

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YUMURTA-KABUK MORFOLOJİLİ HİBRİT
Si/GRAFEN/KNT NANOKOMPOZİT LİTYUM İYON
PİL ANOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ubeyd TOÇOĞLU

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

Eylül 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YUMURTA-KABUK MORFOLOJİLİ HİBRİT
Si/GRAFEN/KNT NANOKOMPOZİT LİTYUM İYON
PİL ANOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ubeyd TOÇOĞLU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 03/09/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye**

**Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye**

**Prof. Dr.
Şaban PATAT
Üye**

**Prof. Dr.
Suat PAT
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.

Ubeyd Toçoğlu

15.06.2020

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkılarını, desteğini ve tecrübelerini asla esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a ve Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmama olan maddi ve manevi katkılarından dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarını 214M125 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | viii |
| TABLolar LİSTESİ | xii |
| ÖZET | xiv |
| SUMMARY | xv |

BÖLÜM 1.

| | |
|-------------|---|
| GİRİŞ | 1 |
|-------------|---|

BÖLÜM 2.

| | |
|---|----|
| LİTYUM İYON PİLLER | 8 |
| 2.1. Giriş | 8 |
| 2.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi | 13 |
| 2.3. Lityum İyon Pil Elektrokimyası ve Performans Değerlendirmesi | 15 |
| 2.3.1. Standart serbest enerji ve elektromotor kuvveti | 17 |
| 2.3.2. Temel kavramlar ve hücre performansı | 19 |
| 2.3.3. Katı-elektrolit arayüzeyi (SEI) | 25 |
| 2.4. Lityum İyon Pil Elemanları | 31 |
| 2.4.1. Anot malzemeleri | 33 |
| 2.4.1.1. İnterkalasyon tipi anot malzemeleri | 38 |
| 2.4.1.2. Alaşım tipi anot malzemeleri | 46 |
| 2.4.2. Katot malzemeleri | 53 |
| 2.4.3. Elektrolit malzemeleri | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.4. Seperatör malzemeleri | 59 |
| | |
| BÖLÜM 3 | |
| SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELERİ..... | 61 |
| 3.1. Giriş | 61 |
| 3.2. Lityum İyon Pillerde Silisyum Anot Elektrokimyası ve Karşılaşılan Problemler..... | 62 |
| 3.3. Silisyum Anotlarda Karşılaşılan Problemlere Karşı Genel Çözüm Konseptleri | 68 |
| 3.3.1. Silisyum nano yapılar | 68 |
| 3.3.2. Silisyum/karbon kompozitler | 71 |
| 3.3.3. Alternatif bağlayıcılar | 75 |
| | |
| BÖLÜM 4. | |
| ELEKTRİKLİ ARAÇLAR VE GÜNCEL PİL TEKNOLOJİSİ | 80 |
| 4.1. Elektrikli Araç Özellikleri | 81 |
| 4.2. Elektrikli Araçlar ve Piller | 83 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 89 |
| 5.1. Elektrot Üretimi | 90 |
| 5.1.1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (grafen) üretimi | 90 |
| 5.1.2. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi | 93 |
| 5.1.3. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretimi | 93 |
| 5.1.4. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest anotların vakum filtrasyon tekniği ile üretimi | 97 |
| 5.2. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları | 98 |
| 5.2.1. X-ışını kırınım analizleri (XRD) | 99 |
| 5.2.2. Raman spektroskopisi | 100 |
| 5.2.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) | 101 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri | 102 |
| 5.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA) | 103 |
| 5.2.6. Zeta potansiyeli ölçümleri | 104 |
| 5.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları | 105 |
| 5.3.1. Elektrokimyasal test hücrelerinin hazırlanması | 105 |
| 5.3.2. Çevrimsel voltametri (CV) analizleri | 106 |
| 5.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) | 107 |
| 5.3.4. Galvanostatik şarj/deşarj testleri | 108 |
| BÖLÜM 6. | |
| DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 110 |
| 6.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit (Grafen) Üretimi | 110 |
| 6.2. Yumurta-Kabuk Morfolojili Silisyum Partiküllerinin Üretimi | 116 |
| 6.3. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C Serbest Anotların Üretimi | 126 |
| 6.4. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizi Sonuçları | 135 |
| 6.5. Elektrokimyasal Empedans Analizi (EIS) Sonuçları | 146 |
| 6.6. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testi Sonuçları | 162 |
| 6.7. Çevrim Sonrası Analiz | 181 |
| BÖLÜM 7. | |
| GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 187 |
| KAYNAKLAR | 192 |
| ÖZGEÇMİŞ | 218 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|-------|---|
| AA | : Aljinik asit |
| BETI | : Bisperfloroetansülfonimid |
| Ca | : Anot malzemesinin spesifik kapasitesi |
| Ck | : Katot malzemesinin spesifik kapasitesi |
| CMC | : Karboksimetil selüloz |
| CTAB | : Heksadesi trimetilamonyum bromid |
| CV | : Çevrimsel voltametri |
| CVD | : Kimyasal buhar biriktirme |
| ÇDKNT | : Çok duvarlı karbon nanotüp |
| DEC | : Dietil karbonat |
| DMC | : Dimetil karbonat |
| E | : Hücre voltajı |
| E^0 | : Standart elektromotor kuvveti |
| EC | : Etilen karbonat |
| EDS | : Enerji dağılım spektrometresi |
| EIS | : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi |
| EMC | : Etil metil karbonat |
| F | : Faraday sabiti |
| GO | : Grafen oksit |
| HF | : Hidroflorik asit |
| iGO | : İndirgenmiş grafen oksit |
| KNT | : Karbon nanotüp |
| LCD | : Sıvı kristal panel |
| LCO | : Lityum kobalt oksit |
| LFP | : Lityum demir fosfat |
| LMO | : Lityum manganoksit |

| | |
|------------|--|
| LNO | : Lityum nikel oksit |
| LTO | : Lityum titanat |
| M | : Moleküler ağırlık |
| N | : Malzemenin mol başına taşıyabileceği Li^+ sayısı |
| NCA | : Lityum nikel kobalt alüminyum oksit |
| NMC | : Lityum nikel kobalt mangan oksit |
| OLO | : Aşırı lityumlanmış oksit |
| PAA | : Poliakrilik asit |
| PC | : Propilen karbonat |
| PE | : Polietilen |
| PEO | : Polietilen oksit |
| PP | : Polipropilen |
| PTFE | : Poli tetrafloro etilen |
| PVA | : Polivinil alkol |
| PVDF | : Poli vinilden florür |
| Q | : Elektrik yükü |
| R | : Mutlak gaz sabiti |
| RF | : Resorsinol-formaldehit |
| SBR | : Stiren butadien kauçuk |
| SEI | : Katı elektrolit arayüzeyi |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| T | : Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık |
| TDKNT | : Tek duvarlı karbon nanotüp |
| TEM | : Geçirimli elektron mikroskobu |
| TEOS | : Tetraetil orto silikat |
| TGA | : Termogravimetrik analiz |
| Vocv | : Açık hücre voltajı |
| Vort | : İki terminal arası voltaj farkı |
| Xm | : İnterkalasyon derecesi |
| XRD | : X-ışını difraktometresi |
| δ | : Malzemenin yoğunluğu |
| ΔG | : Serbest enerji değişimi |

| | |
|--------------|-----------------------------------|
| ΔG^0 | : Standart serbest enerji değşimi |
| ζ | : Zeta potansiyeli |
| θ | : Kırınım açısı |
| Ω | : Ohm |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Enerji yoğunluğu açısından farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluğu kıyaslaması | 12 |
| Şekil 2.2. Tipik bir lityum iyon pil hücresinde deşarj reaksiyonunun şematik olarak gösterimi | 14 |
| Şekil 2.3. Tipik bir lityum iyon pil hücresinde şarj reaksiyonunun şematik olarak gösterimi | 15 |
| Şekil 2.4. Lityum iyon pil hücresinden elde edilebilecek ideal bir kronopotansiyometri eğrisi | 22 |
| Şekil 2.5. Lityum iyon pillerde kullanılan çevrimsel voltametri testi sonucu elde edilen eğri | 23 |
| Şekil 2.6. Karbon yüzeyinde SEI oluşumunun şematik olarak gösterimi | 27 |
| Şekil 2.7. Katı/Elektrolit Ara Yüzeyinin çok fazlı mikro yapısının şematik olarak gösterimi | 29 |
| Şekil 2.8. Anot ve katot kapasitesinin lityum iyon pillerde toplam hücre kapasitesi üzerine etkisi | 35 |
| Şekil 3.1. Kristalin silisyumun tipik voltaj profili | 64 |
| Şekil 3.2. Tekrarlayan elektrokimyasal çevrimler sonucu a) silisyum partiküllerinde meydana gelen hacimsel değişim ve hasar b) anot yapısında meydana gelen hacimsel değişim ve hasar oluşumu..... | 65 |
| Şekil 3.3. Karasız katı elektrolit ara yüzeyinin tekrarlayan çevrimsel sonucu kalınlaşması | 67 |
| Şekil 5.1. Grafen oksit üretim adımları | 92 |
| Şekil 5.2. Yumurta - Kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretim aşamalarının şematik olarak gösterimi | 94 |
| Şekil 5.3. Bazik koşullarda resorsinol-formaldehit reçine oluşumu reaksiyonu ... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.4. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrotların üretiminin şematik olarak gösterimi | 98 |
| Şekil 6.1. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait a)X-ışını kırınım analizi sonuçları, b) Raman spektroskopisi analizi sonuçları | 111 |
| Şekil 6.2. a) Grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksit numunelerinden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri | 114 |
| Şekil 6.3. a)Grafit, b)grafen oksit, c)indirgenmiş grafen oksit numunelerine uygulanan EDS analizi sonuçları | 116 |
| Şekil 6.4. Farklı CTAB miktarları kullanılarak silisyum nano partikül dispersiyonlarına uygulanan ZETA potansiyeli ölçümü sonuçları | 117 |
| Şekil 6.5. Silisyum, silisyum dioksit kaplanmış silisyum ve yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerine ait XRD ve Raman analizi sonuçları | 118 |
| Şekil 6.6. a) İşlem görmemiş silisyum, b) silisyum dioksit kaplı silisyum partiküllerinin (Si@SiO ₂), c) karbon kaplı Si@SiO ₂ yapısının (Si@SiO ₂ @C) ve d)yumurta-kabuk silisyum partiküllerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri | 122 |
| Şekil 6.7. a) İşlem görmemiş silisyum, b) silisyum dioksit kaplı silisyum partiküllerinin (Si@SiO ₂), c) yumurta kabuk silisyum partiküllerin EDS analizi sonuçları | 123 |
| Şekil 6.8. Si@boşluk@C kompozit partiküllerinin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri | 124 |
| Şekil 6.9. Yumurta - kabuk silisyum kompozit partiküllerinin TGA analizi grafiği | 125 |
| Şekil 6.10. Tez çalışmasında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan TGA analiz sonuçları | 128 |
| Şekil 6.11. Farklı bileşimlere sahip iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan X-ışını difraksiyon paternleri | 129 |
| Şekil 6.12. Farklı bileşimlere sahip iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan Raman analizi spektral profilleri | 130 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 6.13. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların fotoğrafı | 132 |
| Şekil 6.14. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anolara uygulanan taramalı elektron mikroskobu analizi (a, b, c, d) ve enerji dağılım spektroskopisi ile elde edilen elementel haritalama analizi (e,f) sonuçlarına ait görüntüler | 134 |
| Şekil 6.15. Ağırlıkça a) %10, b) %20, c) %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri | 137 |
| Şekil 6.16. Ağırlıkça a) %10, b) %20, c) %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri | 141 |
| Şekil 6.17. Ağırlıkça a) %10, b) %20, c) %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri | 144 |
| Şekil 6.18. Empedans analizlerinde elde edilen Nyquist eğrilerini temsil eden eşdeğer devre şeması | 148 |
| Şekil 6.19. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anolara uygulanan empedans analizlerine ait Nyquist eğrileri | 150 |
| Şekil 6.20. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri | 152 |
| Şekil 6.21. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri | 155 |
| Şekil 6.22. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri | 157 |
| Şekil 6.23. Warburg bölgesinden elde edilen empedansın radyal frekansın ters kare kökünün fonksiyonu olarak çizildiği grafikler | 160 |
| Şekil 6.24. a)saf silisyum, b)Si@boşluk@C ve c)iGO/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri | 163 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 6.25. a) 1:1-10Si, b) 1:1-20Si ve c) 1:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri | 169 |
| Şekil 6.26. a) 1:2-10Si, b) 1:2-20Si ve c) 1:2-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri | 172 |
| Şekil 6.27. a) 2:1-10Si, b) 2:1-20Si ve c) 2:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri | 176 |
| Şekil 6.28. Tez çalışmasında galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanmış olan tüm anotlara ait çevrim-kapasite grafikleri | 179 |
| Şekil 6.29. Çevrim sonrası uygulanan empedans analizleri sonucunda kullanılan eş değer devre şeması | 182 |
| Şekil 6.30. 2:1-20Si anodunun 100 çevrim sonrası gerçekleştirilen empedans analizi ile elde edilmiş Nyquist grafikleri | 183 |
| Şekil 6.31. 2:1-20Si elektrona 100 çevrim sonunda uygulanan XRD analizi sonucu elde edilen patern ve SEM görüntüsü | 185 |

TABLULAR LİSTESİ

| | |
|---|-----|
| Tablo 2.1. 25°C de sulu çözeltide standart potansiyel değerleri | 19 |
| Tablo 2.2. Yaygın olarak görülen anot malzemelerine ait avantaj ve dezavantajlar | 37 |
| Tablo 3.1. Bazı lityum iyon pil anot malzemelerinin gravimetrik ve volumetrik kapasite değerleri | 63 |
| Tablo 4.1. Elektrikli araç piyasasındaki bazı güncel modeller ve çeşitli özellikleri | 82 |
| Tablo 4.2. Elektrikli araçlarda en yaygın kullanılan pil türlerinin özellikleri | 84 |
| Tablo 6.1. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların bileşenlerinin ağırlıkça oranları ve isimlendirilmeleri | 127 |
| Tablo 6.2. ÇDKNT:iGO oranı 1:1 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler | 140 |
| Tablo 6.3. ÇDKNT:iGO oranı 1:2 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler | 143 |
| Tablo 6.4. ÇDKNT:iGO oranı 2:1 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler | 145 |
| Tablo 6.5. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri | 150 |
| Tablo 6.6. ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri | 152 |
| Tablo 6.7. ÇDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri | 154 |

| | |
|---|-----|
| Tablo 6.8. ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri | 157 |
| Tablo 6.9. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri | 161 |
| Tablo 6.10. Saf silisyum, Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri | 167 |
| Tablo 6.11. 1:1-10Si, 1:1-20Si ve 1:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri | 170 |
| Tablo 6.12. 1:2-10Si, 1:2-20Si ve 1:2-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri | 174 |
| Tablo 6.13. 2:1-10Si, 2:1-20Si ve 2:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri | 178 |
| Tablo 6.14. Tez kapsamında gerçekleştirilen çevrim testi sonucu elde edilen spesifik deşarj kapasitesi değerleri ve anotların kapasite korunum oranları | 181 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, anot, silisyum, grafen, yumurta-kabuk

Lityum iyon piller günümüz piyasasında en yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Güncel lityum iyon pillerde anot olarak kullanılan grafit gram başına 372 mAh enerji depolayabilmekte olup bu değer daha yüksek enerji yoğunluklu lityum iyon pillerin geliştirilmesi önünde engel olarak durmaktadır. Silisyum ise teorik olarak gram başına 4200 mAh enerji depolama kapasitesi ile yüksek enerji yoğunluklu lityum iyon pillerin üretilebilmesi için grafitte en iyi alternatif anot malzemesi olarak görülmektedir. Çok yüksek miktarda enerji depolama kabiliyetine rağmen elektrokimyasal süreçlerde uğradığı sert hacimsel değişimler pratikte silisyumdan anot olarak faydalanılmasının önüne geçmiştir. Şarj ve deşarj işlemleri esnasında gerçekleşen yaklaşık %300 oranındaki hacimsel değişimler silisyum anodun kısa sürede mekanik hasara uğramasına neden olmakta ve hücreler çok küçük çevrim sayılarında kullanılamaz hale gelmektedirler.

Bu tez çalışmasında silisyum anotların bahsedilen problemleri bertaraf edilerek yüksek çevrim ömrüne ve yüksek spesifik kapasiteye sahip kompozit silisyum lityum iyon pil anotlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada silisyum partikülleri hacimsel genleşmelerden kaynaklı mekanik hasarları engelleyecek olan yumurta-kabuk morfolojili partiküller şeklinde modifiye edilmiştir. Yumurta-kabuk morfolojisi, amorf karbon kabuğu ve içerisine hapsolmuş silisyum partikülü ile hacimsel genleşmeleri konuk edecek yeterli boş alanı sağlayarak çeşitli avantajlar sağlamaktadır. İkinci aşamada ise serbest elektrotlar elde edebilmek amacı ile yumurta-kabuk partikülleri iç içe geçmiş grafen ve karbon nanotüpten oluşan iskelet yapılarının içerisine dekore edilmişlerdir. Maksimum elektrot performansını sağlayan optimum anot kompozisyonunu belirlemek için belirli miktarlarda grafen, karbon nanotüp ve yumurta-kabuk silisyum partiküllerinden oluşmuş farklı anotlar üretilmiştir. Buna göre optimum kompozisyona sahip anot tarafından 500 çevrim sonunda 952 mAhg^{-1} spesifik kapasite sergilenmiştir. Anot kompozisyonu ve elektrot performansı arasındaki ilişkinin anlaşılması için detaylı morfolojik, faz analizi ve elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir.

DEVELOPMENT OF HYBRID Si/GRAPHENE/CNT NANOCOMPOSITE LITHIUM ION BATTERY ANODES WITH YOLK-SHELL MORPHOLOGY

SUMMARY

Keywords: Lithium ion battery, anode, silicon, graphene, yolk-shell

Lithium ion batteries are the most commonly used electrochemical energy storage systems in today's market. Graphite is used as anode material in current lithium ion batteries, can store 372 mAh of energy per gram, which is an obstacle to the development of higher energy density lithium ion batteries. Silicon is considered as the best alternative anode material in order to produce high energy density lithium ion batteries with its theoretical storage capacity of 4200 mAh energy per gram. Despite of its high energy storage capability, severe volumetric variations during electrochemical processes avoid silicon to be exploited as anode practically. Volumetric variations, approximately at the rate of 300% cause mechanic failure of silicon anodes and leads cells to become dysfunctional at very low cycle numbers.

In this thesis study, it is aimed develop composite silicon lithium ion battery anodes, which possess high cycle life and high specific capacity by means of elimination of aforementioned problems of silicon anodes. For that purpose at first stage silicon particles have been modified as yolk-shell morphology particles that would prevent mechanical damages induced by volumetric expansions. Yolk-shell morphology contains several advantages with amorphous carbon shell and trapped silicon particle inside which provides sufficient free space to accommodate volumetric expansions. At subsequent stage, in order to obtain free-standing electrodes yolk-shell particles have been decorated into skeleton structures which are consist of entangled graphene and carbon nanotubes. In order to determine optimum anode composition which leads to maximum electrode performance, different anodes have been produced with certain amounts of graphene, carbon nano tube and yolk-shell silicon particles. Accordingly, 952 mAhg⁻¹ of specific capacity has been exhibited after 500 cycles by the anode with optimum composition. Detailed phase analysis, morphology and electrochemical tests have been conducted to be able to understand and emphasize the correlation between anode composition and electrode performance.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji, modern toplumun üzerine kafa yorduğu en önemli konu başlıklarından biridir. Öncü bilim adamları “Enerji Yeterliliğinin” insanoğlunun önümüzdeki 50 yıl içerisinde yüzleşmesi gereken problemlerin en başında geleceğini ön görmektedirler. Enerji tüketimine artan talep ve fosil esaslı doğal yakıt kaynaklarının tükenmesinin yaklaşması bu öngörüü doğrular niteliktedir. Petrol ve gaz, ısınma ve enerji sağlamada en çok kullanılan kaynaklar olmak ile beraber bunlardan vazgeçilmesi dünyayı radikal ve öngörülemez biçimde değiştirecektir. Bu gerçeklerin ışığında günümüzde petrole bağımlı olan taşıma sistemlerimiz için acil alternatif enerji kaynağı bulunması ihtiyacı vardır. Dahası fosil kaynaklarının kontrolsüz yakılması sonucunda atmosferdeki CO₂ seviyeleri ürkütücü şekilde artmış ve iklim değişikliklerine yol açmıştır. Tüm bu sebeplerin bileşkesi günümüz medeniyetini, yenilenebilir ve doğa dostu enerji kaynaklarını kullanılabilme çalışmaları yapmaya itmiştir. Güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynakları, gelecekteki enerji talebini karşılamak için en iyi alternatifler olmalarına karşın, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin kesintili olması, gerekli durumlarda maksimum enerji talebine cevap verememelerine sebep olmaktadır. Bu yüzden temiz, verimli ve kesintisiz bir şekilde talebe karşılık verebilecek yüksek performanslı elektrik depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama cihazları olan piller diğer, depolama sistemleri arasında birim kütle başına daha fazla depolama kapasitesi ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından iyi bir seçenektir [1].

Moore kanununun öngördüğü üzere bir bilgisayar donanımının entegre devrelerindeki transistor sayısı her yıl yaklaşık iki katına çıkmaktadır. Öngörülen artış eğilimi yarım yüzyıldır devam etmekte olup bu süre içerisinde bilgisayarlar ve elektronik cihazların işlem kapasiteleri ile hafıza boyutlarında çok büyük gelişme yaşanmıştır. Bu tür teknolojik zıplayışlar, günümüz bilgi çağının taleplerini

karşılama açısından gereklidir. Bununla birlikte elektronik cihazlardaki gelişme hızı, ihtiyaç duydukları enerji depolama sistemlerinin teknolojik gelişim hızlarının çok ötesinde olup, enerji depolama sistemleri gelişen yüksek performanslı cihazların ihtiyaçlarına tam olarak cevap verememektedir [2].

Son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan sağlanan yeşil enerji üretimi miktarında muazzam artışlar meydana gelmiş olup, geçtiğimiz on yıl içerisinde yeşil enerji üretimi %300 oranında artmıştır. Günümüzdeki hali ile bu enerji üretimi yaklaşımı, evsel ve endüstriyel enerji ihtiyacını karşılamak konusunda yeterli kapasite vadetmektedir. Yenilenebilir kaynaklar ile üretilmiş bu enerjiyi depolama ve şebekeye sunma noktasında günümüz pil teknolojisinde bazı kısıtlar bulunmaktadır [3,4].

Lityum iyon piller şarj edilebilir enerji depolama sistemleri sınıfında göze çarpmakta olup, diğer pillere kıyasla birim hacim ve ağırlık başına en yüksek enerjiyi sunmaktadırlar. Başta lityum metal piller olarak tasarlandıkları 1970 yıllarında dahi en yüksek enerji yoğunluğuna sahip sistemler olmalarına rağmen, lityum metal anodun ve hidrokarbon esaslı elektrolit arasında meydana gelen etkileşimler sebebi ile kısa devre ve patlama sıkıntıları yaşanmaktaydı. Yaşanan sorunlar nedeni ile teknolojinin tekrar gözden geçirilmesi gerekti ve ticari, şarj edilebilir lityum iyon pillerin geliştirilmesi 20 yıl sonra mümkün olabildi. Geliştirilen lityum iyon pillerde elektrot olarak kullanılan lityumun, Li^+ iyonsal bileşikleri yüksek oranda çevrimsellik sağlarken bir önceki nesildeki riskleri engellemiş oldu [5].

Var olan tüm pil teknolojileri arasında lityum iyon piller yüksek enerji kapasiteleri (250 Wh/kg), yüksek deşarj voltajları (3,7 V vs. 1,2 V nikel esaslı piller) ve uzun raf ömürleri ile öne çıkmaktadırlar [6]. Hâlihazırda şarj edilebilir lityum iyon piller taşınabilir tüketici elektroniği pazarını domine etmiş olmakla beraber, elektrikli iş aletleri uygulamalarında nikel pillerin yerini almakta ve elektrikli araç uygulamalarında daha güvenli ve ucuz elektrik kaynağı olabilmesi açısından yoğun araştırma-geliştirme çabalarına da bu yüzden muhatap olmaktadır. Diğer pil sistemleri ile kıyaslandığında yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu gibi üstünlüklere

sahip olmalarına rağmen lityum iyon pillerin güç yoğunlukları çok düşüktür [7]. Bu yüzden lityum iyon pillerin uzun çevrim aralıklarında eş zamanlı olarak yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip olabilmeleri için büyük bir ticari ve bilimsel ilgi söz konusudur. Elektrik şebekesi boyutlarında lityum iyon pillerin kullanımı, alev alabilir elektrolitlerden kaynaklanan patlama ve yangın risklerini de beraberinde getirmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek ve felaket seviyesinde kazaların önüne geçebilmek için pillerin çevrim esnasında kapsamlı pil yönetim sistemleri ile monitörize edilmesi gereklidir.

Elektronik uygulamalardaki ihtiyaçların yanında, on yıllardır kullanılan hidrokarbon esaslı fosil yakıtlarının kullanımından kaynaklanan çevresel kaygılar, lityum iyon pillerinin elektrikli araçlarda kullanılması ve çevre dostu enerji depolama sistemi olarak kullanımını önemli hale getirmiştir. Uygun elektrot malzemelerinin geliştirilmesi ile ilgili mühendislik problemleri, lityum iyon pil kimyasının ve dolayısı ile enerji kapasitesinin yıllardır nerdeyse aynı kalmasına neden olmuş olup sonuç olarak elektrikli araç bataryalarının araç parçaları arasında en pahalı ve ağır bileşenlerden biri olmasına yol açmıştır. İnsanoğlunun fosil yakıtlı araçların kullanımını bırakıp tamamen elektrik ile çalışan araçlara geçebilmesi ve yerküreye verilen zararın minimize edilebilmesi için, lityum iyon pillerde kullanılacak yüksek enerji kapasitesine sahip yeni nesil elektrotların geliştirilmesi zorunludur.

Geçiş metal-oksit katot malzemelerindeki güncel gelişmeler iki kata yakın şarj kapasitesi vaatleri ile uygulama talepleri ve güncel teknoloji arasındaki boşluğu kapatmak adına önemli adımlardır [8]. Diğer yandan silisyumun anot malzemesi olarak kullanımı, teorik olarak ticari grafit anotlara nazaran 10 kat daha fazla spesifik kapasite sunmaktadır. Silisyum esaslı anot malzemeleri, bilinen en yüksek teorik kapasiteleri ile yeni nesil lityum iyon piller için bilinen malzemeler içerisinde en iyi aday olarak durmalarına rağmen, şarj-deşarj işlemleri esnasındaki reaksiyonlar ile meydana gelen %300 - 400 oranlarındaki hacimsel değişimler pratik uygulamaları kısıtlamaktadır [9]. Bu sebeple son yıllarda farklı silisyum morfolojileri ve iki ya da üç boyutlu karbon kompozit kombinasyonları bilim adamları tarafından silisyum anotların geliştirilmesi için denenmektedir. Geliştirilen anotlardan bazıları teorik

kapasite değerlerine ulaşmayı başarmış olsa da temel olarak hacimsel değişimlerden kaynaklanan anot hasarları ve kontak kayıpları düşük çevrim sayılarındaki şiddetli kapasite kayıplarına sebep olmuştur [10].

Günümüzde ticari olarak piyasada var olan lityum iyon pillerde genellikle anot olarak grafit gibi bir karbon esaslı malzeme kullanılmaktadır. Grafit kolay temin edilebilirliği ve %86 gibi yüksek kolombik verimliliği sayesinde öne çıkan bir anot malzemesi olmuştur. Bununla beraber 300 çevrim sonrasında kapasite değerinin %80'lik kısmını koruyup şarj-deşarj açısından uzun ömürlü olması gibi avantajları bulunmaktadır. Tabakalı yapısıyla grafit çevrim esnasında sadece %10'luk bir hacimsel genişlemeye maruz kalır ki bu da yapının bozulmayarak çok uzun çevrim sayılarınca işlevini yerine getirebilmesi anlamına gelir [11]. Hacimsel genişlemenin bu denli düşük oluşunun nedeni, hücre kimyasında her bir altı grafit atomu için bir lityum atomunun (LiC_6) reaksiyona girmesidir. Düşük hacimsel genişmeler, genişleme kaynaklı büyük gerilmelere yol açmamakta ve anodun çatlayıp hasara uğramasını engellemektedir. Buna rağmen, çok uzun çevrim sayılarından sonra olsa dahi anot oluşan gerilmelerden kaynaklı hasara uğrar ve işlevini kaybeder. Eklenen düşük sayıda lityum atomları, grafit anodun teorik spesifik kapasitesinin 372 mAh.g^{-1} olmasına yol açmaktadır [12]. Sahip olduğu düşük spesifik kapasite değeri, elektrikli araçlar gibi yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyan ileri uygulamalarda grafitin anot olarak lityum iyon pillerinde kullanılmasının önünü tıkamaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte daha yüksek enerji depolayabilen küçük boyutlarda lityum iyon pillerin üretimi grafit anot kullanımı ile mümkün gözükmemektedir ve alternatif anot malzemelerinin üretimi için yoğun çalışmalar mevcuttur.

Silisyum, kalay, kalay oksit gibi malzemeler alaşımlama reaksiyonları neticesinde daha yüksek lityum iyonu barındırabildikleri için çok daha yüksek spesifik kapasite değerleri sunmaktadırlar. Kalay ve kalay oksit sırası ile 994 ve 1491 mAh.g^{-1} spesifik kapasiteye sahip iken, lityum iyon piller için en yüksek teorik kapasite değerine sahip silisyum 4200 mAh.g^{-1} spesifik kapasite sunar [13,14]. Grafit anoda kapasite değerleri olarak çok iyi rakip ya da alternatif olarak görülen bu malzemeler iyon alışverişi sırasında gösterdikleri yaklaşık %300 oranlarındaki hacimsel değişim

nedeniyle günümüze kadar pratikte kullanılabilmiş değillerdir [13,14]. Meydana gelen yüksek hacimsel değişimler sonrasında oluşan stres kaynaklı çatlaklar çok kısa çevrim sayılarının ardından anotların hasara uğrayarak kapasitelerinin çok hızlı düşmesine neden olmaktadır.

Lityum iyon pillerde yüksek performanslı elektrotların geliştirilebilmesi adına karbon esaslı ve karbon esaslı olmayan malzemeler üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Bunlar; karbon nanotüp (1100 mAh.g^{-1}), grafen (960 mAh.g^{-1}), karbon nano fiber (450 mAh.g^{-1}), gözenekli karbon (800 mAh.g^{-1}), silisyum (4200 mAh.g^{-1}), kalay (994 mAh.g^{-1}) şeklinde özetlenebilir ve liste uzatılabilir [15]. Bununla beraber yüksek hacimsel genleşme, zayıf elektron iletimi, kapasite kaybı ve düşük kolombik verimlilik, bu malzemelerin etkin anot malzemesi olarak kullanımı önündeki üstesinden gelinmesi gereken ana sınırlamalardır. Bu bağlamda, bahsedilen malzemelerin nano yapıda geliştirilmesi umut veren sonuçlar elde edilmesine yol açmaktadır. Nano boyutlu uygun morfolojiler, bu yenilikçi malzemelerin teorik olarak vadettikleri teknolojik kırılmaya öncülük edebilmeleri açısından anahtar özelliklere sahip olmalarını sağlayabilir [15]. Nano teknolojiden faydalanılması halinde lityum iyon piller için elde edilebilecek avantajlar şu şekilde listelenebilir:

- Aktif malzemeler yüksek yüzey:hacim oranı ile sentezlenebilirler ve bu şekilde lityum depolanması için gereken aktif bölgelerin sayısında artış meydana gelmiş olur. Daha fazla lityum depolanması spesifik kapasitede artış anlamı taşımaktadır. Dahası yüksek yüzey alanı elektrot teması alanının arttırdığı için elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yüksek lityum iyonu akışını sağlamaktadır.
- Bulk malzemelerde tetiklenmesi zor olan elektrokimyasal reaksiyonlar nano yapı malzemelerde yüksek reaktiviteden ötürü daha kolay meydana gelebilirler.
- Lityum iyon difüzyonu azalan lityum iyon difüzyon mesafesinden dolayı gelişir. Bu sayede lityum iyon pillerin güç yoğunluğu artırılabilir.
- Elektron transfer hızı artırılabilir.

Nano boyutlu malzemelerin sağlayacağı faydalar ışığında silisyumun hacimsel genleşmelerden ötürü hızlı kapasite kaybının önlenmesi için uygun morfolojilerin üretilmesi, alaşımlama tipi anot malzemelerinin kullanılabilmesi için anahtar özelliği taşımaktadır. Burada en önemli nokta elektrot yapısının hacimsel değişimler sonucunda bütünlüğünü koruyabilmesi ve elektriksel akışı devam ettirebilmesidir. Bunu sağlayabilmek için silisyumun nano boyutlu birçok farklı morfolojisi üretilmiş ve hepsinde bir miktar gelişme kaydedildiği görülmüştür. Örnek vermek gerekirse silisyum nano çubuklar, silisyum ince film kaplamalar, nano boyutlu silisyum tozlar, nano boyutlu silisyum sünger yapılar, karbon kaplanmış silisyum partikülleri bu gruba dâhil edilebilir [16–20]. Tek bileşenli silisyum yapılar yanında karbon-silisyum nano kompozitleri çevrim ömrünü uzatabilmek açısından umut vadeden alternatifler olarak karşımıza çıkar. Üzerinde çok durulan bu yapılarda en önemli unsur hacimsel genleşmeyi karşılayabilecek boşluğun anot yapısında var olmasıdır. Bu sayede lityumlanma reaksiyonları sonrasında meydana gelen hacimsel genleşme bu boşluklarda meydana gelebilecek ve yapıda gerilim oluşmasını önleyerek mekanik bütünlüğü korumuş olacaktır.

Karbon nanotüp ve grafen, nano yapılı karbon-silisyum kompozit elektrotlarında en çok faydalanılan iki takviye elemanı olmakla beraber daha önce bahsedildiği üzere lityum reaktif malzeme oldukları için spesifik kapasiteye katkı sağlamaktadırlar. Daha da önemlisi yüksek elektriksel iletkenlikleri ve çok yüksek mukavemet özellikleri ile silisyum gibi hacimsel genleşmeden dolayı hasara uğrayan negatif elektrot malzemeleri için eşsiz kompozit takviye elemanları olarak karşımıza çıkmaktadırlar [21].

