak yumurta sarısı/kabuk modelinde hibrit kompozitler elde edilmiştir. Bu kompozit yapılar sonrasında modifiye edilmiş Hummers yönteminden elde edilmiş grafit ile takviye edilerek kağıt benzeri "Serbest Elektrot"lar üretilmiştir. Elde edilmiş tüm ürünler sistematik bir biçimde elektrokimyasal testlere tabi tutulmanın yanı sıra Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), X-ışınları difraktometresi (XRD) gibi farklı analiz teknikleri ile de karakterize edilmiştir.

## BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

### 2.1. Giriş

Kimyasal enerjiyi depolayan ve elektrik enerjisine dönüştüren araçlar “pil” olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli amaçlar için kullanılan piller şarj edilip edilmeme özelliğine göre temel olarak iki farklı gruba ayrılarak incelenmektedir. Bunlardan ilki şarj edilemeyen birincil (primer) piller yani tek sefer kullanılabilen pillerdir. İkinci grubu ise şarj edilebilir özelliğe sahip ikincil (sekonder) piller oluşturmaktadır [13]. Lityum iyon piller tekrar şarj edilebilir piller (ikincil piller) olarak bilinirler. Son yıllarda geliştirilen şarj edilebilir Lityum iyon pil sistemleri dünya çapında pil pazarında göze çarpan bir gelişme göstermiştir. Ayrıca şarj edilebilir pil pazarı özellikle iletişim ve taşınabilir elektronikte gün geçtikçe büyümektedir.

Lityumun oldukça reaktif bir element olması ve Li iyon pillerin elektrotlarının hafif lityumdan ve karbondan üretilmiş olması nedeniyle Li iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde çok miktarda enerji depolayabilmektedir. Diğer şarj edilebilir pillerle kıyaslandıklarında ise daha hafiftirler. Örneğin, 6 kg ağırlığına sahip kurşun asit pili ile 1 kg lık Li iyon pili aynı miktarda enerjiyi depolayabilmektedir. Fakat Li iyon piller diğer şarj edilebilir pillere göre daha pahalıdır ve elektronik ortamda güvenli bir şarj transferi sağlamak için koruyucuyu bir devreye ihtiyaç duymaktadır [5].

Bir lityum iyon pili elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren depolama aygıtı olarak çalışmaktadır. 4V gibi bir çalışma gerilimine, 100 Wh kg<sup>-1</sup> ve 150 Wh kg<sup>1</sup> arasında değişen spesifik enerji değerine sahiptirler. Li iyon piller temel olarak anot, katot ve elektrolit olarak üç temel bileşenden oluşurlar [6].

## 2.2. Lityum İyon Pil Teknolojisinin Gelişimi

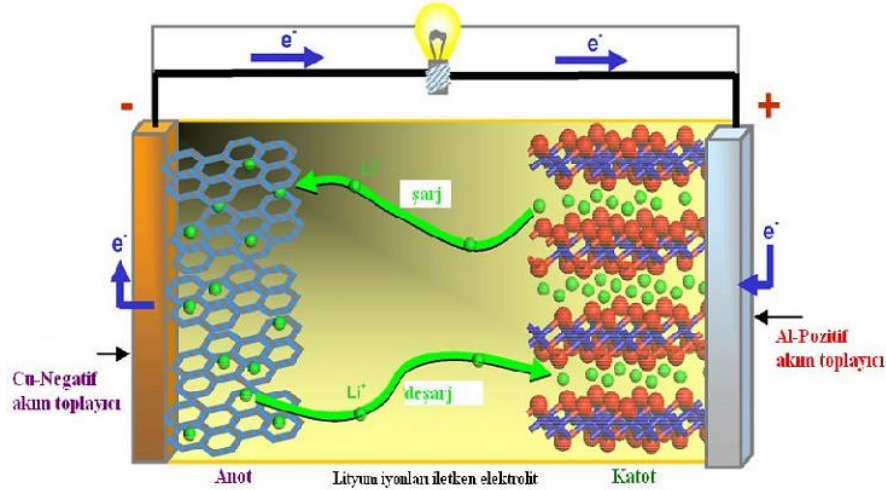
Başlangıçta Li-iyon pillerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar 1980'lerde başlamış olup, güvenlikle ilgili aşlamayan sorunlardan ötürü başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Metalik lityum, doğası gereği özellikle de şarj esnasında kararlılığını koruyamamaktadır. Anotta kullanılan lityum metali yüksek çevrim sayılarına ulaşıldığında katoda doğru uzayan dendritik yapılar oluşturmakta ve kısa sürede pilin sıcaklığını aşırı yükseltip patlamalara sebebiyet verebilmektedir [16,17]. 1991 yılında ilk geliştirilen şarj edilebilir lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılan lityum metal anodun dendritik büyüme göstermesi ve şarj sırasında tozla kaplanması güvenlik sorunlarını ortaya çıkarmakta ve üretimlerini küçük boyutlarla sınırlamaktaydı. Bu nedenle araştırmacıların ilgisi, lityumun giriş/çıkış yapabileceği malzemelerin anot olarak kullanılmasına yönelmiştir [19,20,21]. Li iyon piller 1991'lı yılların başlarında piyasaya sürülen nispeten yeni bir teknoloji olarak kabul edilmektedir ve güvenliğini, kapasitesini, şarj-deşarj oranını ve kullanım ömrünü artırmak için araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir [18].

## 2.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

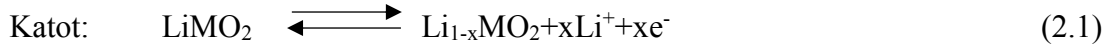
Bir Li-iyon pili temelde katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden meydana gelmektedir. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev almaktadır. Her iki elektrot Li iyonlarının hareketine izin veren mikroporoz polimer membran olan seperatör tarafından ayrılmaktadır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden ( $LiMO_x$ ) oluşurlar. Negatif elektrot malzemelerde tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu yapılar sayesinde hücrenin/pilin şarjı vedeşarjı esnasında Li iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirme (topotaktik) reaksiyonu olarak tanımlanır. Bu reaksiyonda aktif malzemeler anot ve katot olup lityum için ev sahipliği görevini görürler lityum ise misafir olarak bir elektrottan diğerine yer değiştirmektedir [22].

Şarj süreci boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun

tam tersi durumunda ise deşarj işlemi meydana gelmektedir [23]. Şarj ve deşarj işlemleri boyunca katot ve anot malzemesindeki voltaj değişimleri minimum olmalıdır. Söz konusu elektrokimyasal işlemler süresince meydana gelen redoks reaksiyonları ise sırasıyla Eşitlik 2.1., 2.2. ve 2.3.'de gösterilmektedir [24].



Şekil 2.1. Li iyon pillerin çalışma prensibi [25].



Tüm Li iyonları başlangıçta katot tarafında bulunmaktadır ve pil sistemi deşarj durumundadır. Şarj olurken Li iyonları katottan çıkarlar, elektrolit yardımıyla seperatörden geçerek anotun tabakaları arasına yerleşmektedir. Böylece, akım dış devrede anottan katota doğru gerçekleşmektedir. Deşarj sırasında bu işlemin tam tersi gerçekleşir [25].

İki elektrottaki kimyasal reaksiyon depolanan enerjiyi serbest bırakmaktadır. İki elektrottaki elektrokimyasal reaksiyon nedeniyle değişen Gibbs serbest enerjisi seçilen elektrot malzemeleri ile belirlenmektedir. Bir reaksiyonun teorik voltajı, girenlerin ve ürünlerin Gibbs serbest enerjisi arasındaki fark ile belirlenmektedir. Genel

elektrokimyasal reaksiyon ve şarj transferleri göz önüne alındığında, teorik hücre voltajı tahmin edilebilmektedir ( $\Delta E = -\Delta G/nF$ ). Li iyon pilin performansı spesifik enerji, volumetrik enerji, spesifik kapasite, çevrim yeteneği ve şarj-deşarj hızı gibi çok sayıda parametre ile değerlendirilmektedir. Spesifik enerji (Wh/kg) pilin birim kütlesi başına depolanan ve serbest bırakılan enerji miktarını göstermektedir. Bu değer pil çalışma voltajı (V) ile spesifik kapasitenin (Ah/g) çarpımı ile elde edilmektedir. Spesifik kapasite kütle başına tersinir depolanan yük miktarının ölçüsüdür. Spesifik kapasite elektrokimyasal reaksiyonlardan salınan elektron sayısı ve konuk atomun ağırlığı ile yakından ilgilidir. Çevrim yeteneği ise elektrotların tabakları arasındaki Li iyonlarının bu tabakalara giriş ve çıkış işlemlerinin geri dönüşümünün ölçüsüdür. Pratik olarak, Li-ion pillerin çalışma ömrü pilin kimyası ve çalışma sıcaklığının yanındadeşarj yoğunluğundan ve şarj durumundan (state of charge) etkilenmektedir. Pilin hız ölçüsü olan şarj vedeşarj hızının ölçüleri C-oranı ile adlandırılır. 1C de, pil 1 saatte salınan maximum kapasiteyi tamamendeşarj etmektedir.

Aktif elektrot malzemelerin teorik kapasitesi ilgili elektrokimyasal reaksiyonlara dayalı olarak tahmin edilebilmektedir. Örneğin, tersinir Li iyon pilde grafit anotun elektrokimyasal reaksiyonu sonucu  $\text{LiC}_6$  oluşmaktadır.



Grafit anotun ve  $\text{LiCoO}_2$  katot elektrotun teorik spesifik kapasitesi (mAh/g) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$C_{\text{spesifik}} = \frac{xF}{nM} = 1 \times (96485 \text{ C/mol}) / 6 \times (12 \text{ g/mol}) = 372 \text{ mAh/g} \quad (2.5)$$



$$C_{\text{spesifik}} = \frac{xF}{nM} = 0.5 \times (96485 \text{ C/mol}) / 1 \times (98 \text{ g/mol}) = 137 \text{ mAh/g} \quad (2.7)$$

Eşitliğinde,  $x$  taşınan elektron sayısı,  $F=96485$  C/mol Faraday sabiti,  $n$  reaksiyonda yer alan seçilen elektroaktif bileşenin mol sayısı ve  $M$  ise aynı elektroaktif bileşenin moleküler ağırlığıdır[26].

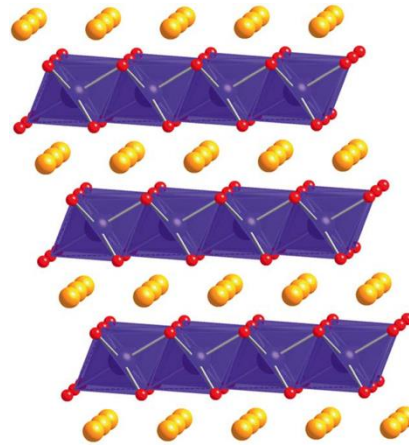
## 2.4. Li İyon Pil Bileşenleri

Lityum iyon batarya teknolojisini daha fazla geliştirmek için, lityum iyon batarya çalışma mekanizmasının temel bileşenlerini tanımak çok önemlidir. Bir lityum iyon bataryanın içinde, katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşen yer alır. Bu bileşenler, şarj – deşarj prosesleri ile elektron geçişinin gerçekleşmesini sağlayan bir ortam oluştururlar [27]. Li-iyon pilin ilk şarjı sırasında elektrolit negatif polarize grafit yüzeyinde indirgenir. Bu durum ise inorganik ve organik elektrolit ayrışma (dekompozisyon) ürünleri ihtiva eden pasif bir tabaka oluşturur. İdeal durumda bu tabaka daha fazla elektrolit bozunmasını önleyerek döngü sırasında eş zamanlı olarak lityum iyonlarının geçmesine izin verirken, üzerinden elektron taşınmasını bloke ederek daha fazla elektrolit bozulmasını önler. Bu önemli pasif tabaka katı elektrolit arafaz (SEI) olarak isimlendirilir. SEI, tuz bozunma ürünleri olan inorganik bileşenleri ve elektrolit çözücüsünün kısmen yada tamamen indirgenmesiyle oluşan organik bileşenleri içeren oldukça kompleks bir tabakadır. Kalınlığı birkaç Å'dan onlarca veya yüzlerce Å'ya değişebilir [28].

### 2.4.1. Lityum iyon pillerinde kullanılan pozitif elektrotlar

1980 yılında ilk katot olarak  $\text{LiCoO}_2$  şarj edilebilir Li iyon piller için kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde de hala başarılı bir şekilde kullanılmakta olan bu elektrot malzemesinin Kristal yapısı Şekil 2.1.'deki gibidir. Geçiş metali ara geçiş oksitler Li iyon pil katotu olarak araştırma konusu olmuştur. Yapılar kategorize edilirse, geleneksel katot malzemeleri tabakalı yapıları ( $\text{LiMO}_2$ ), spinel yapıları ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ) ve olivin yapıları ( $\text{LiMPO}_4$ ) içermektedir. Araştırmaların çoğu bu ve türevleri malzemeler üzerinde gerçekleştirilmektedir. Üretilen katot malzemelerinin optimizasyonu ve geliştirilmesi sırasında enerji yoğunluğu, kapasite oranı, çevrim performansı, güvenliği ve maliyeti gibi kriterler göz önüne alınmaktadır. Enerji yoğunluğu etkin redoks çiftleri ve aktif maddelerdeki maksimum lityum konsantrasyonu gibi

malzemenin kimyasıyla belirlenen malzemenin tersinir kapasitesi ve çalışma voltajıyla hesaplanmaktadır. Kapasite oranı ve çevrim performansı için elektronik ve iyonik mobiliteler belirleyici faktörlerdir. Bunun yanında partikül morfolojisi, yapıların anizotropik doğası nedeniyle önemli bir faktördür hatta bazı durumlarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden malzemelerin optimizasyonu genellikle malzemenin kimyasını ve morfolojisini değiştirmek gibi iki temel yaklaşımdan oluşmaktadır [29].



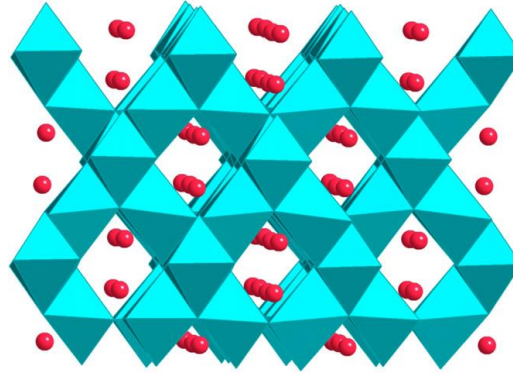
Şekil 2.2. LiCoO<sub>2</sub> nin kristal yapısı (mor: kobalt, kırmızı: oksijen, sarı: lityum) [16].

Birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve tabakalı yapıya sahip bir başka bileşik olan LiNiO<sub>2</sub>, yüksek yükseltgenme basamaklarında (Ni<sup>+3</sup>/Ni<sup>+4</sup>) zayıf termal kararlılığa sahiptir. Düşük spinli Ni<sup>+3</sup>'den kaynaklanan Jahn-Teller bozulması kararsızlıktan sorumlu bir faktör olabilmektedir. Gerçekten LiNiO<sub>2</sub> bileşiğinden lityumun yarısının ayrılması ile yarı kararlı tabakalı yapıda Li<sub>0,5</sub>NiO<sub>2</sub> bileşiği oluşur. Li<sub>0,5</sub>NiO<sub>2</sub> bileşiği 300 °C'ye kadar ısıtıldığında kübik spinel yapıda Li[Ni<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> bileşiğine dönüşür. Kübik yapıdaki gerginlik, lityum iyonlarının kristal yapıya girmesi için spinel yapıyı seçici yapsa da, lityum iyonlarının hareketliliği ve dolayısıyla iletkenliğini azaltır. Dolayısıyla, LiNiO<sub>2</sub> bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması şimdilik mümkün görünmemektedir [30].

Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısında Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi lityum iyonları 8a tetrahedral bölgelerine yerleşirken manganez iyonları ise 16d oktahedral bölgelere yerleşirler. Spinel formda LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'nin en önemli özelliği 3 boyutlu bir yapıya sahip olması ve boş olan 16c bölgelerinin lityum iyonlarının serbest bir şekilde hareket etmesine



yardımcı olmasıdır. Buna ilave olarak yapının kenar bölgelerinde bulunan  $MnO_6$  oktahedrasında doğrudan Mn-Mn etkileşimleri yapının aynı zamanda elektriği düzgün bir şekilde iletmesine de yardımcı olmaktadır [31].

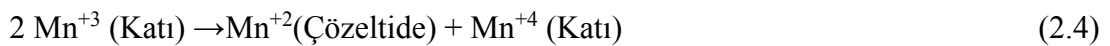


Şekil 2.3. Spinel  $LiMn_2O_4$  yapısı [31].

Spinel tip katotlar yüksek bir deşarj platosu, yüksek çevrim ve olağan üstü kapasite oranı sağlarken, 3V üzerinde çevrim sürecinde 150 mAh/g dan daha az kapasite elde edilmektedir. Spinel fazının kaya tuzu fazına geçişi, daha ileri litasyon ile yaklaşık 3V'da gerçekleşmektedir. Disproporsiyonlaşma nedeniyle çözünme ve kübik fazdan tetragonal faza olan Jahn-Teller bozulması spinel yapının pratik uygulamalarını engellemektedir [31]. Kübik fazdan teragonal yapıya doğru gerçekleşen bu dönüşüm Jahn-Teller distorsiyonu olarak da bilinir. Bu distorsiyona bağlı olarak ise elektrotta 1V'luk bir düşüş meydana gelir.

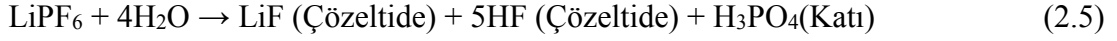
Spinel  $LiMn_2O_4$  yapısı özellikle yüksek sıcaklıklarda çok hızlı bozulma gösterir. Literatürde konu ile ilgili olarak birçok bozulma mekanizması rapor edilmiştir. Katot latisinden manganın çözünmesi en önemli bozulma nedenlerinden bir tanesidir ve aşağıdaki reaksiyonlar ile açıklanabilir [32].

$LiMn_2O_4$ 'in disproporsiyonlaşma sonrası elektrolit içinde  $Mn^{+2}$ 'in çözünmesi:



Elektrolit içinde spinel yapının çözünmesi, disproporsiyonlaşma ve  $\lambda$ - $MnO_2$  oluşumuyla sonuçlanan asit kaynaklı de-alaşım ile gerçekleşmektedir.  $LiPF_6$

kullanılan Li-iyon elektrolitler su ile reaksiyona girerek HF oluşturdukları için asidik özellik göstermektedirler. Bu özellik elektrolitin iletkenlik özelliğini azaltmaktadır.



Bununla birlikte spinel elektrotta meydana gelen malzeme kaybı ve elektrolit içinde  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin çözünmesi spinel hücrede kapasite kaybına neden olmaktadır.

a. Deşarj olmuş hücrelerde Jahn Teller bozunması:

Jahn Teller bozulması 55 °C'de gerçekleşmektedir.  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  en sonunda  $\text{MnO}$ 'in çözünmesi ile  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'e dönüşmektedir. Bu oluşum sonucu hücrede kapasite kaybı gözlemlenmektedir.  $\text{Mn}^{+2}$  aktif elektrottan  $\text{MnO}$  olarak çözülmeaktadır. Aşırı şarj ve çözümler sonucu fazla miktarda  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  dönüşümü oluşmaktadır.

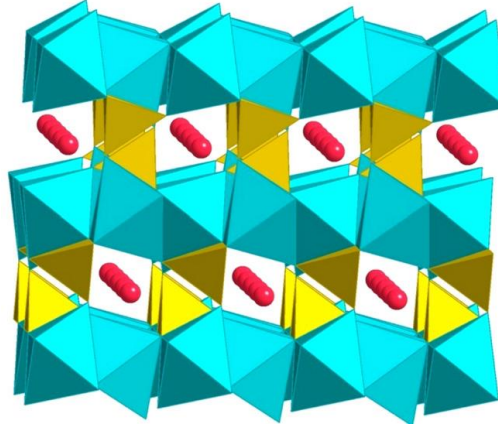


b. Şarj sonrası organik elektrolit çözeltilerde oksijen kaybı ile de-lityumlanmış spinel yapısının kararsızlığı [29]:

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  elektrotlarda genellikle katot malzemelerinin kapasite oranlarını arttırmak için iki yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan biri elektron ve lityum iyonu difüzyon yollarının kısaltılabilmesi için katot malzemelerinin kristalin boyutunu ve partikül boyutunu mikrometreden nanometreye düşürmektir. Diğer yöntem ise katot malzemelerine iletken katkı maddeleri ekleyerek elektrik iletkenliğini arttırmaktır.

Olivin tipi lityum geçiş metal fosfatlar  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe,Mn,Co yada Ni) yüksek enerji yoğunluğu, termal stabilitesi, çevre dostu olması ve düşük maliyeti nedeniyle şarj edilebilir lityum iyon piller için büyük ilgi toplayan katot malzemesidir. Özellikle Şekil 2.4.'de gösterilen  $\text{LiFePO}_4$  düşük maliyeti ve az toksiteye sahip olduğu için en çok tercih edilen katotlardan biridir. İlk olarak 1997'de Goodenough ve arkadaşları bu katot malzemesi üzerinde çalışmalar yapmışlardır.  $\text{LiFePO}_4$  düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir. 170 mAh/g'lık teorik kapasiteye ve 3,4 V'da deşarj, 3,6 V'da ise

şarj potansiyeline sahiptir. Düşük kapasite bu malzemenin düşük elektronik iletkenliği nedeniyle gözlemlenmektedir. Elektronik iletkenliği arttırmak için, karbon ilavesi ve yüzey kaplama gibi işlemler yapılmaktadır [2].



Şekil 2.4.LiMPO<sub>4</sub> olivin yapı [2].