Tez çalışmasında silisyum anotların kapasite-çevrim performanslarını arttırabilmek adına silisyum-karbon nano kompozit elektrotların ve uygun morfolojilerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan anot mimarisi indirgenmiş grafen oksit (iGO) tabakalarının karbon nanotüpler (KNT) ile iç içe geçmiş iskeletli bir yapıdan oluşması ve bu iskelet yapısına dekore edilmiş yumurta-kabuk silisyum partiküllerinden oluşmaktadır. Söz konusu yapıya “Yumurta-Kabuk Morfolojili Hibrit Silisyum/Grafen/Karbon Nanotüp” (iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C) elektrot adı

verilmiştir. Bu yapı öncelikle silisyum nano tozlarının yumurta-kabuk denilen morfoloji ile üretilmesi daha sonra grafen/karbon nanotüp iskeletinin arasına dekore edilmesinden meydana gelmektedir. Yumurta kabuk morfolojisi merkezde silisyum partikülünün olduğu ve karbon kabuk ile silisyum partikül arasında boşluğun bulunduğu kompozit yapılardır. Yumurta kabuk silisyum kompozit partiküllerin grafen/karbon nanotüp iskeletlerin arasında dekore edilerek hazırlanan serbest elektrotlar bağlayıcı kullanılarak hazırlanan geleneksel elektrotlara nazaran çeşitli üstünlüklere sahiptirler. Hazırlanan bu serbest kompozit elektrotlar tez kapsamında CR2016 yarı hücrelerinde detaylı elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Çevrim performansına en iyi katkıyı sağlayabilecek grafen, karbon nanotüp ve silisyum oranları çalışılmıştır. Yumurta kabuk morfolojili silisyum yapıları ve bunların grafen ya da karbon nanotüp takviyeli kompozit yapıları literatürde çalışılmış olmasına rağmen, karbon nanotüp/grafen-yumurta kabuk silisyum serbest elektrot tasarımı özgünlük değeri taşımaktadır. Yapılan testler sonucunda hem silisyum hem de grafit elektrotlara kıyasla çok büyük performans iyileşmesinin elde edildiği görülmüştür.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Çevresel sorunlarla ilgili kaygılar ve azalan fosil yakıt kaynakları, güneş, okyanus dalgaları ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen yeşil enerjiye olan ilgiyi büyük ölçüde arttırmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması sonucu büyük şehirlerin havasının kirletilmesinin yanında küresel ısınma gibi çok ciddi sonuçlara yol açtığı gerçeği günümüzde evrensel olarak neredeyse herkes tarafından kabul edilir hale gelmiştir. Bahsedilen yenilenebilir enerjiyi etkin bir şekilde toplayıp taşımacılık uygulamalarında kullanabilmek için elektrokimyasal depolama hayati önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik sürekli olmayıp, kullanılan kaynağın uygunluğuna göre devam göstermekte olup bunlardan elde edilen enerjinin “ enerji üretimi yapılabiliyorken” depolanması mecburidir [22]. Bu sebeple elektrokimyasal enerji depolama geleceğin enerji sistemleri için zaruri bir bileşendir.

Elektrokimyasal enerji depolama iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi piller olup ikincisi süper-kapasitörlerdir. Piller kendi içlerinde şarj edilebilirliklerine göre birincil ve ikincil piller olarak ayrılmakta olup genel olarak yüksek enerji yoğunluğu ve stabil çalışma voltajına sahiptirler. Süper-kapasitörler ise yüksek güç kapasitesine sahip olup azalan çalışma voltajı sergilemektedirler ve elektrokimyasal çift-katmanlı ve psedo kapasitörler olmak üzere iki gruba ayrılırlar [22]. Şuna değinilmelidir ki her iki elektrokimyasal depolama sistemi depolama için faradik proseslerden faydalanırken sadece çift-katman kapasitörler enerjiyi elektrot yüzeylerindeki zıt yüklerin fiziksel olarak yakalanması ile enerji depolanmasını sağlarlar.

Bir elektrokimyasal pil fiziksel olarak iki elektrot, bir seperatör ve bir elektrolitten meydana gelmektedir. Elektrolit sıvı ya da katı olabilmektedir. Sıvı elektrolitler gaz ya da sıvı elektrotlar ile kullanılabilirdiği gibi katı elektrotlar ile de kullanılabilirler fakat katı-katı ara yüzeyleri zayıf iyonik iletim kinetiğine sahip olup bu durum katı elektrolit polimer olduğunda geçerli değildir [23]. Seperatör katı elektrotların temasının önüne geçen ve dolayısı ile kısa devre oluşmasını engelleyen aynı zamanda elektrolit transferine izin veren gözenekli hücre bileşenidir.

Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal hücreler olup ilk olarak Alessandro Volta tarafından 1800 yılında icat edilmişlerdir. Piller icat edilmişlerinden bu yana pek çok gelişme göstermiş olup günümüzde sayısız elektronik uygulamada önemli rol oynamaktadırlar. Piller iki sınıfa ayrılmakta olup tek kullanımlık yani şarj edilemeyen türüne birincil piller adı verilmektedir. Birincil piller anot ve katotta bulunan aktif kimyasal malzemelerinden tek seferlik kullanıma imkân sunmaktadırlar. Çinko-karbon piller, alkalın piller ve lityum piller sıklıkla karşımıza çıkan birincil pillere örnek gösterilebilirler. Birincil piller kimyasal reaksiyonların tersinir olmadığı ve aktif malzemelerin orijinal hallerine dönmesi mümkün olmadığı için tekrar şarj edilemezler [24]. Tekrar tekrar şarj edilebilen pil sınıfına ise ikincil piller adı verilmektedir. Dışardan verilen elektrik enerjisi ile başlangıç hallerine geri dönebilen ikincil piller tekrar tekrar kullanılabilir olup bu özelliği elektrotlar şarj depolama kabiliyetlerini kaybedene kadar sürdürürler. Bu durum pilin pratik anlamda depolama kapasitesi belirli bir değerin altına düşene kadar devam eder. Kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit ve lityum iyon piller ise en çok kullanılan şarj edilebilir pillerdir [24].

Kurşun asit pilleri en eski şarj edilebilir pillerdir. Düşük maliyetleri, uzun saklama ömürleri ve üretim kolaylıkları kurşun asit pilleri otomobil aydınlatma ve ateşleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılabilir kılmıştır [25]. Bununla beraber kurşun asit pillerinin göreceli ağır oluşları ve sınırlı sıcaklık aralığında kullanılabilmeleri gibi dezavantajları vardır.

Bir nikel-kadmiyum pil (NiCd) negatif elektrot olarak metalik kadmiyumdan ve pozitif elektrot olarak nikel oksihidroksitten oluşmaktadır. Bu piller görece düşük iç dirençleri sayesinde yüksek deşarj hızlarına ihtiyaç duyan, dolayısı ile yüksek güç yoğunluğu gerektiren elektronik aletler için uygundur [26]. Bununla beraber bu grup pil sistemleri düşük enerji yoğunluğuna sahip olup kadmiyumun toksik özelliğinden dolayı çevreye zararlıdır. Nikel-metal hidrit (NiMH) piller kadmiyum elektrotun hidrojen bağlayan bir alaşım ile değiştirilmesi sonucu geliştirilmiştir. NiMH piller yüksek hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olup (420 Wh.l^{-1}) düşük gravimetrik enerji yoğunluğu (80 Wh.kg^{-1}) göstermektedirler. Çevreye NiCd piller kadar zararlı olmayışlarının yanı sıra NiCd pillere ile kıyaslandıklarında daha az maliyetlidirler. Buna rağmen hücre içi elektrokimyasal süreçler sonucu meydana gelen hızlı kendi kendine deşarj olmaları NiMH piller için çok önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır [27].

Şarj edilebilir pillerde yüksek spesifik enerji ve güç hedefine ulaşabilmek için yüksek şarj kapasitesine (kütle başına yüksek sayıda yük taşıyıcısı) sahip fonksiyonel malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Hücre voltajı katot ve anot arasındaki potansiyel farkına verilen isim olup, pozitif elektrot için yüksek redoks potansiyeli negatif elektrot içinse düşük redoks potansiyeli arzulananır. Şarj edilebilirlikte yüksek verim sağlanabilmesi için (kolombik verimlilik) elektrot malzemelerinin yüzlerce çevrim boyunca spesifik şarjlarını koruyabilecek şekilde tersinir olarak elektrokimyasal reaksiyonlara katılabilmeleri gerekmektedir. Ticari olarak kullanılan lityum iyon piller diğer pil çeşitleri ile kıyaslandığında yüksek spesifik enerji ($100-250 \text{ Wh.kg}^{-1}$) ve yüksek enerji verimliliğine (%80-90) sahiptirler. Bunun yanında limitli sıcaklık aralığında çalışabilmeleri, yangın tehlikesi ve yüksek maliyet gibi dezavantajlı yönleri de mevcuttur [6].

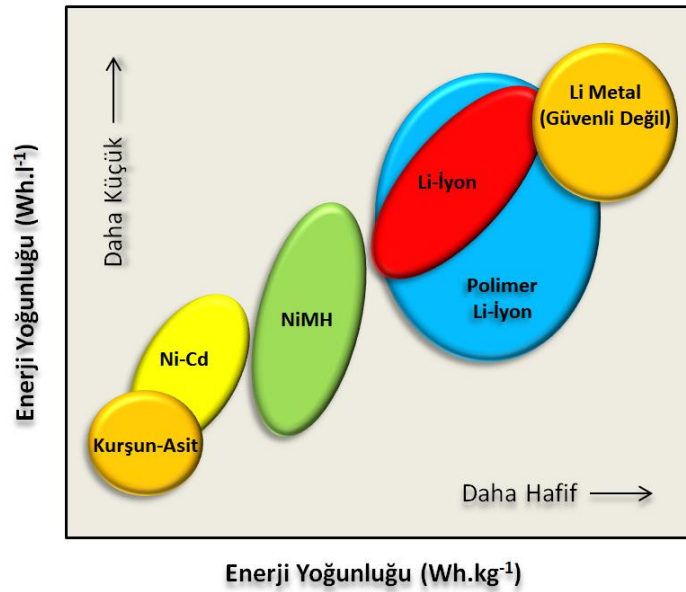
Bahsedilen, yaygın hale gelmiş pil türlerinin yanı sıra Lityum-Hava ve Lityum-Sülfür gibi yeni, gelişmiş piller günümüzde yoğun olarak karşımıza çıkan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Lityum hava pillerinde elektrotlardan biri (katot) hava ile temas halinde olup diğer elektrot (anot) metalik lityumdur. Şarj esnasında anotta yükseltgenme meydana gelir ve elektronlar dış devreden katoda

akarken bu esnada lityum iyonları oksijeni indirgeyerek Li_2O_2 meydana gelir. Deşarj esnasında bu reaksiyon tersine dönerek katottan lityum çıkışı olur ve elektron akışı anoda doğru gerçekleşir. Bununla beraber LiO_2 oluşumu gibi tersinir olmayan yan reaksiyonlarda meydana gelmektedir. Lityum-Hava pilleri diğer pil sistemlerine kıyasla 1000 Whkg^{-1} gibi çok yüksek bir değerle (Kurşun-Asit 40 Whkg^{-1} , NiMH 50 Whkg^{-1} , Li-iyon 250 Whkg^{-1}) daha fazla enerji yoğunluğu vadetmektedirler [28]. Lityum hava pillerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük etken tersinmez tepkimelerin ve katodun çevre ile etkileşimi sonucu meydana gelen bozunmaların önüne geçilememesidir. Son yıllarda Lityum-Sülfür pil sistemleri sülfürün kolay elde edilebilirliği, düşük maliyeti sebebi ve 2600 Whkg^{-1} gibi çok yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip olmaları nedeni ile gelecek nesil pil alternatifleri için bir seçenek olarak görülmektedirler [29]. Buna rağmen kısa çevrim ömrü ve hızla kendi kendine deşarj olma gibi sorunlar nedeni ile henüz ticari hale gelebilmiş değillerdir.

Günümüzde bildiğimiz hali ile lityum iyon piller tüm dünyadan, yaklaşık 50 yıllık bir akademi, endüstri ve hükümet destekli araştırma ve geliştirme çalışmasının ürünü olarak kullanılabilir hale gelmiştir. Lityum-iyon pillerin selefi olan lityum piller ilk olarak 1970'lerde birincil pil türü olarak karşımıza çıkmıştır. İlk birincil lityum pilin sunulmasından kısa süre sonra uygun elektrolit sistemi, lityum anot ve TiS_2 katot kullanımı ile bu pillerin tekrar tekrar şarj ve deşarj edilebileceği anlaşılmış olsa da laboratuvar ölçekli olmaktan öteye gidememişlerdir. Lityum metalinin kullanıldığı bu pillerde tekrarlı şarj/deşarj çevriminden sonra kısa devreye ve dolayısı ile yanmaya yol açan lityum metali yüzeyinde dentritik lityum büyümesinin gerçekleştiği anlaşılmıştır [30]. Bu durum lityum metalinin önemli bir gelişme olmaksızın ikincil pillerde güvenli olarak kullanılamayacağını kanıtı halinin almıştır. Lityum katılma türü malzemeleri, buna ilk örnek olarak LiCoO_2 (LCO) gösterilebilir. 1979 yılında Goodenough tarafından geliştirilmiş olup lityum metalinin yerini almıştır. İnterkalasyon tipi grafit anotlar ilk olarak 1976 yılında Besenhard ve Eichinger tarafından önerilmiş olup bu fikir 1983 yılında ilk şarj edilebilir lityum iyon pilin Yazami tarafından üretilmesini sağlamıştır. 1991 yılında Sony firması ilk kez kameralarda kullanılmak üzere lityum iyon pili ticari olarak piyasaya sunmuştur. Bu piller katot tarafında LiCoO_2 ve anot tarafında petrol

koku olmak üzere dentritik lityum oluşumunun doğurduğu sorunlardan arındırılmış bir ikincil lityum iyon türü olarak tüketici elektroniği pazarına girmişlerdir [1]. Lityum metalinin katılma tipi bir katot malzemesi ile değişiminden sonraki en büyük gelişme anot olarak petrol koku yerine grafit kullanılması olmuştur. Bu değişim lityum iyon pillerin çalışma voltajını ve çevrim ömrünü çok önemli şekilde arttırmıştır. Günümüze kadar lityum iyon pil sistemlerinde küçük değişimler meydana gelmiş olsa da hücre kimyasında çok önemli ölçüde fark yaratacak değişimler meydana gelmemiş olup ikincil lityum iyon pil kimyası neredeyse aynı kalmıştır.

Grafit günümüzde en yaygın olarak kullanılan ticari lityum iyon pil anot malzemesi iken çeşitli farklı türden lityum metal oksit bileşikleri katot olarak kullanılmaktadır [31]. Ticari pillerin ilk kullanımından bu yana elektrot malzemeleri büyük ölçüde değişmemiş olup anot tarafındaki grafit tamamen ilk hali ile karşımıza çıkmaktadır. Grafitin bu kadar yaygın bir şekilde kullanılmasının nedeni mükemmel çevrim ömrü, iyi elektriksel iletkenliği ve aday anot malzemelerine kıyasla düşük maliyetli oluşudur [32]. Sayılan avantajlarına rağmen düşük spesifik kapasitesi nedeni ile grafit yerine geçebilecek anot malzemelerinin geliştirilebilmesi adına çok sayıda çalışma mevcuttur.



Şekil 2.1. Enerji yoğunlu açısından farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluğu kıyaslaması.

Şekil 2.1.'de şarj edilebilir pil sistemlerinin enerji yoğunluğu açısından kıyaslanmasını gösteren grafik sunulmuştur. Avantajlarının yanında zayıf yüksek sıcaklık dayanımları, koruyucu devre sistemlerine ihtiyaç duymaları, fazla şarj durumunda kapasite kaybı göstermeleri dezavantajları arasında sıralanabilir [6].

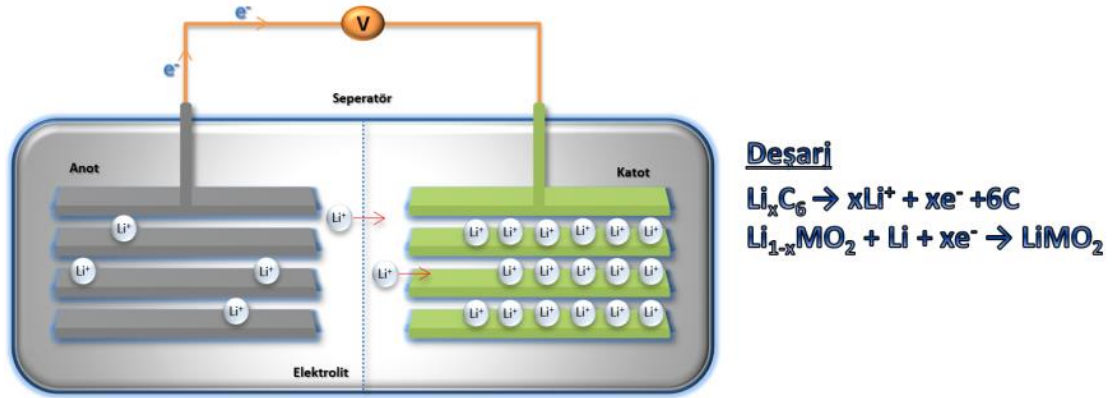
Lityum iyon pillerin günümüzde çok yaygın olarak kullanılmasının sebebi diğer pil sistemlerine göre bazı avantajlara sahip oluşlarıdır. Bakım gerektirmemeleri, uzun çevrim ömürleri, geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilmeleri, uzun raf ömürleri, kendi kendine deşarj hızlarının yavaş oluşu, hızlı şarj kabiliyetleri, yüksek enerji verimlilikleri, hafıza etkisi göstermemeleri ve yüksek enerji yoğunlukları bu avantajların başında gösterilebilir [6].

2.2. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Grafit esaslı anotlar 1980'lerin ilk yıllarında geliştirilmiş olup, Li^+ iyonlarının tabakalar arasında düşük elektrot potansiyellerinde yerleşerek, deşarj prosesi esnasında meydana gelen ve istenmeyen Li dentrit oluşumunun önüne geçilebilmesini sağlamıştır [33]. Aynı zamanda Li^+ iyonlarının tersinir olarak yüksek elektrot potansiyel değerlerinde çıktığı ve hücre potansiyelinin yükseldiği " LiCoO_2 " gibi lityum geçiş metal oksitleri (LiMO_2 , $M = \text{Co, Ni, Mn}$) geliştirilmiştir [33].

Lityum iyon pillerin en küçük parçasını temsil eden birime "hücre" adı verilmekte olup bir hücre temel olarak katot, anot ve seperatörden oluşmaktadır. Piller bu hücrelerin tek bir tanesinden ya da seri bağlı birkaçından meydana gelmektedir. Lityum iyon hücrelerinde aktif malzemeler lityum iyonlarını interkalasyon reaksiyonlarında tersinir olarak konuk ederken Li^+ iyonlarının giriş-çıkış reaksiyonları sonucunda konak aktif malzemelerin yapısında ciddi değişimler meydana gelmez [34]. Lityum iyon hücrelerinde pozitif aktif malzeme genel olarak tabakalı ya da tünel yapılı olmak üzere bir metal oksittir. Negatif aktif malzeme ise yine aynı şekilde tabakalı yapıya sahip grafitdir. Bu şekilde meydana gelmiş olan yapıda metal oksit, grafit ve diğer aktif malzemeler konak olarak işlev gösterirken, lityum iyonlarını tersinir olarak bünyelerinde barındırırlar. Şekil 2.2.'de grafit anot

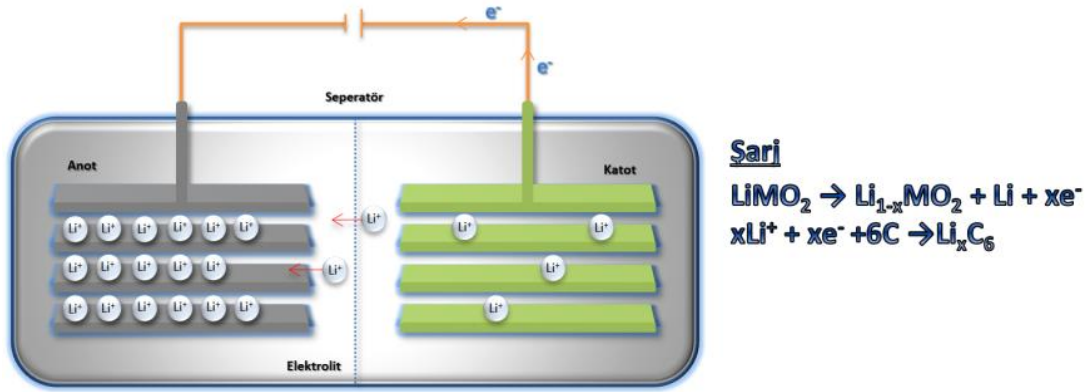
ve geçiş metal oksit katodun kullanıldığı tipik bir lityum iyon pilin deşarj prosesi esnasında meydana gelen olaylar şematik olarak gösterilmiştir. Deşarj işlemi esnasında lityum, girdiği grafit (anot) tabakaları arasında (LiC_6) kendiliğinden yükseltgenerek Li^+ halini alarak katoda doğru göç ederken, üretilen elektronlar dış devre vasıtası ile elektrik enerjisi oluşturmak suretiyle aynı yöne doğru hareket ederler.



Şekil 2.2. Tipik bir lityum iyon pil hücresinde deşarj reaksiyonunun şematik olarak gösterimi.

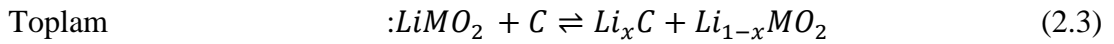
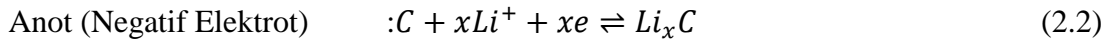
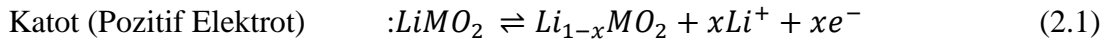
Diğer elektrot olan katot ($\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$) elektronları ve eşlik eden Li^+ iyonlarını alarak lityumca zengin geçiş metal oksit bileşiği oluşur (LiMO_2). Şarj prosesi sırasında, harici bir güç kaynağıyla elektron akışı ve dolayısı ile reaksiyonlar tersine çevrilerek, Li^+ iyonları LiMO_2 den çıkarak anot tarafında grafit tabakaları arasına yerleşmesi sağlanır. Li^+ iyonlarının elektrotlar arasında interkalasyon (giriş-çıkış) şeklinde gerçekleştirdiği olay sonucu lityum iyon piller “sallanan sandalye” adı verilen tersinir mekanizma ile çalışmaktadırlar. Şekil 2.3.’de şarj reaksiyonlarının şematik gösterimi sunulmuştur.

Bu hücrelerin toplam hücre potansiyelleri katot ve anot bileşenlerinin arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkları kadardır. Tipik bir sallanan sandalye hücrede Li^+ iyonlarının transferi elektronik olarak iletken olmayan bir elektrolitin iyonik iletken ortam görevi görmesi ile sağlanmaktadır [35]. Bahsedilen redoks reaksiyonları sayesinde meydana gelen çift yönlü elektron akışı hücrede enerji döngüsünü temin ederek elektrik enerjisi üretimini sağlar.



Şekil 2.3. Tipik bir lityum iyon pil hücresinde şarj reaksiyonunun şematik olarak gösterimi.

Bir lityum iyon pili hücresinde meydana gelen redoks reaksiyonları tersinir olarak gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme basamaklarından oluşmaktadır. Şarj esnasında katot tarafında yükseltgenme reaksiyonları meydana gelirken anot tarafında katottan elektrolit vasıtası ile göç eden Li^+ iyonları dış devreden geçen elektronlar ile indirgenir. Deşarj esnasında reaksiyonlar ters yönde işlerler. Aşağıdaki reaksiyonlar şarj ve deşarj esnasında meydana gelen reaksiyonları ve toplam reaksiyonu göstermektedir [36]. $LiMO_2$ geçiş metal oksiti, karbon (C) negatif elektrotu temsil eder. Şarj esnasında elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar ve toplam reaksiyon eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3) de gösterilmiştir.



2.3. Lityum İyon Pil Elektrokimyası ve Performans Değerlendirmesi

Çok çeşitli farklı elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin tam olarak karakterize edilebilmesi ve aralarında kıyaslama yapılabilmesi için, iyice anlaşılması gereken parametreler bulunmaktadır. Özel olarak lityum iyon piller için ele alındığında bahsedilen ölçüler, karakterizasyon açısından aynı önemi taşımaktadır. Bu ölçüler pil hücresinin ana bileşenlerinin temel özelliklerini yansıtır ve bu nedenle hem bilimsel araştırma geliştirme çalışmaları hem de ticari uygulamalar için önem taşımaktadırlar. Genel olarak elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde olduğu

gibi lityum iyon pillerin de ana bileşenleri katot, anot ve seperatör olduğu için, hücre performansı bu bileşenlerin kimyasını ya da yapısını değiştirerek çeşitlendirilebilir. Seçilen kimyaya ya da yapılara bağlı olarak farklı uygulamalar için farklı performans özelliklerine sahip lityum iyon pil hücrelerinin geliştirilmesi mümkündür.

Pratikte hücre performansının değerlendirilmesi için standart teknikler mevcut olmakla birlikte performansı genel olarak belirleyen göstergeler kısaca özetlenebilir. Teorik kapasite, spesifik enerji, spesifik güç, enerji ya da güç yoğunluğu, dayanıklılık ve güvenlik bir pilin en önemli karakteristik özellikleridir. Lityum iyon pillerin spesifik enerji büyüklükleri hücreleri oluşturan katot ve anot aktif malzemelerinin kimyasal özelliklerinin yanında bunların mikro ve nano yapılarına bağlı olarak değişmektedir [37]. Hücrede bulunan aktif malzemelerin ağırlığı toplam hücre ağırlığının belirli bir oranını oluşturduğu için spesifik enerji miktarı hücre dizaynı ile de yakından ilişkilidir. Günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerin spesifik enerji kapasiteleri kabaca 80-250 Whkg⁻¹ aralığındadır [6].

Pilin ömrü çeşitli faktörlere bağlı olarak değişen önemli bir özelliktir. Pilin kademeli olarak bozunması ve performansının azalması kullanımına bağlı olarak farklı oranlarda her uygulamada meydana gelir. Çok yüksek ya da düşük sıcaklıklarda kullanım, derin deşarj ya da aşırı şarj etme ve yüksek akım uygulama gibi pil sınırlarını test edebilecek zorlu kullanım koşulları bu bozunmayı hızlandıran faktörler arasındadır. Piller saklama ve kullanım koşullarında bir çeşit yaşlanma etkisine maruz kalırlar. Saklama ya da raf ömrü olarak tabir edilen süreçte meydana gelen yaşlanma etkisi sıcaklık gibi dış etkenlere bağlıdır. Kullanım esnasında meydana gelen yaşlanma ise tekrarlı şarj/deşarj çevrimlerinin sonunda meydana gelen kimyasal ve yapısal değişimlerin doğurduğu yaşlanma etkisidir. Pratik anlamda bir lityum iyon pilin yaşlanması, tersinir olarak elektrokimyasal reaksiyonlara katılabilecek lityum ve aktif elektrot malzemelerinin kaybı olarak açıklanabilir ve sonuç olarak kapasite ile güç kaybını meydana getirir. Lityum kaybı, meydana gelen ve istenmeyen yan tepkimelerin sonucu iken elektrot aktif malzemelerindeki kayıplar çözünme, yapısal bozunma ve partikül izolasyonu gibi olayların sonucudur [38]. Lityum iyon piller için en önemli dayanıklılık faktörü olan çevrim ömrü standart

koşullar altında pilin kapasite ve güç gibi anahtar özelliklerinin başlangıç değerinin %80 inin altına düşmediği sürece sağlanabilen tam çevrim sayısı olarak tanımlanabilir.

Belirli pil sisteminin yaşlanma mekanizmasının detaylı şekilde anlaşılması uzun çevrim ömrüne sahip gelişmiş pil dizaynlarının gerçekleştirilmesi için çok önemlidir. Takip eden bölümlerde lityum iyon pillerin performansının değerlendirilmesi açısından önemli olan kavramlar ve performans ölçümünde kullanılan temel yöntemler özetlenmiştir.

2.3.1. Standart serbest enerji ve elektromotor kuvveti

Bir lityum iyon pil hücresinde reaksiyonlar her iki elektrotta yani anot ve katotta karşılıklı olarak elektrolit-elektrot ara yüzeylerinde meydana gelmektedir. Elektrotta gerçekleşen indirgenme reaksiyonu termodinamik olarak eşitlik 2.4'de gösterildiği gibi ifade edilebilir [39,40];



Burada A bileşeni n adet elektron alıp c adet C molekülü oluşturmaktadır. Aynı şekilde elektrotta gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu sonucu b bileşeni n adet elektron kaybederek D iyonuna dönüşmekte olup eşitlik 2.5'de gösterildiği gibi ifade edilir [39,40];



Her iki yarı reaksiyonun birbirine eklenmesi sonucu toplam reaksiyon bulunur ve eşitlik 2.6 halinde gibi gösterilebilir [39,40];



Termodinamik ifade ile standart serbest enerjide (ΔG^0) de meydana gelen değişim eşitlik 2.7’de gösterildiği gibidir [39–42];

$$(\Delta G^0) = -nFE^0 \quad (2.7)$$

Burada F Faraday sabitini (96487 Coulomb), E^0 standart elektromotor kuvvetini temsil eder. Toplam reaksiyonun serbest enerji değişimi ifadesi eşitlik 2.8’de gösterilmektedir [39–42];

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.8)$$

Burada a ilgili reaktif ya da ürünün aktivitesini, R mutlak gaz sabitini, T ise Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı göstermektedir. Reaksiyonlar birleştirildiği zaman NERST denklemi olarak bilinen ve hücre voltajını ifade eden eşitlik 2.9 ile elde edilir [39–42];

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.9)$$

Bir lityum iyon pilin harici bir dış devreden geçmek üzere üreteceği elektrik enerjisi için itici güç, hücre reaksiyonun sırasında meydana gelen serbest enerji değişimi ile sağlanır. Bazı yarı reaksiyonlarının standart elektromotor değerleri Tablo 2.1.’de sunulmuştur. Elektrot potansiyelinin mutlak değerini ölçmek mümkün değildir. Bu yüzden H_2/H^+ sıfır potansiyel olarak kabul edilir ve tüm diğer yarı-hücre reaksiyon potansiyelleri hidrojen elektrotu ile kıyaslanarak ölçülür [39,40].

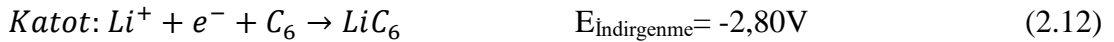
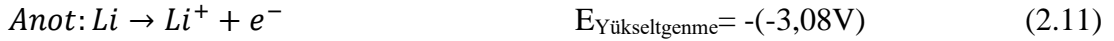
Bir lityum iyon pil hücresinin teorik potansiyel değeri, elektrotlar arasında meydana gelen reaksiyonların standart potansiyel değerlerinin toplamı eşitlik 2.10 ile hesaplanır [39];

$$E_{Hücre} = \text{Yükseltgenme Potansiyeli} + \text{İndirgenme Potansiyeli} \quad (2.10)$$

Örneğin lityum ve grafitten oluşan elektrokimyasal hücre reaksiyonunda teorik potansiyel, lityum metalinin lityum katyonuna yükseltgenme potansiyeli (3,08 V) ile karbonun, lityum katyonunun ve elektronun LiC_6 ya indirgenme potansiyelinin (-2,80 V) toplamına eşittir. Eşitliklerden hesaplandığında lityum metal-grafit hücresinin teorik voltajı 0,28V bulunur [39].

Tablo 2.1. 25°C de sulu çözeltide standart potansiyel değerleri [39,40].

| Reaksiyon | Potansiyel Değer |
|--|------------------|
| $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ | -3,08 V |
| $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$ | -2,92 V |
| $\text{Ba}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$ | -2,90 V |
| $\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$ | -2,87 V |
| $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ | -2,71 V |
| $\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2,37 V |
| $\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ | -1,66 V |
| $\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$ | -1,18 V |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | -0,83 V |
| $\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,76 V |
| $\text{Cr}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$ | -0,74 V |
| $\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0,44 V |
| $\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$ | -0,41 V |
| $\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$ | -0,40 V |
| $\text{Co}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$ | -0,28 V |
| $\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ | -0,25 V |
| $\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$ | -0,14 V |
| $\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$ | -0,13 V |
| $\text{Fe}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0,04 V |
| $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,00 V |



2.3.2. Temel kavramlar ve hücre performansı

Teorik Kapasite: Bir lityum iyon pilin teorik kapasitesinin büyüklüğü, elektrotlardaki toplam aktif malzeme miktarı ve aktif malzemenin türü ile alakalıdır. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi hücrede lityum katyonu formunda olan yük elektrotlarda depolanır ve şarj/deşarj prosesleri esnasında elektrot/elektrolit ara yüzeyi boyunca hareket eder. Spesifik kapasite; malzemenin birim ağırlığı başına (gram), taşınabilir Li^+ formunda depolayabileceği toplam yük olarak tanımlanır

birimi Coulomb (C) ya da amper-saat (Ah) ile gösterilir. Bir malzemenin teorik kapasitesi (mAhg^{-1} ya da mAhcm^{-3}) ise malzemenin şarj/deşarj prosesleri esnasında molar eşleniği miktarınca depolayabileceği maksimum Li^+ miktarıdır. Genel olarak aktif malzemenin 1 gram-eşdeğer ağırlığı 96,487 C ya da 26,8 Ah yük sağlayacaktır. Burada eşdeğer-gram terimi aktif malzemenin gram cinsinden atomik ya da moleküler ağırlığının reaksiyona giren elektron sayısına bölünmesi ile bulunur. Benzer olarak amper-saat kapasite değeri hacimsel olarak santimetre küp başına düşen amper-saat değerinin hesaplanması ile elde edilir [43,44].

$$\text{Gravimetrik Kapasite} = \frac{NxF}{M} \text{ (Coulomb/g)} = \frac{NxF}{3,6M} \text{ (mAhg}^{-1}\text{)} \quad (2.13)$$

$$\text{Volumetrik Kapasite} = \text{Gravimetrik Kapasite} \times \text{Yoğunluk} = \frac{NxF}{3,6M} \times \delta \text{ (mAhcm}^{-3}\text{)} \quad (2.14)$$

Burada N; malzemenin mol başına taşıyabileceği Li^+ iyonu sayısı, F; faraday sabiti (96487 Coulomb ya da 26,8 Ah), M; malzemenin moleküler ağırlığı, δ ; malzemenin yoğunluğunu (g.cm^{-3}) dur [43,44].

Enerji Yoğunluğu: Lityum iyon pil hücrelerinin kapasiteleri, hem yük hem de potansiyel değerleri göz önüne alınarak bir enerji ifadesi olarak ele alınabilirler. Bu teorik enerji değeri belirli bir lityum iyon pilin hücre sisteminin sağlayabileceği maksimum enerji değeri olup Watt-saat cinsinden ifade edilebilir. Pratikte, elektrolit, akım toplayıcılar ve bağlayıcılar gibi inaktif hücre bileşenlerinden dolayı, elde edilen enerji yoğunluğu teorik enerji yoğunluğundan her zaman daha azdır. İlave olarak yüksek şarj/deşarj hızlarında belirgin enerji kayıpları kaçınılmaz olarak gerçekleşmektedir. Şarj esnasında depolanabilecek toplam enerji ya dadeşarj esnasında kullanılacak toplam enerji miktarı enerji yoğunluğu teriminin ifadesidir. Pilin iki terminali arasında, voltaj farkı boyunca (V_{ort}) bir yükü(Q) hareket ettirebilmek için yapılan işin toplamıdır. Ortalama voltaj genellikle elektrotu meydana getiren bileşiğin Li^+ atomları ile interkalasyon derecesine (X_m) bağlıdır. Böylece pilin enerji yoğunluğu aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir [43,44]:

$$\text{Enerji Yoğunluğu, } \varepsilon = \frac{NxF}{M} \int_0^{X_m} V dx \quad (\text{Whkg}^{-1}) \quad (2.15)$$

X_m = Bileşik ile alaşım oluşturabilecek maksimum lityum iyonu sayısıdır.