#### 2.4.2. Lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotlar

Son yirmi beş yılda, lityum iyon piller alanında yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilgi olmasına rağmen anot sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde, ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır [33]. Bunun ana nedeni, anot malzemesi olarak kullanılan diğer türlerinin bazı elektrokimyasal özelliklerinin pratik uygulamalar için uygun olmamasıdır. Literatür çalışmaları incelendiğinde anot elektrotu olarak çalışılmakta olan en önemli anot elektrotları Tablo 2.1.'de görülmektedir.

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller ile de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimon üzerinde yapılan çalışmalarda, her bir silisyum atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sırasında 4.199 mAh g<sup>-1</sup> ve her bir antimon atomunun 3 Li atomu ile reaksiyonu sırasında 660 mAh g<sup>-1</sup> lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte, bu anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonra da anotta çatlakların ve kırılmaların

ortaya çıktığı gözlemlenmiştir [34]. Bunların yanı sıra,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , kalay oksitler ve metal alaşımları gibi diğer alternatif anot malzemeleri de geliştirilmektedir.

Tablo 2.1 Anot malzemeleri [34].

Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite (mAh/g)
Grafit	$\text{LiC}_6$	372
Kok	$\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$	185
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160
Al	$\text{LiAl}$	800
Sn	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$	790
SnO	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	998
$\text{Sn}_2\text{Fe}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Fe}$	658
$\text{SnO}_2$	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	1458
Si	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	4200

## 2.5. Lityum İyon Pillerinde Kullanılan Elektrolitler

Elektrolit, Lityum iyon pillerde anot ve katot elektrotlar arasındaki iyon taşınımı gerçekleştiren ve iyonik iletkenlik görevini üstlenmesidir. Elektrolit seçiminde önemli olan elektrolitin iletken olması, elektrokimyasal kararlılığını koruduğu geniş bir potansiyel aralığa sahip olması, anot yüzeyini pasivize etme özelliğinin olması, çalışma sıcaklık aralığı, termal, kimyasal elektrokimyasal ve olarak kararlı olması olarak sıralanmaktadır [63].

Lityum iyon pillerde Elektrolit için çözücü olarak etil metil karbonat (EMC) , etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat ve elektrolit çözeltisi olarak ise  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{LiClO}_4$  gibi lityum tuzları kullanılmaktadır. Kullanılan çözücülerin, lityum tuzları için yüksek çözücü olması, zehirsiz olması ve katot ve anot elektrotlara karşı kararlı olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Kullanılan elektrolit çözeltisinin de çevreye uyumlu, Termal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olması ve maliyet açısından uygun olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.  $\text{LiPF}_6$ , hızlı çözünmesi, iyi bir iletken olması ve maliyetinin düşük olması sebebi ile en çok kullanılan tuzlara iyi bir örnektir [63].

## 2.6. Seperatörler

Seperatörün lityum iyon pil içinde görevi katot ve anot arasındaki elektron akışına izin vermeyip pilde kısa devreyi engellemek ve elektrokimyasal hücre içerisinde lityum iyonlarının katot ve anot arasında iyon geçişini sağlamaktır. Lityum iyon pillerde seperatör iyon geçişine izin verirken anot ve katotun temasını engellemek amacıyla pozitif ve negatif elektrot arasına konulur. Seperatör, elektrolite karşı termal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, yüksek akımlara dayanabilmesi için mekanik özelliklere göre dayanıklı olmalı ve mikrometre boyutunda gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır.

Ticari lityum iyon pillerde yaygın olarak polipropilen (PP) ve polietilen (PE) filmler kullanılmaktadır. Polipropilen ve polietilenin tercih edilme sebebi lityum iyon pillerde uzun döngülerde bile pilin bozulmadan çalışmasını sağlar ve pilin içerisinde bozulmadan korunurlar. Fakat polipropilen kısa devreyi olmasını engelleyecek genişliğe sahip olamayıp kısa devreye yol açabilir. Buda pilin çalışmamasını sağlar. Bu yüzden polipropilene göre polietilen lityum iyon pillerinde daha çok kullanılmaktadır.

## **BÖLÜM 3. GRAFENİN ÖZELLİKLERİ ve SENTEZİ**

### **3.1. Giriş**

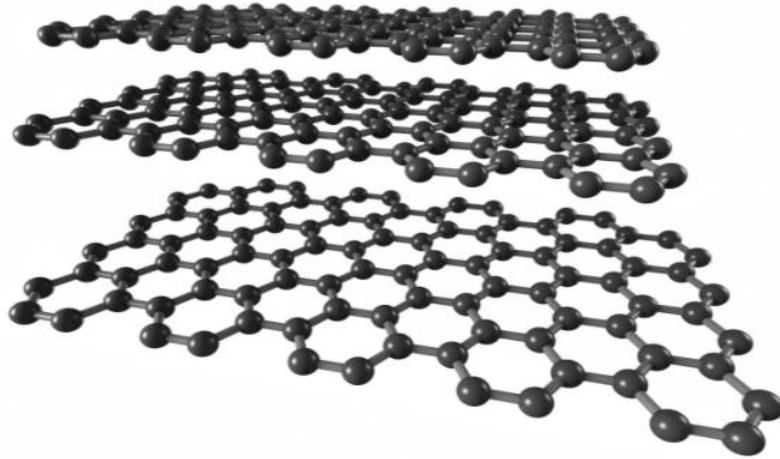
Karbonun iki boyutlu bir yapısı olan grafen, karbon atomundan oluşan sistemler arasında önemli bir yere sahiptir. Grafen, bal peteği örgüsü şeklinde sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakası olarak tanımlanmaktadır [38]. Bu sıkıca bağlı iki boyutlu malzeme, birçok uygulamalarda heyecan uyandıran yüksek sağlamlık, termal ve üstün elektriksel iletkenlik gibi özellikler sergiler [39]. Grafen fiziğinin teorik zamanı 1940'lı yıllara dayanmasına karşın, bu malzemete duyulan ilgi, Geim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2004 yılında serbest durumdaki tek tabakalı grafen sentezi yapılmıştır [40].

### **3.2. Grafenin Yapısı ve Özellikleri**

Her bir karbon atomu diğer üç komşu karbon atomuyla aralarından kovalent bağ yapar ve iki boyutlu bir yapı oluşturur. Her tabakada kendi içlerinde Van der Waals bağı ile bağ yapar. kovalent bağı Van der Waals bağdan çok daha güçlü olmasından dolayı birbirlerinin üstünden kayarak grafit yapısını bozabilir [41]. Grafen kendine özgü dalgalı bir yapıya sahiptir. Bu yapı grafene esneklik mekanik özelliklerine katkı sağlamaktadır. Grafen elmadan sert ancak esnek yapıdadır, hafif ve kuvvetlidir. Grafenin dalgalı ve iki boyutlu olmasından dolayı yüzey alanı oldukça fazladır. Grafenin, yarı iletken özelliği vardır ve elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak  $2,5 \times 10^6$  S/m'dir. Grafende, her bir karbon atomu 3 tane komşu karbon atomuyla  $\sigma$  (sigma) bağı yaparken, 2p orbitaliyle de  $\pi$  bağı yapar ve bu bağlar düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlarlar [42].

Grafen elektriksel termal ve optik özellikleri ve mekanik dayanımı bakımından bu malzeme sınıfında ilk sırada yer almaktadır. Optik özellikleri bakımından

incelendiğinde ideal kalınlığı yaklaşık 0.35 nm'dir [43]. Bu kalınlıkta bir malzemenin optik mikroskopla göüremeyeceğı düşünölmüştür. Grafen tabakaların görünebilirliğı üzerine yapılan ilk çalışmalarda, görünebilirlik direk olarak dielektrik tabakanın kalınlığına bağlanmıştı. Fakat 2008 yılında Teo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dielektrik tabakanın kalınlığı ile ilgisi olmadığına, görülebilmenin asıl nedeninin, alanın yüzeyi ile alana depolanan grafenin kontrast farklılığı olduğı bulunmuştur [44]. Geniş yüzey alanına (2630 m<sup>2</sup>/g) olan grafen, kimyasal ve termal olarak hem çok kararlı bir malzemedir hem de çok fazla iletkenidir [45]. Grafenin bilinen ilk iki boyutlu malzemedir ve bundan dolayı teknolojik uygulamalar hususunda oldukça ilgi çekmektedir. Kendine özgü üstün özelliklerinden dolayı grafen uzaydan savunmaya, uçaktan otomotive, tıptan ilaç endüstrilerine kadar çok geniş bir uygulama alanlarına sahip olup günümüzde literatür üzerinde araştırılan en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır [46].



Şekil 3.1. Grafenin yapısı [45].

Birçok özelliğı olan grafen, bilinen en kuvvetli malzemelerden birisidir. Grafeni en önemli yapan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleri yani, saniyede 800 km gibi bir hızla hareket edebiliyor olmalarıdır [47]. Grafenin elektronik özellikleri, herhangi bir metalin teorisine uymamasına rağmen iyi bir metalik özellik gösterir. Grafenin kendine özgü kimyasal bağ yapısından dolayı diğer yarı iletkenlere göre elektriksel iletkenliğı oldukça yüksektir [48]. Yüksek şeffaflığına sahiptir ve tek bir tabaka beyaz ışığın %2,3 ünü soğurmaktadır. Tabaka sayısı arttıkça da renginde

değişim görülmektedir. Düşük enerjili elektronik uyarımları Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır [49]. Grafende bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemeden farklıdır. Göreceli olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentum ilişkisi  $E = p^2/2m$  şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü arasındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentum ilişkisine uyar.

Tablo 3.1. Grafenin özellikleri.

Hibrit Şekli	Sp
Kristal yapısı	Hegzagonal
Boyut	İki
Kütlesel Bulk Yoğunluk	-0.3
Kalınlık (nm)	0.34
Yüzey Alanı	2600
Yüksek Sıcaklık Direnci	-275
Termel İletkenlik	4840-5300
Elektron Hareketliliği	-2.5
Elastise Modülü	-1
Elektriksel iletkenlik(S/m)	$2,5 \times 10^6$

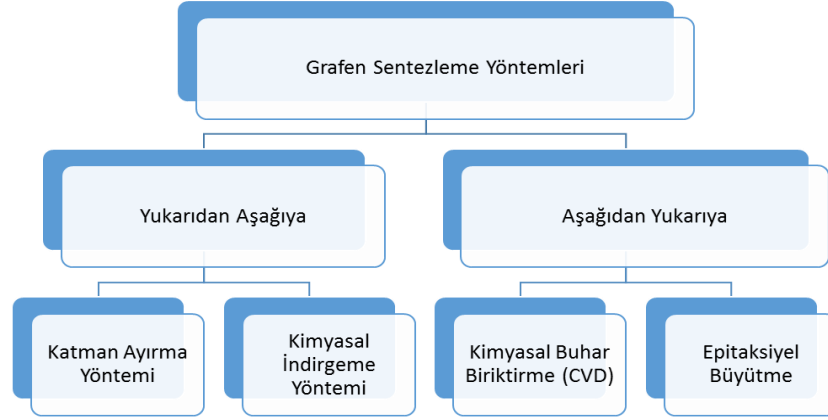
Grafit, elmas ve karbon nanotüpler gibi karbon allotropları güçlü bir kovalent bağa ve fonon saçılmasına sahip olduklarından dolayı en yüksek termal iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Grafen, sadece bir atom genişliğinde karbon tabakadan oluşmaktadır ve saydam olan bu tabaka, elektrik ve ısıyı yüksek düzeyde iletmektedir [50]. Grafenin çeşitli özellikleri ise Tablo 3.1.'de verilmiştir.

### 3.3. Grafenin Sentezleme Yöntemleri

Grafen birçok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir [51]. Bunların en öne çıkanları ise katman ayırma yöntemi [50], kimyasal buhar biriktirme yöntemi [52], kimyasal indirgeme yöntemi [53] ve epitaksiyel büyütmedir [54]. Grafen üretim yöntemlerine bakıldığında ağırlıklı olarak Şekil 3.2.'den de görülebileceği gibi



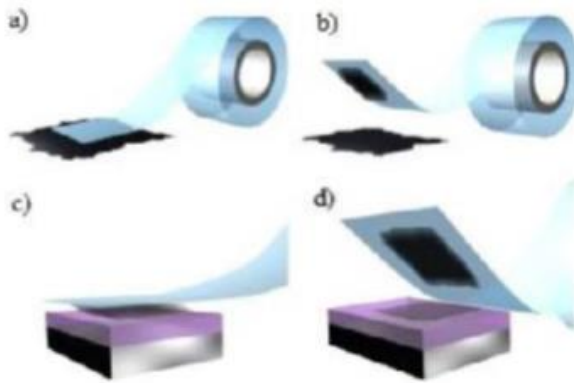
“Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” temel üretim felsefeleri ile sentezlenebilmektedirler.



Şekil 3.2. Grafen sentezleme yöntemleri.

### 3.3.1. Katman ayırma yöntemi

Tek tabaka grafen ilk önce yığın grafitten mekanik yöntem kullanılarak Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında Şekil 3.3.'den de görülebileceği gibi üretilmiştir [39]. Bu tekniğin diğer bir adı da Selo bant yöntemidir. Grafit, grafen katmanlarının Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak bulunduğu halidir [55]. Bu nedenle yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki Van der Waals bağların kırılmasıyla grafit malzemesinden kolaylıkla grafen elde edilebilmektedir [56].

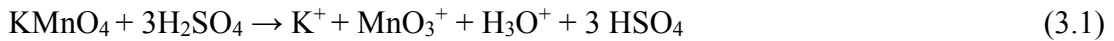


Şekil 3.3. Katman ayırma yöntemi ile grafen sentezi [50].

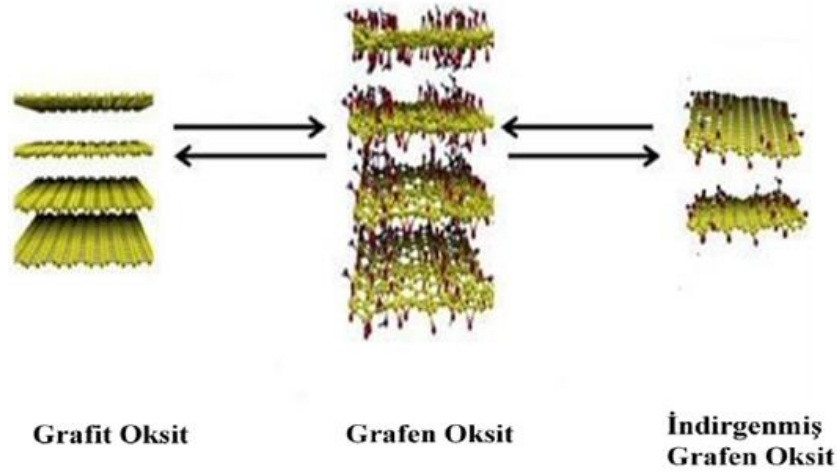
Katman ayrılma yöntemi sadece düşük verimler için uygun olmaktadır. Bu teknikte yapışkan bantlardan başka maddeler kullanılarak da grafen üretimi gerçekleştirilmiştir. Katman ayırma yöntemi oldukça ucuz ve boyutlandırılması daha kolaydır. Fakat tabaka kalınlığının fazla olması ve düşük yüzey alanına sahip olmasından dolayı uygulama için uygun değildir [40].

### 3.3.2. Kimyasal indirgeme yöntemi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir [50]. Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammadesi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir [48]. Grafitin, grafit oksite yükseltgenmesi daha sonrasında ise ultrasonik etki ve hidrazin veya hidrokinon gibi kuvvetli bir indirgeyici ile grafen tabakalarına indirgenmesi ile oluşmuştur. Literatürde ilk kez grafen oksit 1859 yılında Brodie tarafından toz halindeki grafitin nitrik asit ve potasyum nitratla karıştırılıp yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir. Literatürde genellikle grafenin grafit oksitten sentezi, Hummers metodu ile gerçekleştirilmektedir. Hummers metodu ile karbon atomlarına bağlı alkol, karboksilik asit ve epoksi grupları içeren grafen oksit tabakaları elde edilmektedir [57]. Grafit tabakalarının yükseltgenerek oksijen zengin hale gelmesinden sonra tabakaların arasını açılmakta ve açılan bu tabakalara ultrasonik işlemle birlikte grafen oksit tabakalarına ayrılmaktadır. Konsantre sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içerisinde sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>) ve potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ile grafiti muamele ederek oksitlemiştir ve meydana gelen reaksiyonlar Eşitlik 3.1 ile 3.2’de gösterilmiştir [84].



Fakat bu işlemler grafen oksit üzerinde bazı dezavantajlar oluşturmaktadır. Bunlar, tabakaların dönmesi, katlanması veya indirgenmemiş epoksi, karboksil ve hidroksil gruplarından dolayı çapraz bölümlerin kalınlığının 1 nm’ye kadar çıkması olarak sıralanabilir. Kimyasal yönteminin basamakları ise Şekil 3.4.’deki gibidir.



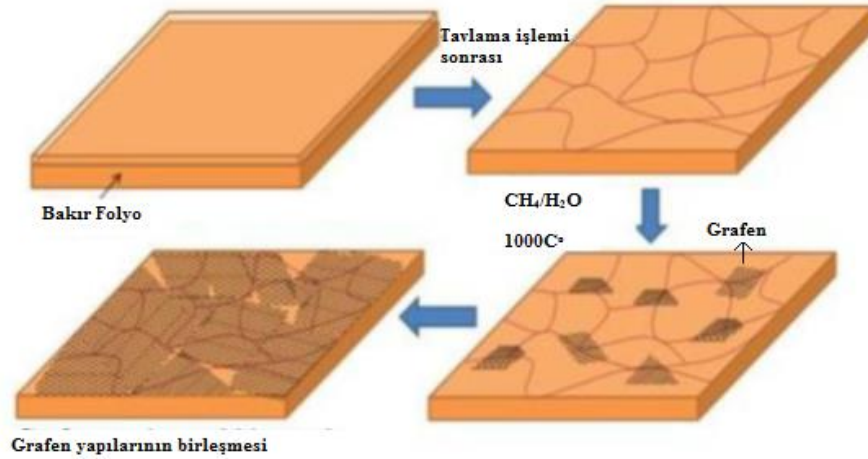
Şekil 3.4. Grafen oksitte fonksiyonel grupların uzaklaştırılması [57].

Hummers metodu haricinde grafitten grafen oksit, Hoffman [58], Staudenmaier [59] gibi metotlarla da sentezlenebilmektedir. Grafen oksit sentezinden sonra ultrasonik etki ve indirgeyiciler yardımıyla grafen elde edilir. Bunlardan en fazla kullanılanları hidrazin ve türevleri [45], sodyum borohidrit ( $\text{NaBH}_4$ ) [53], alüminyum hibridler [51], askorbik asit [60], sülfür içeren bileşiklerdir [61]. Ruoff ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada Hidrazin Hidrat kullanarak grafen oksit indirgeyerek hidrazin kullanımına öncü olmuşlardır.  $\text{NaBH}_4$  sulu ortamlarda ve alkollerde rahatça çözünebilen en yaygın indirgeyici ajanlardan biridir [61].  $\text{NaBH}_4$ 'ün grafen oksit indirgenmesinde kullanımına ilk örneği 2008 yılında Kamat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada altın nanopartiküllerin grafen/oktadesilamin üzerine fiziksel adsorpsiyonunu sağlamak için gerçekleştirilmiştir. Lityum aliminyum hidrid, bilinen en güçlü indirgeyicilerden biridir. Bu malzemenin indirgeme kapasitesinin borhidridler ve hidrazinlerden daha güçlüdür. İlk kez 2002 yılında Ambrossi ve arkadaşları [62] tarafından yapılan çalışmada, Staudenmaier metodu [59] ile üretilen grafen oksitin Lityum aliminyum hidrid ile indirgenmesi sağlanmıştır. Askorbik asit C vitamini olarak da yaygın olarak bilinir, antioksidan özellikler de sergileyen temel besin maddesidir. Bu özelliğinden dolayı 2010 yılında Zhang ve arkadaşlarının dikkatini çeken bu malzeme, grafen oksitin indirgenmesi amacıyla triptofan ile birlikte kullanılmıştır [62]. Sülfür içeren bileşikler grafen oksitin indirgenmesi için alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. 2010 yılında Chen ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada [61] sodyum bisülfat, sodyum sülfid, sodyum tiyosülfat, sodyum sülfid

nonahidrat, tionil klorid ve Kükürt dioksit kullanarak grafen oksitin indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.

### 3.3.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB)

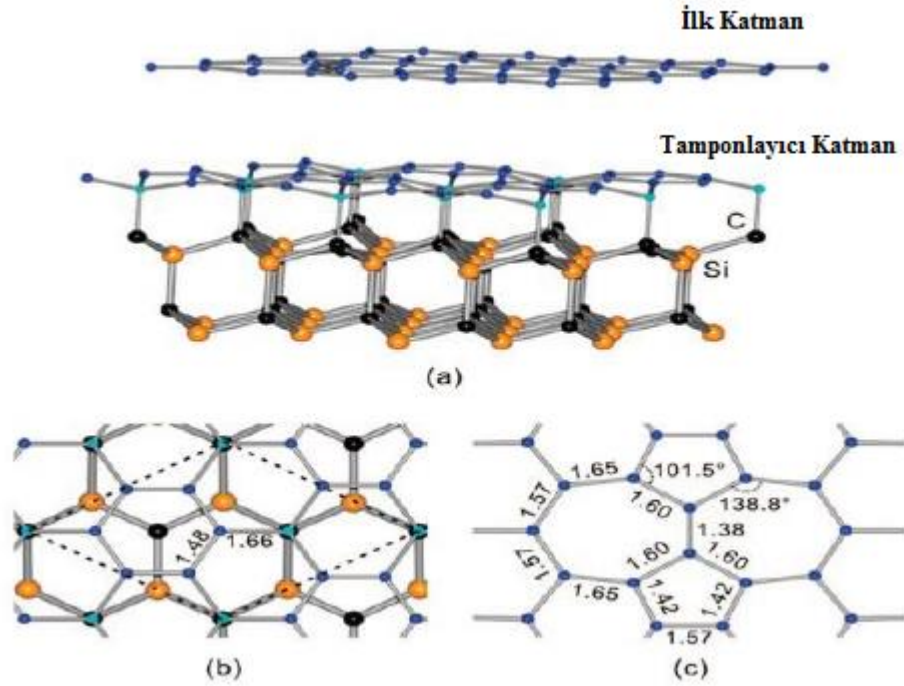
Buhar biriktirme yöntemleri metal yüzeye kimyasal biriktirme, plazma gelişmiş buhar biriktirme yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek saflıkta katı malzemeleri üretmek için kullanışlı yöntemlerden biridir. Grafen üretimi için birçok sentezleme yöntemi olmasına rağmen verimli, ucuz, kaliteli ve tekrarlanabilir bir sentezleme yöntemi olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (KBB) kabul görmektedir ve sentez yöntemi Şekil 3.5.'de gösterilmektedir [64]. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya sentezleme yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için elverişlidir. Fakat üretimi için gerekli ekipmanlar ve cihazlar, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça maliyetlidir. Grafen tabakaları KBB tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir [64]. Fakat KBB yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş Cu'dır. Cu aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir.



Şekil 3.5. KBB yöntemi ile grafen sentezi [64].

### 3.3.4. Epitaksiyel büyüme

Grafenin Silisyum Karbür (SiC) üzerine büyütülmesi Epitaksiyel büyüme olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde büyüme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 °C ile 2000 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu görülür ve geride kalan karbonlar epitaksiyel olarak bir araya gelerek grafeni oluştururlar. Peng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek sıcaklık uygulanarak SiC tabaka üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezi gösterilmektedir [65]. Ancak, epitaksiyel grafen numunelerinin hareketliliği katman ayırma yöntemiyle elde edilmiş grafen tabakalarına göre nispeten daha azdır [39].



Şekil 3.6. SiC tabakalarına ısı işlem uygulanarak gerçekleştirilen grafen [65].

Şekil 3.6.(a)'da siyah renkte gösterilen atomlar karbonu, turuncu renkte gösterilen atomlar silisyumu temsil etmektedir. Şekil 3.6.(b)'de Isıl işlem sırasında üst tabakanın grafen tabakasına dönüşümü gösterilmektedir. Şekil 3.6.(c)'de ise grafen sentezi sırasında meydana gelen yapı kusurları gösterilmektedir [65].

### 3.4. Grafenin Kullanım Alanları

Grafen bir çok uygulama alanına konu olmuş ve kullanım alanlarıyla genişlemekte olan bir umut vaadeci bir nanomalzemedir. 2010 yılında verilen nobel ödülü ardından çalışmaların bu konu da yoğunlaşması, günümüzde grafenin ticari olarak bir çok ürüne dahil olmasına neden olmuştur. Grafen; optik ve elektronik alanda, kompozit malzemelerde, temiz ve yenilebilir enerji depolanma sistemlerinde, sensörlerde ve analitik uygulamalarda, elektriksel uygulamalarda ve katalizör destek maddesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [66]. Yüksek yoğunluğa sahip lityum bataryalarında, gelişmiş elektronik teknolojilerde, çeşitli enerji cihazlarında ve elektriksel araçlarda kullanılması planlanmaktadır. Ayrıca, tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot ve elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak da kullanılma özelliğine sahiptirler. Bunların dışında grafeni esas çekici kılan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleridir. Grafen son zamanlarda bilgisayar teknolojisinde dokunmatik ekranlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir [67].

## **BÖLÜM 4. YUMURTA SARISI/KABUK YAPILARI SENTEZLEME YÖNTEMLERİ**

Yumurta sarısı/kabuk yapısı, nanopartiküllerin sentezlenmesi için umut verici bir yoldur. Yapısı yumurtanın görünüşünü andırmakta ve çekirdek boşluk ile kabuktan oluşmaktadır. Nanopartiküller, ara boşluk içinde çekirdek parçacığı tutan bir kabuk oluşturmaktadır [34-37]. Yumurta sarısı/kabuk nanopartikülü, düşük yoğunluk, hareketli çekirdek, çekirdek ve kabuk arasındaki boşluk ve hem çekirdeğin hemde kabuğun kendine has yeteneği ve işlevselliği gibi birçok ilgi çekici özelliklere sahiptir [68].

Yapılan çalışmalar, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bir çekirdek, kabuk ve içi boş yapı malzemelerin kontrollü salınımı, enerji depolama ve dönüşüm için güçlü bir zemin oluşturduğunu göstermiştir. Yumurta sarısı/kabuk fiziksel ve kimyasal özelliklerin ayarlanabilirliği ve bu kendine has özelliklerinden dolayı nanoreaktörlerde, lityum iyon pillerde ve biyosensörler gibi temel yapı uygulamaları için cazip hale gelmiştir [68-71].

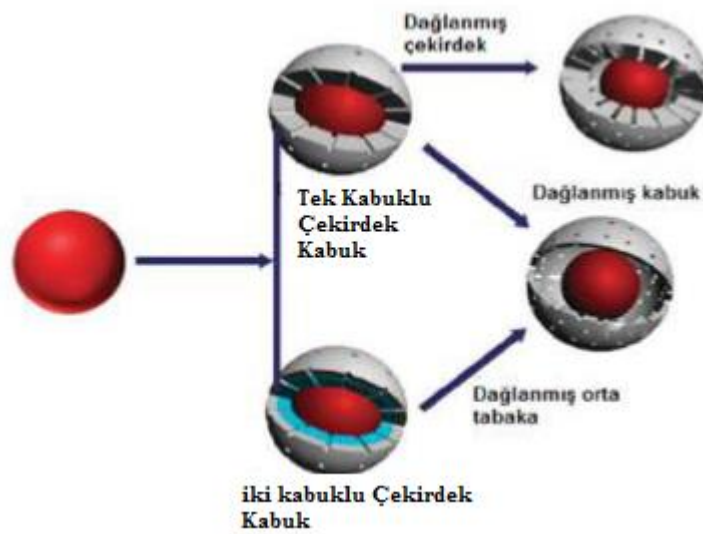
### **4.1. Yumurta Sarısı/Kabuk Yapılarının Sentezleme Yöntemleri**

Genel olarak, sentez yaklaşımlar altı ana kategoriye ayrılabilir;

- a. Seçici dağıtma ya da çözme yöntemleri,
- b. Aşağıdan yukarı yöntemler
- c. “Şişedeki Gemi” yöntemi,
- d. Ostwald kabalaşması yöntemleri,
- e. Galvanik yerdeğiştirme yöntemleri,
- f. Kirkendall etkisine dayanan sentez yöntemleri

#### 4.1.1. Seçici dağlama ya da çözölme yöntemleri

Seçici dağlama ve çözölme metodu Yumurta sarısı/kabuk yapılarının sentezi için yaygın bir metottur. Dağlama işlemi sırasında, çekirdek malzemelerin kaplanması (bir ya da iki katmanlı) farklı malzemeler ile yapılmaktadır. Kabuğın iç tabakası ya da çekirdeğin bir kısmı seçici olarak bir çözölücü kullanılarak ya da kalsinasyon işlemi uygulanarak çözölmesi sonucu elde edilebilmektedir [72]. Söz konusu yöntemin işlem basamaklarının şematik olarak gösterimi Şekil 4.1.'deki gibidir.



Şekil 4.1. Yumurta sarısı kabuk sentezi için seçici dağlama metodunun gösterimi [72].

Bir küresel morfolojiye sahip olan yolk-shell nanopartikölüne ek olarak, bu yaklaşım, aynı zamanda, küresel olmayan yapılar ile yolk-shell nanopartikölü üretmek için de kullanılabilir [72].

#### 4.1.2. Yüzey korumalı dağlama

Bu yöntem ilk 2007 yılında keşfedilmiştir ve 2 adımda meydana gelmektedir. İlk adımı polivinilpirolidon (PVP) ya da poliakrilik asit (PAA) gibi polimerlerin bir koruyucu tabaka ile çekirdek malzemelerinin ön adsorblandırma işleminin yapılmasıdır. İkinci aşamada,  $\text{NaBH}_4$  ya da  $\text{NaOH}$  gibi uygun bir dağlayıcı partiküllerin iç kısmından silisyum çekirdek yok etmek için kullanılmasıdır. Bu yöntem gözenekli ve içi boş yapıların üretimi için genel bir strateji olarak kabul edilmiştir [73, 74].



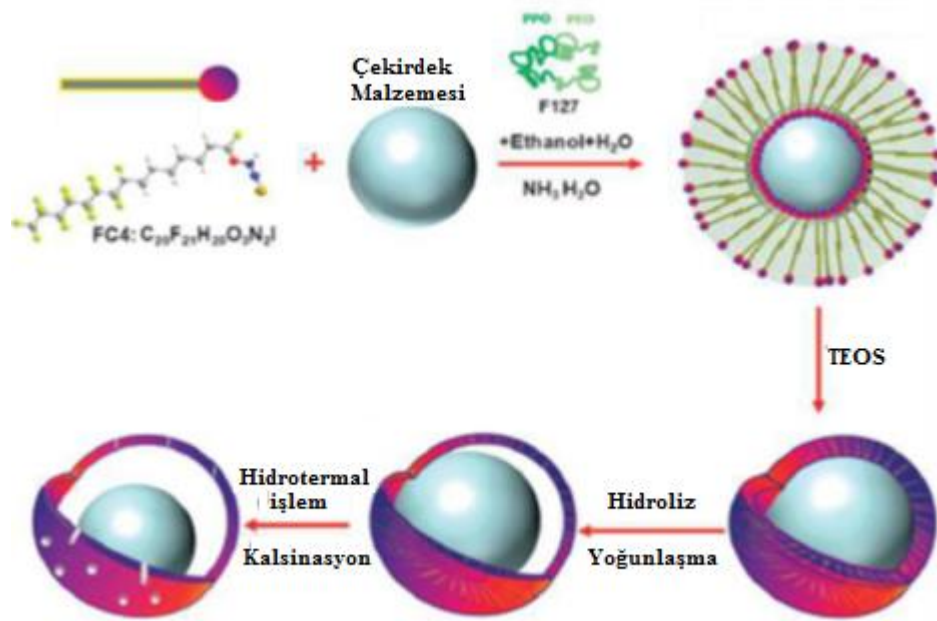
### 4.1.3. Kimyasal reaksiyonlar yoluyla kabuk malzemenin oluşumu

Yüzey korumalı dağlamanın yanı sıra yolk-shell nanopartikülü ya da içi boş yapılar da kimyasal reaksiyonlar yoluyla sentezlenebilmektedir. Örneğin, metal iyonları ve  $\text{SiO}_2$  arasında kimyasal reaksiyonlar, nikel silikat, bakır silikat ve magnezyum silikat gibi metal silikatların oluşumuna yol açabilmektedir.

Yumurta sarısı/kabuk yapıları  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çekirdek ve magnezyum silikat ya da nikel silikat kabukları ile Yumurta sarısı/kabuk yapısı kolayca çekirdek malzeme olarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile kabuk katı küreleri hazırlanabilmektedir. Magnezyum silikat kabuklar, bir alkalın ortam içinde bir hidrotermal yoldan, magnezyum nitrat ve  $\text{SiO}_2$  ile reaksiyona sokulmasıyla oluşturulmaktadır [75].

### 4.1.4. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar

Seçici aşındırma işleminin kontrol yapıları, boyutları ve bileşimleri yolk-shell nanopartikülü entezinde çok faydalıdır, ancak bunlar genellikle yolk-shell nanopartikülünün büyük ölçekli üretimini zorlaştırmaktadır. Bunun üstesinden gelmek için, son çalışmalar inorganik içi boş nanomalzemelerin hazırlanması için yumuşak çiftleşmiş mekanizma yöntemler kullanılarak yolkshell nanopartikülünün sentezi yapılmaktadır. Yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulan miseller, kesecikler ya da mikroemülsiyon, genellikle inorganik nano maddeler monte etmek için yumuşak kalıp olarak kullanılmaktadır [76]. Söz konusu yöntemi şematik olarak gösterimi Şekil 4.2.'deki gibidir.



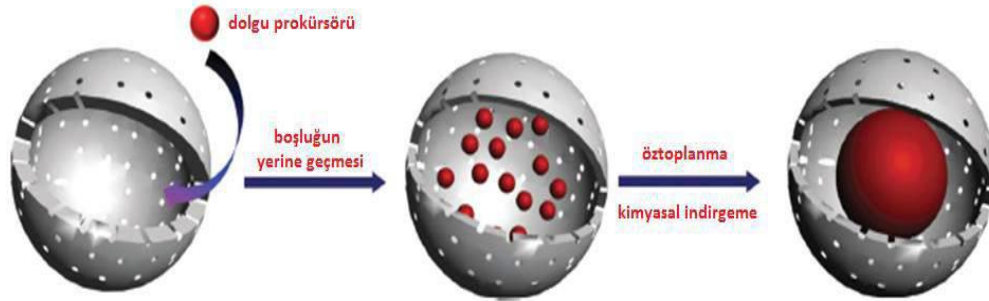
Şekil 4.2. Yüze aktif madde kullanılarak yumurta sarısı/kabuk nanopartikül sentezi [76].

Şekilde 4.2.'de Yumurta sarısı/kabuk nanopartiküllerin sentezlenmesi için şablon olarak, bir flüorokarbon yüze aktif madde olan FC<sub>4</sub> kullanarak bir genel yumuşak şablon yöntemi uygulanmıştır. Bunlar farklı parçacık boyutlarında (200-700 nm), çeşitli çekirdek türlerinde (örneğin, SiO<sub>2</sub> küre, gözenekli SiO<sub>2</sub> küreler ya da çubuklar, altın nanopartikülleri, manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıkları) ve ayarlanabilir kabuk kalınlıklarında (10–50 nm) olmaktadır. Gözenekli Yumurta sarısı/kabuk yapısı SiO<sub>2</sub> kabuk içine farklı gözenek boyutlarına sahip SiO<sub>2</sub> sarılması ile elde edilmiştir [77]. Yolk-shell nanopartikülü üretmek için alternatif bir yaklaşım, sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ve loril sülfonat betain (LSB) gibi yumuşak şablonları karışık yüze aktif maddeler kullanılarak geliştirilmiştir. Yüze aktif madde karışımının içinde nanopartüküller farklı oranlarda dağıtılarak, hareketli yolk-shell yapısı üretilmiştir. Bu yöntemi genişleterek, gözenekli kabuk ve çok kabuklu yapı ile yolk-shell nanopartikülü hazırlanabilmektedir [77,78].

#### 4.1.5. Şişedeki gemi yöntemi

Şişedeki gemi yöntemi yöntemi sayesinde, büyük çekirdek malzemeler, Şekilde gösterildiği gibi, Yumurta sarısı/kabuk nanopartikülü üretmek için içi boş parçacıklar

içinde kimyasal reaksiyonlar veya kendi kendine birleşmesi ile Şekil 4.3.'de gösterildiği gibi oluşabilmektedir.



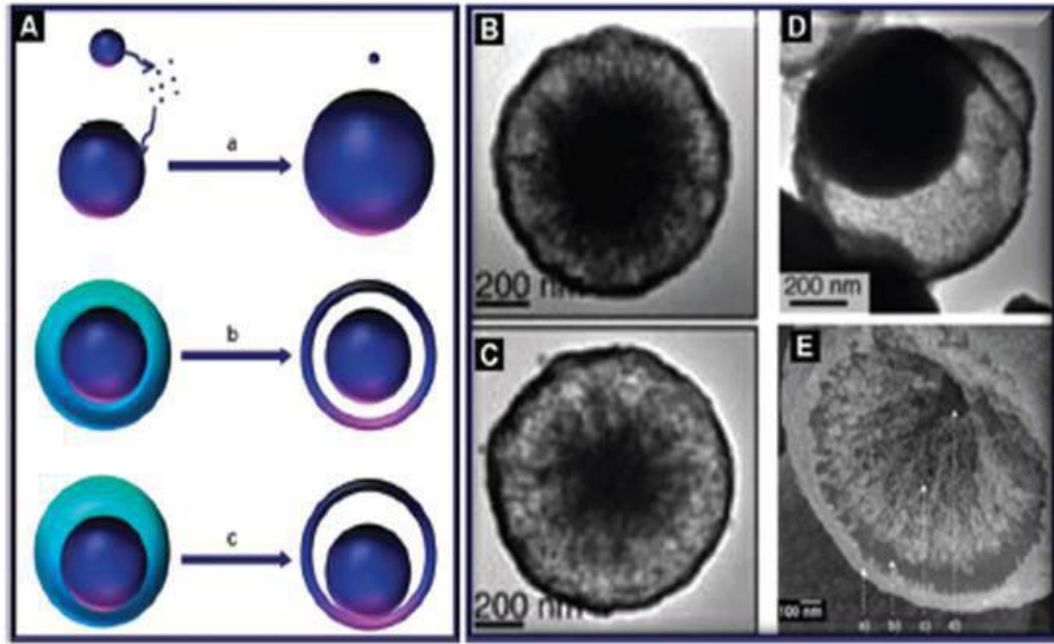
Şekil 4.3. Şişedeki gemi metodu ile yumurta sarısı/kabuk nanopartiküllerinin hazırlanmasının şematik gösterimi [49].

Çoklu Au veya Pt nanopartikülleri ile fonksiyonelleştirilmiş silisyum Yumurta sarısı/kabuk nanopartikülü ilk kez bu yöntemle üretilmiştir. Başka bir çalışmada, Pt nanopartikülleri tarafından fonksiyonelleştirilmiş içi boş oktahedral silisyum nano kafesleri benzer bir yöntemle hazırlanmıştır. Gözenekli bir kabuk aracılığıyla  $\text{SiO}_2$  nanoreaktör boşluğun içine nüfuz edebilir metal oksit ön-madde olarak kullanılan erimiş metal tuzu hidrati kullanılmıştır. Sonra kontrollü termal tavlama ile metal tuzu olarak, karşılık gelen metal oksite dönüştürülmüştür ve böylece nanoreaktörler iç yüzeyi üzerinde bir kabuk oluşturmuştur. Bu yöntem sayesinde, Yumurta sarısı/kabuk silisyum kabuğun gözenek kanalları vasıtasıyla üretilmiştir [80].

#### 4.1.6. Ostwald kabalaşması yöntemi

Ostwald kabalaşması fiziksel bir olaydır ve genellikle çözelti fazında yeniden kristalleşme işlemlerini ifade etmektedir. Prosesin genel oluşumu ise Şekil 4.4.'deki gibidir.

Şekil 4.4.'de (a) Ostwald kabalaşması yönteminin genel prosesi, 4.4.(b) ve 4.4.(c)'de ise simetrik Ostwald kabalaşmasının TEM görüntüleri ve (d) Yolk-shell yapısının  $\text{Co}_3\text{O}_4$  asimetrik Ostwald kabalaşması (homojen olmayan dağılımlar vardır), (e) bir çift kabuklu  $\text{ZnS}$  içi boş yapının SEM görüntüleri görülmektedir [82].

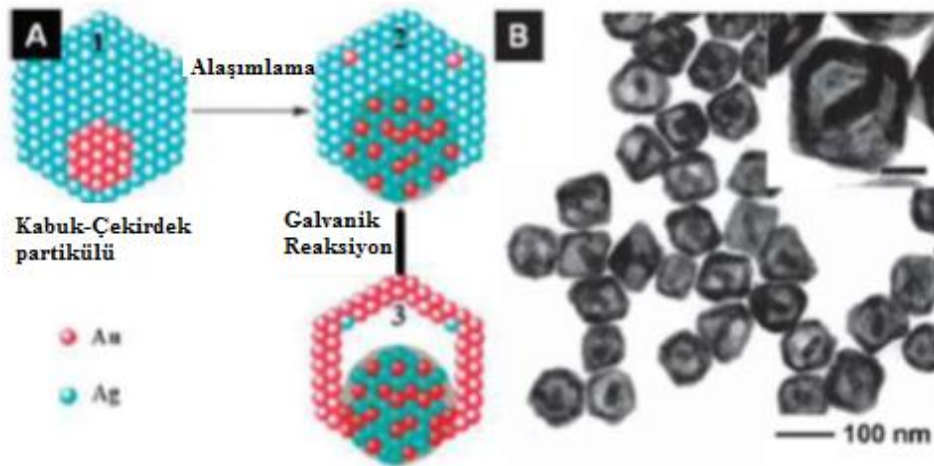


Şekil 4.4. a) Genel prosesi b) d) Simetrik olgunlaşma c) e) Asimetrik olgunlaşma [81].

Bu işlemde, daha büyük tanelerin küçük olanlardan daha fazla kristal büyümesi gerçekleştirdiği anlamına gelmektedir. Ostwald kabalaşmasında daha karmaşık yapılara sahip içi boş nanomalzemeleri üretmek için çok etkili bir yöntem olarak uygulanmaktadır.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  gibi yolk-shell inorganik yarıiletken mikro nanopartikülleri simetrik veya asimetrik Ostwald kabalaşması ile elde edilmiştir. Şekilde öncelikle,  $\text{ZnS}$  parçacıkları nano kristeller katı küreler içine yerleştirilmektedir. Ardından, parçacıkların dış yüzeyinde gevşek biçimde paketlenmiş kristaller yeniden kristalleşme prosesi için çekirdekleyici görevi görmektedir. İnerit kristalitlerin tükenmesi ile boşluk oluşturulmakta ve bu boş alan çekirdeğin içini küre ve kabuk olarak bölmektedir [82].

#### 4.1.7. Galvanik yer değiştirme yöntemi

Galvanik yer değiştirme reaksiyonları kontrol edilebilir içi boş ve gözenekli duvarlı metal nanoyapıları imal etmek için son derece kolay bir yöntemdir. Bu işlemin önemli bir aşaması nano ölçekli metal şablonları bir süspansiyon ve daha az aktif bir metal tuzu arasındaki yerdeğiştirme reaksiyonu içermektedir [83].