Diferansiyel Kapasite (dQ/dV):_Diferansiyel kapasite şarj/deşarj esnasında meydana gelen birkaç reaksiyon ile ilgili hayati bilgi sağlayan çok önemli bir karakterizasyon parametresidir. Şarj/deşarj esnasında elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar difüzyon kontrollü proseslerdir. Galvanostatik ve potansiyostatik olarak adlandırılan iki ana test yöntemi genellikle oluşturulan yarı ya da tam hücrelerin elektrokimyasal özelliklerini karakterize etmek için kullanılır [43,44].

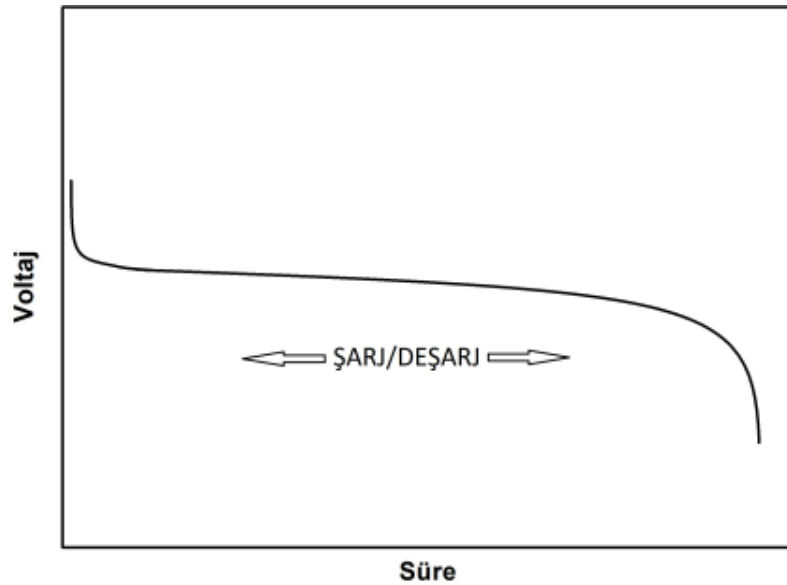
Potansiyostatik yöntemde hücre boyunca sabit gerilim uygulanılarak oluşan akım ölçülür. Galvanostatik ölçüm yönteminde ise sabit akım uygulanarak potansiyel farkta oluşan değişimler ölçülür. Lityum interkalasyonu ya da alaşımlama reaksiyonları sonucu iki fazın bir aynı anda var olduğu yerde elektrot potansiyellerinde genellikle bir voltaj-platosu gözlenir. Burada, iki faz bölgesinde reaksiyon süresince potansiyelde çok önemsiz değişimler meydana gelir ve voltaj profili düz olarak gözlemlenir [43,44].

Piller elektrokimyasal cihazlar olup pil özelliklerinin karakterizasyonu için hücre potansiyelinin ve akımının ölçüldüğü elektro analitik metotlar ile test edilirler. Elektrokimyasal analiz neyin ölçüldüğüne ve neyin kontrol edildiğine bağlı olarak üç ana gruba ayrılır. Bunlar (1) İki elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçen potansiyometri yöntemi; (2) Farklı potansiyellerdeki akım değişimlerini ölçen voltametri yöntemi; (3) Hücre akımını belirli sürede belirli periyotlarda ölçen coulometri yöntemi olarak gruplandırılabilirler. Bu testlerden alınan sonuçlar pilin ya da bir elektrotun şarj/deşarj kapasitesini, reaksiyon mekanizmasını, hız performansını ve diğer gerekli performans ölçülerini belirtecek şekilde dönüştürülebilir [45].

Bir elektro analitik test gerçekleştirebilmek için, pil hücresi bir devre ile potansiyostat cihazına bağlanır. Böyle bir test için (1) Çalışma Elektrotu; (2) Karşıt Elektrot; (3) Referans elektrot olmak üzere üç elektrotlu hücre kullanılır. Burada

çalışma elektrotu ilgilenilen reaksiyonların meydana geldiği elektrotur. Karşıt elektrot ise diğer yarı hücre reaksiyonlarının meydana gelmesini sağlayan elektrot olup çalışma elektrotu ile yük dengesi oluşturmak yanında elektrik akımı için gerekli konumu sağlar. Referans elektrot, iyi bilinen bir reaksiyonun sabit indirgenme potansiyeline sahip bir yarı hücredir ve birincil olarak çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek ve kontrol etmek için kullanılır [45].

Kronopotansiyometri test yöntemi hücrenin şarj depolama kapasitesini ölçmek için faydalanılan elektro analitik bir yöntemdir. Bu yöntem hücreye uygulanan sabit değerli bir akım ile (şarj/deşarj) çalışma elektrotunun potansiyel değişimini ölçer. Tipik bir kronopotansiyometri çevirimi Şekil 2.4.'de sunulmuştur. Potensiyostat gibi bir cihaz kullanılarak hücrenin başlangıç voltajı ölçülür ve bu açık hücre voltajı olarak adlandırılır (V_{ocv}). Bunun ardından hücreye sabit akım uygulanarak reaksiyonların meydana gelmesi teşvik edilir [45].



Şekil 2.4. Lityum iyon pil hücrelerinden elde edilebilecek ideal bir kronopotansiyometri eğrisi.

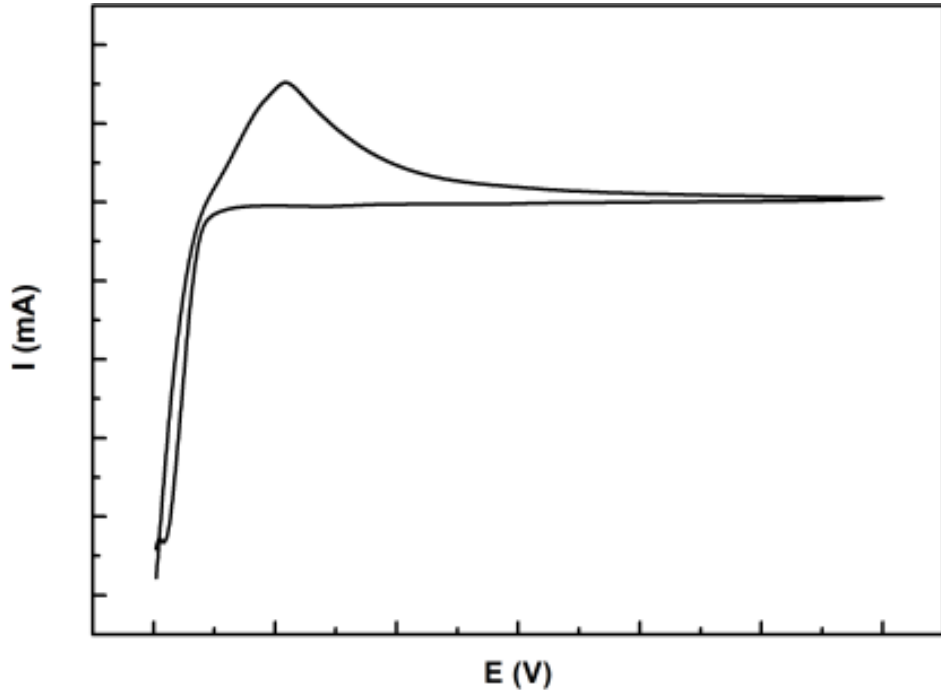
Grafikte oluşan voltaj düzlükleri ya da platoları olarak adlandırılan bölgeler karakteristik reaksiyonların voltaj bölgelerini (redoks potansiyeli) kabaca belirtir. Bu tarz bir testte uygulanan akım kullanıcının önceden belirlediği bir voltaj değerinde kesilerek ölçüme son verilir. Lityum iyon piller için kapatma voltaj değerleri genelde 0,01-0,02 V aralığında olup 0 V ya da daha aşağı potansiyel değerlerinde meydana

gelebilen hücreye zarar verebilecek olan lityum kaplanmasının önüne geçebilmek adına önem taşır. Daha önce de bahsedildiği gibi bir voltaj platosu gerçekleşen deşarj prosesini ve kesme deşarj potansiyeline ilerlemeyi belirtir. Testte elde edilen eğrilerden toplam şarj/deşarj kapasitesi aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanabilir [45]:

$$Kapasite = \frac{\text{Şarj veya Deşarj Süresi (saat)} \times \text{Akım (mA)}}{\text{Aktif Malzeme Miktarı (g)}} \quad (2.16)$$

Testin tekrarlı şarj/deşarj çevrimleri olarak sürdürülmesi halinde hücrenin kapasite korunum karakteristiğini gösterecek pil çevrim ömrünü belirlemek açısından çok önemli olan veriler elde edilir.

Çevrimsel Voltametri (CV) testleri reaksiyonların spesifik voltaj değerlerinde gerçekleştiğini doğrulamak için kullanılan testlerdir. Şekil 2.5. tipik bir CV eğrisini göstermektedir.



Şekil 2.5. Lityum iyon pillerde kullanılan çevrimsel voltametri testi sonucu elde edilen eğri.

CV testlerinde anodik/katodik bölgelerde beliren pikler, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarını tanımlamak için kullanılırlar. Aynı zamanda reaksiyonların

tersinirliğinin tayini için piklerin konumlarından faydalanılır. Daha yakın pikler daha tersinir olan reaksiyonları göstermektedirler.

C-Hızı (1/saat) terimi pilin hangi hızda şarj/deşarj edildiği ile alakalı bir terim olup basit ifade ile bir saat içerisinde meydana gelecek şarj veyadeşarj çevrimini ifade eder ve aşağıdaki gibi gösterilir [45]:

$$C - Hızı (teorik) = \frac{\text{spesifik akım (mA}g^{-1}\text{)}}{\text{spesifik kapasite (mAh}g^{-1}\text{)}} \quad (2.17)$$

Pilin C-Hızı performansı farklı hız değerlerinden faydalanarak (1/20 C-20 C) ölçülmektedir. Yüksek hızlarda reaksiyon kısıtlayıcı mekanizmalar devreye girebilir. Bu tür kısıtlamalar ağırlıklı olarak kütle taşınım olayları ile ilişkili olup elektrot morfoloji, hücrenin iletkenliği ya da hücrenin difüzyon kabiliyeti gibi parametrelerden etkilenebilir. C-hızı kavramını daha açık şekilde ifade etmek gerekirse: 250 mAh kapasiteli bir pil 50 mA akım iledeşarj edildiğinde C-hızı 0,2 C ya da C/5 olacaktır.

Şarj vedeşarj kapasitelerinin oranına Kolombik Verimlilik adı verilmektedir (%). Bir önceki şarj kapasitesinin takip edendeşarj kapasitesine oranıdır. Bazı durumlarda çevrim başına çok küçük verimsizlikler dahi çok önemli sonuçlara yol açabilir. Örneğin çevrim başına %0,5 lik bir verim kaybı 50 çevrim sonunda kapasitenin %75 seviyelerine düşmesine yol açar.

Kolombik verimlilik hücre reaksiyonlarının tersinirliği, yük taşıyıcıların difüzyon kabiliyeti ve istenmeyen yan reaksiyonlar yüzünden oluşan tersinmezlik gibi özelliklerin anlamlandırılmasını sağlar. Kolombik verimlilik aşağıdaki gibi hesaplanır [45]:

$$\text{Kolombik Verimlilik}(\%) = \frac{\text{deşarj kapasitesi}(\text{mAh}g^{-1})}{\text{şarj kapasitesi}(\text{mAh}g^{-1})} \times 100 \quad (2.18)$$

Lityum iyon pillerin için anılan performans kriterleri arasında en önemlilerinden biri olan çevrim ömrü, pilin her hangi bir enerji depolama uygulamasında ana özelliklerini kaybetmeden birçok çevrim boyunca görevini yerine getirebilme özelliğidir ve pratik anlamda çok büyük sorun teşkil edebilmek ile birlikte lityum iyon pillerin geliştirilmesi ve optimizasyonu sırasında göz önünde bulundurulmaktadır. Lityum iyon pillerin performansını değerlendirmede kullanılan bir diğer ölçü ise kendi kendine deşarj özelliğidir. Kendi kendine deşarj terimi hücreden bir dış devre vasıtası ile enerji çekişi olmadığı halde kapasitenin zamanla azalmasıdır. Kendi kendine deşarj lityum iyon pillerin raf ömrünü etkilemekte olup bazı pil sistemleri için önemli problem oluşturmaktadır. Bir lityum iyon pil geliştirilirken, geliştirilen sistemin şu özellikleri taşıması arzu edilir: (1) Yüksek spesifik enerji (yüksek spesifik kapasite ve yüksek potansiyel), (2) İyi Çevrim Performansı (kararlı, tersinir ve verimli) ve (3) Hızlı şarj/deşarj özelliği (yüksek performans).

2.3.3. Katı-elektrolit ara yüzeyi (SEI)

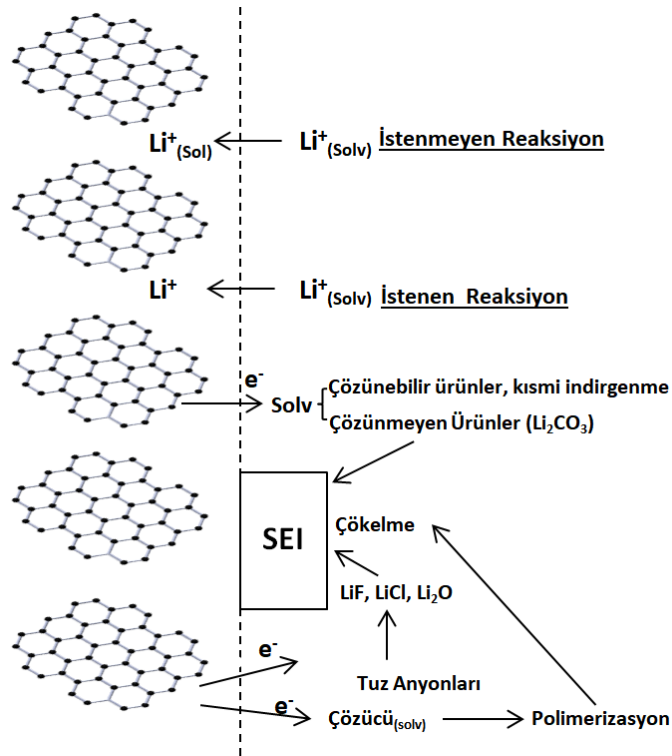
Yıllardır süre gelen çalışmalar ile birlikte lityum iyon pillerin genel çalışma prensipleri detaylı bir şekilde anlaşılmış olup pratik anlamda önemli gelişmeler yaşanmıştır. Bir hücreyi oluşturan katot ve anot gibi bileşenler yanında lityum akışını bünyesinde çözüdüğü lityum tuzları sayesinde sağlayan elektrolit te hücrenin önemli bir bileşeni olarak ele alınabilir. Elektrolitin meydana geldiği lityum tuzları, çözücüler ve bazı önemli katkılar ile hücre performansı üzerinde ve daha önce bahsi geçen katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumu üzerinde önemli role sahiptir. Bu bölümde lityum iyon pil performansı üzerinde büyük etkisi olan katı elektrolit ara yüzeyi oluşumu ve etkileri özetle ele alınacaktır.

İyi bilindiği üzere lityum iyon pil hücrelerinde çalışma esnasında bir elektrottan diğerine lityum katyonu transferi gerçekleşmektedir. Bununla beraber çözülmüş lityum tuzlarını içeren elektrolit ile temas halinde olan katı elektrotlar termodinamik olarak kararsız haldedirler. Bu kararsızlık durumu, elektronların elektrottan geçişi sırasında elektrolitteki yüksek reaktiviteye sahip türlerin elektron alarak çeşitli

reaksiyonlar sonucu bozunmasına yol açmaktadır. Bu durum ilk bakışta istenmeyen bir durum gibi görünse de aslında elektrot yüzeylerinde elektrolit bozunmasını önleyici iletken, karalı bir tabaka oluşumu için bir fırsattır. Pratik anlamda ihtiyaç duyulan kararlı olarak çalışan bir elektrolit ve Li^+ difüzyonuna izin verip elektrolit tüketimini önleyen pasif bir film tabakasıdır. Bu tabaka elektrot yüzeyinden elektron akışını kesmeli fakat Li^+ iyon difüzyonu için gereken yolları sağlamalıdır. Güncel olarak kullanılan lityum iyon piller 3,0-4,2 V gibi geniş çalışma voltaj aralığına sahiptirler fakat çoğu sulu elektrolit sistemi bu aralıkta stabil değildir. Bu sebeple ticari olarak kullanılan elektrolitler etilen karbonat (EC), etil metil karbonat (EMC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC) gibi bileşenler bulunduran karbonat esaslı elektrolitlerdir.

Elektrotlar üzerinde belirli dönüşümler sonucunda meydana gelen ve katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) olarak adlandırılan pasivasyon tabakası; lityum iyon pillerde pil güvenliğini, güç kapasitesini, lityum birikiminin morfolojisini, raf ve çevrim ömrünü belirleyen en önemli faktörlerden birisidir [46]. Konsantrasyon polarizasyonunun giderilmesi ve metalik anot çözünme/birikme proseslerinin kolaylaşması için katyon taşınım sayısının tek olması gereklidir. Bunun yanında SEI mekanik olarak kararlı, esnek ve anot ile arasında iyi bir yapışmaya sahip olmalıdır [47]. Birincil ve ikincil tip alkali pillerin pratik olarak kullanılmasının mümkün olabilmesi için anodun korozyonunun ya da çözünmesinin önüne geçilerek mümkün olabilmektedir. Bu sebeple elektrolit bileşiminde lityum ile reaksiyona girerek karalı ve çözünmeyen SEI tabakasını oluşturabilecek bir bileşen bulunması zorunludur. İlave olarak alkali-metal anot üzerinde oluşacak SEI tabakasının elektrot yüzeyini tamamen kaplaması gerekli olmakla beraber aksi halde korozyonu engelleme özelliğine sahip olmayacaktır. Fonksiyonel bir SEI filminden; yüksek elektriksel direnç, yüksek katyon seçici geçirgenliği, nanometre mertebesinde kalınlık, yüksek mukavemet, genleşme ve büzülme gerilimlerine karşı direnç, elektrolit içerisinde çözünmeme, geniş aralıkta çalışma potansiyeli ve sıcaklıklarda kararlılığını koruma gibi özellikler beklenir [48].

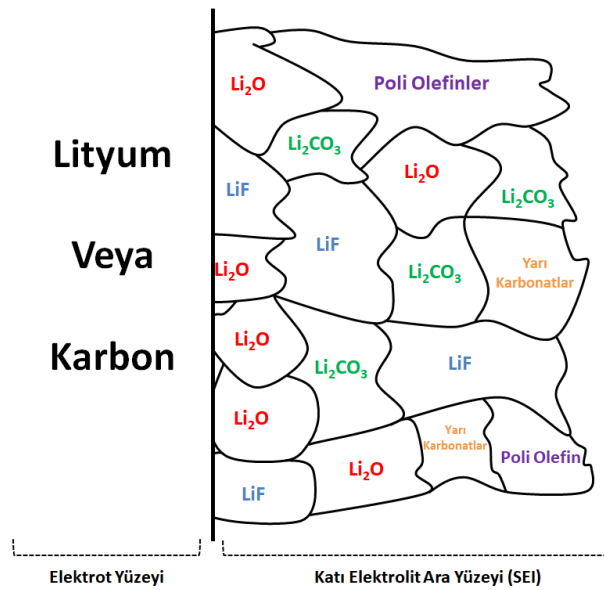
Piller için kullanılan bir elektrolit içerisine alkali metal daldırıldığında veya elektrolite daldırılmış karbon ya da inert elektrota negatif potansiyel uygulandığında, yüzeyde bir pasivasyon tabakasının oluşumu başlar [49,50]. Elektrot yüzeyinde çeşitli tuzların, çözücülerin ve empüritelerin indirgenme reaksiyonları eş zamanlı meydana gelir. Şekil 2.6.'da elektrot yüzeyinde çökelen tuz iyonlarının indirgenme ürünleri şematik olarak sunulmuştur. Bu tür bir proseste genel olarak indirgenme ürünleri lityum florür (LiF), lityum klorür (LiCl) ve lityum oksit (Li₂O) gibi inorganik bileşiklerdir. Çözücünün indirgenmesi prosesi, lityum karbonat (Li₂CO₃) gibi çözünemeyen SEI bileşenlerinin oluşması yanında kısmi çözünebilir yarı-karbonatların ve polimerlerin elektrot yüzeyinde çökmesini takip eder [49,50]. Karbon elektrot ele alındığında SEI oluşumunun meydana geldiği potansiyel değeri karbonun türüne, yüzeyin katalitik karakterine, sıcaklığa, çözücü konsantrasyonuna ve türüne, tuzlara ve empüritelerin türüne ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişir [49,50]. Lityum iyon pilin ilk şarjı esnasında “tersinmez kapasite” adı verilen kapasite kaybı meydana gelir ve aslında SEI oluşumu için gereklidir. SEI oluşumuna ilave olarak tersinmez kapasite kaybı çözünebilir indirgenme ürünlerinin oluşumuna da bağlı olabilmektedir [6,7].



Şekil 2.6. Karbon yüzeyinde SEI oluşumunun şematik olarak gösterimi [52].

Bazı elektrot-elektrolit sistemlerinde çözücü moleküller tarafından sarılmış serbest elektronlar bulunabilmektedir [52,53]. Bu çözücü taşıyan elektronlar anyonların ve çözücünün moleküllerinin indirgenmesine neden olurlar. Bununla beraber, halojenler gibi çok kararlı çözücü ve anyonların bulunduğu sistemlerde bu çözücü taşıyan elektronlar katoda difüze olarak katodu indirgerler ve şiddetli kendi kendine deşarjı sebep olurlar. Bu yüzden iyi bir SEI filminin bu potansiyel problemi durdurması beklenmektedir. İyi bir pil elektroliti sisteminde bahsedilen bu elektronların ömrü çok kısa olur ya da elektrolit moleküllerine direk taşınımı sayesinde hiç oluşmazlar. Şarj edilebilir pillerde, uzayan çevrim sayılarında SEI tabakasının bozunması ve tamiri olaylarının gerçekleşmesi mümkün olabilir. Mekanik bozunma anodun eşit olmayan hacimsel küçülmelerinden kaynaklanan stresler sebebi ile meydana gelen tercihli bozunması sonucu gerçekleşebilir. Hızlı oluşan bir çatlak durumunda elektrolit çatlak içerisine girdiğinde temas ettiği yeni elektrolit yüzeyinde hızlı bir şekilde ince pasivasyon tabakası oluşturarak ilerleyen korozyon olaylarının önüne geçer. Yavaş ilerleyen çatlak oluşumu durumunda ise SEI tabakası inceler ve elektronlar incelen bölgeden geçerek elektroliti indirger. Bu durum silisyum gibi çok yüksek hacimsel değişimler gösteren anotlar için çok büyük bir problem oluşturmaktadır. Çözücü taşıyan elektronlar SEI oluşumunun ilk kademelerinde yer alabildikleri gibi kırılma-tamir-iyileşme proseslerinde de oluşabilecekleri için SEI tabakasının onarım proseslerinin çok hızlı gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu özellikle grafitin ilk interkalasyon adımı için çok önemlidir. İlave olarak SEI tabakasını meydana getiren bileşiklerin çözünürlüğü çok çok düşük seviyede olmalıdır. Etilen karbonat bu güne kadar en kararlı SEI oluşumunu teşvik eden elektrolit SEI öncü maddesi olarak bilinmektedir [52,54,55].

Şekil 2.7.'de SEI tabakasının bileşenlerinin bir temsili şematığı sunulmuştur. Şekilde poliolefin ve yarı-karbonat türlerinin sadece SEI/elektrolit ara yüzeyinde var olduklarını SEI/anot yüzeyinde bulunmadıkları görülmektedir. Aynı zamanda şekilden inorganik moleküllerden oluşan bir gözenekli organik tabakanın kompakt SEI tabakasının yüzeyini çoğunu kapladığı görülmektedir. Bu durum çözücü moleküllerinin anot/SEI ara yüzeyinde reaksiyona katılmadıklarını kanıtlamaktadır [52,56].



Şekil 2.7. Katı/Elektrolit Ara Yüzeyinin çok fazlı mikro yapısının şematik olarak gösterimi [52].

Karbonun yüzey yapısı ve kimyasal kompozisyonu, fiziko kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerdir. Karbonun anot malzemesi olarak kullanımında özelliklerini belirleyen en önemli özellikleri gözenek boyutu ve dağılımı, yüzey alanı, yüzeydeki bileşimi ve empürite miktarı olarak gösterilebilir. Karbon tabakaları (grafen) düzenli ve düzensiz bir şekilde bir araya gelerek kristalitleri oluştururlar. Her kristalit iki adet farklı kenar bölgesine sahiptir: bu kenar bölgelerindeki karbon atomlarının reaktivitesi (latis hatalarına ve yabancı atomlara yakın olanlar) bazal düzlemlerdeki karbon atomlarınıninkine göre çok daha yüksektir [57–60].

Lityum iyon pillerin ilk çevrimleri sırasında, interkalasyon kapasitesinin de-interkalasyon kapasitesinden yüksek olduğu görülmektedir. Katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumu esnasında meydana gelen lityum tüketimi sonucu meydana gelen bu kayıp “tersinmez kapasite” olarak adlandırılır. Tersinmez kapasite kaybı SEI oluşumu için gereken kapasite ile ilişkilendirilir. Aslında olumsuz bir durum gibi görünen bu durum, lityum-grafit interkalasyon prosesleri sırasında Li_xC_6 fazının oluşumu için istikrarlı koşulların oluşmasını sağlar. İlk çevrimde gerçekleşen bu lityum kaybını karşılayabilmek ve lityum iyonlarının pasivasyon tabakasının istenilen şekilde oluşturabilmesi için lityum iyon pillerde kullanılacak katot malzemelerinin bu reaksiyonlarda kullanılacak “fazladan” lityum gereksinimini karşılayacak şekilde tasarlanması gereklidir. Tersinmez kapasite kaybının karbon

elektrotun spesifik yüzey alanı ile ilişkili olduğu bulunmuş olup tabakanın yüzey alanının artması ile tüketilen lityum miktarı artacağı için kapasitedeki kaybın da artacağı kolaylıkla öngörülebilir. Bu tabakanın (SEI) kalınlığı elektron iletiminin önüne geçebilecek seviyede olması gerekmektedir [61–63].

Şekil 2.6.'da görülebileceği üzere karbonda gerçekleşen ilk interkalasyon çok karmaşık bir prosestir. Bu olay üzerine mevcut bilgi elektrolitteki solvent ile çevrili lityum iyonlarının SEI tabakasına girerken solvent tabakalarını kaybettiği ve karbon yapısına çözücü bulundurmadan girdiği prensibi üzerine kuruludur. Bu tür reaksiyon pratikte arzu edildiği gibidir. Buna rağmen bazı durumlarda lityum iyonları solvent ile birlikte interkalasyon gerçekleştirerek karbon tabakalarının ayrılmasına neden olurlar ve bu tartışmasız istenmeyen bir olaydır. Tabakaların ayrışması grafit yapısının tamamen bozulmasına, yüksek miktarda tersinmez kapasiteye ve solvent moleküllerinin indirgenip gaz üretimi gerçekleştiği durumlarda sıfır tersinir kapasite elde edilmesine yol açabilir. Bu durumun engellenebilmesi ve SEI oluşumunun mümkün olan en pozitif potansiyel değerinde gerçekleşmesi için uygun elektrolit sistemleri kullanılmalıdır [52].

Karbon elektrotun yüzeyinde tuzların, çözücülerin ve empüritelere indirgenme reaksiyonları karbonun katalitik özellikleri tarafından etkilenir. Tuz iyonlarının indirgenme reaksiyonları sonucunda LiF, LiCl, Li₂O gibi elektrot yüzeyinde çökelen ürünler meydana gelirken, solvent indirgenmesi çözünmeyen Li₂CO₃ ve kısmen çözünen yarı-karbonatların ve polimerlerin oluşumunu takip eder [64]. SEI oluşumunun gerçekleştiği potansiyel aralığı karbonun türüne, yüzeyin katalitik özelliklerine (kül içeriği, kristalografik düzlemine, bazal-kenar düzlem oranı), sıcaklığa, çözücülerin türü ve konsantrasyonuna, SEI oluşturu bileşiklere, tuz ve empüritelere ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir. Lityum iyon pil elektrotları için SEI oluşum potansiyel aralığı genel olarak 0,5-1,7 V (Li vs. Li⁺) aralığındadır. Bazı durumlarda istenmeyen bir olay olan SEI oluşumunun birkaç çevrim boyunca devam ettiği görülebilir. SEI ile ilgili olan her parametre ve özellik pil performansını önemli ölçüde etkilemektedir. İlk çevrimde meydana gelen

kapasite kaybı tuz ve çözücü indirgenmesinin sonucu meydana gelmektedir ve oluşan SEI tabakaları için karakteristik bir özelliktir [52].

2.4. Lityum İyon Pil Elemanları

Yeni nesil lityum iyon piller, performans özelliklerinden boyut ve şekil karakteristiklerine çok geniş çapta geliştirilme ihtiyacı içerisindeyler. Örneğin dizüstü bilgisayarlarda kullanılan ilk lityum iyon pil sistemleri genel olarak silindirik formda olmalarına rağmen günümüzde çoğu prizmatik formda üretilmektedir. Bununla beraber akıllı telefonların tüketici marketine hızlı girişi ve yükselişi ile beraber lityum iyon piller hem şekil hem de boyut olarak çok farklılık kazanmışlardır. Günümüzde akıllı saatler gibi giyilebilir teknolojilerin piyasada yerlerini arttırmaları ile birlikte lityum iyon pillerin daha küçük kompakt yapılarda üretilmesi talebi meydana gelmiştir.

Elektrikli araçlar ve akıllı saatler gibi nispeten yeni uygulamalar için daha yüksek hacimsel kapasite yoğunluğuna sahip lityum iyon pillerin gerekliliği, daha küçük ve hafif pillerin üretimi için yoğun ilgi ve çalışmanın oluşmasına yol açmıştır. Bu tür uygulamalarda kullanılacak pillerin daha küçük ve hafif olma zorunluluğu yüksek hacimsel enerji yoğunluğunun elde edilmesinden geçmekte olup, pil sistemlerinin hem hücre tasarımları hem de ne şekilde birleştirildiği bu konuda çok önemlidir. Daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu aynı zamanda daha yüksek Wh ve Ah değeri anlamında gelip çalışma ve çevrim ömrünün daha uzun olmasını sağlar.

Lityum iyon piller yüksek enerji seviyeleri ile diğer sistemler arasında öne çıkmakta olmasına rağmen, taşınabilir elektronik sistemlerin hızlı gelişmesi ve elektrikli araçlar gibi yeni uygulamaların yaygınlaşması ile birlikte, mevcut elde edilen enerji yoğunluğu değerlerinin çok daha fazla yükseltilmesi gerekliliği kaçınılmaz bir mecburiyet halini almıştır. Enerji yoğunluğu yanında lityum iyon pillerin güç yoğunluğu seviyeleri de hızlı şarj edilebilen telefonlar ya da elektrikli araçlarda kullanılan piller için önemli bir kriterdir.

Günümüzde kullanılan lityum iyon pil sistemleri daha öncede bahsedildiği gibi temel olarak anot, katot, seperatör ve elektrolitten meydana gelmektedir. Bu sayılanlar bir lityum iyon pil hücresi için temel bileşenlerdir. Yeni nesil uygulamalarda istenilen hedeflere ulaşılabilmesi için, hücrenin kimyasını etkileyen aktif bileşenler olarak nitelendirebileceğimiz elektrotlar ve elektrolitte yapılabilecek iyileştirmeler ilk olarak akla gelen seçeneklerdir. Elektrotların hem kimyasal hem de yapısal özelliklerinin değiştirilmesi yanında yeni elektrolit sistemleri ya da elektrolite yapılabilecek katkıları, üzerinde en çok durulan özellik iyileştirmeleri olarak karşımıza çıkmaktadırlar. İdeal bir lityum iyon pil hücresinde kullanılacak elektrot malzemelerinden genel olarak şu özellikler beklenmektedir [65,66]:

Elektrot malzemeleri genel olarak yüksek spesifik kapasite değerlerine sahip olmalıdır. Dolayısı ile yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek çevrim ömrü elde edilebilir.

- Elektrotlar arası potansiyel fark yüksek olmalıdır. Yüksek hücre voltajı yüksek enerji yoğunluğu anlamına gelir. Anot malzemesi en düşük negatif potansiyele katot malzemesi ise en yüksek pozitif potansiyele sahip olmalıdır ($V_{\text{hücre}} = V_{\text{katot}} - V_{\text{anot}}$).
- Elektrot malzemeleri, özellikle anot hacimsel genleşmelere karşı bütünlüğünü koruyabilmelidir.
- Malzemeler yanıcı ve zehirli olmamalıdır.
- Elektrot malzemeleri kolay bulunabilir, ucuz olmalıdır.
- Enerji yoğunluğunun yüksek olması ve reaksiyon kinetiğinin iyi olması için anot ve katot malzemeleri lityum iyonu ve elektronları iyi iletibilmelidir.
- Şarj ve deşarj işlemleri esnasında elektrot malzemeleri arasındaki potansiyel değişimleri minimum olmalıdır.

İlerleyen bölümlerde günümüzde ticari olarak kullanılan pil bileşenlerinin yanında kullanılması potansiyel olan temel lityum iyon pil bileşenleri incelenmiştir. Tezin kapsamı silisyum anotların geliştirilmesi olduğu için anot malzemeleri kısmı detaylı

incelenmiş olup, katot, elektrolit ve seperatör bileşenleri daha kısa ve özet bir şekilde ele alınmıştır.

2.4.1. Anot malzemeleri

İlk lityum iyon pil hücrelerinde anot olarak saf lityum kullanılmıştır. Saf lityumun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerde lityum iyonlarının bolluğu sayesinde yüksek kapasiteli sistemlerin elde edilmesi mümkün gibi görünmesine rağmen, ciddi güvenlik problemleri pratik olarak bu tarz hücrelerden faydalanmanın önüne geçmiştir. Anot üzerinde dentritik lityum birikimi hücrenin kısa devre yaparak aşırı ısınma gibi ciddi güvenlik problemleri doğurmasına sebep olmuştur. Güncel ticari lityum iyon piller anot kısmında karbon türevlerinden faydalanmakta olup çoğunlukla karbonun grafit formu tercih edilmektedir. Grafit gibi bir karbon türevinin anot olarak kullanımı, dentritik lityum birikiminin önüne geçmekte aynı zamanda hücrenin toplam toksin seviyesini minimuma indirmektedir. Grafitin grafenden oluşan doğal tabakalı yapısında, bu tabakalar arasında lityum iyonlarına interkalasyon/de-interkalasyon (giriş-çıkış ya da eklenme-ayrılma) bölgeleri sağlamaktadır. Grafitin teorik kapasitesi 372 mAhg^{-1} olmakla beraber en önemli özelliği olarak kararlı çevrim karakteristiği sunmaktadır. Lityum iyonları ile interkalasyon reaksiyonları esna sırada yapısal bozunma göstermemesi grafitin iyi çevrim kararlılığına sahip olmasının nedenidir [67]. Grafit bir anot malzemesinin taşınması gereken birçok özelliği taşınmasına rağmen bazı zayıf noktaları da vardır. İyi bir anot malzemesinin sahip olması gereken genel özellikler aşağıdaki gibi listelenebilir [68,69]:

- Kapasite ve enerji yoğunluğu değerleri yüksek olmalıdır.
- Uzun çevrim sayılarında yüksek kapasite koruma yeteneği sergileyebilmelidir.
- İlk çevrim ve sonrasında meydana gelen tersinmez kapasite minimum olmalıdır.
- Lityuma karşı tercihen 0,3-0,5 V aralığında deşarj voltajına sahip olmalıdır.
- Solvent molekülleri ile interkalasyon göstermemelidir.