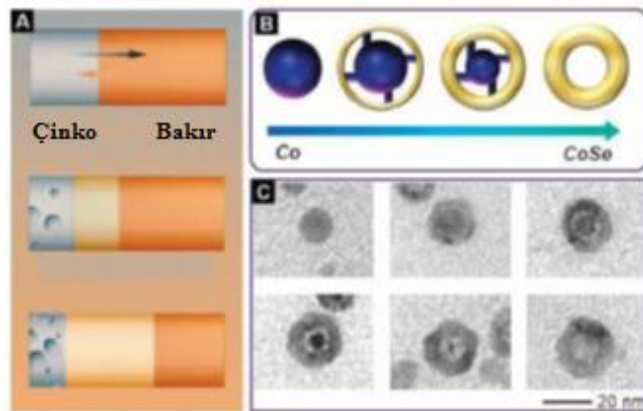


Şekil 4.5. Galvanik yer değiştirme yöntemi [83].

Bu yöntem, başarılı bir kübik nanokafes, kübik nanokutu, tek-duvarlı nanotuplar, prizma şeklindeki nanokutular ve çok duvarlı nanotuplar içeren nano kabuk veya morfolojileri geniş bir yelpazede, altın bazlı içi boş yolk-shell modelleri hazırlamak için uygulanmaktadır. Şekil 4.5.'de soymetal ile galvanik yereğiştirilmesi sayesinde, Au@Ag çekirdek-kabuk katı nanokristaller başarıyla Au çokgen gümüş nanokafes içinde yolk-shell nanoyapılarda dönüşebilmektedir [84].

#### 4.1.8. Kirkendall difüzyon yöntemi

Kirkendall etkisi içi boş yapılar üretmek için klasik bir yoldur. Şekilde gösterildiği gibi, bu etki, bir kütle difüzyonu birkaç farklı difüzyon oranları nedeniyle farklı malzemeler arasındaki ara boşluk oluşumu için bir mekanizma sağlar [84].

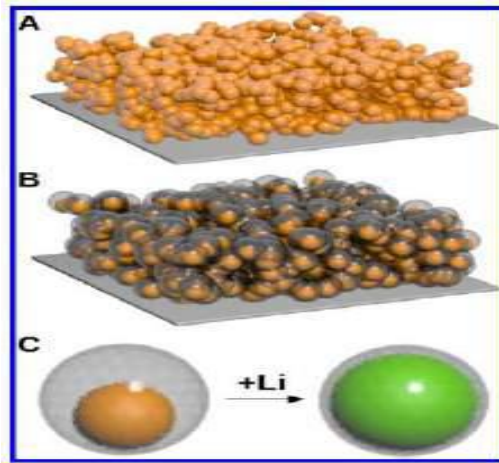


Şekil 4.6. Kirkendall etkisinin şematik gösterimi [84].

Şekil 4.6.'de Kirkendall etkisi olan alaşımı (pirinç) daha hızlı hareket eden elemente (çinko) doğru büyür, örneğin çinko ve bakır için, farklı oranlarda birbirine difüzyon iki katı arasındaki sınır etkisini göstermektedir. B' de kobalt nanokristalinin içi boş yapısı nano boyut olarak, Kirkendall etkisi açıklamaktadır. C'de 0 s, 10 s, 20 s, 1 dakika, 2 dakika, 30 dakikalardaki yolshell oluşumunun TEM görüntüsünü göstermektedir [84].

#### 4.2. Lityum İyon Pil Elektrotları Olarak Yumurta Sarısı/Kabuk Nanopartikülü

Yumurta sarısı kabuk modeli parçacıkların bir başka potansiyel uygulama alanı lityum-ion piller için anot malzemesi olarak kullanılmalıdır. Yüksek güvenlik, düşük maliyet, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürlü şarj edilebilir özellikler Li-ion piller için gerekmektedir [73]. Lityum iyon pillerinde yolk-shell yapısında kabuk kısmı karbondan, yeşil kısım aktif malzemeden, gri kısım SiO<sub>2</sub> den oluşur. Silisyumun tercih edilme sebebi yüksek kapasiteli, uzun ömürlü, yüksek verimli olmasından kaynaklanmaktadır. Aktif nanopartikül malzemeler parçacık ve kabuk arasında rasyonel şekilde tasarlanan boş alana sahip ince karbon kabukları ile kendini tamamen kapatmaktadır. Bu aktif malzeme parçacıklarının dış karbon kabuğu kırılmadan serbestçe genişletmeyi sağlamaktadır [74].



Şekil 4.7. Malzemelerin şematik tasarımı [44].

Sarı kısmı (yolk) aktif malzeme (100 nm) kabuk kısmı (Shell) amorf karbon tabakasıdır (5-10 nm). Her aktif malzeme parçacığı karbon kabuğunun bir tarafına

tutulmaktadır. Lityum girişi ve çıkışı sırasında önemli miktarda genişleme ve daralma olmaktadır. Bu hacim değişikliği aktif madde ve elektrot arasındaki elektrik temas kaybına neden olmaktadır. Lityum yolk ve shell arasında koruma görevi görmektedir [74].

Bu yumurta sarısı kabuk modeli yapısı ;

- a. Yüksek kapasitelidir.
- b. Uzun evrim ömrü (%74 kapasite ile 1000 evrim) (Bugünün lityum-iyon pilleri genellikle 500 şarj / deşarj döngüsünden sonra ilk kapasitesinin yaklaşık yüzde 80'ini korur)
- c. Yumurta sarısı kabuk modeli tasarımı ile lityum iyon pil 5 kat daha fazla enerji depolamaktadır. Bu sayede daha yüksek enerjili pil üretmemizi sağlamaktadır [75].

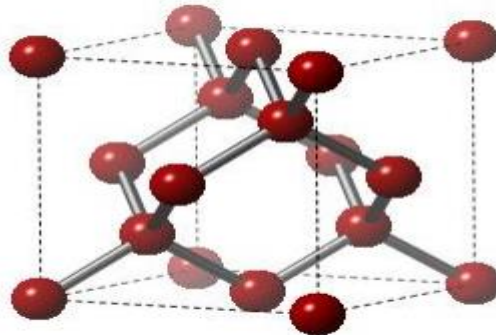
## BÖLÜM 5. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR

### 5.1. Silisyum

Yer kabuğunun yaklaşık %28 ini oluşturan Silisyum, doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Çevreye duyarlı, düşük maliyetli ve zehirli değildir. Serbest olarak bulunamaz, ancak  $\text{SiO}_2$  ve pek çok çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklindedir. Periyodik cetvelde 14 atom numaralı olan Silisyumun atom ağırlığı 28.5096 olup yarı metal özelliği göstermektedir. Elektronlarının yerleşimi 2-8-4 ya da  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  dir. Oksidasyon sayısı  $(4\pm)$ 'dir [85].

### 5.2. Silisyumun Kristal Yapısı

Saf kristal silisyum saydam olmayan koyu gri renkli, parlak, sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Silisyum kristal ve kübik yapısı bakımından elmasa benzerlik gösterir ve yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir. Elmas yapısında kristalleşen silisyumun örgü sabiti  $a=5.43\text{Å}$ 'dür [86].



Şekil 5.1. Silisyumun kristal yapısı [86].



### 5.3. Kütlesel Silisyum

Yeryüzünde en çok bulunan ikinci element olarak, silisyum çok düşük bir maliyetle bir lityum iyon pil anot olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Silisyum wafer ve nano boyutlu silisyum partüküller sıklıkla yukarıdan aşağıya metodu ile gözenekli veya nano boyutlu silikon sentez başlangıç malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Nano yapılı silisyum anotların, kütleli silisyum kullanımına göre bazı avantajları vardır. Nano yapılı silisyum, lityum ve silisyumun alaşım yapmasından doğan şekil değişimine daha fazla dayanabilmekte sonuç olarak daha iyi gerilim toleransı ile daha uzun çevrim ömrü sergilemektedir [87].

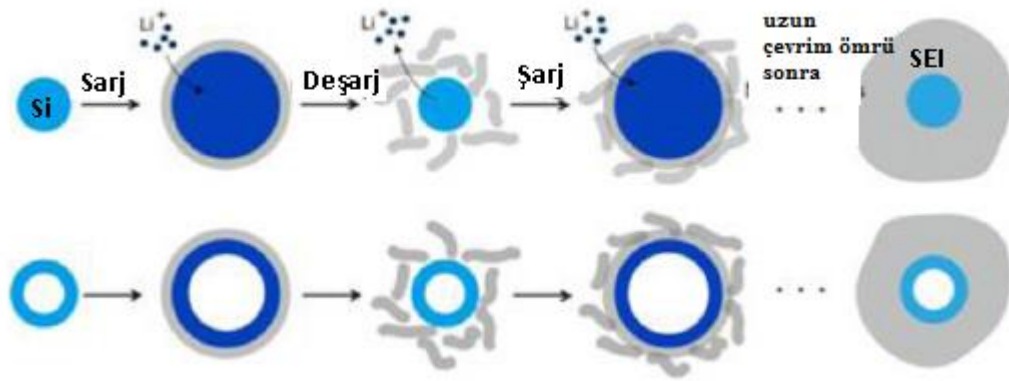
### 5.4. Mikro Silisyum

Mikro-Si anotların düşük çevrim kararlılığının nedenlerini anlayabilmek için, şarj ve deşarj çevrimi sırasında elektrokimyasal iç direnç değişimlerini anlamak gereklidir. Şarj sırasında Li-Si alaşımı oluşmaktadır ve bu alaşım saf silisyuma göre daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Alaşımın bozulması sırasında hacim daralması gerçekleşeceği için direnç artar. Şarj transfer direnci ve temas direnci artması ile partüküller arasındaki elektronik temas daha az etkili olur. Sonuç olarak deşarj sırasında Li-Si alaşımının bozulması ile anot partikülü içinde  $Li^+$  tuzaklanması meydana gelir ve deşarj işlemi tamamlanamaz [88].

### 5.5. Anot Malzemesi Olarak Silisyum

Tablo 5.1.'de lityum iyon pillerde anot elektrotu malzemesi olarak kullanılabilen birçok elektrot malzemesinin olduğu görülmektedir. Ancak tablodan da anlaşılacağı üzere lityum iyon piller için en yüksek kapasite silisyum ile sağlanılmaktadır. Silisyum (Si), lityum iyon piller için kullanılabilen anot malzemeleri arasında en çok gelecek vaat eden malzemedir. Silisyum ticari olarak kullanılan grafitte göre yaklaşık on kat daha yüksek teorik kapasiteye ( $\sim 4200$  mAh/g) sahiptir. Gerçekte en zengin  $Li_xSi$  fazı  $4200$  mAh/g'e karşılık gelir [89]. Silisyumun yüksek kapasitesine rağmen silisyumun anot olarak lityum iyon pillerde kullanımı üç ana sorunla sınırlıdır. Bunlar çok büyük yapıdan dolayı elektrodun hızlı bozunması, şarj/deşarj sırasında meydana gelen

hacimsel değişiklikler ( 300% den daha fazla ) ve malzemenin düşük elektronik iletkenliğe sahip olmasıdır. Meydana gelen yüksek miktarda hacimsel değişimden kaynaklanan gerilim, anotta çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, elektriksel kontakın kaybolmasına ve kapasitede düşüőe neden olur [90]. SEI tabakasının elektrolit ve silisyum arasında pillerde uzun döngülerde bile kararlılığını sağlaması çok önemlidir fakat bu kararlılığı sağlaması çok kolay değildir. Çünkü silisyum gibi malzemeler şarj deşarj sırasında lityum ile alaşımlama vede alaşımlama yaptığında hacimsel olarak genişir ve şarj sırasında lityum ile alaşımlama yaptığında hacimsel olarak genişir ve SEI tabakası oluşur. Deşarj sırasında lityum ile dealaşımlama yaptığında hacimsel olarak büzölür ve SEI tabakası Şekil 5.2.'den de görülebileceği üzere parçalanır [91].



Şekil 5.2. Silisyum şarj ve deşarj gösterimi [91].

Tablo 5.1. Çeşitli anot malzemelerinin karşılaştırılması:

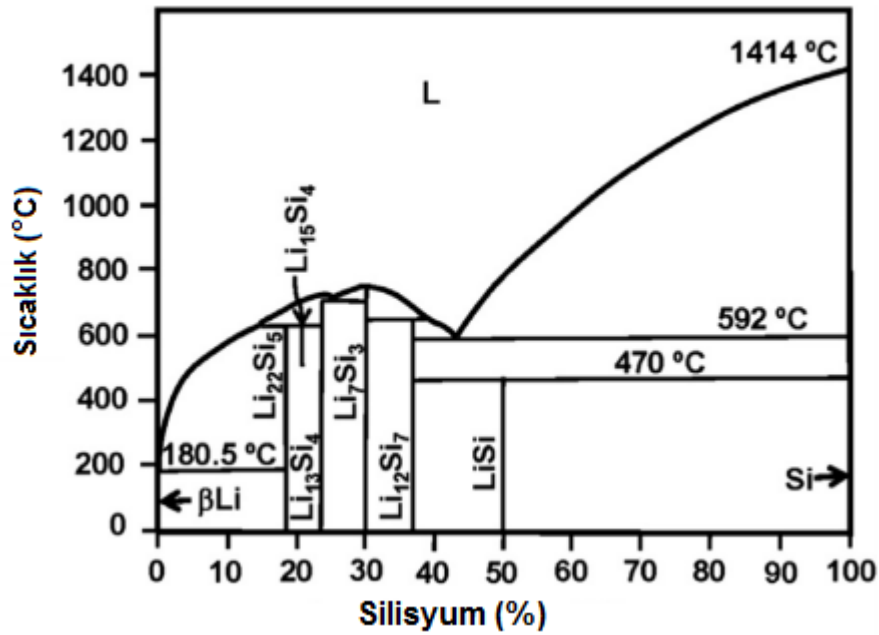
Malzeme	Li	C	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Oluşan faz	Li	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>4,4</sub> Si	Li <sub>4,4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Sb	LiAl	Li <sub>3</sub> Mg
Teorik Spesifik kapasite (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Hacimsel Değişiklik(%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potansiyel(V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

## 5.6. Silisyum Anodunun Tarihsel Gelişimi

Silisyumun Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı 1970'lerin başlarında başlamıştır. 1971'de Dey ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityumun Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag ve Mg de dahil olmak üzere oda sıcaklığında bir dizi metalle elektrokimyasal olarak alaşım olabileceğini bulmuştur ve söz konusu fazların özellikleri ise Tablo 5.1'de gösterildiği gibidir [92]. 1976'da Sharma ve Seefurth, tarafından yapılan çalışmada 400 °C ile 500 °C aralığında çalışan yüksek sıcaklık hücrelerinde Li-Si alaşımlarının oluşumunu gözlemlenmiştir [93]. Yüksek sıcaklarda dört  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $\sim 415$  °C) için dört farklı faz elde edilebilir [94]. İlk üç faz  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  and  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  şeklindedir. Ancak en zengin Si alaşımı ile ilgili tartışmalar hala vardır ve  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  önerilmiştir. (Her Si atomu 4,4 tane Li atomunu barındırarak  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  oluşur) Şekil 5.3.'de  $\text{Li}_x\text{Si}$  fazlarının oluşumunu faz diyagramında gösterilmiştir.

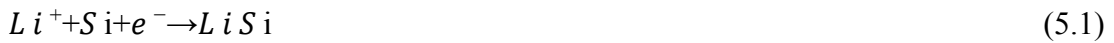
Tablo 5.2. Lityum ve Silisyum alaşımları arasındaki hacim değişimi [92].

Alaşım	Kristal Yapısı	Silisyum Atomunun Hacmi	Birim Hücre Hacim
Si	Kübik Silisyum	20	160.2
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	Ortorombik	58	243.6
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$	Rombohedral	51.5	308.9
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	Ortorombik	67.3	538.9
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	Kübik	82.4	659.2



Şekil 5.3. Li - Si sisteminin faz diyagramı [28].

Silisyum aşağıdaki (5.1) ve (5.2) reaksiyonlarında gösterildiği üzere  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  alaşımının oluşumu ile ilgili olarak 4200 mAh/g teorik şarj kapasitesine sahiptir. Ayrıca grafitte göre daha yüksek çalışma voltajına sahiptir ve bu da hızlı çevrimler esnasında daha güvenli çalışma sunar.



Dahn ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada atmosfer koşulları altından silisyum içeren polimerlerin pirolizlenmesiyle silisyum anodunu sentezlemeyi başarmışlardır [28]. 1990'lı yılların sonlarına doğru, karbonlu malzemelerle birleştirilen nano boyutlu silisyum, silisyumun anot malzemesi olarak hazırlanmasıyla elektrokimyasal performansını artırmak için umut verici bir yöntem olarak görülmüştür.

Wilson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmasında kompozitin toplam kapasitesini arttırmak için KBB ile sentezlenen nano boyutlu Silisyumu karbon matrisine molar oranla %11 disperse etmiştir. Böylelikle kapasitenin, ticari grafitin kapasitesine göre yaklaşık % 50 daha yüksek 600 mAh/g 'e ulaştığı tespit edilmiştir. Bilyalı değirmen

kullanılarak öğütme işlemi yapıldığında kapasitesinin 1039 mAh/g'a arttığını gözlemlemişlerdir [95].

Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise Si/C nanokompoziti (78nm) anodu hazırlamışlardır ve 10. çevrimin sonunda kapasitesinin 1700 mAh/g olduğunu gözlemlemişlerdir. 1986 yılından beri ise intermetalik silisyum alaşımları, anot malzemeleri olarak çalışılmaktadır [96].

1999'da Kim ve Moringa tarafından yapılan araştırmada Mg<sub>2</sub>Si alaşımının lityum ekleme reaksiyon mekanizmasını araştırmışlardır. 1 mol Mg<sub>2</sub>Si ve 3,9 mol Li ile reaksiyona girdiğinde yaklaşık 1370 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesinin elde edildiğini keşfetmişlerdir [97]. Si alaşımlarının ve alaşım kompozitlerinin yapı tasarımı ve hazırlanma yöntemleri son yıllarda daha da çeşitlenmiştir. Çekirdek kabuk yapıları ve gözenekli yapılar, performansını artırmak için alaşım kompozitlerine dahil edilmiştir [97]. Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Mg<sub>2</sub>Si kompozitini karbonla kaplamışlardır ve Mg<sub>2</sub>Si/C anot malzemesinin ilk deşarj kapasitesinin 1405 mAh/g'a arttığını gözlemlemişlerdir [98].

Kwon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, amorf karbon kaplı Si kuantum noktaların sentezi rapor edilmiştir. Bu yapılarda, % 71'lık kulombik verim ile 1257 mAh/g ilk şarj kapasite değeri elde edilmiştir [99].

### **5.7. Nano Yapılı Silisyum-Karbon Kompozit Anotlar**

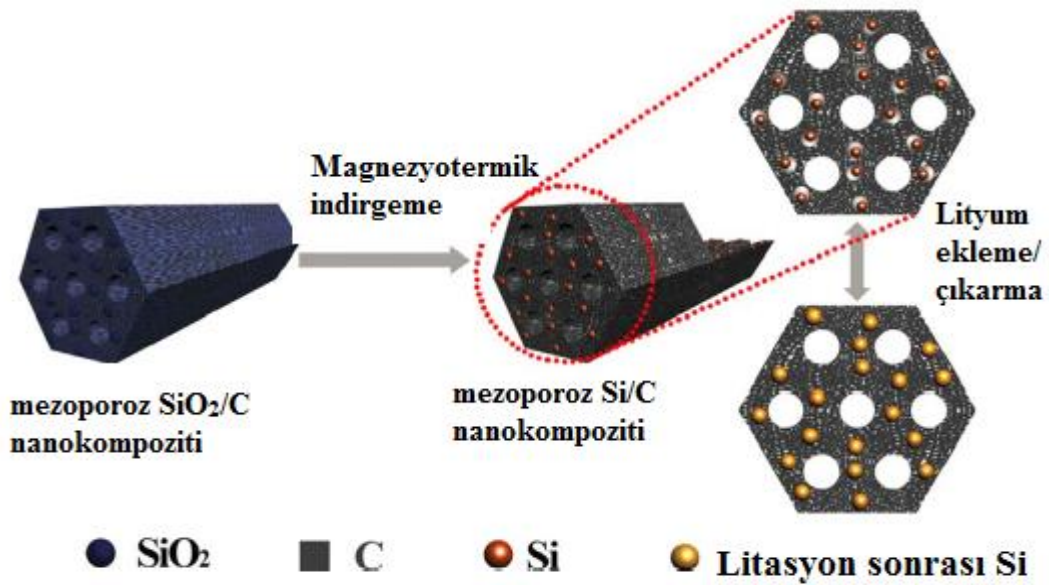
Karbon kaplanmış silisyum nanopartikülleri şarj ve deşarj hızları 0,5 C'nin altında olduğunda 800 ve 1500 mAh/g arasında kapasite göstermeyi başarmışlardır [100]. Karbon kaplama sayesinde yapısal kararlılığı arttırırken, silisyum nanopartikülleri arasındaki elektriksel teması muhafaza ederek bölgesel kapasite kayıplarının da önüne geçmektedir.

Karbonun birkaç çevrim sonrasında, çok kararlı katı-elektrolit ara fazı oluşturur ve Silisyumda bu durum tam tersidir. Oluşan katı-elektrolit ara fazı hacimce değişiklik sırasında kırılır ve ara faz oluşumu için yeni silisyum partiküllerinin ortaya çıkmasına

sebepler. Sonuç olarak birkaç çevrim sonrasında oluşan hacimsel genişlemeden dolayı daha fazla kapasite kaybı görülür. [101]. Bunu engellemek için karbon kaplı silisyumun elektrolit ile temas etmesine izin vermeyip, minimum düzeyde bir kapasite kaybı ile kararlı elektrolit ara fazı oluşturmak mümkündür.

Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityum iyon piller için yüksek performanslı anot Si/C nanokompozit elde etmişlerdir. Silisyumda meydana gelen hacimce değişikliği önlemek için Silisyumu karbon ile kaplamışlardır. Karbon ile kapladıkları zaman silisyumun teorik kapasitesine ulaşmıştır.

Wang ve arkadaşları yaptığı çalışmada resorsinol formaldehit reçinesindeki mezo-gözenekli Si/C kompozitini sentezlemişlerdir. Si nanoparçacıkları (<100 nm) mezo-gözenekli karbon matrisine eşit olarak dağıtılmıştır ve bu hacim değişimini engelleyip, mekanik destek sağlamıştır. Sentezlenen mezoporoz Si/C ün 100 çevrim sonrası %78 kapasite korunumu göstermiştir [102]. Söz konusu çalışmadan elde edilmiş yapı ise Şekil 5.4.'deki gibidir. Benzer çalışma Park ve arkadaşları tarafından doğrulanmaktadır. 50. çevrimin sonunda kapasitesinin 2000 mAhg<sup>-1</sup> olduğunu gözlemlemişlerdir[103].



Şekil 5.4 Mezoporoz Si/C nanokompozit malzemesinin magnezotermik hazırlanmasının şematik gösterimi [102].

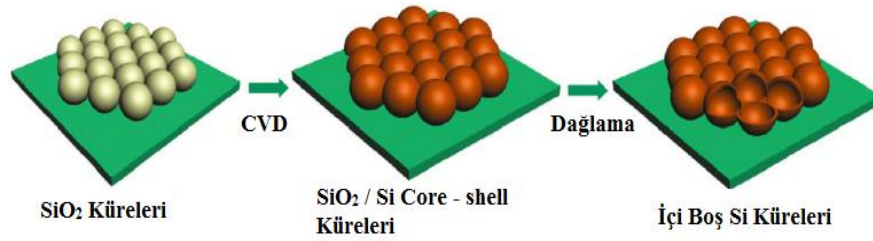
Karbon nanotüplerin (KNT) üstün mekanik mukavemeti, mükemmel elektrik iletkenliği, geniş en boy oranı ve yapısal esneklik nedeniyle Si anotların elektrokimyasal performansını artırmak için ana madde matrisi olarak kullanılmıştır. Birkaç grup, Si/C kompozit nanofiberlerde KNT'lerin eklenmesinin yüksek oranlı kapasiteleri arttırdığını bildirmişlerdir [104].

2012 yılında Laik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada KNT ile dekore edilmiş Silisyumun elektrokimyasal performanslarını incelemişlerdir. Şarj ve deşarj hızları 1.3 C'nin olduğunda 3000 mAh/g, 5C olduğunda 1900 mAh/g ve 15C olduğunda 760 mAh/g kapasite göstermeyi başarmışlardır. İyi çevrim özellikleri için ana faktörün elektron ve lityum iyonu taşınmasını kolaylaştıran, akım toplayıcıya ve Si parçacıklarına doğrudan bağlı KNT'ler arasında mükemmel bir yapışma olduğu bulunmuştur [105]. Benzer çalışma Kumta ve arkadaşları tarafından benzer bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında bağlayıcı içermeyen Si/KNT lityum iyon anot elektrotlarını sentezlemeyi başarmışlardır. Üretilen bu anot ilk çevrimde 3112 mAh/g deşarj kapasitesi değeri göstermiştir ve 50. çevrim sonunda kapasitesinin %76 'sını korumuştur [106].

KNT'in yanında, grafenin kendine has mükemmel özelliklerinden dolayı Si ile kompozit olarak kullanılmaya devam edilmiştir. Özellikle grafenin 2 boyutlu özelliğinden dolayı, sandviç yapıları içeren Si/grafen kompozitleri yapılmıştır. Xia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada üretilen SiO<sub>2</sub> parçacıklarının magnezyotermik indirgemesiyle grafen lavhalar üzerine Si/grafen kompoziti üretmeye başarmışlardır. Elde edilen anodun başlangıçta 1750 mAh/g geri dönüşüm kapasitesine ve 100 mA/g akım hızına sahip olduğu görülmüş ve mükemmel bir döngü kararlılığı sergilemiştir. 120 çevrimin üzerinde 1374 mAh/g'lık kapasite sergilemiştir [107]. Si/grafen kompozit anodun elektronik iletkenliğini ve yapısal stabilitesini daha da geliştirmek için, Guan ve arkadaşları, grafen/Si/amorf karbon hibrit anotlarını sentezlemek için çift koruma stratejisi geliştirmişlerdir. Bu yöntemde hem grafen ve amorf karbon kaplama tabakalarında hacimsel olarak genleşmesi sağlanmış hemde Si parçacıklarının toplanmasını ve tahrip edilmesi önlenmiştir. Sentezlenen grafen/Si/C kompozitinin 100. çevrimden sonra deşarj kapasitesinin değeri 902 mA h /g civarında olduğu gözlenmiştir [108].

### 5.8. Silisyum Esaslı Çekirdek-Yumurta Sarısı/Kabuk Yapılı Kompozit Anotlar

Si/C nanokompozitlerinin sentezinde Çekirdek/Kabuk ve Yumurta Sarısı/Kabuk yapılarında Si/C nanokompozitleri sentezlenmiş ve sentezlenen nanokompozit yapılar lityum iyon piller için anot olarak kullanılmıştır. Si/C kompozitleri ile karşılaştırıldığında, Si-parçacıkları sadece sınırlı karbon tabakası ile çevrelediğinden çekirdek-kabuk Si/C kompozitlerinin elektrokimyasal kinetikleri arttırılmıştır. Silisyum esaslı core Shell anodunun tersinmez kapasitesi 1800 mAh/g olduğu ve 50 çevrim sonrasında bile kapasitesinin iyi bir şekilde korunduğu gözlenmiştir [109].



Şekil 5.5. Silisyum içi boş kürelerinin şematik gösterimi [109].

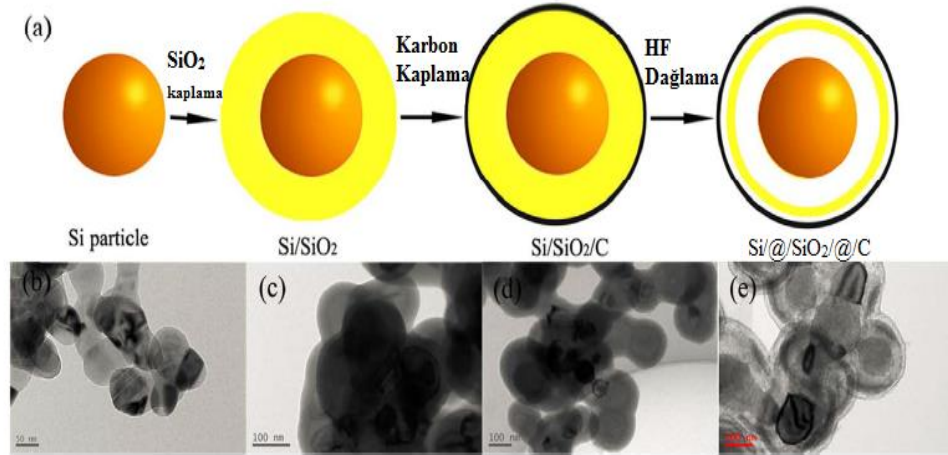
Diğer bir çalışmada Kim ve Cho tarafından Si/C çekirdek/kabuk nano teller mezoporoz silisyum nano partikül tipi olan SBA-15 (Santa Barbara Amorf Tipi) kullanımı ile sentezini rapor etmişlerdir. Sentezlenen nano teller 6,5 nm çapa sahip olup, 0,2 C çevrim hızında 80 çevrimden sonra, kapasitesinin % 87'sinin korunduğunu göstermişlerdir. Elde edilen ilk şarj kapasitesi ise 3163 mAh/g değerindedir [110].

Çekirdek/Kabuk yapıları ile Yumurta Sarısı/Kabuk yapıları karşılaştırıldığında, Yumurta Sarısı/Kabuk yapısında boşluktan dolayı silisyumun hacimce genişlemesine uyum sağlayamadığı gözlemlenmiştir. Boşlukların varlığı nedeniyle, hacim genişlemesiyle mekanik stresin oluşumu oldukça sınırlıdır. Sonuç olarak, Yumurta Sarısı/Kabuk yapısı sayesinde karbon kabuğunun ve SEI tabakasının kararlılığı önemli derecede geliştirilmiştir.

Cui ve arkadaşları Si/C kompozit elektrodunu yolk Shell yapısında tasarlanmışlardır. Sentezlenen yolk Shell yapısı ince karbon kabuğunun tamamen koruyan silisyum



parçacıklarından meydana gelmektedir. Oluşan yapıda mükemmel bir kapasite (2833 mAh/g) sergilediği ve 1000 çevrim sonrasında bile kapasitesinin %74'nün korunduğu gözlemlenmiştir [111].

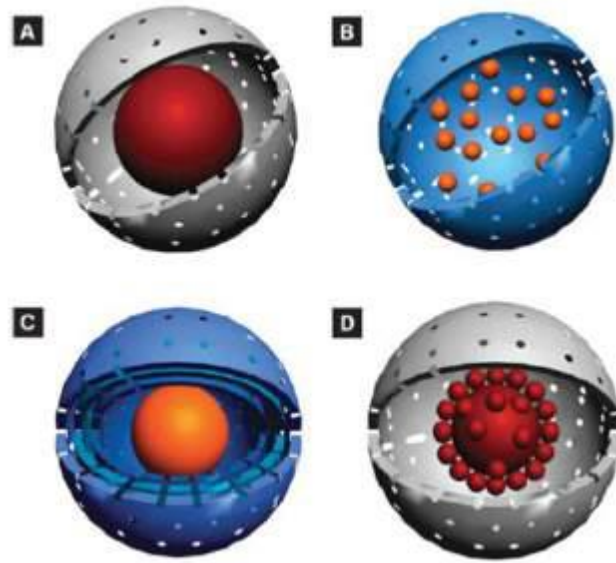


Şekil 5.6. Yumurta Sarısı/Kabuk yapısının TEM görüntüleri [111].

Son yıllarda silisyum ve silisyum nanomalzemelerinin çeşitli morfolojilerle farklı çalışmalarla Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri elde edilmiştir. Örneğin Yin ve ekibi amorf  $\text{SiO}_2$  malzemesinin sulu bir çözeltide  $\text{NaBH}_4$  eklenmesiyle içi boş  $\text{SiO}_2$  kendiliğinden dönüştüğünü bildirmiştir [112].

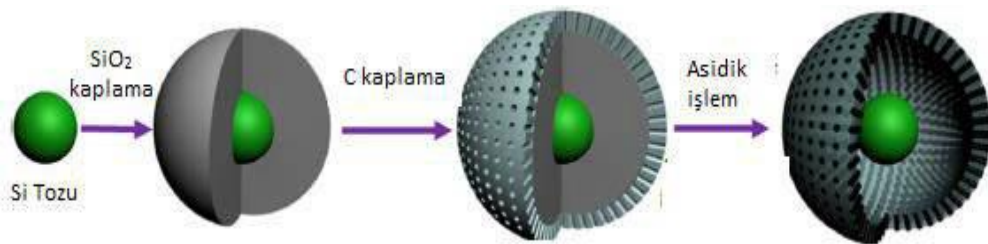
Bir diğer çalışmada Cui ve arkadaşları Çekirdek/Kabuk yapısı seçici dağlama yöntemi ile vinilpirolidon kullanılarak aşındırıcı olarak  $\text{NaOH}$  kullanılarak lityumun giriş ve çıkışı sırasında dış karbon kabuğu kırılmadan rahatça genişleyebilen yeni bir Silisyum Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompoziti tasarlamayı başarmışlardır. Bu nanokompozit yüksek spesifik kapasitesi ile lityum iyon piller için anot olarak mükemmel dayanıklılık sağladığını bildirmişlerdir [113].

Her bir metalin nanopartikül çekirdekleri dış kabuk toplanmasından dolayı korunmakta ve hareketli çekirdekler daha fazla aktif etkilere maruz kalmamaktadır. Reaktanların difüzyon hızları, çekirdek ve kabuk yapısını ayarlayarak kontrol edilebilmekte ve sınırlı reaksiyon ortamı homojen katalize edilebilmektedir [114].



Şekil 5.7.Farklı yapıya sahip Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartikülleri gösterimi [114].

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityum iyon piller için anot silisyum y Yumurta Sarısı/Kabuk nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Çalışmadan silisyumun teorik kapasitesine ulaşılmış ve 400 çevrim sonunda düşük bir kapasite kaybı ile kapasitenin %78,6 'sı korunmuştur. Öncelikle sol gel metodu ile Si@SiO<sub>2</sub> çekirdek/kabuk nanopartikülleri elde edilmiştir. Sonrasında elde edilen yapıdan SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerini uzaklaştırıp silisyumu karbon kaplayarak Si@mC Yumurta Sarısı/Kabuk yapısı elde edilmiştir [115].



Şekil 5.8. Yumurta sarısı/kabuk yapısının şematik gösterimi [116].

Bir başka çalışmada Niu ve ekibi Si@SiO<sub>2</sub> kullanarak dağlama metodu ile çekirdek/kabuk ve Yumurta Sarısı/Kabuk nano partüküllerini üretmeyi başarmışlardır. Silisyum nanaparçacıkların amonyak su ethanol çözeltisi ile işlem gördüğünde içi boş SiO<sub>2</sub> kendiliğinden dönüştüğünü bildirilmişlerdir [116].

Nano kürelerin “yumurta sarısı kabuk yapısı” ile saf yapıları karşılaştırıldığında yumurta sarısı kabuk yapısının daha yüksek performans sergilediği görülmektedir çünkü kabuğu ve sarısı arasındaki boşluk, sarısının hacim genişmesine uyum sağlayabilmektedir. Kabuk, döngüler sırasında sarısının çökmesini önleyebilmektedir.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Grafen Sentezi

#### 6.1.1. Grafitin ön işleme iyileştirilmesi

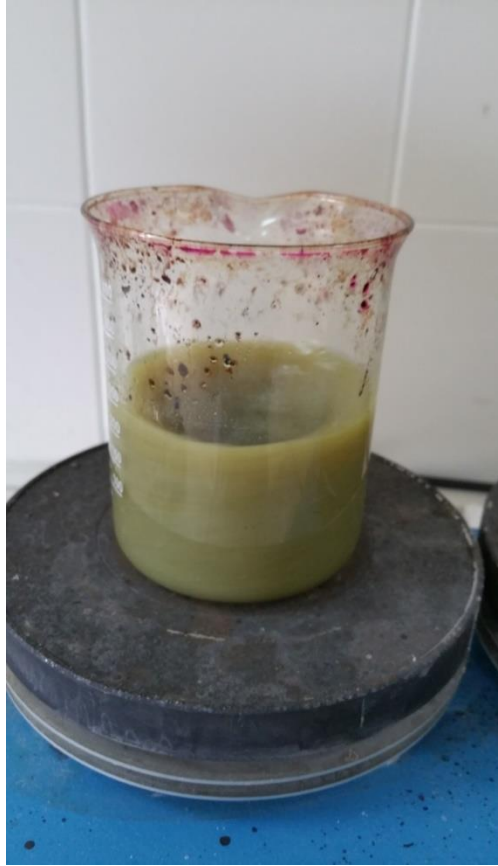
Grafenin üretimi kimyasal indirgeme yöntemi Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ön işlem olarak 3 gr pulcuklu grafit, 112,5 mL'lik  $H_2SO_4$  ve 37,5 ml  $HNO_3$  çözeltisinde iki saat karıştırılmıştır. Böylece pulcuklu grafitin yapısında önemli kusurlar oluşturulmuş ve oksidasyon basamağının kolaylıkla yapılabilmesi sağlanmıştır. Bu karışım 1 L saf su suya karıştırıldı. pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanmış ve vakumlu etüv içerisinde  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra 1 g ön işlem görmüş grafiti alıp,  $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 120 sn ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bu işlemin amacı grafit içerisindeki nemden kurtulmaktır. Şekilde ön işlem sonrası 1 g grafitin görüntüsü mevcuttur. Grafitte nemin tamamen uzaklaştırılmasından sonra hacim artışı gözlenmektedir.



Şekil 6.1. Ön işlem sonrası grafitin görüntüsü.

### 6.1.2. Grafen oksit sentezi

Asidik işleme maruz bırakılmış 1 gr ön işlemlenmiş grafiti 0,5 g  $\text{NaNO}_3$  ile birlikte 23 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde üç saat karıştırılmıştır. Karışım buz banyosuna alınarak ve sıcaklık  $0^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 3 g  $\text{KMnO}_4$  yavaşça eklendikten sonra buz banyosu kaldırılmıştır ve sıcaklığın  $35^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilmiştir  $20^\circ\text{C}$ 'de yarım saat işlem gören ürün kahverengi bir form alana kadar beklenmiş ve sonrasında 46 mL su ilave edilerek seyreltilmiştir. Su ilavesinin hemen ardından şiddetli bir ekzotermik bir reaksiyon oluşmuştur, bu reaksiyonu bir süre daha devam ettirmek için sıcaklık  $98^\circ\text{C}$ 'ye getirilmiştir ve 15 dk bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisine 140 mL saf su ve 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek açık sarı bir renk elde edilmiştir, elde edilen çözelti 2 saat boyunca karıştırılmış ve süzülerek 100 mL'lik %30'luk HCl çözeltisi ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır.



Şekil 6.2. Hazırlanan grafen oksit çözeltisi.

Elde edilen çözelti süzülüp tekrardan 210 mL saf su 90 mL HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 5-5.5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj yapılarak süzölmüş ve 50 °C’de vakum ortamında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda pulcuklu grafitin grafit okside dönüştürölməsi sağlanmıştır. 50 mg grafit oksit ultrasonik homojenizator yardımıyla 100 mL’lik saf su içerisinde dağıtılmıştır. Söz konusu işlem ile grafen oksidin eldesi sağlanmıştır.

## 6.2. Si/C Nanopartiköllerin Mikrodalga Destekli Karbürizasyon Yöntemi

Mikrodalga destekli yöntem, etkili ve homojen bir ısıtmanın olması oluşabilecek istenmeyen ürünlerin ve reaksiyonların, oluşmasını minimuma indirir. Bu durumda daha az yan ürünün oluşur ve malzemenin saflığı daha fazladır.



Şekil 6.3. Mikrodalga hidrotermal sentez cihazı.

Bu çalışmada silisyum tozları elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında hacimde genişlemesinin önlemek için karbon ile kaplanmıştır. İşlemdede 3 gr glikoz ve 1 gr Si nanopartiköllu 150 mL saf su içinde tamamen çözünöcöye kadar manyetik ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözölen numune için kaplama işlemi Şekil 6.3.’de gösterilen Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Sistem 22 °C dk<sup>-1</sup> de 20 °C den 85 °C’ye kadar, sonra 7 °C dk<sup>-1</sup> da 85 °C den 145 °C’ye kadar ve 14 °C dk<sup>-1</sup> de 145 °C den 225 °C’ye kadar son olarak 2 saat boyunca izoterm olarak 180 °C’de ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga sisteminde sıcaklık bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Mikrodalgadan çıkan malzeme oda sıcaklığında soğutulmuştur ve mekanik vakum pompası kullanılarak bir filtreden (0.45 um,

Millipore) geçirilerek süzölmüştür ve nötr pH 'a ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen malzeme vakum altında 40 °C'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Böylelikle çekirdek/kabuk modelinde Si-C kompozitlerinin sentezi tamamlanmıştır.

### 6.3. Si@TEOS Nano Tozlarının Sentezi

Si esaslı yumurta sarısı/kabuk yapısının sağlanabilmesi için nano boyutta ticari Si kullanılmıştır. Silisyumun tercih edilmesinin en önemli nedenleri arasında teorik kapasitesinin yüksek olması ve yumurta sarısı/kabuk yapısı sağlandığı zaman teorik kapasite değerlerine ulaşılması yer almaktadır. Bunun yanı sıra uzun ömürlü ve yüksek verime sahip olması da tercih edilmesinde önemli bir yer kaplamaktadır.

Ticari olarak elde edilen nano Si tozları kullanılarak yumurta sarısı/kabuk yapısını elde edebilmek için, öncelikli olarak bir beher içerisinde 240 mL etanol (Merck) ve 60 mL saf su karıştırılmıştır ve içerisine 150 mg nano Si tozu ilave edilmiştir. 30 dakika ultrasonik parçalayıcıda ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır ve sonrasında 225 mg CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid (SigmaAldrich 95%)) ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda yüzeyin aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonrasında reaksiyonun gerçekleşeceği pH aralığını (11-13) sağlayabilmek için çözeltiye amonyum hidroksit (25% NH<sub>3</sub> basis, Sigma Aldrich) ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiye TEOS (tetraetil orto silikat (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si), 99%) ilave edilerek 12 saat manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir ve Si yüzeyleri TEOS ile kaplanmıştır. 12 saat sonrasında elde edilen çözelti pH 5 olana kadar 4000 rpm'de santrifürij işlemine tabi tutularak (Hettich Rotofix 32 A) filtre edilmiştir ve sonrasında vakumlu etüvde 60 °C'de 12 saat kurutulmuştur.