- Yüksek ve düşük sıcaklıklarda performans kaybetmeden çalışabilmelidir.
- Düşük maliyetli, kolay bulunabilen ve çevreye zararsız olmalıdır.

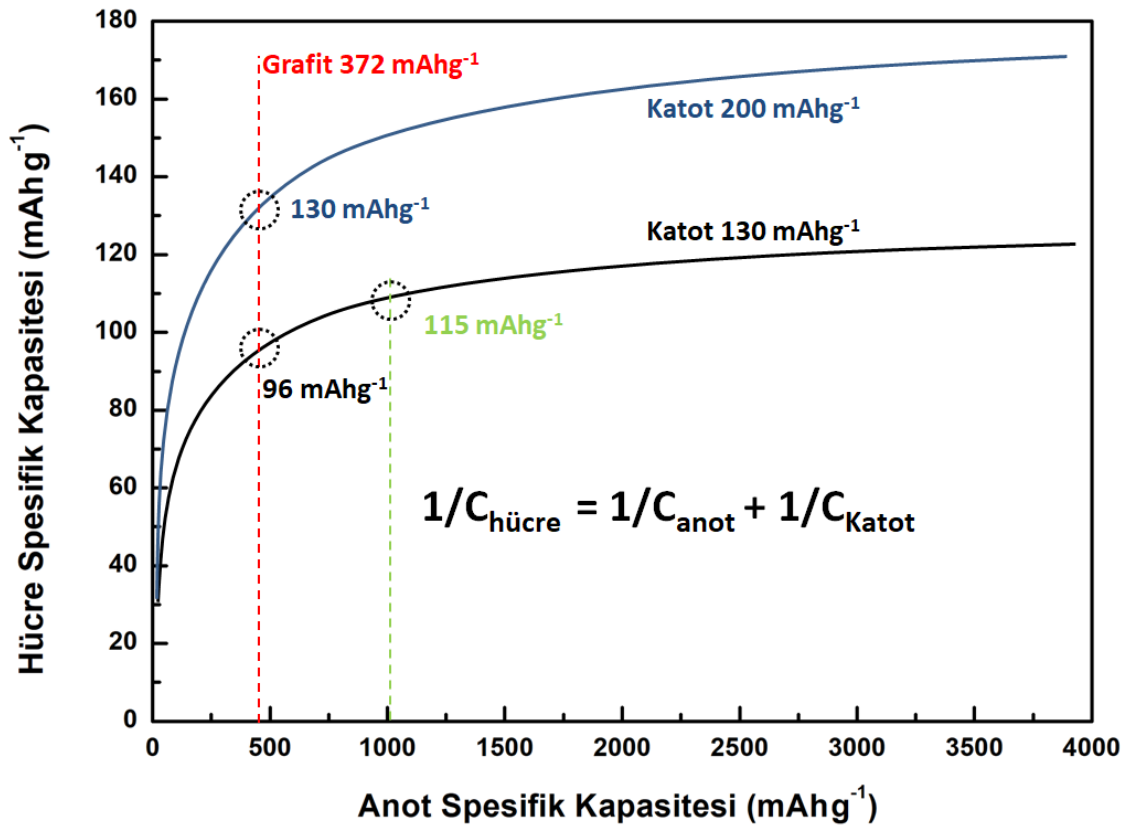
Çok çeşitli anot malzemesi arasında çok iyi çevrim kararlılığı olmasına rağmen grafitin teorik kapasitesi çok düşük seviyededir. Grafitin daha yüksek kapasiteli bir alternatifi ile değiştirilmesi, eşit miktarda katot malzemesi kullanımı ile bir pil sisteminin daha hafif ve ince olmasının önünü açacaktır. Bu tür gelişmenin önünü açabilecek yüksek kapasite anot malzemeleri sınıfında germanyum, kalay ve silisyum gibi elementler mevcuttur. Bu sınıfta silisyum ele alındığında teorik kapasitesi 4200 mAhg^{-1} olarak karşımıza çıkar. Grafitin teorik kapasitesi ile kıyaslandığında yaklaşık 11 kat değerinde olmakla beraber düşük deşarj potansiyeli, bol oluşu, düşük maliyeti silisyumu çok iyi bir alternatif anot malzemesi olarak yapmaktadır [67].

Günümüzde lityum iyon piller taşınabilir cihazlarda en yaygın olarak kullanılan ikincil pil sistemleridir. Nikel-Kadmiyum, Nikel-Metal hidrit gibi konvansiyonel şarj edilebilir piller ile kıyaslandığında lityum iyon piller daha yüksek enerji yoğunluğu, daha yüksek çalışma voltajı, daha az kendi kendine deşarj ve daha az bakım gereksinimleri ile öne çıkmaktadırlar [70]. Bu özellikleri ile lityum iyon piller diğer tüm ikincil pil sistemleri içerisinde en çok tercih edilen seçenek halini almışlardır. Buna rağmen pil kullanımını gerektiren uygulamalardaki hızlı gelişmeler ile birlikte, lityum iyon pillerin spesifik enerjilerinde (Wh.kg^{-1}) ve enerji yoğunluklarında (Wh.l^{-1}) daha fazla artış gerekliliğini doğurmuştur. Kapasite ve enerji yoğunluğunun artırılmasında göz önünde bulundurulacak ilk seçenek katot ve anot malzemelerinin spesifik kapasitelerinin (mAhg^{-1}) arttırılmasıdır. Genel olarak lityum iyon pillerin toplam spesifik kapasitesi anot ve katot spesifik kapasiteleri ele alınarak aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanabilir [71]:

$$\text{Toplam Hücre Kapasitesi} = \frac{1}{\frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_k}} (\text{mAhg}^{-1}) \quad (2.19)$$

Burada C_a ve C_k sırası ile anot ve katot malzemelerinin spesifik kapasitelerini temsil etmektedir. Buradan görüldüğü üzere Sabit bir C_k değeri için toplam kapasite anot

kapasitesinin artışı ile lineer bir artış göstermez. Buradaki ilişki Şekil 2.8.'de sunulmuştur. Şekilden de görülebileceği üzere toplam kapasite anot kapasitesinin başlangıçta yükselişi ile hızlı bir yükseliş gösterirken daha sonra kapasitedeki artış bir doyum değerine ulaşır. Buradan toplam kapasitedeki artış oranının katot kapasitesindeki artışa bağımlı olduğu söylenebilir. Şekilde kapasitedeki artış hızları açısından iki bölge olduğu görülebilir. Birinci bölgede anot kapasitesi 300-1200 mAhg^{-1} arasında değişirken kapasite görece olarak hızlı artış gösterirken anot kapasitesi 1200 değerini geçtiğinde eğrinin eğimi yani toplam kapasite artışı azalmıştır. Buradan çıkarılacak sonuç günümüzde kullanılan karbon esaslı anot malzemelerinin 1000 mAhg^{-1} gibi spesifik kapasite değerlerine sahip kompozit silisyum esaslı anotlar ile değiştirilmesi gerekliliğidir. Voltajdaki düşüştür kaynaklanan düşüştür dolayı bu durumda enerji yoğunluğu saf grafitinkine göre az miktarda artış gösterecek olmasına rağmen yüksek voltajlı katotların kullanımı ve kompozit silisyum anotlar lityum iyon pillerin enerji yoğunluklarını arttıracaktır [18,71].



Şekil 2.8. Anot ve katot kapasitesinin lityum iyon pillerde toplam hücre kapasitesi üzerine etkisi [72].

Şekil 2.8.'de toplam hücre kapasitesi anot kapasitesinin fonksiyonu olarak 130 ve 200 mAhg⁻¹ katot kapasite değerleri için gösterilmiştir. Anot kapasitesi 1200 mAhg⁻¹ seviyelerine gelene kadar hücre kapasitesindeki yükselişin yavaş olduğu şekilden görülmektedir. Anot kapasitesinin bu değerden sonraki artışı kapasitede görmezden gelinebilecek bir artış yaratmaktadır. Anot kapasitesinin 372 mAhg⁻¹ olduğu zaman katot kapasiteleri 130 ve 200 mAhg⁻¹ için hesaplanan toplam hücre kapasitesi sırası ile 96 ve 130 mAhg⁻¹ bulunur. Anot kapasitesi 1000 mAhg⁻¹ değerine çıktığında ise yine 130 ve 200 mAhg⁻¹ katot kapasiteleri için toplam hücre kapasitesi sırası ile 115 ve 166 mAhg⁻¹ olarak hesaplanmaktadır. Buradan açıkça görülmektedir ki lityum pil iyon hücrelerinde kayda değer bir kapasite artışı elde edebilmek için karbon esaslı anot malzemelerinin yerine 1000-1200 mAhg⁻¹ kapasite değerlerine sahip olan anotlar geçmelidir. Çok uzun yıllardır süre gelen deneysel anot çalışmaları lityumun Sn, Si, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag ve Mg ile elektrokimyasal olarak alaşım yapabildiğini göstermiştir. Fakat alaşımlama prosesleri sonucunda elektrotun bütünlüğünü kaybederek elektronik kontağını kaybettiği tespit edilmiştir.

Anodun tüm hücre performansı üzerindeki anahtar rolü açıkça belirtilmiştir. Bir pilin performans ya da verimlilik karakteristikleri, kullanılan anot malzemesinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanında, kristalinite/amorfluk, boyut ve şekil gibi değişken özellikleri ile de yakından ilişkilidir. Göz önünde bulundurulan anot malzemesinin özellikleri, lityum saklama kapasitesi bakımından çok avantajlı gözükse bile, ham malzemenin mimari bir düzenleme yapılmaması durumunda elektrokimyasal şarj/deşarj prosesleri sırasında sorunlar ile karşılaşacağı muhtemeldir. Elektrot olarak kullanılacak malzemenin kendinden gelen elektrokimyasal özellikleri yanında bu malzemede yapılacak yapısal tasarımlar günümüzde çok büyük önem taşımaktadır. Tablo 2.2.'de yaygın anot malzemelerine ait genel avantajlar ve dezavantajlar sunulmuştur [73,74].

Yüksek performansa ve yüksek kapasiteye sahip anot malzemelerin geliştirilmesi için karbon esaslı ve karbon esaslı olmayan malzemeler üzerinde geniş araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları; karbon nanotüpler (1100 mAhg⁻¹), karbon nanofiberler (450 mAhg⁻¹), grafen (960 mAhg⁻¹), gözenekli karbon (900 mAhg⁻¹),

SiO (1600 mAhg⁻¹), Si (4200 mAhg⁻¹), Ge (1600 mAhg⁻¹), Sn (994 mAhg⁻¹) ve geçiş metal oksitler (500-1000 mAhg⁻¹) olarak gösterilebilir.

Tablo 2.2. Yaygın olarak görülen anot malzemelerine ait avantaj ve dezavantajlar.

| Malzeme | Avantajlar | Dezavantajlar |
|-------------------------------------|--|--|
| <i>Karbon</i> | -Yüksek elektriksel iletkenlik -İyi aşamalı yapı -Bol bulunabilir ve düşük maliyetli | -Düşük spesifik kapasite -Düşük hız kabiliyeti -Güvenlik sorunları |
| <i>Alaşım</i> | -Yüksek spesifik kapasite -Güvenlik sorunu yok | -Düşük elektronik iletkenlik -Yüksek hacimsel değişim |
| <i>Geçiş Metal Oksitleri</i> | -Yüksek spesifik kapasite -Kararlı çevrim özelliği | -Düşük kolombik verimlilik -Yüksek potansiyel histerezis |
| <i>Silisyum</i> | -En yüksek spesifik kapasite -Ucuz, bol bulunabilir, temiz kaynaklardan elde edilebilir | -Çok yüksek hacimsel değişim |

Bununla beraber yüksek hacimsel genleşme, zayıf elektron taşınımı, kapasite kaybı ve düşük kolombik verimlilik gibi dezavantajlar bahsedilen anot malzemelerinden faydalanılmasının önünde önemli engeller olarak karşımıza çıkar. Bu açıdan ele alındığında, nano yapıları anotların kullanılması aday anot malzemelerinin önündeki engellerin aşılması adına gelecek vadede sonuçlar sunmaktadır. Nano boyutlu ve düzenli anot mimarileri, aday anot malzemelerinin sadece teorik olarak işlevsel gözükme noktasından alıp teknolojik anlamda faydalanabilir hale getirilmesi adına en büyük potansiyele sahip yaklaşımları sunmaktadır. Nano teknolojiden faydalanılarak lityum iyon pillerde elde edilebilecek avantajlar şu şekilde sıralanabilir [75,76]:

- Aktif malzemelerin yüksek yüzey alanı/hacim oranı ile elde edilmesi dolayısıyla lityum depolanması için aktif bölgelerin artırılması sonucu spesifik kapasitede önemli artış elde edilebilir. Dahası yüksek yüzey alanı elektrolit ile temas alanını arttırarak elektrot/elektrolit yüzeyinde daha yoğun lityum iyon akışının önünü açar.

- Bulk malzemelerde bazı elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesinin zorluğu göz önüne alındığında, nano boyutlu malzemelerin kullanımı bu zorluğu önemli oranda çözecektir.
- Lityum iyon difüzyon mesafesini kısılması ile daha yüksek güç yoğunluğuna sahip lityum iyon piller elde edilebilir.
- Elektron transfer hızları nano boyutlu malzemelerin kullanımı ile artış gösterir.
- Nano boyutlu malzemelerin daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olması hacimsel genleşmeler sırasında meydana gelen gerilimlerin anot yapısına vereceği hasarı azaltır.

İlerleyen bölümlerde lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri sınıflandırılarak incelenmiştir. En yaygın olarak kullanılan anot malzemeleri hakkında literatürde rastlanılan ilgi çekici nano teknolojik örnekler sunulmuştur.

2.4.1.1. İnterkalasyon tipi anot malzemeleri

İngilizce “Intercalation” terimini karşılığı olan interkalasyon sözlük anlamı itibariyle araya ekleme, araya ilave etme ya da araya sokma gibi anlamlar taşır. Kimyasal anlamı ise tabakalı yapıdaki bileşiklere bir molekül veya iyonun tersinir olarak girişi ya da eklenmesi olarak tarif edilir. En ünlü interkalasyon konukçusu grafit olup, lityum ya da potasyum iyonlarını tabakaları arasında interkalasyon tipi mekanizma ile konuk edebilir. Lityum iyon pillerde grafit tabakaları arasına Li^+ iyonları girerken grafit yapısında bozulmaya ya da değişime neden olmaz. İnterkalasyon prosesinde tabakalar arası van der Waals bağları genişler. Daha öncede belirtildiği gibi interkalasyon prosesinde lityum iyonlarının grafit tabakaları arasına giriş çıkışı tersinirdir. Mevcut olarak kullanılan ticari pillerde anot aktif malzemesi olarak grafit kullanılmakta olup, günümüz lityum iyon pil teknolojisinin interkalasyon tipi anotlar ile var olmakta olduğunu rahatlıkla dile getirebiliriz.

Tersinir lityum interkalasyon yeteneği, ısı ve kimyasal karalılık, düşük maliyet gibi özellikleri ile karbon ve farklı morfolojileri, lityum iyon pil alanında anot malzemesi

olarak vazgeçilmez bir yere sahiptir. Isıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık katot ya da anot malzemelerinin yüksek sıcaklıkta aprotik çözeltiler ile şiddetli reaksiyona girme eğilimi olduğu durumlarda çok önemlidir. Bununla beraber hücrede meydana gelen ana elektrokimyasal reaksiyonlar yanında istenmeyen yan reaksiyonlar da meydana gelebilir. Özellikle hücrede nem olduğu durumda LiPF_6 tuzu su ile reaksiyona girerek hidroflorik asit (HF) oluşturma eğilimi taşır. Oluşan HF hücre bileşenlerinin çözünmesine yol açar ve aktif malzeme kaybı nedeniyle şarj/deşarj çevrimleri esnasında kapasite kaybına neden olur [77–80].

Karbon malzemeler elektrolit ile sadece çok düşük potansiyel değerlerinde elektrokimyasal aktivite göstermekte olup, kesme voltajı değerlerine çıkana kadar yükseltgenmeye uğramaz. Dahası sahip olduğu yüksek kimyasal kararlılık, karbonu HF korozyonuna karşı dirençli kılmaktadır. Aktif elektrot malzemelerinin yüzeylerinin karbon ile kaplanması lityum iyon pil hücrelerinde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Özellikle nano yapıları aktif malzemelerin kullanıldığı yapılarda yüksek yüzey alanı sebebi ile şiddetli oksidasyon meydana gelebilir. Bu sebeple karbon kaplama herhangi bir yüzey bozunmasının ve kapasite azalmasının önüne geçmek için iyi bir yoldur [80–82].

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan karbonun birçok türü vardır. Bunlar grafitleşme gösterebilen yumuşak karbonlar ve grafitleşme gösteremeyen sert karbonlar olmak üzere iki ana grupta ele alabilir. Yumuşak karbon da denilen karbon türlerinde kristalin yapı düzenli dizilimden oluşmuş iken sert karbonlarda düzensiz dizilim mevcuttur. Yumuşak karbonların pillerde kullanımı daha yaygın olup $350\text{--}370 \text{ mAhg}^{-1}$ mertebelerinde tersinir kapasite, uzun çevrim ömrü ve iyi kolombik verimlilik (%90'dan fazla) gibi özelliklere sahiptirler [79,83].

Çok büyük miktarlarda üretilmeleri ve görece düşük maliyetlerine rağmen bahsedilen karbon esaslı anot malzemelerinin düşük spesifik kapasite (372 mAhg^{-1}) gibi önemli bir dezavantajları vardır. Düşük spesifik kapasite değeri karbon esaslı anotları özellikle elektrikli araç uygulamaları için kötü bir seçenek olmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinin akıllı elektrik

şebeke sistemlerinde, elektrikli araç bataryalarında ve daha performanslı taşınabilir elektronikte kullanılabilmesi için çok daha fazla geliştirilmesi gereklidir. Yeni uygulamalar için muhtemel senaryolardan biri karbon esaslı fakat yüksek kapasite gösteren malzemelerin kullanılmasıdır. En çok gelecek vadeden yüksek kapasiteye sahip karbon esaslı anot malzemeleri olarak karbon nanotüpler, karbon nano fiberler, ve grafen gösterilebilir. Boyuttaki azalma ve bu yapıların eşsiz şekilleri, enerji depolama kapasitesini büyük oranda geliştirecek yeni özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [84–87].

Yumuşak karbonlar arasında grafit; lityum iyon pil anot malzemesi olarak başrol oynamaktadır. Yumuşak karbonlar düşük kapasiteleri ve lityumun çıkış prosesinde gösterdikleri yüksek voltaj histerezisleri nedeniyle yeni nesil lityum iyon piller için uygun değildir [88,89]. Diğer taraftan, sert karbonlar 0-1,5V Li/Li⁺ aralığındaki 500 mAhg⁻¹ i aşan spesifik kapasiteleri ile yüksek kapasiteli anot malzemeleri olarak yumuşak karbonlara alternatifirler. Sert karbonlar 1991 yılında negatif elektrot olarak kullanıma sunulmuş olup, yaygınlaşmadan kullanımlarına son verilmiştir. Sert karbonlar grafen tabakalarının düzensiz dizilimi ile oluşmakta olup bu düzensizlik lityum iyon interkalasyonu için grafitte göre daha fazla bölge sağlamaktadır. Daha fazla lityum depolama kapasitesine rağmen, sert karbonların yapısında lityum iyon difüzyonu çok yavaş meydana geldiği için “C hızı” kabiliyeti de düşük olmaktadır. Buna rağmen günümüzde birçok araç üreticisi sert karbondan faydalanılan pil sistemleri geliştirmeye çalışmaktadır. Literatürde rapor edilen bazı sert karbon anot kapasiteleri 200-600 mAhg⁻¹ arasında değişmektedir. Sert karbondan elde edilen görece yüksek kapasitenin nedeni olarak malzemenin gözenekli doğası, grafen tabakalarının bolluğu ve yüksek yüzey alanı gösterilebilir [90–92]. Görece yüksek kapasitesine rağmen sert karbonların düşük kolombik verimliliği ve düşük sıkıştırılmış yoğunluğu ana iki dezavantajı olarak gösterilebilir. Bu problemlerin üstesinden gelmek için yüzeyi ince bir tabaka ile yumuşak karbon kaplama veya yüzey oksidasyonu gibi birkaç strateji takip edilmektedir. Yüzeyin metal ya da ince tabaka yumuşak karbon kaplanması ile kolombik verimliliğin ve lityum depolama kapasitesinin geliştirildiği iyi sonuçlar mevcuttur [90,93]. Başka bir çalışmada mikron boyutunda elde edilen sert karbon anot malzemesi ile yaklaşık olarak 530

mAhg^{-1} tersinir kapasite elde edilmiştir. Benzer olarak sükrozun pirolizi ile elde edilen sert karbon esaslı anottan, 500mAhg^{-1} tersinir kapasite ile birlikte yüksek hızlı çevrimsellik ve uzun çevrim ömrü elde edilmiştir. Burada ki örnekte nano gözenekli yapının yüksek lityum difüzyonu sağlaması gelişen performansın sebebi olmuştur [91,94].

Karbon nanotüpler eş yönlü büyüme ile üretilen, çok yüksek derecede düzenli yapıya sahip karbon türevleridir [95]. Tek duvarlı (TDKNT) ve çok duvarlı (ÇDKNT) olmak üzere kalınlık ve eş eksenli tabaka sayılarına göre genel sınıflandırmaları vardır. 1991 yılında keşfedilmelerinden bu yana hem kendi başlarına anot malzemesi olarak hem de kompozit elektrot olarak kullanılmalarına dair birçok çalışmaya konu olmuşlardır. Özellikle çeşitli doğal özelliklerinden dolayı zayıf performans gösteren elektrot malzemeleri ile kompozit olarak kullanıldıklarında yüksek mekanik ve termal stabiliteleri, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve taşınım özellikleri sayesinde tek başına kullanılan aktif malzemelere göre çok iyi sonuçlar sağladıkları görülmüştür [95]. KNT anotlardan hesaplanan maksimum teorik kapasite değeri, tek katmanlı karbon nano tüpler ile sağlanmış olup bu değer LiC_2 için 1120mAhg^{-1} seviyesindedir [96–99]. Elde edilen bu spesifik kapasite değeri diğer tüm karbon esaslı malzemelerinkinden yüksek olmakla beraber, bu artışın lityum iyonlarının tüp içlerine ve yüzeydeki karalı grafitik katmanlara benzeyen bölgelere yerleşmesi ile sağlandığı düşünülmektedir. Bununla beraber teorik olarak hesaplanan maksimum kapasitelerin deneysel olarak elde edilmesi önünde bazı zorluklar bulunmaktadır. Karbon nano tüpler ile yapılan araştırma çalışmaları oldukça aktif olmakla beraber birçok karbon nano tüp sentez yöntemi denenmiş ve geliştirilmiştir. Ayrıca karbon nano tüpler kullanımdan önce şiddetli asidik ön işlemlere de ihtiyaç duymaktadırlar. Lazer buharlaştırılma ile üretilmiş, saflaştırılmış tek katmanlı KNT kullanılarak yapılan bir çalışmada 1050mAhg^{-1} gibi yüksek deneysel spesifik kapasite değeri elde edilmiştir [100]. Yapılan çalışmalara ve gösterilen ilerlemelere rağmen yüksek kolombik verimlilik elde edilmesi konusundaki zorluklar, karbon nano tüplerin anot olarak kullanılması önünde aşılması gereken engellerdendir. Lityum depolama kapasitesini ve pillerin çevrim ömrünü arttırabilmek için, karbon nano tüpler çok çeşitli nano yapıları aktif anot malzeme ile birlikte (Si, Ge, Sn, Sn-Sb...) kompozit

halinde üretilmişlerdir. Karbon nano tüplerin sıra dışı özelliklerinden faydalanılarak hazırlanan bu hibrit kompozit yapılar ile yüksek elektriksel iletkenlik ve hacimsel genişlemelerden kaynaklanan yapısal bozulmalara dayanıklılık gibi kazanımların elde edilmesi hedeflenmiştir [101–104].

Örnek olarak yapılan bir çalışmada, KNT yüzeylerinin Fe_3O_4 ile kaplanması ile 100 çevrim sonucunda 800 mAhg^{-1} tersinir kapasite elde edildiği rapor edilmiştir. Benzer olarak başka bir grup $MoS_2/ÇDKNT$ kompozit anotlar üretmiş ve 60 çevrim sonucunda 1030 mAhg^{-1} değerinde spesifik kapasite elde etmişlerdir [105,106]. Karbon nanotüplerin lityum iyon pillerde anot olarak kullanımı ile ilgili olarak birçok gelecek vadeden çalışma ve veri mevcut olmasına rağmen, endüstriyel anlamda seri üretim zorluğu ve yüksek maliyetlerinden dolayı karbon nanotüplerin pratik kullanımı henüz yaygınlaşmış değildir.

Grafen sp^2 bağlı karbon atomlarının iki boyutlu olarak bir bal peteği şeklide dizilmiş halindeki nanometre ya da tek atom kalınlığındaki tabaksına verilen isimdir. Karbon atomlarının hegzagonal düzende dizilmiş bu tek tabakası c ekseninde üst üste birleşerek grafiti oluşturur. Grafen teriminin 1987 den literatüre girişinden bu yana, göze çarpan mekanik, optik ve elektriksel özellikleri nedeni ile birçok mühendislik ve bilimsel çalışma alanında ilgi çekmiştir. İyi elektriksel iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti, yüksek yük taşıma kapasitesi ve yüksek yüzey alanı gibi özellikler diğer çarpıcı özellikleri arasında grafeni lityum iyon pil elektrot malzemesi için uygun kılınlarıdır [107]. Bununla beraber grafenin teorik lityum depolama kapasitesi tartışmaya açık bir konudur. Gerçekte, tek bir grafen tabakası tarafından konuk edilebilen (interkalasyon ile depolanan) lityum miktarı grafitinkinden düşük olmasına rağmen, belli bir sayının üzerinde grafen tabakası bir araya geldiğinde $780-1110 \text{ mAhg}^{-1}$ gibi kapasite rakamlarına ulaşılmaktadır [108,109].

Grafenin lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanımı ile ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Yapılan bir çalışmada grafen tabakaları farklı indirgenme yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada seçilen yöntemler; hidrazin ile indirgeme, düşük-sıcaklıkta piroliz ve elektron demeti ile

indirgeme yöntemleridir. Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda, lityum depolanması için uygun olan fazladan aktif bölgelerin varlığı ile birlikte 790-1050 mAhg^{-1} gibi görece yüksek bir spesifik kapasite elde edildiği bulunmuştur [110]. Bununla beraber, fazladan lityum depolanması için faydalı olan hatalı bölgelerin zayıf elektriksel iletkenlik gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Lian ve ark. birkaç grafen tabakasından oluşan yüksek kaliteli grafit ile başka bir çalışma gerçekleştirmiş olup, ilk çevrimlerde 1200 mAhg^{-1} gibi yüksek tersinir kapasite değeri elde etmeyi başarmışlardır. Bu değer 40 çevrim sonunda dahi 848 mAhg^{-1} gibi başarılı bir değere gerilemiştir [111]. Yapılan diğer bir çalışmada üretilen düzgün gözenekli grafen yapıları ile 3000 çevrim gibi uzun çevrim sayılarında 500 mAhg^{-1} seviyelerinde kapasite elde edildiği rapor edilmiştir [112].

Grafenin lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak tek başına kullanılması konusu çok ilgi çekmiş ve üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Tek başına anot malzemesi olarak kullanımının yanında metal, metal oksit, yarı-iletken lityum aktif malzemeleri ile hibrit kompozit anotların geliştirilmesi adına da birçok çalışma da yer almaktadır. Grafen, karbon nano tüplerde olduğu gibi görece üstün mekanik ve elektriksel özellikleri sayesinde kompozit yapılar lityum iyon pil performanslarında oldukça başarılı katkılar sağlamıştır [113–115]. Örneğin SnO_2 lityum iyon pil anot malzemesi olarak yüksek kapasite spesifik kapasite avantajı sunarken, meydana gelen hacimsel değişimler nedeni ile çok hızlı kapasite kaybı göstermektedir. SnO_2 partiküllerinin grafen tabakaları arasında dekore edilmesi ile yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir kompozit ağı elde edilebilir. Bu prensibe dayalı olarak yapılan bir çalışmada 2-5 nm boyutlarındaki SnO_2 partikülleri grafen tabakaları arasında yerleştirilmiş ve elde edilen hibrit elektrot yapısından 100 çevrim sonunda 1220 mAhg^{-1} tersinir kapasite elde edilmiştir [116]. Benzer olarak indirgenmiş grafen oksit ve silisyum ile oluşturulan kompozit anot ile 100 çevrim sonunda 1600 mAhg^{-1} kapasite gösterecek şekilde lityum iyon pil performansı elde edilmiştir [117]. Bir alternatif yaklaşım ile yürütülen çalışmada Fe_3O_4 nano çubukları grafen üzerine monte edilmiş ve bu nano çubuk/grafen hibrit sisteminden 867 mAhg^{-1} kapasiteyi ilk çevrime göre % 5 kapasite kaybı ile tamamlamıştır [118].

Karbon esaslı interkalasyon tipi anot malzemelerinin yanında, titanyum esaslı oksitler de interkalasyon tipi anot malzemeleri içerisinde önemli bir yer teşkil etmektedirler. Titanyum esaslı oksitler, çok güvenli lityum iyon pillerin tasarımına izin verdikleri için lityum iyon pil ekosisteminde çok özel yere sahiptirler. Dahası bu grupta bulunan elektrot malzemeleri ucuz olma, düşük toksisite, düşük hacimsel değişim (%2-3) gibi özelliklere mükemmel çevrim ömrü ile beraber sahiptirler. Avantaj sağlayan özelliklerine rağmen titanyum oksit esaslı malzemeler $175\text{-}330\text{ mAhg}^{-1}$ seviyelerinde düşük teorik kapasite ve zayıf elektriksel iletkenlik gibi dezavantajlı özelliklere sahiptir [119–122].

Titanyum esaslı oksitlerin performansı ve lityum giriş/çıkış verimi temel olarak yapıya, morfolojiye ve boyuta bağlıdır. Özellikle nano yapılı titanyum oksitlerin bulk malzemelere nazaran daha uzun çevrim ömrüne, daha yüksek kapasite değerlerine ve daha yüksek akım değerleri ile çalışabilme kabiliyetine sahip oldukları bulunmuştur. Bu yüzden nano yapılı titanyum oksit anot malzemelerinin geliştirilmesi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Günümüzde çeşitli allotrop formlarında titanyum oksit ve spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anot malzemeleri ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur [123–125].

Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), $1,55\text{ V Li/Li}^+$ gibi yüksek çalışma potansiyellerinde gösterdiği mükemmel lityum iyon çevrimselliği nedeni ile lityum depolama amaçlı kullanılabilir en uygun titanyum oksit esaslı malzeme olarak kabul edilmektedir. LTO tipi elektrot malzemesinde lityum iyonlarının giriş/çıkış prosesleri Spinel'in ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) kaya-tuzu tipi $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ halini alması ile gerçekleşir. Lityum iyonlarının eklenme prosesinde spinel simetrisi ve yapısı neredeyse hiç değişmeden kalır. Yüksek çalışma voltajı güvenlik şartlarını garantiye alır; aslında katı elektrot ara yüzeyinin oluşumu hafifletilip karbon esaslı anotlarda sorun olan dentrit oluşumu da bastırılmış olur. Sayılan avantajlara rağmen düşük teorik kapasite (175 mAhg^{-1}) ve düşük elektriksel iletkenlik (10^{-13} Scm^{-1}), yüksek şarj/deşarj hızlarında maksimum kapasiteyi limitler ve lityum iyon difüzyonunun azalmasına sebep olur. Bahsedilen bu dezavantajları ortadan kaldırmak ve daha verimli hale getirebilmek adına LTO yüzey işlemleri ile elektriksel iletkenliğinin artırılması ve nano boyutlarda üretilerek

lityum iyon difüzyonunun geliştirilmesi gibi farklı yaklaşımlar benimsenmiştir [126,127].

20-50 nm partikül boyutlarına sahip nano kristalin LTO kullanılan bir çalışmada 0.5C hızında teorik kapasiteye çok yakın 170 mAhg^{-1} değerinde kapasite elde edilmiş iken 100 çevrim sonrasında 140 ve 70 mAhg^{-1} değerinde stabil kapasite sırası ile 10C ve 100 C hızlarına elde edilmiştir [128]. LTO gibi düşük iletkenliğe sahip malzemelerin doplanması, elektriksel iletkenliği arttırmak üzere tercih edilen teknikler arasında öne çıkmaktadır. Bu bağlamda yapılan bir çalışmada titanyum folyo üzerinde direkt büyütülmüş LTO nano tellerinin elektriksel iletkenliği, hidrojenasyon yöntemi ile yapıya Ti^{+3} iyonlarının verilmesiyle artırılmıştır. Çalışmada Ti folyo ile birlikte nano teller direkt olarak elektrot halinde kullanılmış. Hız kabiliyeti açısından mükemmel performans sergilenmiş olup 0,2 C'de 173 mAhg^{-1} gibi neredeyse teorik değere eşit kapasite elde edilmiş olup 100 çevrim sonrasında 150 mAhg^{-1} gibi bir kapasite değeri ile yüksek kapasite korunum oranını sergilemiştir [129].

Titanyum dioksit (TiO_2) seri üretime uygunluğu ve uygun maliyetli oluşu ile lityum iyon pil alanında çok uygun bir anot malzemesidir. İlave olarak titanyum dioksit 1,5 V Li/Li^+ çalışma potansiyelinde mükemmel güvenlik ve kararlılık özellikleri göstermektedir. Dahası TiO_2 yüksek elektro-aktivite, güçlü yükseltgenme kabiliyeti, iyi kimyasal kararlılık, kolay bulunabilme ve yapısal çeşitlilik gibi avantajlı özelliklere de sahiptir [130–132]. Bir mol TiO_2 bir mol lityum konuk edebilmekte olup LiTiO_2 sitokiyometrisi ile 330 mAhg^{-1} değerinde teorik kapasiteye sahiptir. Bununla beraber teorik kapasitenin tamamından faydalanabilmek pratik anlamda önemli bir sorundur. Titanyum dioksitin lityum interkalasyon prosesleri temel olarak kristalinite, partikül boyutu ve yüzey alanı gibi özellikler ile değişir. Titanyum dioksitin birkaç polimorfu bulunmakla beraber bunlar; rutil, anataz, brukit olarak anılabilir. Anataz formundaki titanyum dioksit en elektro-aktif olanı olarak kabul edilse de, diğer polimorflar olan rutil ve brukit anot amaçlı olarak incelenmişlerdir [133–135].

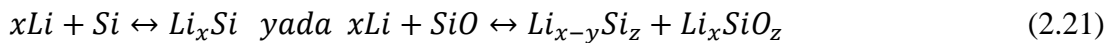
Rutil kafes yapısına sahip titanyum dioksit ele alındığında ele alındığında, partikül boyutlarının 15nm ye düşmesi durumunda kapasitenin ilk deşarjda 378 mAhg^{-1} seviyelerine çıktığı ve takip eden 20 çevrim boyunca kararlı 200 mAhg^{-1} kapasite elde edildiği görülmüştür. Partikül boyutunun 300 nm olduğu durumlarda ise ilk ve 20 çevrimde elde edilen deşarj kapasitelerinin sırası ile 110 mAhg^{-1} olarak gözlemlendiği rapor edilmiştir [136]. Lityum depolayabilme kabiliyeti ve spesifik kapasitedeki artış malzemenin nano boyut karakteristiklerine ve artan yüzey alanı ile ilişkilendirilebilir. Benzer olarak gerçekleştirilen bir çalışmada 6 nm partikül boyutuna sahip anataz anot 20 çevrim boyunca 200 mAhg^{-1} gibi yüksek kapasite gösterdiği rapor edilmiştir. Partikül boyutlarının 15 nm ve 30 nm gibi değerlere çıktığında kapasite değerlerinin sırası ile 71 ve 80 mAhg^{-1} değerlerine çekildiği gözlemlenmiştir. Elektrottaki aktif malzemelerin partikül boyutlarını düşürmek, lityum iyon difüzyonunun arttırarak ve yük geçiş mesafesini azaltarak, anottaki lityum interkalasyon proseslerini ve elektron toplanmasını kolaylaştırır [137]. Titanyum oksitin güç yoğunluğu ve çevrim ömrü açısından daha fazla geliştirilmesi, karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi iletken matrisler ile kombine edilmesi sonucu elde edilebilir. Örneğin Wang ve ark. gerçekleştirdiği bir çalışmada hidrotermal proses ile grafen/titanyum oksit kompozitler üretilmiştir. Elde edilen yapı 10 nm çapında yüzlerce nanometre uzunluğunda titanyum oksit nano çubuklarının grafen tabakaları üzerine dekore edilmesinden oluşmuştur. Elde edilen spesifik kapasite değeri 300 mAhg^{-1} bulunmuştur. Kompozit yapının bin çevrim mertebelerinde kararlı kapasite gösterdiği bu çalışmada rapor edilmiştir [138].

2.4.1.2. Alaşım tipi anot malzemeleri

Gelecek nesil lityum iyon pillerin, elektrikli ve hibrit araçlar gibi mobil ve hareketsiz elektronik uygulamalarda oluşacak yüksek güç ve yüksek enerji taleplerine karşılık verebilecek özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Bu yüzden, spesifik kapasite yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi çalışmalarında ele alınması gereken en temel parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek kapasite gereksinimini tatmin edebilecek malzemelere örnek olarak lityum ile bir alaşımlama/de-alaşımlama mekanizmasına göre reaksiyona giren silisyum, kalay, germanyum gösterilebilir. Bu

malzemelerin spesifik kapasite değerleri kalay oksit için 780 mAhg^{-1} seviyelerinden silisyum için 4200 mAhg^{-1} mertebelerine kadar çıkmaktadır. Bu değerler bahsedilen diğer türde anot malzemeleri ile kıyaslandığında sayısal olarak çok büyük üstünlük yarattığı ortadadır. Kapasite değerleri grafit ya da LTO gibi anot malzemelerinden çok fazla olmasına rağmen, hacimsel değişimden kaynaklanan zayıf çevrim ömrü ve ilk çevrimlerdeki görece daha büyük tersinmez kapasite göstermeleri bu grup malzemelerden pratik anlamda faydalanılmasının önüne geçmektedir. Bu problemlerin önüne geçebilmek için partikül boyutlarının nano boyutlara düşürülmesi ve lityum aktif/in-aktif malzemelerle kompozitlerin geliştirilmesi yaklaşımları aranan çözümler içerisinde en çok gelecek vadedenlerdir. İlk yaklaşımda lityum aktif/inaktif malzeme alaşım malzemesi ve lityum kaynağı arasında iletken tampon matris olarak görev yapar. Nano yapıyla alaşım tipi aktif malzemelerin nano teller, nano çubuklar gibi farklı morfolojilerle anot olarak kullanılması yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrü elde etmek hususunda başarılı adımlar getirebileceği düşünülmektedir [139].

Silisyum oksit (SiO) yüksek teorik kapasitesi (1600 mAhg^{-1}) nedeni ile silisyuma alternatif anot adayı olarak gösterilebilir. İlave olarak lityum oksijen koordinasyonu, beraberinde minimal hacim değişikliği ve aynı zamanda daha düşük aktivasyon enerjisi gereksinimi gibi kazanımları getirmektedir. Şarj-deşarj prosesleri sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar silisyum oksitin, silisyuma, lityumoksite ve muhtemelen Si-Li bileşiklerinin oluşumuna ya da direkt olarak Si-Li alaşımının ve lityum silikatların oluşumlarını belirler. Dönüşüm mekanizması şu şekilde özetlenebilir [140,141]:



Katı SiO tüm sıcaklıklarda termodinamik olarak kararsızdır. Bu yüzden sıcaklık ile tetiklenen bir bozunma reaksiyonu ile kolayca Si ve SiO_2 ye dönüşmesi mümkündür. Diğer alaşım tipi anot malzemeleri gibi SiO lityum ile meydana gelen reaksiyonlar

esnasında sürekli olarak hacimsel değişim göstermektedir. Dahası hem elektriksel iletkenlik hem de lityum alaşımlama reaksiyonları hızları zayıf seyrederek. Bu problemlerin üstesinden gelmek, kapasite korunumunu dolayısı ile çevrim ömrünü geliştirebilmek için farklı yaklaşımlar benimsenmiş ve denenmiştir. Bunlardan en iyi gözükten seçenekler karbon kaplama, SiO in lityum ile elektrokimyasal indirgenmesi ve SiO partiküllerinin boyutlarının azaltılmasıdır [142]. Azaltılmış partikül boyutu ile kombine edilmiş karbon kaplama yaklaşımı, bahsedilen sorunları çözebilmek adına, lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltarak elektriksel ve iyonik iletkenliğin geliştirildiği en uygun çözüm olarak görülmektedir. Rapor edilen bir çalışmada oksijen miktarı ve partikül boyutunun değişiminin SiO anotların elektrokimyasal performansları üzerine etkisi gösterilmiştir. 50 nm boyuta sahip SiO_{0.8} partiküllerinin ilk çevrimlerde 1700 mAhg⁻¹ gibi yüksek kapasite gösterdiği gözlemlenmiş fakat müteakip çevrimlerde çok hızlı kapasite kaybı gerçekleşmiştir. Bununla beraber, SiO_{1.1} durumunda 750 mAhg⁻¹ lık kapasite değeri elde edilmiş fakat 30 çevrim boyunca kapasite değeri çok iyi korunmuştur. Çalışmanın sonuçlarında oksijen oranının azaltılması ile daha yüksek spesifik kapasite değerleri elde edilebilmesine rağmen kapasite korunumunun zayıfladığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında SiO_{1.1} anotlarında partikül boyutlarının azalması ile birlikte hem elde edilen spesifik kapasitede değerleri hem de kapasite korunum özelliğinin arttığı tespit edilmiştir [143].

SiO lityum iyon pil anotlarında daha ileri performans kazanımları üç boyutlu gözenekli SiO yapılarının sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Üç boyutlu gözenekli SiO yapıları, SiO üzerine gümüş nano parçacıklarının kaplanması ve daha sonra hidroflorik (HF) asit ile kimyasal dağlama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Karbon kaplanmış üç boyutlu yapılardan faydalanılarak, gelişmiş elektrokimyasal iletkenlik ve daha düşük hacimsel kapasite elde edilmesini sağlamıştır. Karbon kaplı SiO yapıları 1400 mAhg⁻¹ civarında tersinir kapasiteyi 50 çevrim boyunca korumuştur [144].

Diğer bir alaşımlama tipi lityum iyon pil malzemesi germanyumdur. (Ge) Germanyum, Li₂₂Ge₅ sitokiyometrisinde yüksek lityum depolama kapasitesi ve

tersinir alaşımlanma reaksiyonları nedeni ile çok ilgi gören ve üzerine çok sayıda çalışma yapılmış diğer bir aktif anot malzemesidir. Silisyuma kıyasla daha düşük kapasiteye sahip olmasına ve daha yüksek maliyetli olmasına rağmen çok daha yüksek elektriksel iletkenliği, dar bant aralığı (0,67) gibi özellikleri germanyumu ilgi çekici hale getirmektedir. Dahası, silisyum ile kıyaslandığında oda sıcaklığında lityum difüzyon yeteneği 400 kat hızlı olduğu görülür. Lityum taşınım kabiliyetindeki bu üstünlük daha yüksek hız kabiliyetini ve daha etkin yk iletimini mümkün kılar. Anılan son özellikleri sayesinde germanyum, elektrikli araçlar gibi yüksek güç odaklı uygulamalarda kullanılacak lityum iyon pil sistemleri için çok önemli bir anot malzemesi konumundadır. Avantajlarına rağmen diğer önemli alaşım tipi anot malzemelerine benzer olarak % 300'e varan hacimsel değişimler pratik olarak faydalanılmasının önündeki en büyük engeldir. Nano partiküller, nano teller, nano tüpler gibi germanyum nano yapıları, bulk yapılara kıyasla hacimsel değişimlere karşı daha etkin bir şekilde direnebilmektedirler [145–147].

5-20 nm boyut aralığına sahip germanyum parçalarının 50-70 nm aralığındaki karbon kürelere kapsüle edildiği bir çalışma literatürde yer almaktadır. Burada karbon kürelerinin rolü lityum alaşımlama prosesleri esnasında hem yapısal tampon görevi görmek hem de elektro aktif malzeme olarak çalışma ve germanyum yüzeylerinin elektrolit ile direkt temasını engellemektir. Üretilen bu kompozitler 50 çevrim sonunda yaklaşık 750 mAhg^{-1} seviyesinde tersinir spesifik kapasite değerleri sunmuşlardır [148]. Bir diğer çalışmada, CVD tekniği kullanılarak tek katmanlı karbon nanotüpler üzerine germanyum partikülleri dekore edilmiştir. Bu çalışmada karbon nano tüplerden faydalanmak yüksek elektriksel iletkenlik avantajı sağlamıştır. Karbon nano tüpler germanyum partikülleri ile akım toplayıcı arasındaki elektriksel iletkenliği ve lityum iyon difüzyonunu geliştirerek germanyumun hacimsel değişimlere daha dayanıklı olmasını sağlamıştır. Tarif edilen bu kompozit germanyum anotlar 980 mAhg^{-1} gibi yüksek bir kapasite değerleri sunmuşlardır [149].

Kalay oksit yüksek teorik kapasitesi ile lityum iyon piller için kullanılabilir alaşım tipi anot malzemeleri alanında kayda değer dikkat çekmiştir. Elektrokimyasal alaşımlama reaksiyonları iki aşamada açıklanabilir; ilk aşamada kalay dioksid, kalaya

ve lityum oksitlere indirgenir ($\text{SnO}_2 + 4\text{Li} \leftrightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$) ve ikinci aşamada tersinir kalay/lityum alaşımlanma reaksiyonları meydana gelir. Toplam elektrokimyasal proses sonucu birim SnO_2 başına 8,4 adet lityum reaksiyona girmiştir. Burada karşılık gelen teorik kapasite 1494 mAhg^{-1} olmasına rağmen ikinci tersinir basamak gerçekleştiğinde kapasite 783 mAhg^{-1} seviyesine düşer. Bu yüzden 783 mAhg^{-1} değeri SnO_2 için gerçek teorik kapasite değeri olarak kabul edilmektedir. Bunun yanında %200'e yaklaşan hacimsel değişimler şiddetli elektrot hasarlarına yol açmaktadır. Sayılan özellikleri nedeniyle dikkat çekici potansiyel anot malzemeleri arasında olan SnO_2 üzerine hacimsel değişim sebebiyle meydana gelen tersinmez kapasite kayıplarını engellemek adına birçok çalışma yürütülmektedir [150–152]. SnO_2 'in nano yapıları, nano kompozitleri ve boş nano yapıları anılan sorunların üstesinden gelmek için en çok öne sürülen yaklaşımlar arasında yer almaktadırlar. Özellikle, kalay oksitin gözenekli nano yapılarının elektrokimyasal prosesleri sırasında meydana gelen hacimsel değişimleri çok iyi dengelediği gözlemlenmiştir. Aslında gözenekli yapı meydana gelen hacimsel artışları için anot yapısında ekstra boş alan sağlamaktadır. Bu noktada yapılan bir çalışmada mezoporoz SnO_2 partikülleri kalay sülfattan basit bir yöntem ile üretilmiştir. Sentezlenen SnO_2 partikülleri kayda değer lityum iyon pil performansı göstermiş olup 50 çevrim sonunda 761 ve 480 mAhg^{-1} sırası ile 200 mA^{-1} ve 2000 mA^{-1} akım yoğunluklarında sergilemişlerdir [153]. Benzer sonuçlar şablon olarak silika kullanılıp hazırlanan mezoporoz SnO_2 nano partikülleri için de gözlemlenmiştir. $0,2 \text{ C}$ hızında 50 çevrim sonrası 800 mAhg^{-1} kapasite sergileyerek % 98 kapasite korunumu sergilemiştir [154]. Performanstaki artış elektrolitin partiküllere dolmasını sağlayan ve hacimsel genleşmeler için tampon görevi gören gözenekli yapıya atfedilebilir. Karbonun lityum iyon pil alanındaki önemi ve yeri tartışılmaz bir gerçektir. SnO_2 lityum iyon pil anotlarının daha fazla geliştirilmesi için de karbonun farklı formlarından faydalandığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar için üretilen karbon kaplı SnO_2 , SnO_2 /karbon fiber, SnO_2 /karbon nano partikülleri, SnO_2 /KNT ve SnO_2 /grafen yapıları örnek gösterilebilir. Bu bağlamda rapor edilen bir çalışmada karbon kaplanmış ve kaplanmamış SnO_2 boş mikro küreleri kolay, uygun maliyetli ve glikozun karbon kaynağı olarak kullanıldığı bir hidrotermal yöntem ile üretilmişlerdir Grafenin SnO_2 ile uygun şekilde birleştirilmesi lityum iyon pil

performansı açısından çok faydalıdır; grafenin elektriksel iletkenliği artırması yanında şarj ve deşarj prosesleri sırasında aktif partiküllere (SnO_2) mekanik destek sağlamış olur. Bu hibrit kompozit sistemin elektrokimyasal performans getirisi 100 çevrimde 550 mAhg^{-1} e kadar çıkmıştır. Bir başka çalışmada karbon ile kapsüle edilmiş Sn partikülleri grafen katmanları arasına gömülerek kompozit elektrotlar üretilmiştir. Bu hibrit kompozit yapısının üretimi şu üç aşamadan oluşmaktadır: 1) SnO_2 partiküllerinin grafen üzerine dizilimi, 2) SnO_2 partiküllerinin Sn nano partiküllerine indirgenmesi, 3) kompozitin CVD yöntemi ile karbon kaplanması. Burada elde edilen nihai yapı direkt olarak lityum iyon pil anodu olarak kullanılmıştır [155]. Ye ve ark. [156] yaptığı bir çalışmada farklı boylarda SnO_2 nano tüplerinin anot performansı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Farklı boylarda nano tüpler bir hidrotermal proses ile üretilmiş olup kısa boylu olan SnO_2 nano tüplerin kapasite ve çevrim ömrü açısından daha iyi elektrokimyasal davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Kısa olan nano tüplerin 30 çevrim sonunda yaklaşık 500 mAhg^{-1} spesifik kapasite değeri sergilediği görülmüştür olup uzun boylu olanlara göre ve nano partiküllere göre çevrim kapasite değeri ve korunumu açısından üstünlük sağlamıştır. Her iki boydaki nano tüp türünün partiküllere göre daha iyi performans göstermesinin nedeni olarak boş nano tüp yapısının mekanik stresse karşı daha iyi dayanım göstermesi gösterilebilir [156].

Bahsedilen interkalasyon ve alaşım tipi anot malzemelerin yanında “dönüşüm” tipi olarak anılan lityum iyon pil anot malzemeleri de bulunmaktadır. Dönüşüm tipi anot malzemeleri grubu oksit, fosfit, sülfid ve nitrit bileşiklerinden oluşmaktadır. Genel olarak M_xN_y şeklinde gösterilirken burada M; Fe, Co, Cu, Mn, Ni gibi elementleri temsil ederken N ise O, P, S ve N gibi elementleri temsil eder. Lityum iyon pillerde kullanılan bu anot grubu gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında geçiş metali yükseltgenir ve bir lityum bileşiği oluşur. Bu lityum bileşiği anot aktif malzemesinin türüne göre oksijen, fosfor, kükürt ya da azot içerikli olabilir. Dönüşüm tipi anot malzemeleri $500\text{-}1000 \text{ mAhg}^{-1}$ aralığında tersinir kapasite sergileme kabiliyetine sahiptirler. Sahip oldukları bu görece yüksek kapasite değeri dönüşüm reaksiyonları sırasında rol alan yüksek miktardaki elektron sayılarına borçludur [157].

Bu bölümde en çok karşılaşılan lityum iyon pil anot malzemeleri, lityum ile girdikleri reaksiyon mekanizmalarına bağlı olarak incelenmiştir. İlk ele alınan karbon ve titanyum oksit esaslı interkalasyon grubunun lityum depolama kapasitesi yüzey alanı, morfoloji, kristalinite ve yönelme ile yakından ilişkilidir. Grafitin içinde bulunduğu yumuşak karbonlar pil endüstrisi tarafından en çok faydalanılan anot malzemeleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Yumuşak karbon sınıfı oldukça olgun bir teknoloji iken sert karbonlar ise yüksek kapasite gerektiren uygulamalar için alternatif bir seçenek olarak görülmektedir. Titanyum oksit anotlar halen geliştirilmekte olup pil endüstrisinde bazı pratik uygulamalarda yerini almıştır. Düşük enerji yoğunlukları dışında yüksek tersinir kapasite, yüksek güç yoğunlukları ve üstün güvenlik özellikler titanyum oksit grubu interkalasyon anotlarını hibrit elektrikli araçlar ve bunlar gibi yüksek güç yoğunluğu ihtiyacı olan uygulamalar için iyi bir aday yapmaktadır.

Grafen, özellikle üstün elektriksel özellikleri nedeniyle hibrit metal/grafen kompozit anotların geliştirilmesi için çok uygun bir aday olarak karşımıza çıkar. Karbon nano tüpler çok ilgi çekici akademik sonuçlar sunmalarına rağmen üretim maliyetleri pratik olarak faydalanılmasının önünde engel oluşturmaktadır. İkinci kategoride incelediğimiz alaşım tipi anot malzemeleri, diğer grup malzemeler göre çok daha yüksek kapasite sağlama özelliğine sahip olmalarına rağmen çok şiddetli hacimsel değişimler ve dolayısı ile meydana gelen hızlı kapasite kayıpları sebebiyle pratik olarak faydalanılabilmenin çok uzağındadırlar. Bu grup tüm alternatifler arasında en yüksek lityum depolama kabiliyetleri nedeniyle en büyük potansiyele sahip malzemelerdir.

Alaşım tipi malzemeler içerisinde en yüksek teorik kapasite değerine sahip olan silisyum anot malzemeleri bu bölümde incelenmemiş olup ilerleyen kısımlarda detaylı olarak ele alınacaktır. Üçüncü grup olan dönüşüm tipi malzemeler hakkında çok kısa bilgi verilmiş olup bu malzemeler alaşımlama tipi malzemelere göre daha düşük kapasite değerine sahip olduklarından daha az dikkat çekmektedir. Ayrıca düşük kapasite korunum kabiliyetleri de dönüşüm tipi malzemeleri pratik olarak faydalanmaktan uzak tutmaktadır.

2.4.2. Katot malzemeleri

Katot, lityum iyon pil hücrelerini oluşturan bileşenlerin en önemlilerinden biridir. Katot malzemeleri elektrokimyasal çevrimler esnasında meydana gelen yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşabilecek istenmeyen faz dönüşümlerine karşı koyabilmesi için, geniş aralıktaki kompozisyon değişimlerine karşı kararlı olmalıdır. Bu sebeple gereksinim duyulan yapısal stabiliteye sahip malzemenin seçimi önemli bir konudur. Deşarj esnasında lityum iyonları katoda geri taşınarak geçiş metal iyonlarının indirgenme reaksiyonları anot tarafından sağlanan elektronlar ile meydana gelir. Deşarjda elde edilebilecek maksimum akım değeri lityum iyonlarının ve elektronların taşınım prosesleri yanında lityum iyonlarının elektrolitten elektrot yüzeyine giriş hızı ile kontrol edilmektedir. Katot performansı direkt olarak mikroyapı, morfoloji ve katot malzemesinin bünyesinde bulundurduğu elektrokimyasal özellikleri ile ilişkilidir. Bu özelliklerin değişimi, sadece elektrot–elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen iyon alış verişini etkilemekte olup katot performansı ve dolayısı ile tüm hücre performansı üzerinde büyük rolü vardır [67,158]. Bir lityum iyon pil hücresinde kullanılacak katot malzemesinden beklenen genel özellikler şu şekilde özetlenebilir [68,69]:

- Lityum ile gireceği reaksiyonların serbest enerjisi yüksek olmalıdır.
- Yüksek miktarda lityum iyonu bulundurabilecek ve hareketine kolaylıkla izin verebilecek yapıya sahip olmalıdır.
- Çok düşük miktarda yapısal değişime maruz kalarak lityum iyonlarının tersinir olarak giriş-çıkışına izin verebilmelidir.
- Lityum iyonları katot yapısında kolayca difüze olabilmelidir.
- Elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır.
- Düşük maliyetli reaktiflerden üretilmelidir.
- Elektrolit içerisinde çözünmemelidir.

Katot malzemeleri enerjiyi iki farklı mekanizma ile depolarlar: i) İnterkalasyon ii) dönüşüm reaksiyonları. Dönüşüm tipi elektrotlar, lityumlanma reaksiyonları esnasında bir katı-hal redoks reaksiyonuna uğrayarak kristalin yapısında dönüşüm

gösterirler. Dönüşüm reaksiyonları ile kimyasal bağlar kırılarak yenileri meydana gelirken interkalasyon tipi katot malzemeleri lityum iyonlarını tabakalı yapılarında konuk ederler ve bu sayede tersinir lityum giriş/çıkış proseslerinin meydana gelmesini sağlarlar. Zayıf elektriksel iletkenlikleri, yüksek hacimsel değişimler sebebi ile dönüşüm tipi katotların geliştirilmesi ile ilgili çok sayıda zorluk ile karşılaşmıştır [67,158].

İnterkalasyon esaslı katot malzemeleri temel olarak üç kategoriye ayrılmaktadırlar: kalgenitler, geçiş metal oksitleri ve polianyon bileşikler. İnterkalasyon tipi katot araştırmaları, yüksek çalışma voltajları ve yüksek enerji depolama kabiliyetleri sebebi ile geçiş metal oksit esaslı malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerde katotlar alüminyum üzerine geçiş metal oksitlerinin kaplanması ile üretilirler. Geçiş oksit malzemeler tersinir lityum intekalsayonuna müsaade ettikleri için lityum iyon pil katotları için çok uygun bileşiklerdir. Kristal yapılarına göre; tabakalı yapılar, spinel yapılar ve olivin yapılar olarak sınıflandırılabilirler. En yaygın olarak kullanılan katot malzemesi tabakalı yapıdan oluşan lityum kobalt oksittir (LiCoO_2 ya da LCO). LCO katotlar genel olarak yüksek spesifik enerjiye sahip oldukları için cep telefonları, bilgisayarlar ya da kameralar gibi taşınabilir cihazların pillerinde kullanılmaktadırlar [67,158]. LCO katotların en büyük dezavantajı ise yüksek akım değerleri ile şarj edilebilme kabiliyetlerinin olmayışıdır ve şarj hızları 1C ile sınırlandırılmalıdır. Yüksek C-hızlarında şarj LCO katotlar için büyük güvenlik riskleri doğurabilir: hızlı şarj ile meydana gelen sıcaklık artışı LCO'nin dekompozisyonuna ve oksijen açığa çıkmasına neden olabilmektedir. Lityum kobalt oksit tipi katotlarda karşılaşılan bu durum, bu tip katot kullanılan hücrelerin aynı zamanda yüksek sıcaklıkta çalışması gereken pil sistemleri için uygun olmaması durumunu doğurur. Lityum kobalt oksit katot malzemesinin lityum ile gerçekleştirdiği reaksiyon şu şekildedir [158]:



Lityumun LiCoO_2 den ayrılması ile elde edilen maksimum potansiyel kabaca 4,2 V değerindedir. Bunun anlamı LiCoO_2 de $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_{2.42}$ faz dönüşümü esnasında katot

kapasitesi maksimum teorik kapasitenin yarısı yani en çok 140 mAhg^{-1} civarı olduğudur. Bu tip katot malzemesinin kullanıldığı lityum iyon pillerin, metal-esaslı katot malzemesi kullanılan hücrelere göre en büyük avantajı çok üstün güvenlik seviyesi ve daha uzun raf ömrüdür [67,158].

Sony'nin ilk ticari lityum iyon pil hücresinde LiCoO_2 'in kullanılmasının sebebi bu tip katot malzemesinin yüksek yapısal kararlılığı ve seri üretime uygunluğudur. Bununla beraber LCO tipi katot malzemeleri, kobaltın yüksek maliyeti ve güvenlik problemleri nedeni ile görece büyük pillerde kullanılmamaktadır. Bu sebeple maliyeti azaltmak ve güvenlik seviyesini yükseltmek için sürekli olarak yeni katot malzemeleri geliştirilmeye çalışılmıştır [67,158].

Tabakalı LiNiO_2 (LNO) katot malzemesi LCO'nin dezavantajlarını doğurmadığı için LCO ile değiştirilebilecek iyi bir aday malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. LNO ve LCO geçiş metal oksit malzemelerinin tabakalı kristal yapıları benzer olmalarına rağmen LNO %20-30 civarında daha fazla tersinir kapasite sunabilmektedir. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ($x+y+z=1$) gibi üçlü geçiş metal sistemleri çok yüksek potansiyele sahip aday katot malzemeleridir. Örneğin $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ yüksek spesifik kapasite, daha üstün çevrim ve hız kabiliyeti sayesinde LCO'nin yerini kısmen almıştır [67,158].

Son dönemlerde aşırı-lityumlanmış oksit (OLO) tipi katot malzemeleri, yüksek kapasiteli lityum iyon pillere artan ilgi ile birlikte gündeme gelmişlerdir. OLO tipi katot malzemeleri, genel kompozisyonlarının birçok farklı sitokyometrik varyasyonu ile geliştirilmiştir: $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-(1-x)}\text{LiMO}_2$. Aşırı lityumlanmış oksit katot malzemelerinin birçok üstün özelliği var olmasına rağmen bunlar arasında en çok ilgi çeken 4,5 V üzerindeki 250 mAhg^{-1} üzerinde kapasite değerleridir. Bu grup malzemelerin en büyük dezavantajları ise Li_2O oluşumundan kaynaklanan başlangıç tersinmezlik özellikleridir [67,158].

Diğer bir grup olarak ele alınabilecek geçiş metal oksit katot sınıfı ise AB_2O_4 formülasyonunda spinel oksitlerdir. Bu grubun en yaygın olan üyesi olan LiMn_2O_4

(LMO) Spinel yapısı lityum iyonlarının arttırılmış mobilitesi için daha uygunlardır. Bu tip katotlardan 100-120 mAhg⁻¹ aralığında spesifik kapasite elde etmek mümkün olmakla beraber kapasite değerleri LCO ve LNO tipi katotlara göre daha zayıftır. LMO tipi katotların tabakalı yapılara göre en büyük avantajı, spinel yapıda sürekli-iki yönlü lityum iyon taşınımı sayesinde, oda sıcaklığında meydana gelen hacimsel değişimlerin minimum olması ve şarj/deşarj çevrimleri esnasında daha az hasar uğramalarıdır. Diğer yandan LMO katotlar yüksek sıcaklıklarda hem çevrim hem de raf ömrü açısından zayıf özellik sergilerler. Ucuz ve güvenli olmalarına rağmen LMO katotlar düşük kapasite değerleri sebebi ile yeni nesil lityum iyon pil sistemleri için uygun değildirler. Bununla beraber tabakalı yapıya sahip NMC katotlar yüksek kapasite değerlerine sahip olmaları sebebi ile yeni nesil lityum iyon pil sistemlerinde kullanılacak ticari katotlarda LMO ile harmanlanmış olarak kullanılabilirler [67,158].

Lityum iyon pillerde kullanılacak diğer bir katot malzemesi grubu olivin yapılı malzemelerdir. LiFePO₄ (LPF) olivin polianyon bileşikler, yüksek güç kapasiteleri ve yüksek sıcaklık dayanımları sayesinde araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Yapıdaki lityum iyon difüzyon yollarının varlığı nedeni ile olivin yapılar bahsedilen katot malzemeleri içerisinde en düşük iç dirence sahip olan gruptur. Bu özellik çok hızlı şarj/deşarj hızlarını mümkün kılarken yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek yangın risklerini minimuma indirmektedir. LPF yapısında ki güçlü P-O bağları, yüksek sıcaklık gibi zorlu şartlarda dahi oksijen salınımını engelleme özelliğine sahiptir. Bunun yanında yapısal olarak stabil oluşları da güvenlik seviyelerini garanti eden diğer özelliğidir. Bahsedilenlere ek olarak düşük maliyetleri ve çevre dostu olmaları elektrikli araçlarda kullanılacak aday katot malzemesi olabilme konusunda yer sahibi olmalarını sağlamaktadır. İlgi çeken özelliklerine rağmen kullanımları düşük spesifik enerji ve düşük potansiyel değerleri sebebi ile diğer katot sınıflarına göre daha azdır [67,158].

Katot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmaların güncel odağı, bahsedilen temel katot malzemeleri üzerinde modifikasyonlar yaparak özelliklerinin olabildiğince arttırılmasıdır. Bu konudaki temel yaklaşım anyon ya da katyon ikamesi yaparak, malzemenin şarj vedeşarj esnasındaki kararlılığının sağlanması ve

lityum iyon difüzyon yollarının arttırılmasını sağlamak için yapısal birimlerin oluşturulması üzerinedir. Örnek olarak katyon ilavesi ile oluşturulan ve LCO türevi olan $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) gösterilebilir. Bu yapıya Burada Al^{+3} iyonları tabakalı yapının bağlanma enerjisini arttırmakta ve lityumlanma prosesleri için daha stabil hale getirmektedir. Bu değiştirilmiş yapılarda, artan stabilite ile birlikte kapasite 160 mAhg^{-1} (LCO) seviyelerinden 180 mAhg^{-1} değerine kadar çıkarılabilir. Daha yüksek kapasite artışı lityum zengin geçiş metal oksit adı verilen bileşiklerin kullanımı ile sağlanabilir [67,158].

2.4.3. Elektrolit malzemeleri

Lityum iyon pillerde dört farklı elektrolit kullanılmakta olup bunlar; sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olarak sınıflandırılabilir. Sıvı elektrolitler genel olarak karbonatlar olmak üzere, organik çözücüler içerisinde çözülmüş lityum tuzlarından oluşan çözeltilerdir. Polimer elektrolitler ise yüksek moleküler ağırlığa sahip bir polimer içerisinde lityum tuzunun çözünerek oluşturduğu çözücü ve sıvı içermeyen bir iyonik iletken faz olarak tanımlanmaktadır. Jel elektrolitlerde ise bir çözücü ve tuzun yüksek moleküler polimer içerisinde çözüldüğü ya da karıştığı iyonik iletken malzemelerdir. Gel elektrolitler genelde PVDF-HFP, LiPF_6 ya da LiBF_4 tuzu ve karbonat çözücüden meydana gelmiş filmlerdir. Polimer elektrolitlerin potansiyel avantajı uçucu ve yanıcı solvent içermemeleri sebebiyle yanıcı olmayışları ve yüksek viskoziteye sahip olmalarından kaynaklanan gelişmiş güvenlik özellikleridir. Jel elektrolitlerin avantajları ise sıvı fazın polimer içerisinde absorbe olması ve böylece pilde sızıntı sorunlarının minimize edilmesidir. Bununla beraber sıvı elektrolit kullanan tipik bir lityum iyon pil hücresinde elektrolit seperatör ve elektrotlar içerisine tamamen nüfuz etmiş durumdadır. Pazarda ve literatürde jel elektrolitler sıklıkla jel-polimer elektrolitler olarak anılmakla beraber bu tip elektrolit kullanılarak oluşturulmuş hücrelere de jel-polimer ya da basitçe polimer hücreler adı verilmektedir. Seramik elektrolitler ise iyonik olarak iletken olan katı-hal malzemelerdir. Lityum iyon pillerde kullanılacak elektrolitlerden şu özelliklere sahip olması beklenmektedir [40,159]:

- Lityum tuzlarının yeterli miktarlarda çözebilmeli diğer bir deyişle yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır.
- Lityum iyonu taşınımını sağlayabilecek derecede akışkan yani düşük vizkoziteli olmalıdır.
- Hücrenin çalışması esansında özellikle yüklü elektrotlara karşı inert özellik göstermelidir.
- Geniş aralıkta çalışma sıcaklığında sıvı kalabilmelidir. Ergime derecesi düşük kaynama derecesi yüksek olmalıdır.
- Güvenli, zehirsiz ve ucuz olmalıdır.

Kullanımda olan çoğu lityum iyon pil hücresinde kullanılan LiPF_6 ve bunun çözeltileri, yüksek iyonik iletkenlik ($>10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$), yüksek lityum iyon taşınım sayısı ($\sim 0,35$), ve kabul edilebilir güvenlik karakteristikleri sunmaktadır. LiBF_4 gibi başka birçok lityum tuzu da endüstriyel dikkat çekmiş durumdadır. Günümüzde kullanılan ticari sıvı elektrolitler karbonat çözücüler ile formüle edilmişlerdir. Karbonatlar aprotik, polar ve yüksek dielektrik özelliğe sahip olup lityum iyonlarını yüksek molarite ile çözebilirler ($>1 \text{ M}$). Aynı zamanda hücre bileşenleri ile geniş potansiyel aralığında uyumluluk gösterirler. Çözücü olarak ilk başlarda propilen karbonat esaslı bileşikler kullanılırken, grafit içerisine girip grafit tabakalarının ayrılmasına neden oldukları için propilen esaslı çözücülerden vazgeçilmiştir. Günümüz lityum iyon pilleri için tercih edilen elektrolitler etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerden meydana gelmektedir. Lityum iyon pil elektrolitlerinde kullanılan çözücü seçimi uygulamanın düşük sıcaklık gereksinimlerinden de etkilenmektedir. Düşük sıcaklıkta kullanılacak çözeltilerde düşük vizkoziteli ve düşük ergime dereceli çözeltiler tercih edilmelidir [40,159].