### 6.4. Si@TEOS Yapılarının Karbürizasyonu

Elde edilen Si@TEOS yapılarının karbürizasyonunu sağlayabilmek için karbon kaynağı olarak resorsinol ((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3(OH)<sub>2</sub>, (SigmaAldrich, >99) kullanılmıştır. 5 mL etanol (Merck) çözeltisi içerisinde elde edilen Si@TEOS nanotozu manyetik karıştırıcı aracılığı ile dağıtılmış ve sonrasında içerisine resorsinol ilavesi yapılarak homojen bir

karışım sonrasında kuruması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu toz ile tüp fırında 900 °C’de 2 saat karbürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

### **6.5. Si@TEOS@C Nano Tozunun Asit Çözeltisiyle Dağlanması**

Elde edilen Si@TEOS@C nano parçacıklarında yumurta sarısı/kabuk yapısının elde edilebilmesi için asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 15 mL hidroflorik asit (38-40%, Merck) içerisine 10 mL etanol ve 30 mL su ilave edilmiştir ve 150 mg elde edilen Si@TEOS@C nano tozu eklenmiştir. Elde edilen çözelti dağlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında vakum filtrasyon sisteminde pH 5 olana kadar saf su ile yıkanmış ve elde edilen Si@C yumurta sarısı/kabuk nano tozu 12 saat 60 °C’de kurutulmuştur.

### **6.6. Si Yumurta Sarısı/Kabuk Si/C ve Si/C Elektrotlarının Sentezi**

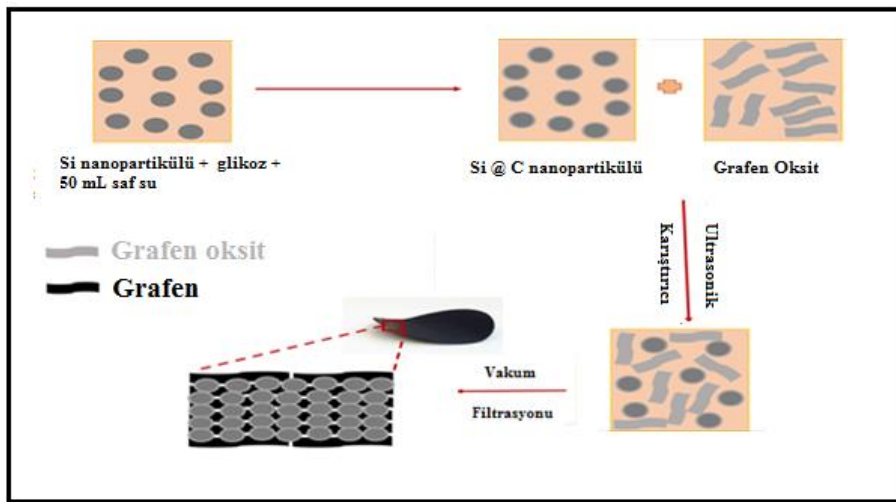
Si ve Si@C yolk-shell elektrotlarının üretimi için çamur hazırlanmıştır. Çamur hazırlamak için 9 mL NMP (1-metil-2-prolidin) çözücü içerisinde 100 mg PVDF (polivinilidinden florür) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözünene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 200 mg iletken olarak karbon karası ve 700 mg Si tozu ilave edilmiş ve yaklaşık 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 90 °C’ye artırılmış ve çözelti çamurlaşmaya kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamur elde edildikten sonra Doctor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında olacak şekilde bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Folyo üzerine sıvanan numune 24 saat boyunca 60 °C’de etüvde kurutulmuştur. Aynı proses Si-C yumurta sarısı/kabuk nano tozu için ve karbon kaplı Si içinde uygulanmıştır.

### **6.7. Serbest Elektrot Üretimi**

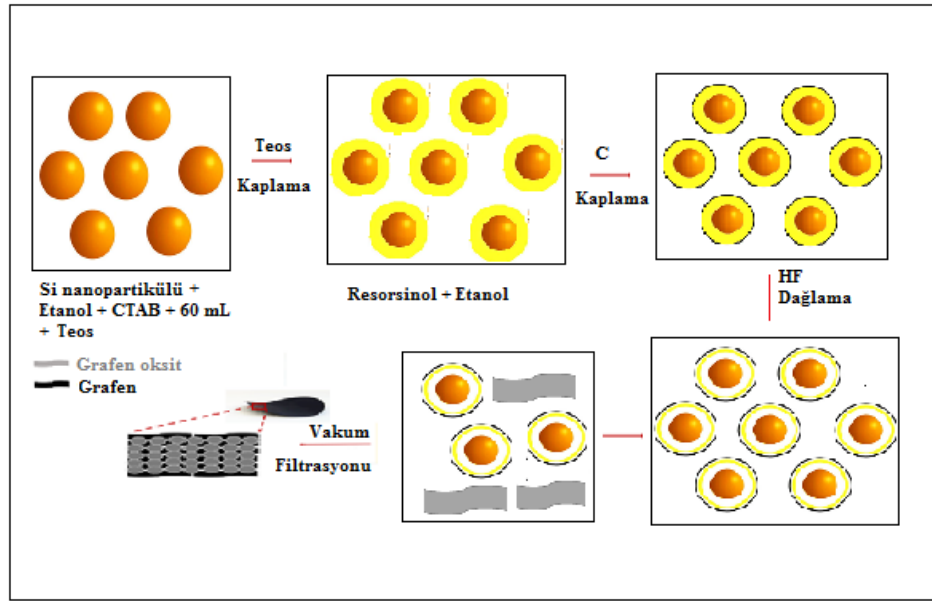
Bu çalışmada aktif anot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır ve Si-C yumurta sarısı/kabuk yapısı grafen tabakalarının arasına dekore edilmiştir. Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg Si@C yolk-shell nano tozu, 5,6 mL hidrazin hidrat, 0.1 mg kristalin polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içerisinde 30 dakika



boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen bu çözeltiye 90 mg SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenmiştir ve 30 dk boyunca tekrar ultrasonik parçalayıcıda işlem uygulanmıştır. İşlem görmüş olan çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm'lik aparat yardımıyla süzülmüştür. Bütün üretim adımları oda sıcaklığında açık atmosfer koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbes elektrot 60 °C'de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur ve Şekil 6.4. ve Şekil 6.5.' te gösterilen serbest elektrotlar elde edilmiştir. Aynı işlem çekirdek/kabuk modelinde sentezlenmiş Si/C anot elektrotları için de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. Vakum filtrasyon yöntemi ile Grafen/Si-C serbest elektrotlarının üretiminin şematik görüntüsü.



Şekil 6.5. Grafen/yumurta sarısı/kabuk Si-C serbest elektrotlarının sentezinin şematik olarak gösterimi.

## 6.8. Düğme Tipi Pil Üretimi

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için Eldivenli Kutu içerisinde oksijensiz argon atmosferinde buton pillerin hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Alt kapak üzerine 17 mm çapında kesilen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Üzerine ise 19.25 mm çapında olan dairesel boyutlarda 2 adet seperatör yerleştirilmiştir ve üzerine ticari elektrolit damlatılarak üst kısma metalik saf lityum plaka pil yayı ve üst kapak yerleştirilerek preslenmiştir. Eldivenli Kutu'dan çıkartılan pil 12 saat yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.

## 6.9. Karakterizasyon Çalışmaları

### 6.9.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Difraksiyon metodunun kullanımı katı kristallerin analizinde büyük öneme sahiptir. Katı Kristal atomlarının aralarındaki mesafe, geometrik düzeni, latis parametresi, kusurların varlığı, yönelme gibi bilgilerin birçoğu X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile

sağlamak mümkündür. Bunlardan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında uygun bir yöntemdir. X Işınlari Kırınım yöntemi 1912 yılında tek kristalli yapılarda denenmiş bir yöntemdir.

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizik profesörü Wilhelm Konrad Roentgen tarafından bulunmuştur. X-ışınları katot ışınlarının incelenmesi esnasında ortaya çıkmıştır. Röntgen, yapısını tam olarak açıklayamadığı için, içinden geçtiği katı maddelerin ekran üzerinde gölgeler oluşturmalarına neden olan bu ışınları, bilinmeyen anlamında dolayı “X” sembolünü kullanarak “X-ışınları” adını vermiştir.

W. L. Bragg tarafından geliştirilen teori, Bragg yasası, kırınım teorileri arasında en yaygın olanıdır. X-ışınları kırınımı ile nicel faz analizi yapılabilir, malzemenin içerdiği fazlar belirlenebilir, sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak oluşan faz değişimleri incelenebilir, tanecik boyutu ve kimyasal kompozisyon belirlenebilir.

X-ışınları profil değerlerinin yer aldığı arşivler daha sonra JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) isminde uluslararası kullanıma sunulmaktadır. Günümüzde inorganik ve organik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcuttur. X-ışınları ile mineralojik tanımlamalarda esas itibariyle numuneden elde edilen X-ışınları profillerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır.

Üretilen Si, Si/C ve Si/C –grafen yapılarının saflığını, kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini belirlemek için, Rigaku (D/Max/2200) X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK $\alpha$  radyasyonu altında yapılmıştır. Taramalar  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  aralığında  $5^\circ$  geliş açısı ile ve  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

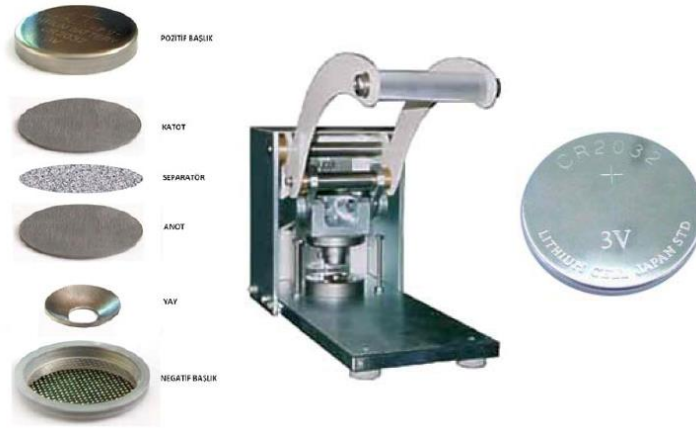
### **6.9.2. FE-SEM (Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu)**

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM),  $10\times$  ile  $1.000.000\times$ luk büyütmeleerde topografik ve elementel bilgi sağlar. Taramalı elektron mikroskobu taramaları (SEM) ile karşılaştırıldığında, alan emisyon taramalı elektron mikroskopları

3 ila 6 kat daha iyi, çözünürlüğe sahip, daha berrak, daha az elektrostatik olarak bozulmuş görüntüler üretir.

### 6.9.3. Elektrokimyasal analizler

Üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen elektrotlar ve katot olarak da lityum metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separator olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık  $\text{LiPF}_6$  tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit seperatör üzerine damlatılmıştır. Pil yine argon ortamında Şekil 6.6.'dan da görülebileceği gibi zımba yardımı ile basılmıştır.



Şekil 6.6. CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

Elektrokimyasal pil performanslarını test etmek için 0,02-2,5 V şarj deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltogram testleri 0,02-2,5 V potansiyel aralığında  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Çevrimsel voltogram (CV) ve elektrokimyasal

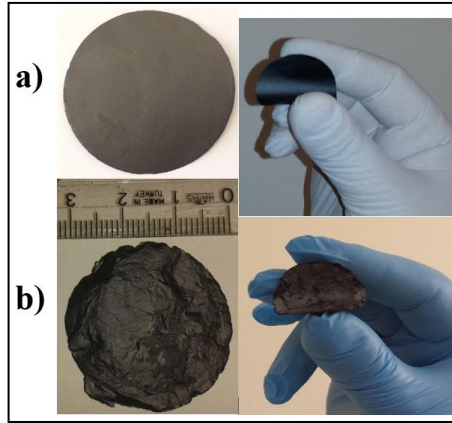
empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır.

Pil kapasite testleri 1C (1 saat şarj, 1 saat deşarj) hızında ve oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Testler 0,02-2,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Toplam çevrim sayısı 100 olarak belirlenmiştir. Pillerin galvanostatik şarj deşarj testleri MTI BST8–MA pil test cihazı ile yapılmıştır.

## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. X-Işınları Difraksiyon Analizleri

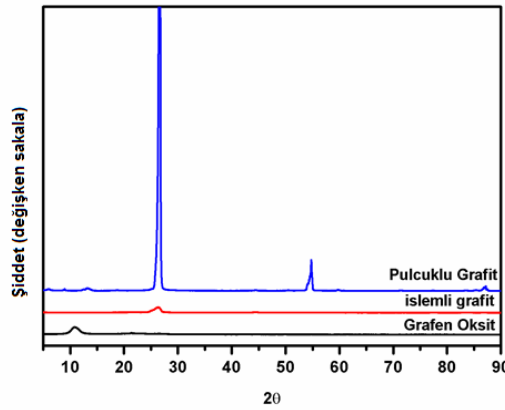
Hummers metodu ile üretilen grafen oksitin oldukça esnek bir yapıya sahip olduğu ve mekanik olarak dayanıklı olduğu ve grafen oksitin grafene indirilmesi sonrasında yapının tamamen değiştiği ve yapıda kırışıklıkların olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.1’de üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 7.1. Esnek ve sağlam yapıda elde edilen (a) grafen oksit, (b) indirgenmiş grafen oksit.

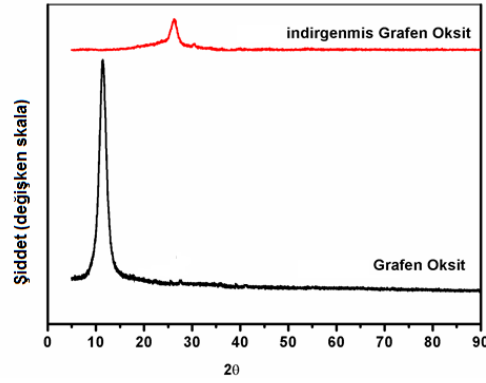
Şekil 7.2.’de pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafen oksitin X-ışınları analizleri verilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan ticari pulcuklu grafitte ait en şiddetli piki  $26,6^\circ$ ’de, düzlemler arası mesafesinin ise  $d = 3,3459 \text{ \AA}$  olarak görülmüştür. Pulcuklu grafitte uygulanan ön işlem sonrasında pik şiddetinin düştüğü ve düzlemler arası mesafenin  $d = 3,3658 \text{ \AA}$  ‘e çıktığı gözlemlenmiştir. Bu değişikliğin nedeni ise kuvvetli asitler ile yapılan ön işlemin sonunda yapıda kusurların oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Ön işlemlenmiş grafitte uygulanan oksidasyon işleminden sonra grafit tabakaları arasındaki mesafe eklenen fonksiyonel gruplar sayesinde tabaka mesafesinin araları açılmış ve düzlemler arası mesafe  $d = 8,1854 \text{ \AA}$  ‘a çıkmıştır. Çünkü

grafitin c-eksenindeki zayıf bağlar oksidasyon işlemi sırasında kırılarak yerlerine fonksiyonel gruplar bağlanmıştır. Oksidasyon işlemi aynı zamanda yapının tamamen değişmesine sebep olmaktadır. Bu işlem sonucunda başlangıçtaki  $2\theta=26,6^\circ$ 'deki pikin tamamen kaybolup  $10,7^\circ$ 'de bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu sonuç grafitin tamamının oksitlendiğine işaret eder ve başarılı bir oksidasyon işlemi uygulandığının kanıtıdır.



Şekil 7.2. Pulcuklu grafit, ön işlemlenmiş grafit ve grafen oksitin X-ışınları desenleri.

İndirgenmiş grafen oksit ve grafen oksitin X-ışınları analizleri Şekil 7.3.'de verilmiştir. İndirgeme sonrası yapıda bulunan oksijenli fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşır ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşmasına sebep olur. Bu grupların yapıyı terk etmesinin ardından geride sadece karbon örgüsü kalmaktadır. Bu nedenle oksidasyon sonrası  $10,7^\circ$ 'ye kayan pik tekrar tipik karbon piki olan  $26,6^\circ$ 'de gözlenmiştir. Ön işlemlenmiş grafit ile karşılaştırıldığında şiddeti oldukça düşüktür ve düzlemler arası mesafe  $d = 3,3708 \text{ \AA}$ 'dir. X-ışınları analizlerinden elde edilen verilerle grafitten indirgenmiş grafen oksit yapısına kadar dönüşümde düzlemler arası mesafelerde hesaplanmış ve Tablo 7.1.'de sunulmuştur.



Şekil 7.3.Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin(grafen) X-ışınları desenleri.

Tablo 7.1.Üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XRD ile ölçülen düzlemler arası mesafesi.

Numune	Düzlemler arası mesafe (Å)
Pulcuklu grafit	3,3459
Ön işlemlili grafit	3,3658
Grafen oksit	8,1854
İndirgenmiş grafen oksit	3,3708

İndirgenmiş grafen oksitin tabaka sayısı Debye–Scherrer bağıntısı ile hesaplandığında;

$$La = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

$$n = \frac{La}{d} \quad (7.2)$$

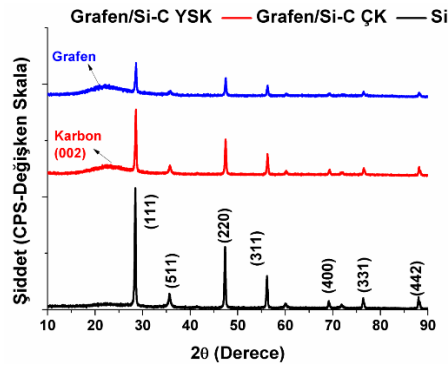
$$L_0 = \frac{0.89 \times 1.54059}{0.0367 \times \cos 13.3} = 38,357 \quad (7.3)$$

$$n = \frac{40.568}{3.3708} = 11 \text{ tabaka olarak hesaplanmıştır.}$$

Ticari olarak satın alınan Si nano partikülleri, yolk-shell Si@C nano partikülleri ve grafen-Si@C yolk-shell elektrotlarına ait X-ışını paternleri Şekil 7.4.'de gösterilmiştir. Saf silisyuma uygulanan X-ışını analizleri JCPDS kart numarası 75-0589 ile birebir uyum göstermiştir. Paternlerden de anlaşılacağı üzere kübik kristal yapıda ve  $a=b=c=0,732$  nm kafes parametrelerine sahip nano Si partikülleri görülmektedir. Şekil 7.4.'den de görüleceği üzere Si partiküllerinin en şiddetli pikleri (111), (220), (311) ve (422) yönlerine ait olduğu da görülmüştür. Karbürizasyon işlemi sonrasında



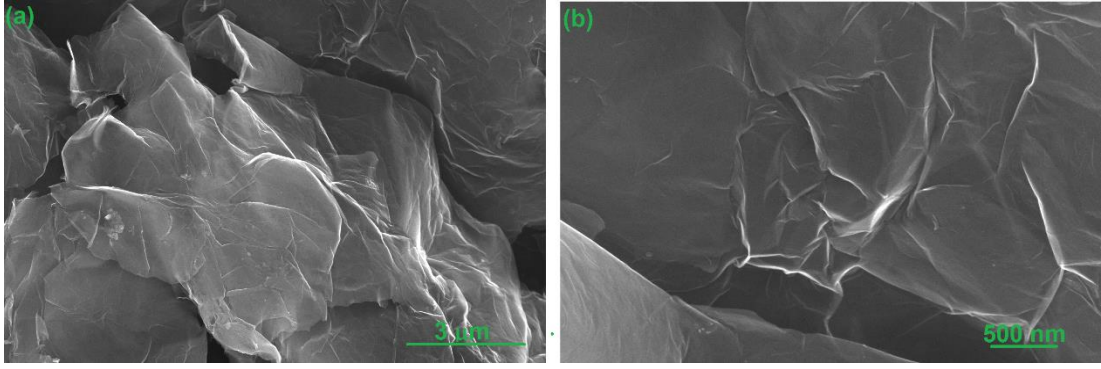
oluşturulan malzemeye asidik işlem uygulanarak elde edilen yolk-shell Si-C kompozit nanomalzemesinin X-ışınları paternlerinde ise karbona has (002) pikinin ortaya çıktığı ve Si nanopartiküllerinin pik şiddetlerinin ise düştüğü görülmüştür. Karbonun karakteristik (002) düzleminin elde edilmesi Si yüzeyinde oluşturulan yumurta sarısı/kabuk karbon tabakasının kristalin formda çekirdeklendiğini göstermiştir. Grafen/Si-C yolk-shell serbest elektrotlarının XRD paternleri de Şekil 7.4.'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi karbon kaplama sonrası ve grafen miktarına bağlı olarak Si partiküllerinin şiddetleri yüksek oranda düşmüştür. Bununla birlikte grafene ait olan amorf benzeri pik ise 24,5 °C'de görülmüştür. Grafen oksitten grafene dönüşüm sırasında fonksiyonel gruplar yapıdan uzaklaştırılmış ve geride sadece grafene ait karbon örgüsü kalmıştır. X-ışınları paternlerinden grafenin düzlemler arası mesafe  $d = 3.7508 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Bunlarla beraber elde edilmiş X-ışınları paternlerinde başka herhangi bir pike rastlanmamış ve bu da elde edile numunelerin empürite içermediğini göstermektedir.



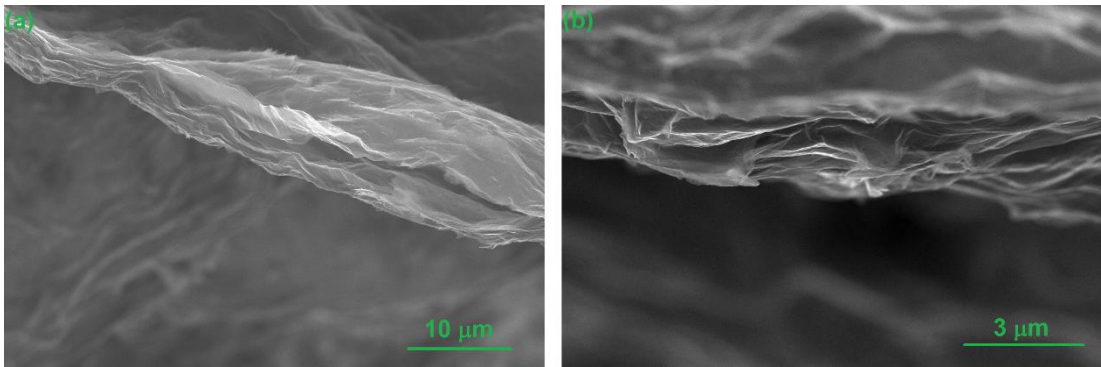
Şekil 7.4. Si, Çekirdek Kabuk/Si-C ve Grafen/Yumurta Sarısı Kabuk/Si-C anot elektrotlarının X-ışınları paternleri.