Piyasada kullanılan elektrolitlerin çoğunda tuz olarak lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) kullanılmakta olup bu tuzun çözeltileri yüksek iletkenlik ve iyi güvenlik karakteristikleri sergilemektedir. Bununla beraber LiPF_6 tuzu yüksek maliyetli olup aynı zamanda higroskopik (nem tutucu) özellik göstermektedir. Bu tuzun neme olan yüksek ilgisi su ile reaksiyona girip hücre bileşenleri açısından çok zararlı olan

hidroflorik asit oluşmasına neden olabilir. LiPF_6 ile çalışılacağı durumlarda ortamın kuru olmasına özen gösterilmelidir. Lityum iyon pil elektrolitlerinde kullanılmak üzere geliştirilen organik tuzlar da mevcut olup, suya karşı daha dayanıklı olduklarından kuru ortamda çalışılmaya ihtiyaç doğurmazlar. Özellikle lityum bisperfloroetansülfonimid (BETI) organik tuzu çözeltileri, suya dayanıklı, yüksek iletkenliğe sahip oluşu ve diğer organik çözeltiler gibi alüminyum korozyonuna sebep vermesi nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir [40,159].

Aprotik elektrolitlerde kullanılmak üzere karbonatlar, eterler ve asetatlar gibi geniş aralıkta çok çeşitli çözücü türleri üzerinde değerlendirme yapılmıştır. Pratik olarak kullanımda olan çözücüler ise mükemmel kimyasal kararlılık, güvenlik özellikleri ve elektrot malzemeleri ile uyumluluk gibi özellikler nedeniyle karbon esaslı çözücülerdir. Ticari olarak kullanılan elektrolitler genelde iki ya da dört çözücü içerecek şekilde formüle edilmişlerdir. Birden fazla çözücü içeren formülasyonlar tek bir çözücüden oluşan elektrolitlere göre daha iyi hücre performansı, daha yüksek iyonik iletkenlik ve daha geniş aralıkta sıcaklıkta çalışma gibi avantajlar sağlamaktadır. Örneğin etilen karbonat düşük tersinir kapasite ve düşük kapasite kaybı gibi avantajların elde edilmesini sağlarken oda sıcaklığında katı haldedir. Bu sebeple birçok ticari elektrolit etilen karbonat ile birlikte başka çözücülerden oluşmakta olup etilen karbonatın arzu edilen özelliklerinden donma noktasının düşmesi ile faydalanılır [40,159].

2.4.4. Seperatör malzemeleri

Lityum iyon pil hücrelerinde kullanılan seperatörler, elektrokimyasal prosesler açısından kritik bileşenlerdir. Seperatörlerin görevi, elektrotların arasında fiziksel bariyer oluşturarak elektriksel kontağı önlemenin yanında şarj ve deşarj işlemleri sırasında lityum iyon geçişini sağlayan ortam görevi görmektir. Aslında buradaki temel işlev pozitif ve negatif elektrotların temasının engellenmesidir. Elektrotların temasını engellemek elektriksel kısa devrelerin önüne geçmek için gerekli iken pilden akım geçişi esnasında devrenin tamamlanabilmesi için iyonik şarj taşıyıcılarının hızlı bir şekilde taşınımına imkân tanınmalıdır. Hücre reaksiyonlarına

direkt olarak katılmamalarına rağmen seperatör malzemesinin çeşidi ve yapısı pil performansının üzerinde büyük etkiye sahiptir. Seperatör özellikleri hücrenin iç direncini etkilemekte, dolayısı ile çevrim ömrü, güvenlik, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi özellikleri değiştirerek pil performansını yakından ilgilendirmektedir. İdeal seperatör seçiminde birçok faktör bulunmakla beraber genel olarak ideal seperatör özellikleri şu şekilde özetlenebilir [160–162]:

- Yüksek kimyasal ve elektrokimyasal dayanıma sahip olmalıdır.
- Elektrolit tarafından tamamen ve hızlı bir şekilde ıslatılabilir olmalıdır.
- Belirli bir mekanik dayanıma sahip olmalıdır.
- 20-25 µm aralığında kalınlığa sahip olmalıdır.
- Gözenek boyutu 1 µm altında olmalıdır.
- % 40-60 oranında gözenek içermelidir.
- Yeterli elektronik yalıtkanlık ve iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır.

Mikro gözenekli, modifiye mikro gözenekli, dokunmamış ve kompozit membranlar olmak üzere dört önemli seperatör grubu bulunmaktadır. Her seperatör grubunun kendine has avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Poliolefin esaslı mikro gözenekli seperatörler günümüz ticari lityum iyon pillerde tercih edilen gruptur. Bunlara örnek olarak polietilen (PE), polipropilen (PP) ve PP/PE/PP kompozit membranlar gösterilebilir. Bu tür membranlar mükemmel mekanik özellikleri, kimyasal dayanımları ve düşük maliyetli oluşları gibi özellikleri ile öne çıkmaktadırlar. Bununla beraber poliolefin esaslı seperatörlerin düşük gözenek miktarları, yetersiz elektrolit ıslatma kabiliyetleri ve düşük ergime dereceleri gibi lityum iyon pillerin elektrokimyasal özelliklerini etkileyen dezavantajları bulunmaktadır. Özellikle poliolefin esaslı seperatörler düşük ergime ya da yumuşama dereceleri nedeni ile zayıf termal boyut kararlılığı sergilemekte olup hücrenin kısa devre ve dolayısı ile yanma gibi sorunları ortaya çıkarabilmektedirler [160–162].

BÖLÜM 3. SİLİSYUM ESASLI ANOT MALZEMELERİ

3.1. Giriş

Silisyum, periyodik cetvelde “Si” sembolü ile gösterilen ve atom numarası 14 olan, mavi-gri renkli, sert-kırılgan özellikte, dört değerlilik elektronuna sahip bir yarı iletken elementtir. Periyodik tablonun 4A grubu üyesi olup üstünde karbon altında ise germanyum, kalay ve kurşun bulunmaktadır. Kimyasal olarak stabil olduğu söylenebilir ancak oksijene karşı yüksek afinitesi vardır ve bu nedenle saf halde bulunması ve karakterize edilmesi nispeten zordur. Ergime noktası 1414°C, kaynama noktası ise 3265°C dir. Silisyum, evrenin toplam kütlesi içerisinde en çok bulunan 8. element olup, yer kabuğunda saf halde çok çok nadir olarak karşımıza çıkar. Yer kabuğunun %90’ı silikat minerallerinden oluşmaktadır ve bu durum silisyumu dünya üzerinde en çok bulunan ikinci element yapmaktadır. Silisyum sahip olduğu çeşitli özellikler ile gelecek vaadeden bir anot malzemesidir. Bol bulunabilirliğinin yanında, hali hazırda çok iyi bilinen yarı-iletken özellikleri nedeni ile güneş pili hücrelerinde, bilgisayar yongalarında ve sıvı kristal panellerde (LCD) kullanımı çok yaygındır. Diğer yüksek kapasiteli potansiyel lityum iyon pil anot malzemelerine göre çok daha fazla spesifik kapasite sağlayabilmesi silisyumu en gözde anot malzemesi yapan özelliğidir.

Grafitin sahip olduğu spesifik kapasite elektrikli araçlar gibi büyük ölçekli uygulamalar için yetersiz olduğu için, yüksek kapasite değerine ve tercihen düşük çalışma potansiyeline sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi konusunda büyük bir ihtiyaç mevcuttur. Yüksek kapasiteli anot üretimi konusunda fikir vermesi açısından, yeni nesil piller için geliştirilen anot malzemelerinin kapasitesinin en azından 1000 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerine sahip olması gerektiği düşünülmelidir. Günümüzde bu ihtiyacı karşılayabilmek adına en önemli anot aktif malzeme olarak

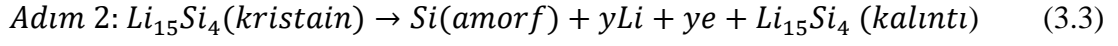
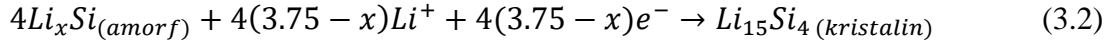
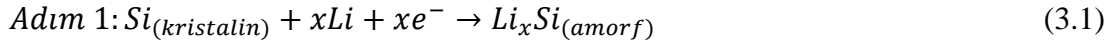
silisyum görülmektedir. Silisyum 4200 mAhg^{-1} teorik kapasiteyi arzulandığı gibi düşük çalışma potansiyeli değerlerinde sunabilmektedir. Grafit ve silisyumun kapasitelerinin arasındaki bu büyük fark lityum ile etkileşime girme şekli ve oluşturduğu bileşiğin sitokiyometrisinden kaynaklanmaktadır. Grafit, grafen tabakaları arasında her altı karbon atomu için bir adet lityum atomu konuk edebilirken, her bir silisyum atomu teorik olarak 4,4 adet lityum atomu ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}/\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) ile bağ yapabilmektedir. Lityum iyon piller için çok büyük potansiyeli olmasına ve gelecek vadetmesine rağmen, hacimsel genleşmelerden kaynaklanan problemler silisyumun ticari kullanımının önünü tıkamaktadır.

3.2. Lityum İyon Pillerde Silisyum Anot Elektrokimyası ve Karşılaşılan Problemler

Silisyumun lityum ile yüksek sıcaklarda alaşım oluşturma kabiliyetinin olduğu ilk olarak Sharma ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Bununla beraber Hong ve ekibinin 2000 yılında yaptığı çalışmaya kadar, nano boyutlu silisyumun oda sıcaklığında lityum ile kimyasal reaksiyona girme yeteneğinin olduğu anlaşılamamıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda silisyum lityum iyon pillerde kullanılacak en çok gelecek vaadeden malzeme olarak görülmeye başlanmıştır. 4200 mAhg^{-1} seviyesinde teorik kapasitesi ve 0,37 V deşarj potansiyeli lityum iyon pil araştırmalarında çektiği ilginin başlıca nedenleridir [163].

Li-Si alaşımlarının elektrokimyasal bir süreç ile oluşumu ilk olarak 400-500°C arası yüksek sıcaklık hücrelerinde 1976 yılında Sharma tarafından incelenmiştir [164]. Mümkün olan en yüksek miktarda lityum içeren faz $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ fazı olduğu için silisyumun anot malzemesi olarak teorik kapasitesi bu faz üzerinden hesaplanan 4200 mAhg^{-1} değeridir. Bununla beraber silisyum lityum ile bir çok bileşik oluşturma yeteneğine sahiptir: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ve en yüksek teorik kapasite değeri $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$) bileşiği oluştuğunda elde edilmektedir [3].

Silisyumun lityum ile alaşım meydana getirdiği reaksiyonlar aşağıda tarif edilebileceği gibi iki adımdadır [165]:

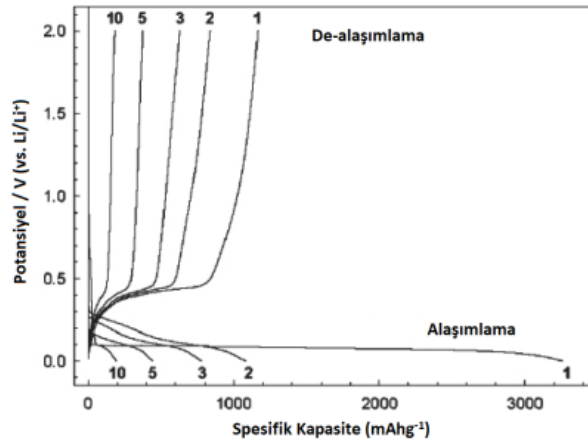


Deşarj prosesleri esnasında bulk kristalin silisyum, lityum ile alaşım oluşturarak farklı Li-Si fazları meydana getirebilir. Silisyum tam olarak lityumlanması ile birlikte oluşan $Li_{22}Si_5$ fazı toplam hacmin 4 katına çıkmasına neden olur. Bu hacimsel artış ilerde detaylı olarak bahsedileceği gibi anodun hasara uğramasına yol açar. Tablo 3.1.'de bazı lityum iyon pil anot malzemelerinin gravimetrik ve volumetrik kapasite değerleri sunulmuştur.

Tablo 3.1. Bazı lityum iyon pil anot malzemelerinin gravimetrik ve volumetrik kapasite değerleri [44].

| Element | C | Si | Sn | Al | Bi |
|--|---------|--------------|--------------|------------|----------|
| Maksimum | LiC_6 | $Li_{4,4}Si$ | $Li_{4,4}Sn$ | Li_9Al_4 | Li_3Bi |
| Lityumlanmış Faz | | | | | |
| Gravimetrik | 372 | 4200 | 992 | 2235 | 385 |
| Kapasite ($mAhg^{-1}$) | | | | | |
| Volumetrik | 83 | 9784 | 7247 | 6035 | 3773 |
| Kapasite ($mAhg^{-1}$) | | | | | |

Dahn ve ark. yaptığı X-ışını difraksiyon ölçümleri ile düşük akım yoğunluklarında ilk olarak Li_xSi alaşımı oluşmak üzere kristalin silisyumun amorfleştiğini gözlemlemişlerdir. Bu durum oda sıcaklığında maksimum lityumlanmış faz olan $Li_{15}Si_4$ ($3579 mAhg^{-1}$) oluşumunu takip etmektedir. İlk çevrim esnasında, lityum silisyum ile alaşım meydana getirerek yeni amorf Li_xSi fazını oluşturur ve reaksiyona girmeyen bir miktar silisyum kalır [166]. Bu iki fazın varlığı deşarj reaksiyonları sırasında düz bir voltaj profili elde edilmesi ile sonuçlanır ve mevcut serbest enerji yeni amorf fazların çekirdeklenmesi için tüketilir. Şekil 3.1.'de kristalin silisyumun tipik voltaj profili sunulmuştur.

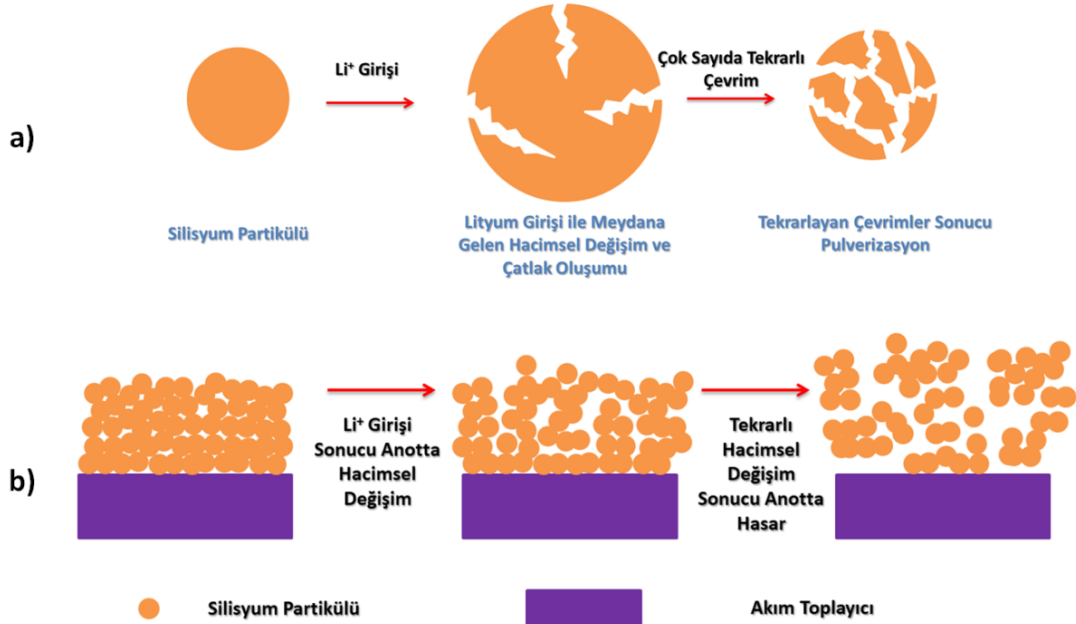


Şekil 3.1. Kristalin silisyumun tipik voltaj profili [44].

İlk çevrimde lityumlanma reaksiyonları esnasında yaklaşık 0,2 V değerinde görülen düz voltaj profili bahsedilen amorf fazların ve kalan kristalin silisyumun varlığını temsil eder. Bu durumda 3700 mAhg^{-1} gibi çok yüksek bir deşarj kapasitesi elde edilmesine karşın takip eden çevrimde %75'lik bir kapasite kaybı ile 880 mAhg^{-1} değerinde kapasite ölçülebilmektedir. Bununla beraber kapasite 5. Çevrim sonunda 500 mAhg^{-1} değerinin altına düşmektedir [44].

Silisyum anotlarda yaşanan kapasite kayıplarının temel nedenleri kısaca kararsız SEI oluşumu, elektriksel bütünlüğün hacimsel değişimler nedeni ile bozulması ve yüzey oksit tabakaları ile meydana gelen yan reaksiyonlar olarak sıralanabilir. Silisyum bir alaşım tipi anot malzemesidir ve her silisyum atomu dört adet lityum atomunu konuk edebilir. Bu lityumlanma mekanizması, büyük miktarda lityum atomunun konuk edilmesinden dolayı devasa hacim değişimleri ile doğrudan ilişkilidir. Silisyum $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ formuna dönüşürken hacimsel artış yaklaşık %420 civarındadır. Lityum atomlarının giriş/çıkışı sırasında meydana gelen bu büyük hacimsel artış/azalış, silisyumun pulverizasyonuna neden olabilecek büyük gerilimlerin oluşumunu tetikleyerek elektriksel kontakt ve kapasite kaybına yol açabilir. Silisyumun hacimsel değişimler nedeniyle problem çıkararak tek malzeme olmadığı, germanyum, kalay, antimuan gibi yüksek kapasiteli anot malzemelerinin de aynı sorundan kaynaklanan problemleri yaşattığı bilinmelidir. Hacimsel değişimler silisyum partiküllerinde gerilim ve şekil değişimine neden olmakta ve sonuç olarak çatlaklar ve kırılmalar meydana gelmektedir. Kırılma ile sonuçlanan bu prosesin tamamına pulverizasyonu

adı verilmektedir. Şekil 3.2.'de bu durum şematik olarak gösterilmektedir. Pulverizasyon nedeni ile meydana gelen silisyum parçalarının elektriksel izolasyonu komşu silisyum partikülleri ile elektriksel temasın kaybına yol açmaktadır.



Şekil 3.2. Tekrarlayan elektrokimyasal çevrimler sonucu a) silisyum partiküllerinde meydana gelen hacimsel değişim ve hasar b) anot yapısında meydana gelen hacimsel değişim ve hasar oluşumu.

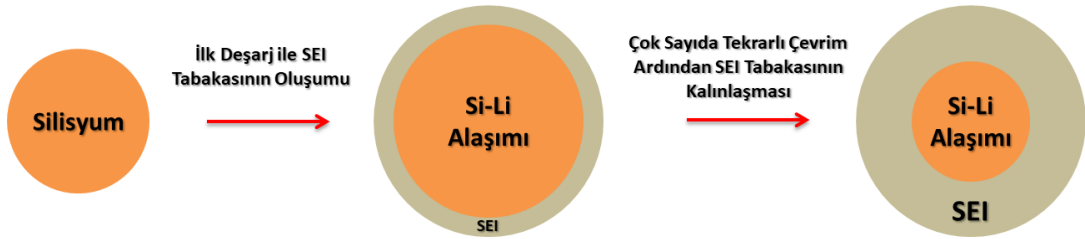
İlave olarak hacimsel genişleme esnasındaki itişler, iletken anot bileşenlerinin silisyum partiküllerinin etrafından uzaklaşmasına dolayısı ile elektriksel iletkenliğinin de azalmasına neden olurlar. Akım toplayıcı ile sağlam elektriksel temas halinde olmayan silisyum partikülleri lityumlanma reaksiyonlarında rol alamaz ve toplam pil kapasitesine katkıda bulunamazlar. Bahsedilen tüm davranışlar tekrarlanan çevrim sayılarında düşük kapasiteye ve hızlı kapasite kaybına yol açarlar.

Malzeme pulverizasyonu sorununu çözmek için, silisyum nano tel yapıları, yüksek gerilimleri hasar almadan barındırabilme kabiliyetleri ile çok uygun bir çözüm olarak görülmektedirler. Ayrıca bu yapılar lityum difüzyon mesafesini kısaltıp çok iyi elektriksel temas ve iletkenlik artışı sağlayabilmektedirler. Bu yapılarda teorik şarj kapasitesi değerine ulaşılabilmekte olup çok iyi kapasite korunumu değerleri elde edildiği rapor edilmiştir [167]. Nano boyutlu silisyum partikülleri üzerine yapılan çalışmalarda, lityumlanma reaksiyonları esnasında partiküllerin çatlamaya dayanabilmesi için kritik bir boyutun altında olmaları gerektiği tespit edilmiştir.

Huang ve ark. [168] çatlak oluşumunun partikül boyutuna şiddetle bağlı olduğunu rapor eden bir çalışmayı bireysel silisyum kürelerinin lityumlanma davranışlarını inceleyerek literatüre kazandırmışlardır. Yapılan çalışmada, kritik partikül boyutunun 150 nm olduğu tespit edilmiştir. Partiküllerin çapları bu değerin altında olduğu zaman ilk lityumlanma sonrasında çatlama ya da kırılma oluşumuna rastlanmamıştır. Partikül boyutu kritik değerin üzerinde olduğunda ise, silisyum partiküllerinin lityumlanma kaynaklı gerilimden dolayı önce yüzeyden çatlayarak kırıldığı görülmüştür. TEM çalışmalarında, tek bir silisyum nano partikülünün lityumlanma davranışı incelenmiştir. Kritik boyuttaki bir silisyumun partikülünün elektrokimyasal lityumlanması sonucunda kırılmaya uğramadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen kırılma-partikül boyutu ilişkisi, yüksek performanslı silisyum anot yapılarının oluşturulabilmesi için rehber niteliği taşımaktadır. Bunların yanında gözenek ve boşluk kontrolünün sağlandığı çeşitli anot yapıları da başarı ile üretilmiş ve yüksek hacimsel genleşme kaynaklı mekanik sorunlar ile kararlı ara fazların elde edilmesi hususunda kayda değer yol alınabilmiştir.

Anot yapısında medyana gelen pulverizasyondan ayrı olarak, elektrokimyasal çevrim esnasında meydana gelen büyük hacimsel değişim diğer bir şiddetli probleme yol açmaktadır: kararsız katı elektrolit ara yüzeyi. Daha önceki bölümlerde detaylı bahsedildiği gibi SEI oluşumu, elektrot elektrolit ara yüzeyinde elektrolit bileşenlerinin dekompozisyonuna bağlıdır. Anot olarak grafitin kullanıldığı hücrelerde katı elektrolit ara yüzey filmi, ilk şarj prosesi esnasında 0,3-0,8 V potansiyel aralığında oluşur. Eğer grafit anot durumunda olduğu gibi bu tabaka yoğun ve karalı ise SEI tabakasının oluşumu tek seferliktir ve tekrarlayan elektrolit kaybına sebep olmaz. Silisyum anotlarda SEI oluşumu 0,4-0,7 V aralığında meydana gelmekte olup hacimsel değişimler nedeni ile homojen olmayan ve dinamik bir süreç olarak tanımlanabilir. Si-Li alışımın reaksiyonlarında meydana gelen hacimsel kararsızlıklar SEI tabakasına sürekli zarar vererek, yeni SEI oluşumlarına ve dolayısı ile sürekli elektrolit tüketimine yol açmaktadır. Bu durumun önüne geçilebilmesi için nano teknolojiden faydalanılan birçok çalışma literatürde mevcuttur.

Anot potansiyeli 1 V (Li/Li^+) değerinin altında iken organik elektrolitin indirgen dekompozisyonundan dolayı anot yüzeyi SEI tabakası tarafından kaplanır. Bu olayda meydana gelen reaksiyonların daha fazla tekrarlanmaması için oluşan bu tabakanın belirli bir yoğunluğa sahip ve kararlı olması, elektronik olarak yalıtkan fakat iyonik olarak iletken olması gereklidir. Bununla birlikte silisyum anotlarda meydana gelen SEI filmi, şiddetli hacimsel değişimler nedeni ile kararlı değildir ve her şarj/deşarj çevrimi esnasında hasara uğrar. SEI tabakasının sürekli olarak kırılıp yerine yenisinin oluşması SEI tabakasının kalınlaşması ve dolayısıyla düşük kolombik verimliliğe, düşük elektriksel iletkenliğe ve yüksek iyonik taşınımına karşı artan iç dirence sebebiyet vermektedir. Silisyum anotlarda karşılaşılan kararsız SEI tabakası Şekil 3.3.'de şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.3. Kararsız katı elektrolit ara yüzeyinin tekrarlayan çevrimsel sonucu kalınlaşması.

Bu sebeple tekrarlı elektrokimyasal çevrimlere dayanıklı, kararlı bir katı elektrolit ara yüzeyinin oluşmasını sağlayabilmek aşılması gereken çok önemli bir problemdir. Lityum iyon pillerin ilk çevriminde meydana gelen tersinmez yük kaybı, SEI oluşumu sırasında meydana gelen lityum iyonlarının azalmasından kaynaklanmakta olup ilk kolombik verimliliğin düşük olmasının da nedenidir. Oluşan SEI miktarı elektrot yapısındaki aktif anot malzemesinin yüzey alanı ile orantılıdır. Silisyum anotlar her çevrim sonrasında daha fazla pulverize olurken sonuç olarak yüzey alanı da artmaya devam eder. SEI elektrotun yüzeyinde olduğu için, her çevrimde artan yüzey alanı ile birlikte, aktif malzemeye lityum giriş prosesleri esnasında yeniden ve daha fazla SEI oluşumuna yol açar. Hemen hemen her çevrimde silisyumda poverizasyon nedeniyle kırılmalar meydana geldiği için, artan yüzey alanı ile birlikte elektrolitteki lityum iyonları daha fazla tüketilir ve sonuç olarak daha kalın bir SEI tabakası düzenli kapasite kaybı ile birlikte oluşmuş olur.

Karalı SEI filminin oluşturulması ve kontrolü, farklı silisyum nano partikül dizaynları geliştirilerek te sağlanmış olup bu tür yapıların ticari ve endüstriyel çapta üretilebilmesi nano tüp ya da tellere göre çok daha elverişlidir. Silisyum nano partiküllerinin yüzeyinde “yapay SEI” oluşturarak kararsız SEI sorununun üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Bunun yanında Liu ve ark. [169] yumurta-kabuk morfolojisi denilen kontrollü boşluğa sahip yapıları üretmişlerdir. Bu yapılar içerde bir silisyum partikülünü bulunduran ve bu partikülü aralarında büyük bir boşlukla çevreleyen amorf karbon tabakasından oluşmaktadır. Burada dış amorf karbon tabakası lityum ve elektron iletebilmektedir. Kabuk ve silisyum partikülü arasındaki boşluk meydana gelen hacimsel genleşmeler için uygun alan sağlarken, karbon tabakası üzerinde karalı bir SEI tabakası elde edilmiş durumdadır.

Nano boyutlu malzemeler, çok ince tasarlanmış yapıları ile malzeme pulverizasyonu ve kararsız SEI problemlerine çözüm olarak, karalı ve uzun elektrokimyasal çevrim performansı sağlarken nano boyutun getirdiği bir takım problemleri de karşımıza çıkarmaktadırlar. Bu problemlere örnek olarak düşük başlangıç kolombik verimlilik, düşük aktif malzeme miktarı kullanımına ve düşük yüzey alanı kapasitesine neden olan düşük yoğunluk ve çok yüksek maliyetler gösterilebilir. Silisyum anotların pratik olarak kullanımını engelleyen sorun olan pulverizasyon kaynaklı hasar mekanizmasının çözümü için daha etkili bağlayıcıların kullanımı, silisyum partikül yapısının geliştirilmesi ya da farklı karbon yapıları ile modifikasyon araştırmacılar tarafından en çok değerlendirilen çözüm seçeneklerdir. İlerleyen bölümlerde silisyum esaslı anotların problemlerinin ele alındığı ve çözüm üretilmeye çalışıldığı farklı çalışmalar incelenecektir.

3.3. Silisyum Anotlarda Karşılaşılan Problemlere Karşı Genel Çözüm Konseptleri

3.3.1. Silisyum nano yapılar

Ticari silisyum, genellikle partikül boyutları makro dan nano seviyelere kadar değişebilen toz formunda karşımıza çıkmaktadır. Piyasada satılan silisyum tozları

genellikle yüzeyleri hidroksil grupları ile sonlanan bir oksit tabakası ile çevrili haldedir. Tozların üretimi esnasında eser miktarda bulunan oksijen ve su nedeniyle oksit tabakası kolaylıkla meydana gelmektedir. Sonuç olarak çoğu mikro ve nano skaladaki silisyum tozları, yüzeydeki oksit tabakasının bir pasivasyon bariyeri görevi görmesi nedeni ile atmosfer koşullarında işlenebilmektedir. Silisyumun tek başına geleneksel metotlar ile kullanımının lityum iyon pil performansı açısından zayıf sonuçlar doğurduğunu önceki bölümlerde sebepleri ile irdelenmiş olup, silisyum performansının artırılmasının partikül yapısının değiştirilerek gerçekleşmesi mümkün görülmektedir. Buna hazır bir örnek olarak araştırılan içi boş silisyum nano küreleri örnek gösterilebilirler. Bu yapıda boş partiküller pulverizasyon meydana gelmeksizin, dolu yapılara göre çok daha yüksek şekil değişimlerine dayanabilmektedirler [170]. Mezoporoz silisyum anot mimarisinde ise boyutları değişen mezo porlar hacimsel artış esnasında tampon görevi görürler. Aynı zamanda hacimsel artışı sınırlayıp pulverizasyonu da engellemiş olurlar [171]. Silisyum ince film tipi anotların uygulanması ve üretimi basit olsa da, belirli ilaveler olmaksızın kalın bir tabaka üretilmesi zor olmakla beraber bu durum ince film tipi anotların pratik olarak uygulanabilir olmasını engellemektedir [172]. Silisyum nano teller, silisyum nano tüpler ya da silisyum çekirdek-kabuk yapılar da karşımıza sıklıkla çıkan örneklerdir. Son yıllarda, nano yapı kontrolünün silisyum anot performansını geliştirmek üzere olan rolüne dair çeşitli çalışmalar literatürde öne çıkmaktadır. Tez kapsamında literatürde karşılaşılan bazı silisyum nano yapıları ve bunların silisyum anotlarda karşılaşılan problemlere karşı çözümsel bakış açıları incelenecektir.

Chan ve ekibi bir buhar-sıvı-katı prosesi ile direkt olarak paslanmaz çelik üzerine büyütülmüş silisyum nano tellerinin anot malzemesi olarak kullanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Böyle bir yapıda paslanmaz çelik altlık akım toplayıcı işlevine sahip olup bu durum silisyum aktif bileşen ile akım toplayıcı arasındaki sağlam elektriksel teması garanti altına almaktadır [167]. Silisyum nano tellerinin kullanıldığı bu yapının hacimsel artış için yer sağlama, güçlü elektriksel temas ve bağlayıcıyı bertaraf etmek gibi ana avantajları bulunmaktadır. Nano tel esaslı elektrotlar çevrim esnasında meydana gelen şekil değişimlerini konuk edebilmekte aynı zamanda da pulverizasyona karşı koyabilmektedirler. Nano tellerin kolay gerilim gevşemesi

kabiliyetleri, hacimsel artışın tel eksenine etrafında olmasına izin vererek çatlak oluşmasının önüne geçmektedir. Ayrıca akım toplayıcısı üzerinde büyütülen nano teller güçlü elektriksel temas ile her bir nano tel boyunca etkin elektron taşınımının mümkün olmasını sağlarlar. Bu şartlar bağlantı halinde olan her bir nano telin, hücrenin spesifik kapasitesine katkı yapmasını ve partikül kullanımı durumunda olanın aksine bazı tellerin elektriksel temasının kaybolmasının önüne geçmektedir. Çalışmada silisyum nano teller onlarca çevrim boyunca karalı çevrim davranışı sergilediği görülmüştür. Elde edilen deşarj kapasitesi değerleri 3400 mAhg^{-1} mertebesinde dir. Muhtemeldir ki pulverizasyon olmaksızın formunu muhafaza edilebilmesi yüksek seviyede karalı kapasite elde edilmesinin sebebidir. Aynı zamanda akım toplayıcı üzerinde büyümüş nano tel yapıları bağlayıcı kullanımında gerek bırakmayarak anot yapısında kapasiteye katkısı olmayan bir bileşenin bertaraf edilmesini sağlar. Tüm avantajlarına rağmen bu anotlar, yöntemin karmaşık ve yüksek maliyetli oluşu nedeni ile pratik anlamda faydalanılabilir değillerdir. Bununla beraber nano tellerde kırılma meydana gelmemesine rağmen hacimsel artış meydana gelmekte ve bu durum SEI tabakasında kırılmalara yol açabilmektedir. Dolayısı ile SEI tabakasında meydana gelen kırılmalar tabakanın yeniden oluşmasına ve sürekli kapasite kaybına yol açabilmektedir. Çok sayıda tekrarlayan elektrokimyasal çevrim ardından SEI tabakası kalınlaşarak lityum iyonlarının tüketilmesine ve kapasite kaybına neden olacaktır [63].

Nano tellere benzer yapıları ile silisyum nano tüplerde silisyum esaslı anot geliştirme çalışmalarında yer bulmaktadırlar. Nano tellere benzer olarak nano tüplerde çap doğrultusunda genişirler. Nano tellerden farkları ise katı silindir şeklinden ziyade içi boş tüpler şekliindedir. Tüp şeklinde aktif malzeme kullanımının ardındaki amaç aktif yüzey alanının arttırılması ile elde edilen kapasite değerinin arttırılmasıdır. Park ve ark. [173] silisyum nano tüplerden oluşan anotlar tasarlanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, silisyum nano tüp anotların 200 çevrim sonrası %89 kapasite korunumu sergilediği gözlemlenmiştir. Yine de hacimsel genişmelerin önüne geçilemediği için SEI tabakasından kaynaklanan problemler engellenememiştir. Aynı çalışmada bu eksikliğin giderilmesi için nano tüp yüzeyleri karbon kaplanarak SEI tabakasının stabilize edilmesi hedeflenmiştir. Wu ve ekibinin yaptığı çalışmada ise çift duvarlı

silisyum nano tüpler tasarlanmış, tasarlanan yapıda silisyum nano tellerinin dış yüzeyinde hacimsel genleşmeyi sınırlayan SiO_x tabakasından faydalanılmıştır. Dış yüzeyde bulunan SiO_x tabakası elektrolit ile temas halinde olup lityum iyon taşınımına izin verirken, meydana gelen hacimsel genleşmeyi tüpün iç kesitine iterek SEI tabakasının karalı hale gelmesini sağlamıştır [174]. Bu mantık dış yüzeyinde bir koruyucu katman bulunmayan diğer silisyum nano yapılar için de geçerlidir. Burada SEI tabakası genleşmeden etkilenmeyecek hale gelene kadar sürekli elektrolit tüketimi ile kalınlaşacaktır. Bu çalışmada dış yüzeyde SiO_x uygulanmış olsa da bunun yerine karbon tabakası da düşünülebilir. Karbon kaplama tabakaları nano silisyum anot malzemeleri için genel olarak karşımıza çıkan bir konsept olmasına rağmen SiO_x katmanlar gibi rijit bir özelliğe sahip değildir ve SEI tabakası gibi parçalanma eğilimindedir. SiO_x katmanı kullanılarak tasarlanan bu çift duvarlı nano tüp yapısında 6000 çevrim boyunca 600 mAhg^{-1} seviyelerinde tersinir kapasite elde edildiği rapor edilmiştir [175].

3.3.2. Silisyum/karbon kompozitler

Silisyum esaslı anot malzemeleri için yapılan çalışmalarda, karbon-silisyum kompozit yapıları en sık rastlanılan yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbonun bu çalışmalarda ilgi çekici olmasının nedeni hacimsel genleşmeler esansında tampon görevi görebilmesi, partikülleri çevreleyip iletkenliği sağlayan katkılar ile olan elektriksel teması arttırabilmesi ve silisyum malzemeye lityum iyonu akışını sağlayabilecek yollar oluşturması olarak gösterilebilir. Literatürde farklı karbon yapıları ve farklı mekanizmalar üzerine kurulmuş birçok mimari bulunmakta olup önümüzdeki bölümde bu yapılardan bazıları incelenecektir.

Kompozit malzemede kullanılacak karbonun yapısı, silisyum ile gireceği etkileşimi belirleyici faktördür. Örneğin amorf karbon kristalin yapıya sahip değildir ve düzensizdir. Amorf bir karbon türevi olan asetilen karası, genelde iletken anot bileşeni olarak kullanılmaktadır. Birçok amorf karbon türevinin kullanılmasındaki amaç elektriksel iletkenliği sağlamaktır. Düzensiz olması nedeni ile amorf karbon yapılarının, silisyum gibi genleşen anot malzemelerinde tampon katman olarak

kullanılmaz. Amorf karbonlar grafit ya da karbon nanotüpler gibi güçlü bağlara sahip olmadıkları için genleşmeler sonucu kırılıp parçalanmaya yatkındırlar. Silisyum anot malzemelerinde amorf karbonun, kaplama tabakası olarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur [175,176].

Amorf karbonun yanında karbon nano tüplerden faydalanılan birçok silisyum kompozit anot dizaynı karşımıza çıkmaktadır [103,172,177] karbon nano tüplerdeki karbon-karbon bağ yapısının mukavemeti çeliğin mukavemeti ile kıyaslandığında yaklaşık 200 katı gibi bir seviyededir. Gerçekleştirilen bir çalışmada silisyumun nano partikülleri tek katmanlı karbon nano tüplerin içerisine yerleştirildiği ve karbon nano tüplerin üstün bağ mukavemetlerinden faydalanılarak hacimsel genleşmenin baskılanması planlanan bir anot mikro yapısı tasarlanmıştır [178]. Silisyumun lityumlanma reaksiyonları ile meydana gelen hacimsel artış sırasında karbon nano tüp dışarı doğru bir miktar esneyecek daha sonra eski haline geri dönecektir. Bunun yanında karbon nano tüpün kendisi de karbon olduğu için elektriksel iletkenliğe katkıda bulunacaktır. Silisyum partiküllerinin karbon nanotüp içerisine doldurulduğu bu çalışmada 20 çevrim sonunda 1684 mAhg^{-1} değerinde tersinir kapasite elde edildiği rapor edilmiştir.

Lin ve ark. [172] yaptığı bir çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp tabakaları silisyum ile kaplanmış, daha sonra bu tabakalar burularak adeta birçok liften oluşmuş bir Si/ÇDKNT kompozit fiber yapısı meydana getirilmiştir. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda 1700 mAhg^{-1} başlangıç spesifik kapasite değeri elde edilmiş olup 50 çevrim ardından bu değer 1000 mAhg^{-1} mertebesine düşmüştür.

Karbon nano tüpler ile yapılan bir çalışmada, karbon nano tüp iskeletten oluşmuş altlıklar üzerine silisyum kaplanarak, akım toplayıcı kullanılmayan “serbest” elektrotlar geliştirilmiştir. Karbon nano tüplerden oluşturulmuş serbest elektrot konseptinde karbon nanotüpler hem silisyum için mekanik destek görevi görecek hem de yüksek elektriksel iletkenlikleri sayesinde yük taşınımını garanti altına alınacaktır [103]. Bu elektrot konsepti yapı olarak çelik ile takviye edilmiş betona benzetilebilir.

Karbon nano tüplerde olduğu gibi, grafen ile desteklenmiş silisyum kompozit anotlar da üzerinde araştırılma yapılmış diğer bir konsepttir [179–181]. Grafen temel olarak bal peteği karbon latisinin iki boyutlu tek katmanıdır. Karbon nano tüp gibi karbon bağlarının yüksek mukavemetinin avantajlarını taşımaktadır. Yüksek elektriksel iletkenliği, yüksek yüzey alanı, sıra dışı mekanik esnekliği ve üstün kimyasal kararlılığı gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile lityum iyon pil araştırmaları için ilham verici olmuştur. Daha önce bahsedildiği gibi 744 mAhg^{-1} spesifik kapasite değerine sahiptir. İndirgenmiş grafen oksit (iGO) kolay ve büyük miktarlarda üretiminin mümkün olması nedeni ile silisyum kompozit anot çalışmalarında daha çok karşılaşılan grafen türüdür. Tek tabaka grafenden daha yüksek gravimetrik kapasite değerine (2000 mAhg^{-1}) sahip olmasına rağmen SEI oluşumundan sonra kapasitede büyük düşüşler meydana gelir. Sıradaki bölümde bahsedilen çoğu karbon-silisyum kompozit elektrotu indirgenmiş grafen oksit kullanılarak hazırlanan kompozitlerdir.

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi kullanılan karbonun yapısı, kullanıldığı elektrotta oynayacağı rol üzerinde çok büyük farklılıklar yaratmaktadır. Güncel çalışmalarda grafen ya da indirgenmiş grafen oksit oldukça sık olarak kullanılmaktadır. Bir kompozit silisyum anot tasarımında, silisyum partiküllerinin karbon ile rastgele karıştırılması performans kazanımı için yetersizdir. Karbon kaplama, mekanik öğütme gibi bazı yöntemlerin kapasite korunumunu geliştirme konusundaki verimsizlikleri çeşitli çalışmalar ile ortaya koyulmuştur. Diğer yandan kapsüle etme, tabakalı yapı oluşturma gibi daha etkili yöntemler ile daha gelişmiş performans artırımının elde edildiği silisyum anotlar karşımıza çıkmaktadır [182,183]. İlk olarak bu tür yöntemlerde seçilen karbon türüne bağlı olarak elektrotun elektriksel iletkenliği artırılmış olur. İkincisi hacimsel genleşme sorununu ele alarak hem mekanik hasarı hem de kararsız SEI tabakasının meydana getirdiği olumsuzlukları azaltırlar.

Silisyum partiküllerin kapsüle edilmesi ile partiküller bir karbon katmanı içerisine hapsedilmiş olur. Karbon kaplama işleminden farksız görünmesine rağmen kapsüle etme işleminde silisyumun hacimsel artışları için gereken boş alan dizayna dahil

edilebilir [169,184,185]. Yapılan bir çalışmada yumurta-kabuk morfolojisi ile gereken bu boş alan karbon kabuk ve silisyum partikül arasında sağlanmıştır. Burada silisyum partikülleri karbon duvara bir kenarından temas halinde bulunmakta olup karbon duvar ve silisyum partikül arasında belirli bir miktarda boşluk vardır. Karbon-silisyum arasındaki temas ile gerekli olan elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır [169]. Karbon kabuk burada silisyum partikülü için iletken bir ağ görevi görmekte olup silisyum partikül ile bir şekilde elektriksel temas kaybedilse bile karbon kabuk iletken ağın korunmasını sağlayacaktır. Partikül yüzeyine karbon kaplama yapıldığı durumlarda, karbon kaplama tabakası ve SEI genişleme ile oluşan itme kuvveti sonucu kırılacak ve yeni SEI oluşumu için yeni yüzeyler ortaya çıkaracaktır. Karbon tabakası ile kaplanmış silisyum anotlarda, karbon kaplama genişleme ile meydana gelen kuvvetlere karşı tek başına karşı koyamamakta olup, karbon tabakasının korunabilmesi için silisyum partikülde meydana gelecek genişlemeyi karşılayacak kadar boş alana ihtiyaç duyulmaktadır. Bu boşluğun sağlanması durumunda SEI tabakası kırılmadan korunabilecek bunun yanında anotta elektriksel temas kaybedilmemek hususu ile minimum kapasite kaybı elde edilecektir.

Luo ve ark. yaptığı bir çalışmada ise boş alan fikrinden yaralanan diğer bir kapsüle edilmiş silisyum partikül esaslı anot tasarımı sunulmuştur [182]. Burada farklı olarak yumurta-kabuk morfolojisi yerine buruşturulmuş kağıda benzer kapsüle etme fikri esas alınmıştır. Bir kapiler itici güç tarafından yürütülen bu proseste silisyum partikülleri buruşmuş grafen tabakaları tarafından kapsüle edilmiştir. Grafen tabakalarının oluşturduğu boşluklar ve kıvrımlar hacimsel genişlemeler için gereken alanı sağlamaktadır. Bu çalışmada üretilen anotlar ile 300 çevrimlik elektrokimyasal testler sonucunda yaklaşık 1000 mAhg^{-1} değerinde tersinir kapasite sergilemişlerdir.

Grafen tabakalarından faydalanılarak oluşturulan bir diğer anot dizaynında silisyum partikülleri indirgenmiş grafen oksit tabakalarına direk olarak bağlanmıştır. Chen ve ekibi silisyum/rGO nano kompozitleri, ön sentezlenmiş grafen oksit ve silisyum dioksit partiküllerinin magnezyo termik indirgenmesi ile üretmişlerdir [186]. Burada Hummers metodu ile üretilen grafen oksit tabakaları silisyum dioksit ile kaplanmış,

daha sonra kaplanan SiO₂ tabakası magnezyo termik indirgeme yöntemi ile silisyuma indirgenmiştir. İndirgeme sonrası oluşan nihai ürün indirgenmiş grafen oksit tabakaları üzerine bağlanmış silisyum nano partikülleri şeklindedir. Burada silisyum partiküllerinin iGO tabakalarına bağlanmış bir halde üretilmesi, partiküller ve iGO tabakaları arasındaki elektriksel teması garanti etmektedir. Bu şekilde geliştirilmiş elektriksel temas, silisyum partiküllerinin hacimlerinin artışıdan sonra dahi iyi bir elektriksel iletkenliğin var olmasını sağlar. Çalışmada sağlanan verilere göre, tasarlanan anotlar mekanik karıştırma yolu ile fiziksel olarak bağlanan Si/iGO kompozitlere göre çok daha iyi kapasite korunumu sergilemektedirler. Sunulan elektrokimyasal çevrim analizlerine göre, tasarlanan Si/iGO kompozitler 100 çevrim ardından yaklaşık 1100 mAhg⁻¹ civarında tersinir kapasite sunmuşlardır.

3.3.3. Alternatif bağlayıcılar

Bağlayıcılar, adından da anlaşılacağı gibi kullanıldığı elektrotu yapısal olarak bir arada tutan bileşenlerdir. Lityum iyon pillerde elektrot performansının artırılması için farklı bağlayıcıların kullanılması uzun bir süredir incelenen bir konudur. Geleneksel grafit anotlarda yaygın olarak kullanılan bağlayıcı poli vinilden florür (PVDF) olarak karşımıza çıkmaktadır. Maalesef, grafit anotlar için uygun olan ve ticari olarak kullanılan bu bağlayıcı, silisyum anotlar için uygun değildir. Bağlayıcı yapısındaki zayıf van der Waals kuvvetleri, silisyumun hacimsel genleşmelerine karşı koyabilmekten çok uzaktır. PVDF bağlayıcı kullanılarak üretilen silisyum anotlar ile yapılan birçok çalışma göstermiştir ki, PVDF-Si anotların birkaç çevrim sonrası kapasiteleri 1000 mAhg⁻¹ altına düşmektedir [187,188]. Bazı çalışmalar PVDF yerine alternatif bir bağlayıcı kullanımını incelemek yerine, PVDF bağlayıcının modifikasyonu ya da geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır [189]. PVDF bağlayıcının etkinliğini arttırmak için silisyum esaslı anotlar üzerine yapılan bir çalışmada, 150-350°C aralığındaki sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Yapılan elektrokimyasal performans analizleri ısıl işlemde artan sıcaklığın kapasite korunumu üzerine pozitif katkı sağladığını ortaya çıkarmıştır. 300°C de elektrotlara yapılan ısıl işlem 50 çevrim sonunda 600 mAhg⁻¹ değerinde spesifik kapasite elde edilmesini sağlamıştır. Burada düşünülen ısıl işlem etkisinin, yapıdaki PVDF

dağılımını arttırdığı ve kapasite korunumunu geliştirdiğidir. Isıl işlem uygulanıp hazırlanan anotların gösterdiği çevrim performansındaki artışa rağmen sonuçlar, bu ve buna benzer çalışmalarda silisyumun hacimsel değişiminden kaynaklanan mekanik problemlerin çözümü için yeterli değildir.

Silisyumun hacimsel değişimleri sonucu oluşan olumsuzlukları giderebilmek için yeni ve daha etkili bağlayıcılar yoğun olarak araştırılmaktadır. Karboksimetil selüloz (CMC) ve poli akrilik asit (PAA) silisyum esaslı anotlar için kullanılabilir en yüksek potansiyele sahip iki bağlayıcı olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Bu bağlayıcıları silisyum anotlar için PVDF'ten daha iyi seçenek yapan sahip oldukları görece yüksek elastik modül değerleridir [190]. Yüksek elastik modülü daha düşük oranlarda deformasyon ile sonuçlanırken bu durum hacimsel artışların tekrarlı çevrimler süresince daha etkin şekilde baskılanabileceği ve silisyum partiküllerinin elektronik temasının daha iyi korunacağı anlamına gelmektedir. Bununla beraber PAA ve CMC oldukça kırılğan olup elastomerik bağlayıcı olarak fonksiyonel değildir. Elastik modül seviyelerine bakmaksızın, PAA ve CMC bağlayıcıları silisyum anotlar için uygun yapan özellikleri buldukları karboksil gruplarının silisyum yüzeyinde hali hazırda var olan SiO₂ tabakası ile hidrojen bağı kurarak güçlü etkileşim oluşturmalarıdır [191]. Bunun yanında bu bağlayıcıların kullanımını cazip hale getiren diğer bir özellikleri ise suda çözünebilmeleridir. Suyun çözücü olarak kullanılmasının avantajı toksik özellik göstermemesi, bol olması ve düşük maliyetli oluşudur. Suyun çözücü olarak kullanılması durumunda silisyum yüzeyinde oksitlenme meydana gelebilmektedir. PAA etanol gibi organik çözücülerde çözüldüğü için yüzey oksidasyonunun istenmediği durumlarda kullanılabilir.

CMC bağlayıcının stiren bütadien kauçuk (SBR) gibi diğer bir bağlayıcı ile kombinasyon halinde kullanıldığı bir çok örnek bulunmaktadır [192,193]. Yapılan bir çalışmada çok düşük CMC+SBR bağlayıcı oranlarında formüle edilmiş bir anotta elde edilen çevrimsel kararlılık % 10 PVDF içeren anottaki ile eş değer ölçülmüştür. Burada SBR+CMC karışımının çok düşük miktarlarda kullanıldığında dahi işe yaradığı sonucu çıkarılabilir [192]. PVDF bağlayıcının silisyum anotlarda kapasite korunumunun çok zayıf olmasının nedeni, hacimsel genişleme ile meydana gelen hem

elastik hem de plastik deformasyona karşı direncinin çok düşük oluşudur. CMC ve PAA meydana gelen deformasyonlara karşı çok daha iyi direnç göstererek silisyum esaslı anotların çok daha iyi çevrim performansı sergilemesini sağlamaktadırlar.

Bağlayıcılar ile ilgili bir önemli husus da bağlayıcı miktarının toplam elektrot ağırlığına oranıdır. Bağlayıcı miktarının artışı ile birlikte kapasite korunumu kabiliyetinin artması beklenebilir. Daha fazla bağlayıcı varlığı silisyum partiküllerini ve tüm anot yapısını bir arada tutma konusunda daha etkin görev görür. Burada göz önünde bulundurulması daha fazla bağlayıcı kullanılması durumunda aktif malzeme miktarının dolayısı ile elde edilebilecek kapasite değerinin azalacağıdır [194].

Lityum iyon pillerde kullanılan silisyum esaslı anotlarda yüksek elastik modüle sahip bağlayıcıların kullanılması önemli bir faktör olmasına rağmen, sorunların çözümü için tek başına yeterli değildir. Uzun çevrim sayılarında yüksek kapasite değerlerinin elde edilebilmesi için bağlayıcının silisyum ile uyumu ve etkin çalışabilirliği de üzerine gidilmesi gereken çok önemli bir noktadır. Günümüzde PAA ve CMC türü bağlayıcılar, silisyum anotların geliştirilmesi için en çok çalışılan bağlayıcılar olmasına rağmen birçok çalışmada bunlara alternatif bağlayıcı sistemleri göz önünde bulundurulmaktadır. Silisyum anotların performansları üzerine aljinik asit sodyum tuzu (AA), polietilen oksit (PEO) ve polivinil alkol (PVA) bağlayıcıların etkisini araştırılmıştır. Aynı zamanda etilen karbonat, etil metil karbonat, floro etilen karbonat gibi farklı çözücüler içeren elektrolitlerin bağlayıcılar ile kombinasyonunun anot performansı üzerine etkisini araştırılmıştır [195]. Elektrokimyasal testler sonucunda çevrimsel kararlılık açısından en iyi performansı PAA bağlayıcının sağladığı ortaya çıkmıştır. PAA bağlayıcıdan sonra en iyi çevrimsel performansı sırası ile PVA, aljinik asit sodyum tuzu, CMC ve PEO sergilemişlerdir. Anılan son üç bağlayıcı türü hızlı kapasite kaybı ve kararsız çevrim davranışları nedeniyle silisyum anotların geliştirilmesi ile ilgili gelecek vadetmektedirler.

Bağlayıcıların silisyum partiküllerinin pulverizasyon seviyelerini düşürme ve anodun mekanik bütünlüğünü sağlama görevinin yanında, aktif partiküllerin iletken katılar ile bütünlüğünü sağlamak gibi bir görevi de vardır. Bununla beraber uygun bağlayıcı

seçimi durumunda iletken malzeme kullanımı ihtiyacının ortadan kaldırılması da söz konusu olabilir.

Bu bölümde silisyum anotlarda kullanılacak bağlayıcıların geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan bazı örnekler ve bu bağlayıcıların genel gereksinimleri sunulmuştur. Öncelikle bağlayıcıdan beklenen yüksek elastik özellik gösterebilmesidir. PVDF bu özellikten genel olarak yoksun olup plastik deformasyona yatkın özellik gösterir. PAA ve CMC gibi bağlayıcıların elastik modülleri görece daha yüksek olduğu için bu bağlayıcılar ile hazırlanan elektrotlarda kapasite kaybı daha yavaş gerçekleşmektedir. Diğer yandan PAA ve CMC görece kırılğan bağlayıcılar olup minimal uzama eğilimi gösterip elastomerler gibi fonksiyon gösteremezler. Bağlayıcının silisyum ile temas dayanımının artırılması genel çevrim kararlılığının artırılması için göz önünde bulundurulması gereken diğer bir faktördür. PAA ve CMC bağlayıcıların sahip olduğu karboksil grupları, partikül yüzeyindeki SiO₂ ile kuvvetli etkileşimde bulunup, silisyum partikülleri temas dayanımını geliştirecektir. Aynı zamanda artan temas dayanımı ile daha az bağlayıcı kullanarak daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmak mümkün olmaktadır.

Yapılan silisyum anot literatür taramasından özetlenecek olursa, silisyum anotlarla ilgili ana problemin lityumlanma reaksiyonları esnasında meydana gelen hacimsel genişlemelerden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Silisyum nano partikülleri pulverizasyon sonucu, elektrotta düşük elektriksel iletkenlik ve karasız SEI tabakası nedeni ile düşük elektrokimyasal performans göstermektedir. Bağlayıcılar, farklı silisyum yapıları, silisyum/karbon kompozitleri incelenmiş olup konu üzerinde daha detaylı bir kavrayış oluşturulmaya çalışılmıştır. Bağlayıcıların geliştirilmesi yolu ile silisyum anotların performanslarının artırılması konusunda yeteri kadar çalışma mevcut olmadığı görülmektedir. Bağlayıcılar elektrotun mekanik bütünlüğü ve elektriksel iletkenliği konusunda çok büyük öneme sahip elektrot bileşeni olmalarına rağmen, şimdilik silisyum esaslı anotları istenilen seviyeye çıkarmak için tek başlarına yeterli değildirler. Farklı silisyum yapılarının tasarımı konusunda yapılan çalışmalar bağlayıcılar üzerine sarf edilen çabaya kıyasla daha fazladır. Nanotüp ve nano tel morfolojileri, silisyum tozları ile elde edilemeyen performans kriterlerini

yakalamak konusunda başarılı olmuşlardır. Bu yapılar ile pulverizasyon probleminin üstesinden gelinebilmiş olunmasına rağmen üretim zorlukları pratik olarak kullanımlarının önüne geçmektedir. Silisyum ve karbon ile oluşturulan kompozit yapılar, silisyum anotlar için en çok umut vadeden yaklaşımları kapsamaktadır. Karbon kapsüle yapılar, grafen ya da grafen oksit takviyeli kompozitlerin kullanımı hem üretilebilirlik açısından hem de pulverizasyon kaynaklı sorunların aşılması açısından silisyum esaslı anotlar için en iyi çıkış yolu olarak görünmektedir.

BÖLÜM 4. ELEKTRİKLİ ARAÇLAR VE GÜNCEL PİL TEKNOLOJİSİ

Geçtiğimiz on yıl içerisinde, elektrikli araç satışları dünya çapında önemli artış göstermiştir. 2010 yılında 10.000 adet elektrikli araç satılmış iken 2016 yılında bu rakam 770.000 civarına yükselmiştir [196]. Azalan karbon temelli yakıt kaynakları, şehir hava kalitesinin kötüleşmesi ve küresel ısınmanın ciddi bir sorun haline gelmesi elektrikli araç kullanımının önemini her geçen gün arttırmaktadır. Dünya çapında bazı hükümetlerin içten yanmalı motorları kademeli şekilde yasaklayacaklarını duyurması ve bazı şirketlerin içten yanmalı motorların üretimini azaltması ya da tamamen durdurması gözleri elektrikli araç teknolojisine çevirmektedir. Günümüz elektrikli araç teknolojisi tüketici pazarı açısından belirli bir olgunluğa erişmiş durumdadır. Elektrikli araç teknolojisi son kullanıcı açısından bakıldığında iki tatminkâr özelliğe sahip olmalıdır. Birincisi makul ve geniş yelpazede erişebilir fiyat, ikincisi tek şarj ile uzun sürüş mesafesidir. Son yıllarda lityum iyon pil üretim tekniklerindeki gelişmeler ve bunların maliyetlere yansımaları iki kriterin de sağlanmasını daha mümkün hale getirmiştir. Lityum iyon pillerin spesifik enerji miktarları 1990'lı yıllarda 90 Whkg^{-1} iken günümüzde 250 Whkg^{-1} değerine ulaşmıştır [197]. Spesifik enerji miktarındaki bu artış elektrikli araçların sürüş mesafesinin tatminkâr seviyelere ulaşmasını sağlamış olmakla beraber batarya sistemlerinin ağırlığını azaltıp toplam araç ağırlığının azalmasını da sağlamaktadır. Kullanılan bataryanın sahip olduğu spesifik enerji miktarı araç sürüş mesafesini belirleyen bir değişken olup elektrikli araç konu başlığı altında konuşulabilecek en önemli husulardan bir tanesidir. Bunun yanında birim enerji başına maliyet ikinci önemli nokta olarak görülebilir ki bu elektrikli araçların geniş kullanıcı yelpazesine hitap edebilmesindeki en önemli etkidir. Lityum iyon pil sistemlerinin enerji maliyetleri kWh başına 1000 \$ seviyelerinden 250 \$ seviyelerine kadar inmiştir [197]. Bu düşüş ortalama bir kullanıcının bir elektrikli araç için ödemeyi kabul edebileceği fiyatların oluşması için gereken şartları sağlamaktadır. Bu rakamlar fosil

yakıtlar ile karşılaştırıldığında hala çok maliyetli olmakla beraber azalan fosil yakıt kaynaklarının oluşturacağı fiyat artışı gelecekte lityum iyon pil maliyetlerini fosil kaynaklı yakıt maliyetlerinin altına getireceği kaçınılmazdır [197]. Lityum iyon pillerin yanında, elektrikli araçların enerji depolama sistemleri için kullanılabilir birçok elektrokimyasal depolama sistemi mevcuttur. Aslında bunlardan bazıları lityum iyon pillerden çok daha önce kullanılmaya başlanmış olup bazıları da halen pratik olarak faydalanılabilir hale getirilmek için geliştirme aşamasındadır. Her elektrokimyasal depolama sisteminin pil performans ve güvenlik ölçüleri açısından kendisine has özellikleri mevcuttur.

4.1. Elektrikli Araç Özellikleri

Tüketici açısından bakıldığında bir elektrikli aracın “tek şarj” ile gidebileceği mesafe en önemli özelliktir. Tek şarj ile alınabilecek mesafe, elektrikli araçta kullanılan pil sisteminin toplam enerji depolama kapasitesine yani büyüklüğüne çok bağlı olmakla beraber, araç motorunun verimine, araç ağırlığına, aktarma organlarına, şanzımana ve aracın aerodinamik yapısına yakından bağlıdır. Elektrikli araçlarda kullanılan pil sistemleri oldukça büyüktür ve toplam araç ağırlığında önemli pay sahibidir. Örnek vermek gerekirse 100 kWh lık bir araç bataryası günümüz maksimum spesifik enerji değerine sahip 250 Whkg^{-1} lityum iyon pil hücrelerinden meydana gelmiş ise ağırlığı 400 kg gelmektedir. Burada yapılan hesaplama batarya yönetim ve soğutma sistemleri dâhil değildir. Yani menzil açısından bakıldığında bataryanın sağlayabileceği toplam enerji kadar, toplam araç ağırlığına katkısı ve enerji verimliliği etkisi açısından da yüksek spesifik enerji değerine sahip pil sistemlerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Daha fazla spesifik enerji daha küçük bataryalar ile daha uzun sürüş menzili anlamına gelmektedir. Tablo 4.1.’de piyasada satışta olan bazı elektrikli araçlar ve bunlara ait özellikler sunulmuştur. Tablodaki araçlara göz atıldığında Tesla markasının Model S Long Range isimli modelinin en yüksek sürüş menziline sahip olduğu görülmektedir. 100 kWh kapasiteye sahip bir batarya sistemi ile 600 km yol alabilirken Audi markasının e-Tron modelinin 95 kWh kapasiteli bir batarya sistemi ile 390 km yol alabildiği göze çarpmaktadır.

Tablo 4.1. Elektrikli araç piyasasındaki bazı güncel modeller ve çeşitli özellikleri [198–206].

| Araç Markası / Modeli | Menzil (km) | Toplam Araç Ağırlığı (kg) | Batarya Kapasitesi (kWh) | Batarya Türü | Batarya üreticisi |
|-------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Tesla / Model S Long Range | 600 | 2215 | 100 | Li-Ion (400 V) | Panasonic |
| Tesla / Model 3 Long Range | 560 | 1753 | 75 | Li-Ion(350 V) | Panasonic |
| Jaguar / i-Pace | 470 | 2140 | 90 | Li-Ion(388 V) | LG Chem |
| Kia / e-Niro | 450 | 1748 | 64 | Li-Ion Polimer(356 V) | SK Innovation |
| Hyundai / Kona Electric | 450 | 1685 | 64 | Li-Ion Polimer(356 V) | LG Chem |
| Audi / e-Tron | 390 | 2490 | 95 | Li-Ion (396 V) | LG Chem |
| Nissan / Leaf e+ | 385 | 1748 | 62 | Li-Ion(360 V) | AESC |
| BMW / i3 | 310 | 1345 | 42 | Li-Ion(352 V) | Samsung SDI |
| Renault / Zoe | 300 | 1500 | 45 | Li-Ion (346 V) | LG Chem |

Hemen hemen aynı kapasiteye sahip batarya kullanan bu araçların menzilleri arasında 210 km gibi çok büyük bir fark bulunmaktadır. İlk bakışta araç ağırlıkları arasındaki farkın menzil farkının sebebi olduğu düşünülebilir fakat ağırlıklar arasındaki fark menzildeki bu farkı açıklayacak kadar büyük değildir. Ağırlığın yanında motor gücü, araç aerodinamiği ya da pil yönetim sistemlerinin toplam kapasite kullanımındaki sınırlamaları menzil üzerine büyük etkisi olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Tabloda bahsi geçen Tesla firmasının araçlarında kullandığı pillerin spesifik kapasite değerinin 260 kWhg^{-1} (Tesla model S Long Range) değerinde olduğu bilinmektedir ve bu lityum iyon pil teknolojisinde pratik olarak ulaşılabilen en büyük enerji yoğunluğudur. Burada kullanılan lityum iyon pil teknolojisinde grafit esaslı ve silisyum takviyeli anotlardan faydalanılırken katot olarak NCA tipi tercih edilmektedir [207]. Elektrikli araç maliyetlerinin çok büyük bir bölümünü araç batarya sistemi oluşturmaktadır. Örnek vermek gerekirse Jaguar i-Pace modelinin batarya sistemi toplam araç maliyetinin % 40 ını oluşturmaktadır ki bu çok büyük orandır [208]. Aslında bu örnek daha ucuz batarya sistemlerinin neden geliştirilmesi gerektiğinin tek başına açıklayıcısı durumundadır.

4.2. Elektrikli Araçlar ve Piller

Lityum iyon pillerin dışında alternatif olarak kullanılabilen pil teknolojileri de günümüzde mevcuttur. Kurşun-asit pilleri araçlarda kullanılan en düşük maliyetli ve en yaygın pillerdir [209]. Düşük maliyetleri, düşük spesifik enerjileri ve enerji yoğunlukları kurşun asit pillerinin sadece kısa menzilli elektrikli araçlarda kullanımını uygun kılmaktadır. Bunun yanı sıra lityum iyon piller ile kıyaslandığında daha büyük boyutları, kısa çevrim ömürleri ve zayıf spesifik güç miktarları nedeni ile yeni nesil düşük menzil ve bütçeli bisikletler gibi araçların enerji depolama sistemleri için uygun değildir. Dezavantajlarının yanında düşük sıcaklıklarda çalışabilme kabiliyetleri ve düşük maliyetleri kurşun-asit pillerinin avantajlı özellikleri olarak öne çıkmaktadır. Kurşun-asit pillerinin yetenekleri onları elektrikli araçların pil sistemlerinde kullanılmaktan daha çok hibrit elektrikli araçların fren-şarj sistemlerinde ve motor destek ünitelerinde kullanılmasını sağlamaktadır [197,209]. Buradaki sorun kurşun-asit pillerin binlerce mikro şarj-deşarj çevrimine tabi tutulduğunda yapılarında meydana gelen tersinmez kurşun sülfat kristallerinin negatif elektrot üzerinde büyümeleridir. Oluşan bu yalıtkan tabaka pilin hızlı şarj kabul etme kapasitesini zayıflatmaktadır ve bu sorunun çözümü için çeşitli karbon ilavelerine ihtiyaç duyulmaktadır [210]. Mevcut teknoloji kurşun-asit pillerini hibrit elektrikli araçlar için uygun kılmak ile beraber elektrikli araçlarda kullanılabilenleri gereken özellikleri sağlayamamaktadır.

Nikel metal hidrür (Ni-MH) piller birçok açıdan kurşun asit pillere göre üstünlük göstermektedir ve hibrit elektrikli araçların fren-şarj sistemleri için çok uygun bir seçenektir. Bunun yanında nikel ve hidrür enerji depolama malzemelerinin daha yüksek maliyetli oluşu bu sistemleri kurşun-asit pillerden daha pahalı hale getirmektedir. İşin aslı Ni-MH piller Li-iyon pillerde meydana gelen son maliyet düşüşlerinden sonra her iki depolama seçeneğinden de pahalı konumdadır. Lityum iyon pillerin daha yüksek spesifik enerji, enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü, kurşun asit pillerin daha düşük maliyetli oluşu gibi özellikleri nedeni ile Ni-MH piller gelişen elektrikli araç piyasası için öne çıkan bir avantaj sunmamaktadır [211]. Bununla beraber daha güvenli elektrokimyasal süreçleri ve düşük sıcaklıklarda daha

yüksek performans gösterebilmeleri Ni-MH pilleri soğuk ikilemlerde kullanılacak araçlar için iyi bir seçenek haline getirmektedir. Aynı zamanda daha güvenli oluşları, bu batarya sistemlerini aracın ön bölgeleri gibi darbeye daha açık yerlerde kullanılmasına olanak sağlamaktadır ki bu durum lityum iyon piller için söz konusu bile değildir. Güvenli oluşları, lityum iyon pillerde kullanılan darbe emici parçaların kullanılmaması seçeneğini öne çıkarıp toplam araç ağırlığının azalmasının önüne açmaktadır [197]. Tablo 4.2.'de elektrikli araçlarda pratik olarak kullanılabilen pillerin bazı özellikleri sunulmuştur.

Tablo 4.2. Elektrikli araçlarda en yaygın kullanılan pil türlerinin özellikleri [212].

| Batarya Türü | Servis Ömrü (çevrim sayısı) | Nominal Voltaj (V) | Enerji Yoğunluğu (Whkg ⁻¹) | Güç Yoğunluğu (Wkg ⁻¹) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--|--|
| Lityum İyon | 600-3000 | 3,2-3,7 | 100-270 | 250-680 |
| Kurşun Asit | 200-300 | 2 | 30-50 | 180 |
| Nikel Metal Hidrür | 300-600 | 1,2 | 60-120 | 250-1000 |

Tablo incelendiğinde lityum iyon pillerin servis ömrü ve enerji yoğunluğu açısından diğer kullanılan diğer pil teknolojilerine göre daha üstün olduğu görülmektedir. Bu özellikleri lityum iyon pilleri plug-in elektrikli araçlar denilen yani sadece bataryanın sağladığı elektrik enerjisi ile çalışan araçlar için uygun kılmaktadır. Bunun yanında lityum iyon pillerin görece yüksek güç yoğunlukları, yüksek hızda şarj deşarj işlemlerinin gerektiği hibrit elektrikli araçlar için de tercih edilebilir bir teknoloji olmasını sağlamaktadır. Güç yoğunluğu değerleri kıyaslandığında Ni-MH piller lityum iyon pillere göre üstünlük sağlamakta ve bu özellikleri onları otobüsler gibi çok yüksek hızlarda şarj etme ihtiyacı olan hibrit elektrikli araçların depolama sistemleri için daha iyi bir seçenek durumuna getirmektedir.