## 7.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Şekil 7.5.'de çok katmanlı grafenin morfolojisini göstermek üzere FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere grafen tabakaları kırışıklı ve saydam bir yapıya sahiptir. Şekil 7.6.'da ise farklı büyütme oranlarından alınan kesit görüntüleri ile düzlemler arası mesafenin açılarak tabakaların birbirinden ayrıldığı, yani grafitik özelliğin kaybolduğu anlaşılmaktadır.

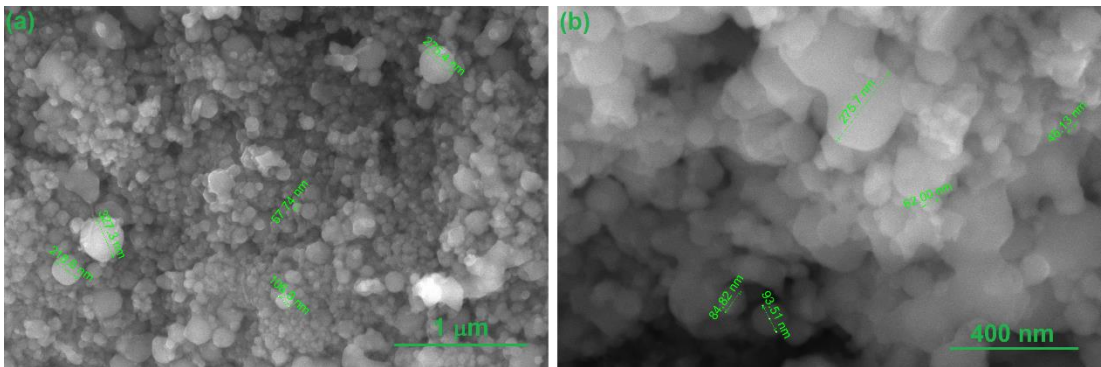


Şekil 7.5. Çok katmanlı grafenin yüzeyine ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri.



Şekil 7.6. Çok katmanlı grafenin kesitine ait farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri.

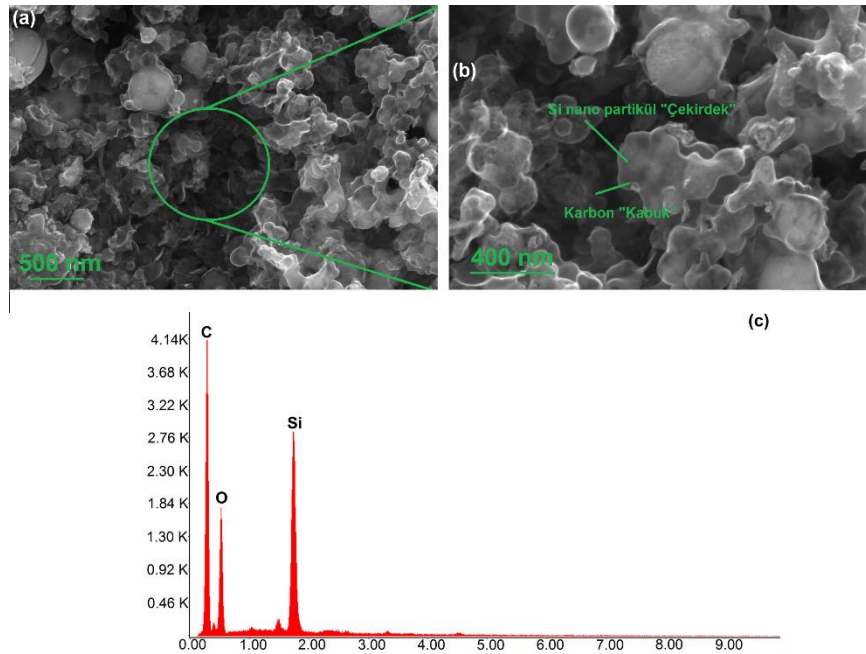
Bu çalışma kapsamında temin edilmiş nano boyutta ticari Si nano partiküllerinin FESEM görüntüleri de Şekil 7.7.'de verilmiştir. Şekil 7.7.'den de görüleceği üzere Si nano partiküllerinin ortalama partikül boyutları yaklaşık 57.74 -327.3 nm civarındadır.



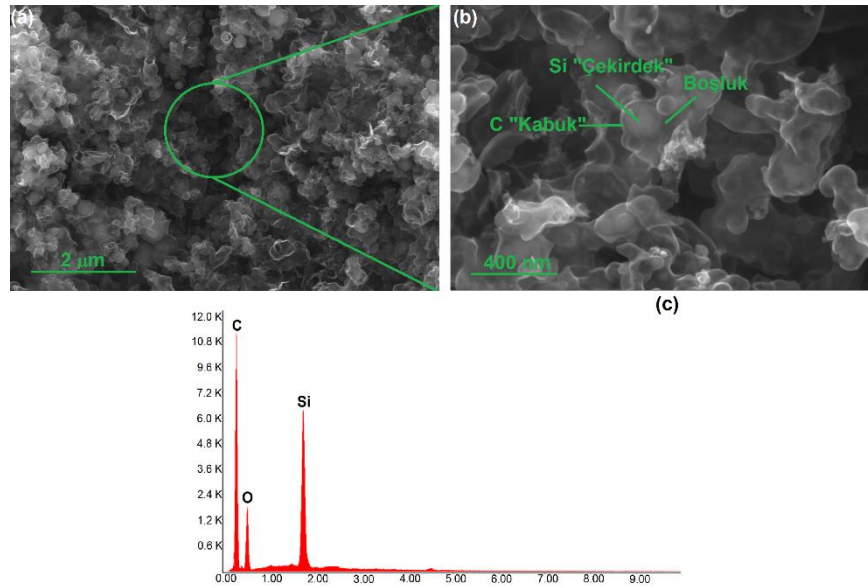
Şekil 7.7. Tez çalışmasında kullanılmış olan ticari Si nanopartiküllerinin FESEM görüntüleri.

Mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonrası elde edilmiş Si esaslı anot elektrotlarının farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışınları

spektroskopisi sırasıyla Şekil 7.8.(a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekil 7.8. (a) ve 7.8.(b)'den de anlaşılacağı üzere Si nano partikülleri karbon bir kabuk ile birbirlerine başarılı bir şekilde bağlanmış ve bir karbon ağ şebekesi yoluyla birbirleri ile önemli ölçüde temas halindedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere oluşan karbon tabakasının kalınlığı yaklaşık 3-5 nm'dir. Deneysel çalışmalardan elde edilen diğer önemli bir bulgu ise gerek Si nano partiküllerin gerekse karbon kaynağı olarak kullanılmış olan glikozun miktarları değiştirilerek kaplama kalınlığının istenilen ölçüde ayarlanabileceğini göstermiştir. Elde edilmiş kompozit yapının elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizi de gerçekleştirilmiş ve Şekil 7.8. (c)'de sunulmuştur. Sentezlenmiş kompozit yapının yüzeyinden alınan analiz spektrumunda karbon kabuğun ve Si çekirdeğin pikleri elde edilmiştir. Karbon veya Si'dan farklı herhangi bir pikin elde edilmemesi kompozit yapının aynı zamanda yüksek safiyetli olduğunu da göstermektedir.



Şekil 7.8. Çekirdek/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.

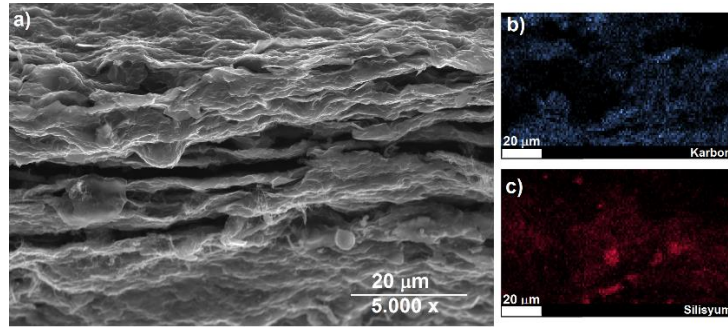


Şekil 7.9. Yumurta Sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş Si nanopartiküllerinin (a) ve (b) farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri (c) enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.

Mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonrası elde edilmiş Si esaslı anot elektrotlarının HF ile dağlama sonrasında farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi sırasıyla Şekil 7.8.(a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yaklaşık 57.74 -327.3 nm boyutlarında küresel yapılar görülmektedir. Mikrodalga destekli karbürizasyon yoluyla çözelti içerisinde çözüldürülmüş glikozun dekompozisyona uğraması ile kurban tabaka olarak kaplanmış  $\text{SiO}_2$  yüzeyinde iletken bir karbon tabakası elde edilmiştir. HF ile dağlama sonrasında kurban tabaka yüzeyden uzaklaştırılmış ve boşluk ihtiva eden Yumurta sarısı/kabuk modelinde anot elektrotları elde edilmiştir. Elde edilen karbon tabakası Si partikülleri arasında iyi bir elektrik bağlantısı sağlamanın yanı sıra elektrokimyasal prosesler süresince kararlı bir SEI tabakasının oluşmasını da sağlayarak pilin çevrim kapasitesini önemli ölçüde koruyacaktır.

Yumurta sarısı/Kabuk modelinde sentezlenmiş anot elektrotları vakum filtrasyon yöntemi ile grafen ile serbest elektrotlar haline getirilmiştir. Elde edilmiş elektrotların kesit görüntüsü ve EDS noktasal haritalama görüntüleri sırasıyla Şekil 7.10.(a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere vakum filtrasyon işleminden sonra Si nano partikülleri grafen tabakalarının arasına homojen bir şekilde dağılmıştır. Bunun yanı sıra oldukça kıvrımlı mikroyapı yüzeyde nano seviyede çok

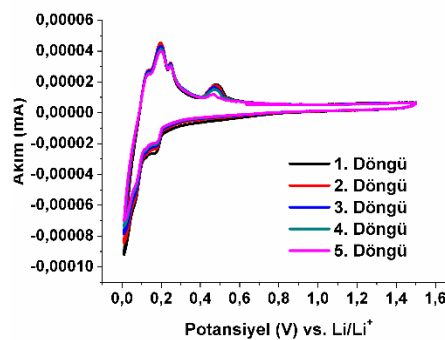
fazla boşluğunda olabileceğini göstermektedir. Amorf karbon tabakası ve grafen içindeki silisyum nano parçacıklar birbirleriyle bağlanmışlardır. Gözeneklerin çoğu karbonizasyon ve vakum filtrasyon işleminden sonra kapanmıştır. Bu durumda grafen /Si-C kompozit yapısı daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmuştur ve Si ile grafen arasındaki temas daha sıkı hale gelmiştir. Bu durumda Si parçacıklarının iletkenliğini daha da artmıştır.



Şekil 7.10. Grafen takviyeli Yumurta Sarısı/Kabuk nanokompozit anot elektrotlarının (a) FESEM görüntüsü ve (b) (c) noktasal EDS haritalama görüntüleri

### 7.3. Elektrokimyasal Testler

Ticari olan Si nano tozlarının çevrimsel voltametri analizleri  $0.1 \text{ mV sn}^{-1}$  tarama hızları ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 7.11.'de sunulmuştur.



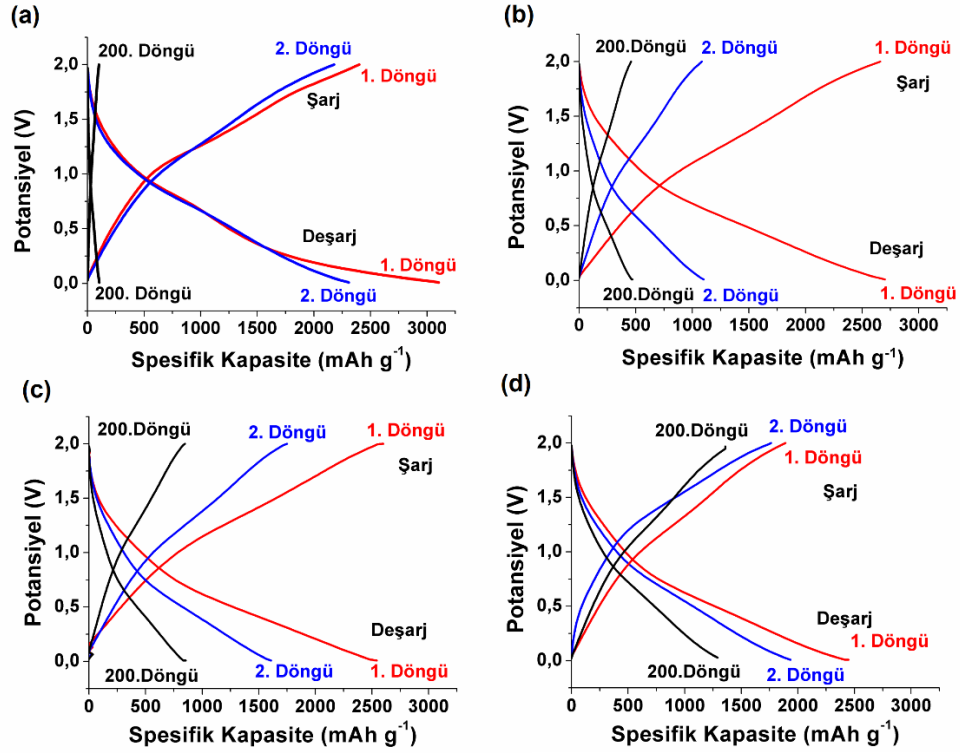
Şekil 7.11. Silisyum yumurta sarısı/kabuk elektrotlarından elde edilmiş çevrimsel voltametri sonuçları.

Şekil 7.11.'de  $\text{Li/Li}^{+}$ ya karşı 0,02-1,5 V aralığında  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk beş döngüdeki çevrimsel voltametri (CV) eğrileri görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV

profilinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Birinci deşarj işleminde, 1,15 V' ta zayıf pik indirgeme sonrasında kalmış minör orandaki grafen oksitteki kalan oksijenin reaksiyonuyla ilgilidir. 0,5-0,9 V arasındaki geniş pik, elektrot yüzeyinde SEI tabakasının oluşumu ile ilgilidir. 0,0 ve 0,2 V arasındaki pikler ise kristalin Si'un amorf  $\text{Li}_x\text{Si}$ 'ye dönüşümüne karşılık gelmektedir. 0,34 ve 0,50 V'da iki anodik pik,  $\text{Li}_x\text{Si}$ 'den amorf Si'ye faz dönüşümü ile ilgilidir. Sonraki piklerde, 0,23 V'da ek bir katodik pik, Li-Si alaşım fazlarının oluşumuna tekabül eder ve anodik pikler, Grafen / Si-C yumurta sarısı / kabuk modelindeki elektrodunun kademeli bir şekilde aktive edilmesiyle oluşabilen döngü artış göstermektedir.

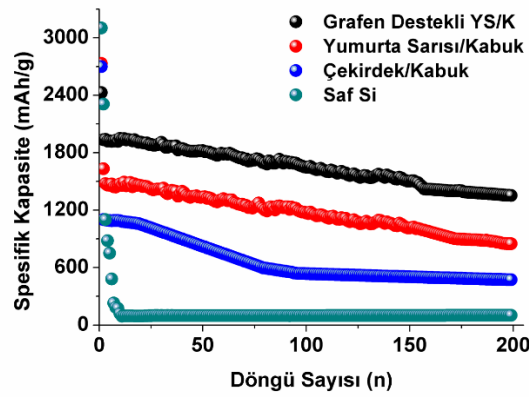
Saf Si, çekirdek/kabuk Si-C, yumurta sarısı/kabuk Si-C ve grafen takviyeli yumurta sarısı/kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri  $20 \text{ mA dm}^{-2}$  (1C) sabit akım yoğunluğunda ve 0,1 ile 2,0 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ikinci ve iki yüzüncü şarj-deşarj eğrileri Şekil 7.12.(a), Şekil 7.12.(b) Şekil 7.12.(c) ve Şekil 7.12.(d)'de sunulmuştur. Şekil 7.12.(a)'dan da görülebileceği üzere nano silisyum partiküllerinin 200 döngü sonunda tamamen tükendiği görülmektedir. Şarj işlemleri boyunca oluşan  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  bileşiği kafes hacmini %300 oranında artırmış ve pilin çok hızlı bir şekilde parçalanarak bozulmasına ve buna bağlı olarak ise akım toplayıcı üzerinden dökülmesine neden olmuştur. 200 döngü sonunda toplam pil kapasitesi  $102 \text{ mAh g}^{-1}$  gibi çok düşük bir değere ulaşmıştır. Ancak ilk deşarj eğrisi incelendiğinde teorik kapasite değerlerine çok yakın olan  $3104 \text{ mAh g}^{-1}$ lık bir deşarj kapasitesi, oda sıcaklığında teorik kapasiteye çok yakın olan ilk devirden sonra elde edilmiştir. İlk çevrimdeki spesifik kapasite, lityum ekleme ve çıkarma sırasında elektrodun yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlı olmaktadır. Bunun yanı sıra ikinci çevrimden sonra spesifik kapasitesinin korunduğunu ve 100 çevrime kadar kapasitesinin saf Si nano tozunda  $120 \text{ mAh/g}$  seviyelerine düştüğü ve bu döngüden sonra hacimsel genleşmelerden kaynaklı olarak  $102 \text{ mAh/g}$  200 çevrim tamamlanmıştır. Ancak, yüzeyleri karbürleşmiş çekirdek/kabuk Si-C ve yumurta sarısı/kabuk Si-C modellerinde sentezlenmiş olan Si-C nano kompozitlerinin ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla  $2700 \text{ mAh/g}$  ve  $2732 \text{ mAh/g}$ , ikinci deşarj kapasiteleri yaklaşık

1100 mAh/g ve 1632 mAh/g ve 200 döngü sonunda ise deşarj kapasiteleri ise yaklaşık 470 mAh/g ve 847 mAh/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 7.12. (a) Saf Si, (b) Çekirdek/Kabuk Si-C, (c) Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve (d) grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri.

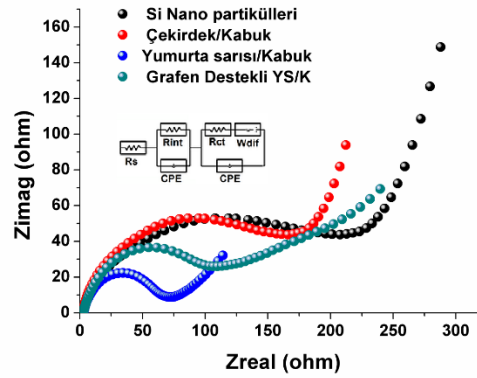
Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının başlangıç şarj kapasitesi ise 2447 mAh/g elde edilmiştir. İkinci ve 200. döngülerde ise bu değerler sırasıyla 1934 mAh/g ve 1358 mAh/g olarak elde edilmişlerdir. Saf Silisyum esaslı anot elektrotlarının çevrimsel performanslarının lityum ile alaşımlama ve dealaşımlama prosesleri boyunca meydana gelen hacimsel değişimlerden büyük oranda etkilendiği bilinmektedir. Ancak, yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının grafen ile takviye edilmesi sonrasında elektrokimyasal olarak aktif partiküllerin hacimsel değişimleri ciddi oranda tolere edilmiş ve aktif partiküllerin pulcuklar şeklinde akım toplayıcının üzerinden dökülme oranı azaltılarak daha düşük polarizasyon değerlerinin ortaya çıkmasına neden olunmuştur. Bu sonuçlar, Grafen destekli yumurta sarısı/kabuk modelindeki Si-C serbest anot elektrotlarının mükemmel bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.13. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri.

Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının döngü sayısı/spesifik kapasite testleri Şekil 7.13'de görülmektedir. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının ilk döngü sonunda spesifik kapasiteleri sırasıyla 3100 mAh/g, 2700 mAh/g, 2732 ve 2447 mAh/g olarak elde edilmiştir. Ancak, Saf Si'dan imal edilmiş elektrodun ömrü 11. döngüden sonra tamamen tükenmiştir. Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının ikinci döngü sonunda hacimsel genişlemelere bağlı olarak spesifik kapasite değerlerinde önemli düşüşlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra söz konusu anot elektrotların 75. çevrim sonrasında kapasite kayıplarında ciddi azalmalar olduğu Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının 200 döngü sonunda toplam kapasitelerinin sırasıyla ve %45, %32 ve %13'nün korunduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra saf Sn tozunun çevrim performansı çok zayıftır ve 75 çevrimden sonra spesifik kapasitesi 93,7 mAh/g olarak elde edilmiştir. Yumurta sarısı/Kabuk Si-C nanokompozit elektrotları kendine özgü yapısından grafenin yolk-shell üzerinde sinerjik enerjisinden dolayı performans önemli ölçüde geliştirilmiştir.





Şekil 7.14. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının elektrokimyasal impedans spektroskopisi testleri.

Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek-orta frekanstaki yarı çember lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzey (SEI)'e hareket ve film direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarıçember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarıçember, hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarı çemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir. Bu devre üç tane seri dirençten ve bunlara paralel, sabit faz elemanlarından (CPE) oluşmaktadır. Burada,  $R_e$  elektrolit ve hücre bileşenlerinin direncini,  $R_{sei}$  yüzeyde oluşan filmin direncini (ilk yüksek frekanslı yarı çember),  $R_{int}$  aktif malzeme ve akım toplayıcı veya PVDF yapıştırıcı arasındaki elektronik temas direncini göstermektedir (ikinci HF yarı çember).  $R_{ct}$  ise elektrot reaksiyonu için yük transfer direncini göstermektedir (orta frekanslı yarı çember).

Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının 10 çevrim sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları Şekil 7.14.'de gösterilmiştir. EIS analizleri düğme tipi CR2016 pilleri kullanılarak ilk şarj/deşarj sonrası alınmıştır. EIS analizinin 10 döngü sonunda yapılması metalik Lityum ile elektrolit arasında meydana gelebilecek arayüzey direncinin ortadan kaldırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir.  $R_s$  elektrolit ve hücre bileşenleri arasındaki direnci,  $R_{int}$  ise katot yüzeyinde meydana gelebilecek bir katı elektrolit arayüzeyi direncini ifade etmektedir.  $R_{ct}$  bileşeni ise şarj transfer direncini ve  $W_{dif}$  ise elektrot yüzeyine lityum iyonlarının difüzyonunu

göstermektedir. Saf Si, Çekirdek/Kabuk Si-C, Yumurta sarısı/Kabuk Si-C ve grafen takviyeli Yumurta sarısı/Kabuk Si-C serbest anot elektrotlarının Rct değerleri sırasıyla 228  $\Omega$ , 172  $\Omega$ , 103  $\Omega$  ve 67  $\Omega$  olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş söz konusu değerler gerek saf Si'nin gerek yolk-shell yapısına dönüşümü gerekse grafen takviyesiyle şarj transfer direnci niteliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir. Grafen / SiC elektrotlarındaki önemli direnç değişimi, grafen takviyesine ek olarak karbon katmanına bağlıdır, bu da elektrik iletkenliğini artırır ve direncin arttırmasına engel olur. Bu sonuçlar, kaplanan karbon tabakasının tüm elektrodun elektrik iletkenliğini kolaylaştırabileceğini ve akım toplayıcıdan aktif maddelere etkin elektron taşıma yolları sağlayabileceğini göstermektedir.

## **BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

### **8.1. Sonuçlar**

Bu tez çalışmasında Si nano tozlarına takviye fazı olarak grafen kimyasal indirgeme yöntemlerinden olan Hummers metodu kullanılarak pulcuklu grafitten üretilmiştir. Anot malzemesi olarak kullanılacak olan silisyum nano tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek için üretilmiş olan Si tozları önce mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile karbon kaplanmış ve sonrasında ise vakum filtre grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. Sentez sonrası üretilen elektrot malzemelerin stokiometrisi ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Yapılan analizlerde Si tozlarının herhangi bir empürüte içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür. Si, SiC, SiC-Grafen anot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 0V ile 2V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiş. Bunun yanı sıra Grafen / SiC elektrotu sırasıyla birinci döngüde ve 200. döngüde 851 mAh g<sup>-1</sup> ve 1290 mAh g<sup>-1</sup> kadar yüksek geri dönüşüm kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin ve grafen takviyesinin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

### **8.2. Öneriler**

1. Saf silisyum tozlarının üretiminde sabit molaritede çözeltiler ve sabit miktarlarda kimyasal ürünler kullanılmıştır. Molarite miktarı değiştirilerek silisyum tozlarının mikroyapı ve morfolojileri geliştirilebilir.

2. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kullanılarak üretilmiş olan silisyum tozlarının yüzeyleri grafen ile kaplanabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.
3. Silisyum saf bir şekilde sabit bir miktarda kullanılmıştır. Stokiyometrik oranları değiştirilerek farklı malzemeler ile katkılandırılabilir ve daha yüksek kapasite değerleri elde edilebilir.
4. Hummers metodu ile üretilmiş grafenin tabaka sayısının yaklaşık 20 olduğu bilinmektedir. Hummers metodu yerine daha düşük tabakalı ve daha kısa süre içerisinde grafen üretimi sağlanabilen elektrokimyasal soyma işlemi gerçekleştirilebilir. Böylelikle hem zamandan hem de yüksek maliyetlere sahip kimyasalların kullanımından da tasarruf edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] David J. Lockwood, D.J., Nanotechnology for Li-ion Batteries, 1-280.
- [2] Zhao, L., Zhou, M., Doi, T., Okada, S., Yamaki, J-I., Thermal characteristics of nongraphitizable carbon negative electrodes with electrolyte in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55:125–130, 2009.
- [3] Zhang, W., , A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 196, 13–24, 2011.
- [4] [http://tap.org.tr/dunyadaki\\_pil\\_pazarina\\_gelen\\_bakis-89.html](http://tap.org.tr/dunyadaki_pil_pazarina_gelen_bakis-89.html) Erişim tarihi : 05/06/2017
- [5] Liu, Y., Gio,H., Li, X., Wang, Z., Storage performance with different charged state of manganese spinel battery, *Ionics*, 18:643–648, 2012.
- [6] Liu, H., Wang, G., Liu J., Qiao, S., Ahn, H., Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance., *J. Mater. Chem.*, 21, 3046, 2011.
- [7] Shukla, A. K., Kumar, T. P., Materials and processing for lithium-ion batteries., *Curr. Sci.*, 94, 314, 2008.
- [8] Besenhard, J. O., Yang, J., Winter, M., Will Advanced lithiumalloy anodes have a chance in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 68, 87, 1997.
- [9] Chan, C. K., Zhang, X. F., Cui, Y., High capacity li-ion battery anodes using Ge nanowires., *Nano Lett.*, 8, 307, 2008.
- [10] Hatchard, T., Dahn, J., In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon., *J. Electrochem. Soc.* 151, A838, 2004..
- [11] Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y., Miyasaka, T., Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithiumion- storage material., *Science*, 276, 1395, 1997.

- [12] Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupre, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., Guyomard, D., The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries., *J. Mater. Chem.*, 21, 6201, 2011.
- [13] Burba, C.H., M., Frech, R., Electrochemical, spectroscopic, and thermal investigations of  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$  anodes during the first discharge., *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1233, 2005.
- [14] Huang X.K., Pu H.H., Chan J.B., Cu S.M. i, Hallac P.B., Jiang J.W., Improved Cyclic Performance of Si Anodes for Lithium-Ion Batteries by Forming Intermetallic Interphases between Si Nanoparticles and Metal Microparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 11965,2013.
- [15] Jing S., Jiang H., Hu Y., Shen J., Li C., Face-to-Face Contact and Open-Void Coinvolved Si/C Nanohybrids Lithium-Ion Battery Anodes with Extremely Long Cycle Life, *Adv. Funct. Mater.*, 25, 5395, 2015.
- [16] Aktaş S., Bitmiş lityum-ion ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanımı ve fray-farthing-chen (FFC) \_ambridge prosesi ile metalik kobalt üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,:12-13,2007.
- [17] Gabrisch H., Yazimi R., Fultz B., Hexagonal to cubic spinel transformation in lithiated cobalt oxide – TEM Investigation. *J. Electrochem. Soc.*; 151: A891-897, 2004.
- [18] Taraskon JM., Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*;;414:359-367, 2001.
- [19] Macdonald D. D. Ve Schmuki, P. (2007). *Electrochemical Engineering*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*,5,379-423,2007.
- [20] Vincent, C. A.. Lithium Batteris: a 50 year perspective, 1959-2009. *Solid State Ionics*, 134, 159-167,2000.
- [21] Yoshio, M., Brodd, R. J. Ve Kozawa, A.. *Lithium-Ion Batteries*, New York, ABD, Springer,2009.
- [22] Polat, B.D., Keleş, Ö., Lityum İyon Pil Teknolojisi, Türk Mühendisler ve Mimar Odaları Birliği, 42-48.
- [23] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin G., *Li-ion Battery Materials: Present And Future*, *Materials Today*, 18, 252-264, 2015.
- [24] Scrosati, B., Garche, J., *Lithium batteries: Status, Prospects and Future*, *Journal of Power Sources*, 195, 2419–2430, 2010.

- [25] Miller, P., Automotive Lithium-Ion Batteries, Johnson Matthey Technol. Rev., 59, 4–13, 2015.
- [26] Oswal, M., Paul, J., Zhao, R., A Comparative Study of LFP Batteries and Traditional Lithium Batteries, 1-28, 2010.
- [27] Lange, J.G. Improving Lithium-Ion Battery Power And Energy Densities Using Novel Cathode Architectures And Materials (yüksek lisans tezi), University of Illinois ,2012.
- [28] Verma, B. and Mairel, P. And Novak, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries, Journal of Electrochimica Acta 55, 6332–6341,2010.
- [29] He, P., Yu, H., Li, D., Zhou, H., Layered Lithium Transition Metal Oxide Cathodes Towards High Energy Lithium-ion Batteries, J. Mater. Chem., 22, 3680–3695, 2012.
- [30] Deng, D., Li-ion Batteries: Basics, Progress, And Challenges, Energy Science and Engineering, 3, 385–418, 2015.
- [31] Chen, R., Zhao, T., Zhang, X., Li, L., Wu, F., Advanced Cathode Materials For Lithium-ion Batteries Using Nanoarchitectonics, Nanoscale Horiz., 1, 423-444, 2016.
- [32] Xu,B., Qian, D., Wang, Z., Meng Y.S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, Materials Science and Engineering R, 7, 51–65, 2012.
- [33] Casas, CH. and Li, W.. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, Journal of Power Sources 208, 74–85,2012.
- [34] Taraskon Jm., Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature,;414:359-367, 2001.
- [35] Aurbach, D. and Talyosef, Y. and Markovsky, B. and Markevich, E and Zinigrad, E. and Asraf, L. and Gnanaraj, J.S. and Kim, H.,. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, Journal of Electrochimica Acta 50, 247–254, 2004.
- [36] Pistoia, G., Zane, D., Zhang, Y., Some Aspects of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrochemsitry in the 4 Volt Range, J. Electrochem. Soc., 142, 2551-2557, 1995.

- [37] Mohameda, N.S., and Arof, A.K.. Investigation of electrical and electrochemical properties of PVDF-based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 132 (1-2), 229–234,2004.
- [38] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., " Electric field effect in atomically thin carbon flims", *Science* 306, 666-669, 2004.
- [39] Geim, A.K., Novoselov, K.S.,. “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, 6:183-191,2007.
- [40] Novaselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Dubonos, S.V., Gregorievan, I.V., Firsov, A.A.. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438,2005
- [41] Zhang, Y., *Electronic Transport in graphene*, ProQuest Dissertations and Theses, Columbia University, 2006.
- [42] P.R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review.*, 71: 622-634, 1947.
- [43] Ni, Z. H., Wang, H. M., et. al., Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy, *Nano Lett.*, NL071254M, 2007.
- [44] Teo, G., Wang, H., Visibility study of graphene multilayer structures. *Journal of Applied Physics.*, 103,124302, 2008.
- [45] Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R.S.,. “Hydrazine-reductionof graphite- and graphene oxide”, *Carbon*, 49:3019-3023 2011.
- [46] Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu R., Subrahmanyam K.S.,. “Some novel attributes of graphene”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1:572-580 2010.
- [47] Li, X., Borysenko, K. M., Buongiorno, N. and Kim, K. W.,Electron transport properties of bilayer graphene, *Physical Review B* 84, 195453,2011.
- [48] Pei, S., Cheng, H.M.,. “The reduction of graphene oxide”, *Carbon*, 50:3210-3228 2012.
- [49] Nonikov, D.S., 'Elastik Scattering Theory and transport in graphene', *Phys. Rev. B.*, 76, 245435, 2007.
- [50] Bayat, D., ‘Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkileri’, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 3-5, 2010.



- [51] Chua, C. K., & Pumera, M.. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312, 2014.
- [52] Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30-35, 2009.
- [53] Park, S., & Ruoff, R. S.. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224,2009.
- [54] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. . Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-U875,2009.
- [55] Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Zhang, J. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6,2013.
- [56] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S.. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71,2010.
- [57] Arseven, M., ‘Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi’, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı,6-14,2011.
- [58] Hofmann, U. & König, E. Untersuchungen über graphitoxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 234, 311–336 1937.
- [59] Staudenmaier, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1481–1487 1898..
- [60] 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*, 48:4466-4474 2010.
- [61] Chen, W., Yan, L., Bangal, P.R.,. “Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds”, *J. Phys. Chem. C*, 114:19885-19890, 2010.
- [62] Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M.. Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2292-2298, 2012.

- [63] Zhang, J. L., Yang, H. J., Shen, G. X., Cheng, P., Zhang, J. Y., & Guo, S. W., Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46(7), 1112-1114, 2010.
- [64] Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M.. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334, 2011.
- [65] Peng, X., Ahuja, R.,. "Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC", *Nano Lett.*, 8 (12): 4464–4468, 2008.
- [66] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4 (8),4806-4814, 2010.
- [67] Hummers, W.S., Offeman, R.E.,. "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 80:1339 1958.
- [68] Zhang T., Ge J., Hu Y., Zhang Q., Aloni S., Yin Y., Formation of hollow silica colloids through a spontaneous dissolution–regrowth process, *Angewandte Chemie* 120, 5890, 2008.
- [69] 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, 3315, 2012.
- [70] Wang D. P., Zeng H. C., *Chemistry of Materials*, "Nanocomposites of Anatase- Polyaniline Prepared via Self-Assembly", *Journal of Physical Chemistry*, 21, 4811– 4823, 2009.
- [71] Yanga J., -XiaoWang Y.,-LeiChou S., Zhang R., YanfeiXu, JianweiFan, - xianZhang W., KunLiu H., DongyuanZhao, ShiXueDou "Yolk-shellsilicon mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium ion batteries" *Nano Energy*18, 133–142, 2015.
- [72] Lou X.W., Wang Y., Yuan C., Lee J.Y., Archer L.A., "Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity" *Advanced Materials*, 18, 2325–2329, 2006.
- [73] Vriezema D.M., Aragonés M.C., Elemans J.A.A.W., Cornelissen J.J.L.M., Rowan A.E., Nolte R.J.M., "Self-assembled nanoreactors " *Chemical Reviews*, 105, 1445–1489, 2005.
- [74] Lou X.W., Archer L.A., "A General Route to Nonspherical Anatase TiO<sub>2</sub> Hollow Colloids and Magnetic Multifunctional Particles" *Advanced Materials*, 20, 1853–1858, 2008.

- [75] Zhang T.R., Ge J.P., Hu Y.X., Zhang Q., Aloni S., Yin Y.D., “Formation of hollow silica colloids through a spontaneous dissolution-regrowth process”. *Angewandte Chemie, International Edition*, 47, 5806–5811, 2008.
- [76] Zheng J., Wu B.H., Jiang Z.Y., Kuang Q., Fang X.L., Xie Z.-X., Huang R.-B., Zheng L.S., “Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process” *Chemistry – An Asian Journal*, 5, 1439–1444, 2010.
- [77] Fang Q.L., Xuan S.H., Jiang W.Q., Gong X.L., “Size-dependent catalytic properties of Au nanoparticles supported on hierarchical nickel silicate nanostructures” *Advanced Functional Materials*, 21, 1902–1909, 2011.
- [78] Papat A., Hartono S.B., Stahr F., Liu J., Qiao S.Z., Lu G.Q.M., “Mesoporous silica nanoparticles for bioadsorption, enzyme immobilisation, and delivery carriers” *Nanoscale*, 7, 2801–2818, 2011.
- [79] Zhang L., Qiao S.Z., Jin Y.G., Chen Z.G., Gu H.C., Lu G.Q.M., “Magnetic hollow spheres of periodic mesoporous organosilica and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals: fabrication and structure control” *Advanced Materials*, 20, 805–809, 2008.
- [80] Shmakov S.N., Pinkhassik E., “Simultaneous templating of polymer nanocapsules and entrapped silver nanoparticles” *Chemical Communications*, 46, 7346–7348, 2010.
- [81] Yang H.G., Zeng H.C., “Preparation of Hollow Anatase TiO<sub>2</sub> Nanospheres via Ostwald Ripening” *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 3492–3495, 2004.
- [82] Cho E.C., Camargo P.H.C., Xia Y.N., “Synthesis and Characterization of Noble- Metal Nanostructures Containing Gold Nanorods in the Center” *Advanced Materials*, 22, 744–748, 2010.
- [83] Gong X.Z., Yang Y., Huang S.M., “A Novel Side-Selective Galvanic Reaction and Synthesis of Hollow Nanoparticles with an Alloy Core” *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 18073–18080, 2010.
- [84] Yin Y.D., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorijai G.A., Alivisatos A.P., “Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect” *Science*, 304, 711–714, 2004.
- [85] M. Miyare, J.S. Wainright, R.F. Savinell Nano-Porous Silicon For Gas Sensor and Fuel Cell Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 148, A898, 2001.
- [86] N. Gyoko, I. Naohiro, Y. Jingrong ve T. Koji, Au/Porous silicon-based sodium borohydride fuel cells *Electrochemistry*, 73 939, 2005.

- [87] Francois Ozanam, Michel Rosso “Silicon as anode material for Li-ion batteries” *Materials Science and Engineering B*, 2016.
- [88] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J., Power Sources*; 163,1003, 2007.
- [89] A.Patil, A., Patil, V., Shin, D., Choi, J., Paik, D., Yoon, S.J., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.*,; 43: 1913, 2008.
- [90] Wang, W., Datta, M.K., Kumta, P.N., Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries. *J. Mater. Chem*; 17: 3229, 2007.
- [91] Wu, H., Chan, G., J.W., Choi, Ryu, I., Yao, Y., Mcdowell, M.T., Lee, S.W., Jackson, A., Yang, Y., Hu, L., Cui, Y., Stable cycling of double walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control, 2012.
- [92] A.N. Dey, Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes *J. Electrochem. Soc.* 118 1547–1549, 1971.
- [93] R.N. Seefurth, R.A. Sharma, Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode *J. Electrochem. Soc.* 124 1207–1214, 1977.
- [94] Chan, C.K., Ruffo, R., Hong, S.S., Huggins, A., Cui, Y., Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *J., Power Sources*,; 189: 34, 2009.
- [95] A.M. Wilson, J.N. Reimers, E.W. Fuller, J.R. Dahn, Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers *Solid State Ion.* 74 249–254, 1994.
- [96] H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, Z.G. Wu, Y. Liang, A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 547–549,1999.
- [97] Kim, H., Cho, J., Superior Lithium Electroactive Mesoporous Si@Carbon Core- SShell Nanowires for Lithium Battery Anode Material. *Nano Lett.*,; 8: 3688, 2008.
- [98] C. Xiao, N. Du, H. Zhang, D. Yang, *J. Alloy. Compd.* 587 807–811. Improved cyclic stability of Mg<sub>2</sub>Si by direct carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries, 2014.
- [99] Kwon, Y., Park, G.S., Cho, J., Synthesis and electrochemical properties of lithium-electroactive surface-stabilized silicon quantum dots. *Electrochim. Acta*,; 52: 4663, 2007.

- [100] Dimov, N., Fukuda, K., Umeno, T., Kugino, S., Yoshio, M., Characterization Of Carbon-Coated Silicon: Structural Evolution And Possible Limitations. *J. Power Sources*, 88: 114, 2003.
- [101] Li, H., Huang, X., Chen, L., Zhou, G., Zhang, Z., Yu, D., Mo, Y.J., Pei, N., The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature.; 135: 181, 2000.
- [102] Wang, W., Datta, M.K., Kumta, P.N., Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.*,; 17: 3229, 2007.
- [103] Maranchi, P., Hepps, A.F., Evans, A.G., Nuhfer, N.T., Kumta, P.N., Interfacial Properties of the a-Si/Cu :Active–Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries Batteries, Fuel Cells, and Energy Conversion. *J. Electrochem. Soc.* 153, 1246, 2006.
- [104] Y. Li, G. Xu, L. Xue, S. Zhang, Y. Yao, Y. Lu, O. Toprakci, X. Zhang, J. Enhanced rate capability by employing carbon nanotube-loaded electrospun Si/C composite nanofibers as binder-free anodes *Electrochem. Soc.* 160, A528–A534, 2013.
- [105] Kim S.P., Duin A.C.T., Shenoy V.B., Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *J. Power Sources*, 196, 8590–8597, 2011.
- [106] R. Epur, M. Ramanathan, M.K. Datta, D.H. Hong, P.H. Jampani, B. Gattu, P.N. Kumta, Scribable multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposites: a viable lithium-ion battery system *Nanoscale* 7 3504–3510, 2015.
- [107] N.T. Hieu, J. Suk, D.W. Kim, O.H. Chung, J.S. Park, Y. Kang, Synth. Silicon nanoparticle and carbon nanotube loaded carbon nanofibers for use in lithium-ion battery anodes *Met.* 198 36–40, 2014.
- [108] M. Zhou, T. Cai, F. Pu, H. Chen, Z. Wang, H. Zhang, S. Guan, Graphene/carbon-coated Si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 3449–3455, 2013.
- [109] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J., Power Sources*,; 163: 1003, 2007.
- [110] Chan, C.K., Peng, H., Lin, G., Mcilwrath, Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3: 31, 2008.

- [111] 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, 1467–1470, 2010.
- [112] 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, 3315, 2012.
- [113] Wang D. P., Zeng H. C., *Chemistry of Materials*, “Nanocomposites of Anatase- Polyaniline Prepared via Self-Assembly”, *Journal of Physical Chemistry*, 21, 4811– 4823, 2009.
- [114] Yanga J., -XiaoWang Y.,-LeiChou S., Zhang R., YanfeiXu, JianweiFan, - xianZhang W., KunLiu H., DongyuanZhao, ShiXueDou “Yolk-shell silicon mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superiorlithiumionbatteries” *Nano Energy*18, 133–142, 2015.
- [115] Vriezema D.M., Aragonés M.C., Elemans J.A.A.W., Cornelissen J.J.L.M., Rowan A.E., Nolte R.J.M., “Self-assembled nanoreactors “ *Chemical Reviews*, 105, 1445–1489, 2005.
- [116] Zheng J., Wu B.H., Jiang Z.Y., Kuang Q., Fang X.L., Xie Z.-X., Huang R.-B.,Zheng L.S., “Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process” *Chemistry – An Asian Journal*, 5, 1439–1444, 2010.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Deniz Nalci, 23.10.1988'da İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimi halen devam etmektedir.