Kurşun-asit, Ni-MH ve Li-iyon gibi mevcut ve gelişmiş enerji depolama sistemlerinin yanında elektrikli araçlarda kullanılmak üzere daha yüksek teorik potansiyele sahip fakat yeterli olgunluğa erişmemiş birçok elektrokimyasal depolama teknolojisi bulunmaktadır. Bu teknolojilerden biri olan Lityum-sülfür piller, lityum iyon pillere kıyasla yaklaşık 3 kat teorik kapasiteleri ve sülfür esaslı katotların çok daha ucuz olması sebebi ile dikkat çekmektedir. Bununla beraber çevrim esansında

meydana gelen yüksek hacimsel değişimler, sülfür ve lityum-sülfat bileşiklerinin düşük elektriksel iletkenlikleri ve mevcut elektrolitlerdeki yüksek sülfür çözünürlüğü nedeni ile aşılması gereken birçok problem barındırmaktadır. Bahsedilen sorunlar elektrikli araçlar için büyük engel teşkil eden düşük çevrim ömrü ve yüksek oranda kendi kendine deşarj gibi problemleri doğurmaktadır. Li-S piller aynı zamanda anot olarak lityum metali kullanmakta bu da yüksek spesifik enerji sağlamanın yanında zayıf çevrim ömrü, zayıf hızlı şarj yeteneği, yüksek kendi kendine deşarj hızı ve zayıf güvenlik özellikleri sorunlarına yol açmaktadır. Lityum dentrit oluşumu ve tersinmez elektrolit tüketimi Li-S pillerin kısa çevrim ömrüne ve zayıf hızlı şarj kabiliyetine sahip olmasına sebep olurlar. Bu sorunların çözümü içi araştırmacılar sülfür içeren gözenekli karbon elektrotlar ya da iletken polimerler gibi yenilikler üzerinde durup sülfür çözünmesinin ve hacimsel artışın konuk edilmesi ile iletkenlik ve tersinir lityum iyon göçünü sağlama üzerinde durmaktadırlar. Lityum metal anot göz önüne alındığında, dentrit oluşumunu azaltma ve yan reaksiyonları engelleme adına anodun bir pasivasyon tabakası ile korunması, kaplanması ya da katı elektrolit kullanımı araştırmaların odak noktası durumundadır. Bu gibi gelişmeler Li-S pillerde uzun çevrim ömrü, spesifik enerji ve enerji yoğunluğundan ödün vermeden, yüksek akım ile çalışabilme olanağının sağlanmasını amaçlamaktadır ki literatürde 100 çevrimin üzerinde pratik spesifik enerji değerlerine ve şarj hızlarına rastlanmamaktadır. Li-S bataryalar için mümkün teorik maksimum erişilebilir spesifik enerji değeri olan 600 Whkg^{-1} a pratik olarak uzun çevrim sayılarında ulaşılabildiğinde, Li-iyon bataryalara kıyasla oldukça büyük bir gelişme olur. Bu denli yüksek kapasite değerine sahip olan bir batarya ile daha uzun mesafelerin katledilmesi mümkün olmakla beraber sürücü üzerindeki menzil kaygısı da ortadan kaldırılmış olacaktır. Aynı zaman da Li-iyon pillere kıyasla bu kadar yüksek spesifik enerji değerine sahip bir batarya çok daha az sayılarda tam deşarj olacaktır. Bu nedenle daha az şarj etme işlemine tabi tutulup kalıcı kapasite kayıpları daha uzun sürelerde meydana gelecektir.

Lityum hava pilleri Li-iyon ve Li-S pillerden çok daha yüksek teorik spesifik enerji kapasiteleri ile göze çarpan gelişmekte olan bir pil teknolojisidir. Bu tür pillerde havadaki oksijen elektrokimyasal süreçler ile enerji depolamak için kullanılmaktadır.

Çok yüksek teorik spesifik kapasite değerlerine sahip olmakla beraber, çevrimsel süreçlerde meydana gelen sorunlar nedeni ile çevrim ömürleri maksimum 100 civarındadır. Çevrim ömürlerinin bu denli kısa olmasının nedenleri lityum metalinin havadaki nem ile reaksiyona girmesi, lityum deşarj ürünlerinin hava elektrotunda tıkanma oluşturması ve yüksek voltaj şarj işlemleri nedeni ile katalizör bozunması olarak gösterilebilir. Aynı zamanda daha önce bahsedilen pillere göre çok daha yüksek teorik kapasite değerlerine sahip olmalarına rağmen pratikte zayıf oksijen kinetiği sebebi ile bu değerler çok daha düşüktür.

Lityum hava pillerine kıyasla daha düşük spesifik enerji değerlerine sahip olmalarına rağmen, çinko-hava pillerinin daha gelişmiş teknolojik durumları ve erişilebilen enerji yoğunluklarının daha yüksek olması sebebi ile gelecek elektrikli araç uygulamaları için daha yüksek potansiyele sahiptirler. Şarj edilebilir çinko hava pilleri lityum hava pillerine benzer olarak pratikteki zayıf güç ve enerji verimlilikleri nedeni ile elektrikli araçların enerji depolama sistemlerinde birincil enerji kaynağı olarak kullanımları zayıf bir ihtimaldir. Buna rağmen elektrikli araçlar için menzil uzatıcı olarak kullanılabilirler [213,214].

Çift batarya konfigürasyonu ile oluşturabilecek depolama sistemleri pahalı ve karmaşık olsalar da, çinko hava pillerinin Ni-MH piller gibi yüksek güvenlik özellikleri onları araçta konumlandırma konusunda özgür kılmakta ve çift batarya kullanımına uygun hale getirmektedir. Bahsedilen uygulamaların başarısı, şarj edilebilir çinko hava pillerinin daha dayanıklı hale getirilmesine bağlıdır. Çinko elektrotların ve çift işlevli oksijen katalizörünün çevrim yeteneğinin geliştirilmesi ile yüksek kapasite sağlanırken daha uzun çevrim ömrüne ulaşılabilmesi için de gereklidir. Hava elektrotlarındaki karbon miktarının azaltılması çinko hava pillerinin ömrünün uzatılabilmesi için gereklidir çünkü karbon esaslı hava elektrotları alkali elektrolitler ile reaksiyona girerek korozyona uğrama eğilimine sahiptirler. Bunun yanında karbonat oluşumları, elektrolit buharlaşması uzun çevrim ömrüne sahip çinko-hava pillerinin üretilebilmesi için aşılması gereken diğer zorluklar olarak karşımıza çıkarlar [215].

Lityum iyon pillerin anot kimyası ele alındığında, yapay ve doğal grafit, sert ve yumuşak amorf karbon türevleri güncel olarak kullanılan negatif lityum iyon pil anot malzemeleri olarak kabul edilebilir. Elektrikli araçlarda kullanılan lityum iyon anot malzemeleri içerisinde yapay grafit türevlerinin doğal olanlara göre saflık ve kararlılık açısından daha üstün geldiğini söyleyebiliriz. Günümüzde ticari olarak kullanılan araç bataryalarında, farklı karakteristiklerinden faydalanılabilmek adına farklı anot malzemelerinin karışımından faydalandığı bilinmektedir. Örneğin Panasonic firmasının bazı ticari hücrelerinde ana karbon bileşenlerine ilave olarak çok küçük miktarlarda SiO_x kullanılmaktadır. Lityum titanat (LTO) ticari pillerin bazılarında anot malzemesi olarak kullanılan diğer bir bileşik olup düşük hücre voltajı ve yüksek güç değerleri ile öne çıkmaktadır. Günümüz pazarında anot malzemesi olarak %43 oranında yapay grafit, %46 oranında doğal grafit %7 oranında amorf karbondan faydalanılmaktadır. Kalan %4 lük oran ise LTO ve Si esaslı malzemeler tarafından paylaşılmaktadır. Deneysel ölçekte silisyum esaslı anotlar ile ilgili birçok çalışma mevcut olsa da, ticari olarak üretilen pek fazla silisyum esaslı ya da katkılı anot bulunmamaktadır. Günümüz ticari anotlarında silisyum ya da silisyum oksit katkıları anot ağırlığı olarak en fazla %5 oranında kullanılmaktadır. Bu anotlarda silisyum esaslı partiküller karbon bileşenleri ile belirli oranlarda karıştırılıp kompozit formunda faydalanılmak üzere hazırlanırlar. Pratik zorluklarına rağmen anot malzemesi olarak silisyum esaslı malzemeler yüksek spesifik enerji nedeni ile gittikçe daha çok ilgi çekmektedirler [207].

Lityum iyon pillerin kullanılmaya başlanmasından itibaren, spesifik kapasite değerleri açısından katot malzemeleri teknolojinin dar boğazı olarak görülmektedir. Elektrikli araç bataryalarında sahip olması gereken özellikler açısından ele alındığında katot malzemeleri yüksek spesifik ve hacimsel kapasiteye yüksek deşarj potansiyeline, iyi güvenlik özelliklerine, yüksek iç yoğunluğa, hızlı kinetik özelliklere ve iyi kapasite korunumu yeteneğine sahip olmalıdırlar. Teknolojik olgunlukları nedeni ile nikel, kobalt, mangan (NMC) ya da nikel, kobalt, alüminyum içeren tabakalı lityum mangan oksit tipi oksit esaslı katotlar günümüzde elektrikli araçlarda en çok kullanılan katot malzemeleridir. Bu tip anotlarda genel olarak nikel oranının arttırılması ile elde edilecek kapasite değerlerinin artacağı söylenebilir. Bu

yaklaşım ile NMC katotların spesifik kapasiteleri 160 mAhg^{-1} (NMC-111, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) seviyelerinden 200 mAhg^{-1} (NMC-811, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) değerlerine kadar arttırılabilmektedir. Bununla beraber nikel açısından zenginleştirilmiş bu katotlar (NMC-811 ya da NCA) güncel teknoloji ile önemli oranda daha düşük çevrim ömrüne ve daha zayıf termal kararlılığa sahiptirler. Çok benzer kapasite değerleri sunan NMC-811 ve NCA katotlar kıyaslandığında NCA kapasite korunumu ve daha yüksek güç özellikleri ile öne çıkmaktadır [207]. Bunun yanında NMC-811 termal kararlılık açısından daha üstündür. Bahsedilen bu katotlar neme ve elektrolitlere karşı reaktiflik eğilimindedirler. Bu sorunların çözümü için elemental kompozisyonun optimizasyonu dışında elektrot yüzeyinin kaplanması ya da uygun elektrolit geliştirilmesi gibi çözümler de göz önünde bulundurulabilir. Tabakalı oksit katot malzemelerinin çevrim ömrü ve güvenlik özelliklerini muhafaza ederken enerji yoğunluklarını arttırmanın sağlam bir yaklaşımı nikel zengin çekirdek ve mangan zengin kabuktan oluşan küresel partiküllerin üretimidir. Burada partikül çekirdeği yüksek kapasiteyi sağlarken mangan zengin kabuk elektrolite karşı kararlılığı sağlamaktadır. %80 den fazla nikel içeren bu katot malzemeleri ile 220 mAhg^{-1} seviyelerinde spesifik kapasite sağlanırken NCA katotlardan daha iyi kapasite korunumu yeteneği elde edilmiş olur [207].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasında lityum iyon pillerde kullanılan silisyum esaslı anotların çevrim performanslarının artırılması hedeflenmiş ve bu amaçla silisyum esaslı hibrit nano kompozit serbest elektrotlar üretilmiştir. Serbest elektrotlar indirgenmiş grafen oksit, karbon nanotüp ve yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinden (Si@boşluk@C) meydana gelecek şekilde tasarlanmıştır. Burada hedeflenen herhangi bir bağlayıcı içermeyen serbest elektrotların, kendisini meydana getiren grafen ve karbon nanotüp gibi karbon esaslı bileşenlerinin yüksek elektriksel iletkenliklerinden faydalanmaktır. Aynı zamanda bir akım toplayıcı üzerine sıvanarak elde edilmeyen elektrotlarda, akım toplayıcı üzerinden kalkma gibi olaylarla meydana gelecek elektriksel temas kaybı sorunu da ortadan kaldırılacaktır. Serbest elektrot üretiminin getireceği avantajlar yanında ilerideki bölümlerde detaylı olarak bahsedileceği gibi, tasarlanan yapının çevrim performansı üzerine birçok potansiyel faydası mevcuttur. Öncelikle yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinde, yapıya lityum iyonlarının girişi ile meydana gelen hacimsel genişmeleri karşılayacak gerekli boş alan sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda amorf bir karbon tabakası ile çevrili bu partiküller, içlerinde barındırdığı silisyum partiküllerinin elektrolit ile direkt olarak temasını dolayısı ile sürekli SEI oluşumunu engelleyecektir. Hacimsel genişmeler için yeterli alanın mevcut olmadığı yumurta-kabuk morfolojili partiküller ise etraflarının sarıldığı grafen/karbon nanotüp iskelet tarafından bir arada tutulacak ve elektrot yapısının bütünlüğüne zarar gelmesi engellenecektir.

Bu bölümde tez çalışması kapsamında üretilen ve detaylı olarak karakterize edilen yumurta-kabuk morfolojili hibrit Si/Grafen/KNT nano kompozit lityum iyon pil anotlarının ayrıntılı üretim ve karakterizasyon çalışmaları anlatılmaktadır. Üretim süreci anot bileşenlerinin her birinin sentezlenmesi ve bunların bir araya getirilerek

serbest elektrotların elde edilmesi aşamalarından oluşmaktadır. Ardından gelen kısımda ise yapılan karakterizasyon çalışmaları detaylı bir şekilde sunulacaktır.

5.1. Elektrot Üretimi

Tez çalışmasında tasarlanan lityum iyon pil anotları, çok bileşenli hibrit nano kompozitler olup, bu nano kompozitlerin her bir bileşeni tez çalışmasında üretilmiştir. Hazırlanan elektrotların üretim aşamaları:

- Grafen oksit üretimi: Pulcuk grafitten grafen oksit sentezlenmesi ve indirgenerek grafen üretimi,
- Karbon nano tüplerin fonksiyonelleştirilmesi: Bir dizi saflaştırma ve fonksiyonelleştirme işlemi,
- Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretimi: Silisyum nano tozlarının yumurta- kabuk formuna sokulması için silisyum dioksit kaplama, Resorsinol reçine kaplama, piroliz ile karbonizasyon ve daha sonra tercihli dağıtma,
- Serbest anotların vakum filtrasyon tekniği ile üretimi: bileşenlerin uygun miktarlarda kullanılarak serbest elektrotların vakum filtrasyon tekniği ile bir araya getirilmesi şeklindedir.

İlerideki bölümlerde tüm üretim kademeleri detaylı şekilde sunulacaktır. Burada amaçlanan yüksek oranda birbirine dolanmış ya da iç içe geçmiş grafen-karbon nanotüp yığınları ile bu yığınların tabakaları arasında yerleşmiş Si@boşluk@C partiküllerinden oluşan bir yapı elde etmektir (iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C).

5.1.1. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (grafen) üretimi

Tez kapsamında tasarlanan hibrit nano kompozit anotların üretimi için kullanılan olan grafen sentezi literatürde çok sık karşılaşılan Hummers metodu ve bunu takiben yapılacak indirgeme işlemi ile gerçekleştirilmiştir [216]. “Grafen” serbest olarak askıda kalmış ya da bir altlık üzerine duran, tek atom kalınlığında hegzagonal dizilime sahip sp^2 bağlı karbon atomlarının oluşturduğu, herhangi bir karbon

malzemenin bir parçası olamayan tabakaya verilen isimdir. Grafenin yanal boyutları birkaç nanometre seviyesinden makro boyutlara kadar değişebilir. Grafen terimi izole iki boyutlu yapılar için kullanılır. Grafen tabakası terimi, sp^2 hibritleşmesi ile bağlı üç boyutlu malzemelerin yapısal olarak tanımlanması için uzun yıllardır kullanılan bir kavramdır. “*Grafit Oksit*” grafit bazal düzlemlerini fonksiyonelleştiren ve tabakalar arası mesafenin artmasına sebep olan oksidasyon işlemi ile elde edilen bulk malzemeye verilen isimdir. Grafit oksit çözeltide tabakalarının ayrılması ile tek ya da birkaç tabaka halinde grafen oksit olarak adlandırılabilir. “*Grafen Oksit*” şiddetli oksidasyona ve tabaka açılması ile birlikte kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen olarak tanımlanabilir. Grafen oksit yüksek oksijen içeren C/O atomik oranı ile karakterize edilen tek tabakalı bir yapıdır. C/O oranı genel olarak 3 ten düşük olup 2 ye yakındır. “*İndirgenmiş Grafen Oksit*” kimyasal, termal, mikrodalga, foto-kimyasal, foto-termal etkiler kullanılarak indirgenmiş (oksijen miktarı azaltılmış) grafen oksite verilen isimdir [217].

Tez çalışmasında her bir grafen oksit üretim işleminde başlangıç malzemesi olarak pulcuk grafit (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Şekil 5.1.’de grafen oksit üretimi için kullanılan yöntem şematik olarak sunulmuştur. Kullanılan grafit pulcukları iki adımdan oluşan kimyasal ve ısıl ön işleme tabi tutulmuştur. Kimyasal ön işlem için 3 g grafit 112,5 mL sülfürik asit (H_2SO_4) ve 37,5 mL nitrik asit (HNO_3) çözeltisinde (150 mL) 2 saat süre ile karıştırıldıktan sonra saf su ile nötrale edilene kadar yıkanmış ve kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen 1 g grafit $800^\circ C$ de 2 dakika süre ile grafit pota içerisinde ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Elde edilen ön işlemlili grafit 0,5 g $NaNO_3$ ile birlikte 23 mL H_2SO_4 çözeltisi içerisinde yaklaşık iki saat boyunca karıştırılmıştır. Burada uygulanan işlemin amacı grafit tabakaları arasındaki mesafeyi arttırarak oksidasyon aşamasının daha kolay ve verimli gerçekleşmesini sağlamaktır. Karıştırma işlemi ardından elde edilen yarı ürün sıcaklığın sıfır santigrat derecenin altına düşürüleceği soğutma sistemine alınmıştır. Buradaki amaç ana oksitleme kademesinde yapılan potasyum permanganat ($KMnO_4$) ilavesi sırasında sıcaklığın ani artışını engellemektir. $KMnO_4$ ilavesinde sıcaklığın $10-15^\circ C$ 'yi geçmemesi çok önemlidir. Oksidasyon kademesi elde edilen yarı ürünün yarım saat süre ile $35^\circ C$ 'de 3 g $KMnO_4$ çözeltisinde karıştırılmasıyla gerçekleşir. Yarım saat süren oksidasyon

işleminin ardından kahverengi bir macun kıvamında oksitlenmiş grafit elde edilmiştir. Sonraki işlemde her bir gram grafit karşılık 50 mL saf su eklenerek karışım seyreltilmiştir. Ortaya çıkan şiddetli ekzotermik reaksiyon ve ısıtma yardımı ile sıcaklık 98°C 'ye getirilip burada 20 dakika karıştırma yapılmıştır. Aşağıda grafitte uygulanan proses akış şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Grafen oksit üretim adımları.

Sıcaklığın 98°C de tutulmasının nedeni suyun kaynamasını engellemektir. Karışımın soğuması beklenip oda sıcaklığına inildikten sonra her 1 g grafit başına 150 mL saf su ve %3 H₂O₂ ilave edilmiştir. Burada H₂O₂ nin ilave edilmesinin nedeni çözeltilde çözünmemiş olarak bulunan kalıntı permanganat yapısını mangan iyonlarına indirgemektir. Elde edilen çözelti süzüldükten sonra gram başına 100 mL lik (%30'luk hidroklorik asit) çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından pH 6-6,5 olana kadar saf su ile yıkanıp santrifüj edilerek süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen ürün grafit oksit (GO) olarak adlandırılmaktadır. Elde edilen grafit oksitler ultrasonik parçalayıcı yardımı ile suda dağıtılmış, daha sonra hidrazin hidrat ilavesi ile indirgenerek grafen üretimi gerçekleştirilmiştir.

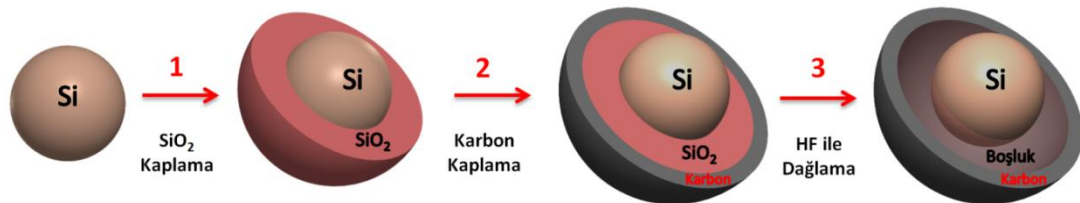
5.1.2. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

Tez çalışması kapsamında tasarlanan hibrit nano kompozit anotlar grafen ve çok duvarlı karbon nano tüplerin iç içe geçmiş iskelet yapısının içerisine gömülmüş yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinden oluşmaktadır. İskelet yapısını meydana getiren bileşenlerden olan karbon nanotüplerin kullanımdan önce bir dizi asidik saflaştırma ve fonksiyonelleştirme işleminden geçirilmesi gereklidir [218]. Arry Nano Firmasından temin edilen çok duvarlı karbon nano tüpler 50-100 nm çapa sahip olup %95 saflıktadırlar. Safsızlık olarak üretim tekniklerinden kaynaklanan %3 civarında amorf karbon ve ağırlıkça %2 Fe, Co, Ni gibi metalik kalıntılar içermektedir. Karbon nano tüplerin içerdiği bu empüriteler nano tüplerin kullanılacakları uygulamalarda özellikleri olumsuz etkileyebildikleri için saflaştırma işleminin uygulanması gerekmektedir. Bununla birlikte sulu ortamlarda işlenebilmeleri için, fonksiyonel grupların uçlarına eklendiği fonksiyonelleştirme işleminin yapılması mecburidir. Saflaştırma işlemi öncelikle 350°C’de 2 saat ısıtma işlemi daha sonra hidroklorik asit içerisinde 4 saat bekletme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işleminin ardından nötralize edilen ve kurutulan karbon nanotüpler nitrik/sülfürik asit karışımında 4 saat boyunca fonksiyonelleştirilmiş daha sonra pH değeri 6-6,5 aralığına getirilene kadar yıkama ardından kurutma işlemleri uygulanmıştır [219].

5.1.3. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretimi

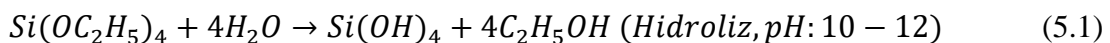
Hacimsel değişimlerden kaynaklanan gerilmeler ve buna bağlı olarak gerçekleşen elektrot hasarları ile partikül yüzeylerinin elektrolite maruz kalması, silisyum anotların kullanımı önündeki en büyük engellerdir. Anot yapısındaki hacimsel artışları karşılayabilecek yeterli boyutlarda boş alanlar ve kararlı bir SEI tabakasının oluşturulması, silisyum esaslı anotların uzun çevrim ömrüne sahip olabilmesi açısından anahtar özellikler olarak kabul edilmektedir. Nano yapılu yumurta-kabuk morfolojili silisyum partikül mimarisi, bahsedilen sorunlara karşı sunduğu önlemler ile silisyum esaslı lityum iyon pil elektrotları alanında gelecek vadeden tasarım bir olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yapı ile bir yandan silisyum çekirdek ve karbon

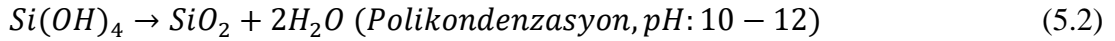
kabuk arasındaki boşluk sayesinde meydana gelen hacimsel artışlar için yer sağlanırken, diğer yandan partikül dış yüzeyinde bulunan karbon kabuk lityum iyonlarının tükenmesine ve elektrolitin bozunmasına neden olan karasız SEI problemine çözüm getirilmektedir. Tez çalışmasında 50-150 nm boyut aralığına sahip silisyum partiküllerinin meydana getirdiği “çekirdek” ve 5-10 nm arası kalınlıkta amorf karbonun meydana getirdiği “kabuğun” yer aldığı yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin (Si@boşluk@C) üretilmesi amaçlanmıştır. Şekil 5.2.’de yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin yapısı ve üretim aşamaları şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 5.2. Yumurta-Kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretim aşamalarının şematik olarak gösterimi.

Şekil 5.2.’de gösterildiği gibi yumurta-kabuk morfolojili silisyum (Si@boşluk@C) partiküllerinin üretim süreci silisyum partiküllerinin silisyum dioksit (SiO₂) ile kaplanması, resorsinol-formaldehit reçine ile karbon kaplama işlemi ve son olarak SiO₂ tabakasının hidroflorik asit (HF) ile seçici olarak yok edilmesi olmak üzere üç temel adımdan oluşmaktadır. İlk adımda işlem görmemiş silisyum partikülleri, tetraetilortosilikatın (TEOS) hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarından oluşan Stöber sol-jel yöntemi ile SiO₂ tabakası ile kaplanmıştır [220]. Silisyum partiküllerinin açık atmosfere maruz kalması nedeni ile yüzeylerinde ince bir SiO₂ tabakasının mevcut olduğu bilinmektedir. Bu doğal tabaka Stöber prosesi için SiO₂ oluşumunda çekirdeklenme bölgeleri olarak rol oynamaktadır. Kullanılan silisyum partiküllerinin yüzeyinde silika katmanının oluşumu, uygun bileşimde TEOS’un silisyum partiküllerini barındıran sulu süspansiyona çok yavaş hızlarda ilavesi ile aşağıda gösterilen reaksiyonlar eşliğinde meydana gelmektedir.

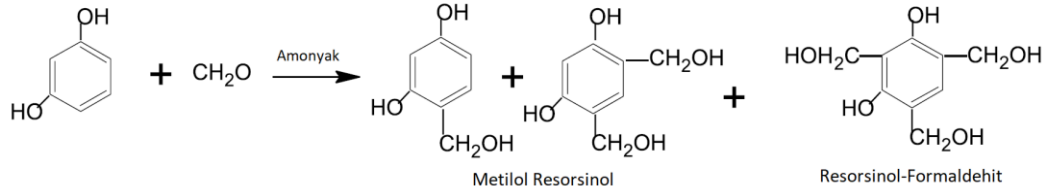




Silisyum dioksit kaplama işlemi 240 mL etanol ve 60 mL saf su içeren çözeltilde gerçekleştirilmiştir. Etanol ve sudan oluşan çözeltiliye 150 mg nano silisyum partikülü ve 200 mg heksadesiltrimetilamonyum bromid (CTAB) ilave edilip ultrasonik parçalayıcı yardımı ile bir saat boyunca homojen dispersiyon elde etmek üzere karıştırılmıştır. Burada katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB kullanılmasının sebebi silisyum nano partikül yığınlarını homojen olarak dağıtabilmektir. Ultrasonik işlemin ardından silika katmanının oluşumu için katalizör görevi görece amonyak ilavesi (%25), çözeltinin pH seviyesi 10-12 aralığına gelene kadar gerçekleştirilmiştir. Silisyum dioksit kaplama işleminin gerçekleşmesi için hızlı karıştırma eşliğinde 6 mL TEOS, çözeltiliye bir saat sürecek şekilde damla damla ilave edilmiş ve TEOS ekleme işlemi boyunca pH değeri kontrol edilmiştir. TEOS ilavesinin ardından dispersiyon oda sıcaklığında 6 saat boyunca SiO₂ tabakası oluşumunun tamamlanması için karıştırılmıştır. İşlem sonunda silika kaplanmış silisyum partikülleri (Si@SiO₂) santrifüj yardımı ile birkaç kez saf su ve etanol ile yıkanarak toplanmıştır.

Silisyum dioksit kaplama işleminin ardından, Si@SiO₂ partiküllerinin yüzeyleri karbon kaplama işleminde karbon kaynağı sağlamak için resorsinol-formaldehit (RF) reçine ile kaplanmıştır. Resorsinol (R) ile formaldehit (F) in resorsinol-formaldehit (RF) reçine üretmek üzere meydana getirdiği reaksiyon iyi bilinmektedir. Tipik RF reçine kaplama prosesi basit olarak resorsinolün formaldehit ile birlikte su ve etanol içeren bir çözelti içerisinde polikondenzasyon reaksiyonu olarak ifade edilebilir [221]. Ortamda hiçbir katalizör varlığı olmadığında dahi, resorsinolün formaldehit ile olan tepkimesi yüksek hızlarda meydana gelmektedir. Bu durum sıcaklık, pH ve katalizör gibi etkilerin hangilerinin RF polimerizasyon reaksiyonlarını en iyi şekilde kontrol edebileceği sorusunu akla getirmektedir. Yapılan bir çalışmada jelasyon (çapraz bağlanma) süresinin formaldehit-resorsinol karışımının pH değerinden etkilendiği görülmüş, maksimum jelasyon süresinin pH 3-4 aralığında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. RF reçine pH değeri 3'ün altında olduğu zaman reaksiyon H⁺ iyonları tarafından katalize edilirken pH değerleri 3'ün üzerine çıktığı zaman

reaksiyon hidroksil (OH⁻) iyonları tarafından katalize edilmektedir. Bazik koşullarda resorsinol formaldehit reaksiyonu Şekil 5.3.'te gösterildiği gibi gerçekleşmektedir [222].



Şekil 5.3. Bazik koşullarda resorsinol-formaldehit reçine oluşumu reaksiyonu [222].

Fang ve ark. [223] gerçekleştirdikleri bir çalışmada, CTAB kullanımının partikül yüzeylerinde SiO₂ kaplama gerçekleştirilebilmesi için çok büyük öneme sahip olduğunu göstermişlerdir. CTAB yokluğunda başlangıçta kullanılan Si@SiO₂ partiküllerinden başka ürün elde edilememiş yani RF kaplama gerçekleşmemiştir. Resorsinol, formaldehit ve CTAB'ın bir arada alkali çözeltide kullanılması sonucu RF partiküller ya da teller elde edildiği literatürde rastlanmaktadır. CTAB'ın alkali koşullarda SiO₂ kürelerine iyi tutunması göz önüne alındığında iki etki söz konusudur. 1) resorsinol ve formaldehitin polimerizasyonunu düşük konsantrasyonlarda teşvik etmek, 2) RF birikiminin Si/SiO₂ kürelerinin üzerinde oluşmasını teşvik etmek. Bu nedenle resorsinol-formaldehit reçine kaplanmış Si@SiO₂ (Si@SiO₂@RF) yapısının sentezlenmesi için 200 mg CTAB, 150 mg Si@SiO₂ 50 mL etanol ve 50 mL saf su içeren bir dispersiyon prob tipi ultrasonik karıştırıcı (Hielscher Uip 500) yardımı ile yarım saat süre karıştırılarak hazırlanmıştır. Ultrasonik işlemin ardından 30 mg resorsinol, Si@SiO₂ partiküllerini içeren dispersiyona eklenip 30 dakika daha ultrasonik karıştırma gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik karıştırma işlemlerinin ardından 0.2 mL formaldehit ve 3 mL amonyak ilavesi gerçekleştirilmiş, partikülleri içeren dispersiyon 35°C'de 24 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak RF oluşum reaksiyonlarının tamamlanması için kendi halinde dinlenmeye bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen Si@SiO₂@RF partikülleri etanol ile yıkanmış ve kurutularak resorsinol-formaldehit katmanının karbonizasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Karbonizasyon işlemi bir tüp fırında 900°C sıcaklıkta ve argon (Ar) atmosferinde yapılmış olup 2 saat süre ile

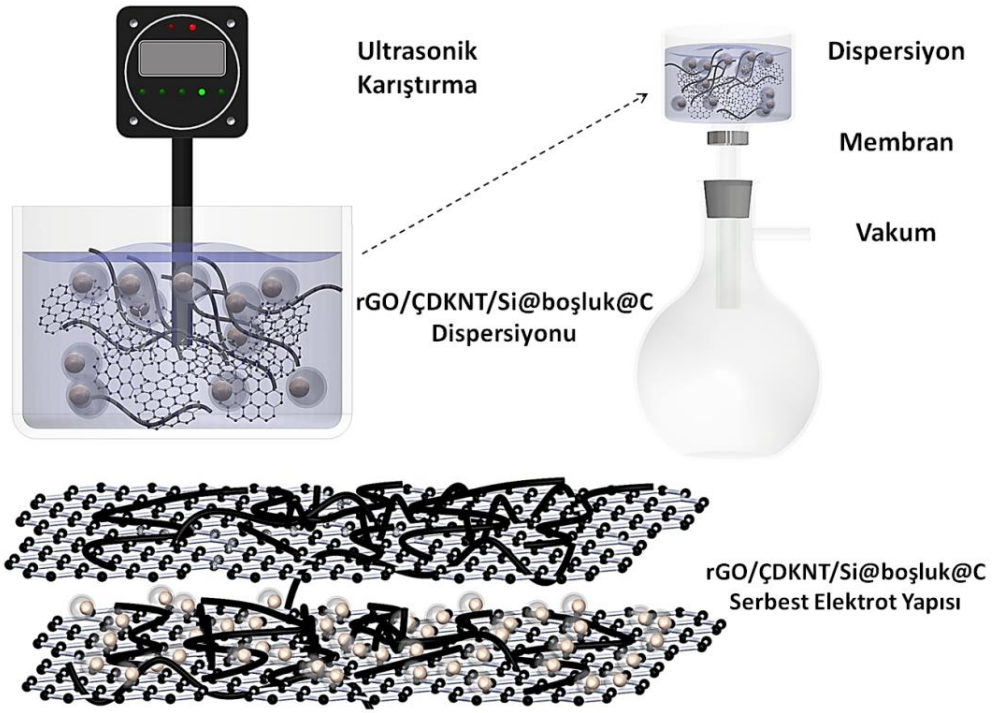
gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminden çıkan yapı Si@SiO₂@C olarak sembolize edilmiş olup bu partiküller nihai yumurta-kabuk morfolojisinin elde edilebilmesi için %5 HF konsantrasyonundaki çözelti içerisinde 15 dakikalık dağlama işlemine tabi tutularak silika yüzeyinin uzaklaşması sağlanmıştır. Silika tabakasının HF tarafından dağlanıp yerinde boşluk bıraktığı reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir:



HF ile dağlama işleminin ardından, elde edilen Si@boşluk@C partikülleri, pH değeri 6-6,5 olana kadar saf su ve etanol ile yıkanıp, anot üretim prosesi için 50°C'de 24 saat vakum altında kurutulup saklanmışlardır.

5.1.4. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest anotların vakum filtrasyon tekniği ile üretimi

Şekil 5.4.'de tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen serbest anot üretimi şematik olarak gösterilmektedir. Burada amaçlanan yüksek oranda birbirine dolanmış ya da iç içe geçmiş grafen-karbon nanotüp yığınları ile bu yığınların tabakaları arasına yerleşmiş Si@boşluk@C partiküllerinden oluşan bir yapı elde etmektir. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrotların elektrokimyasal performanslarının grafen ve karbon nanotüp miktarlarının değişimi ile nasıl etkilendiğini belirlemek için ÇDKNT:GO oranları 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde iskelet hazırlanmış olup, her bir ÇDKNT:GO oranı için ağırlıkça %10, %20 ve %30 silisyum yüklemesi yapılarak 9 adet serbest elektrot üretilmiştir. Üretim aşamasında grafen oksit ve karbon nanotüpler öncelikle su içerisinde 1 saatlik ultrasonik işlem ile dağıtılmış ve dağıtım işlemi ortama amonyak ilave edilerek pH:10 değerinde gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler ve grafen oksit tabakaları içerdikleri karboksil, hidroksil gibi fonksiyonel gruplar sebebi ile grafenin aksine hidrofilik karakterdedirler ve sulu ortamlarda kolayca disperse edilebilirler [224].



Şekil 5.4. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrotların üretiminin şematik olarak gösterimi.

Grafen hidrofobik karaktere sahip olduğu için su içerisinde dağıtılamaz ve tez çalışmasında hedeflendiği gibi katmanlı yapıya sahip bir elektrot yapısı elde edilmesi mümkün değildir [225]. Bu sebeple anotlar üretilirken başlangıç ürünü olarak grafen oksit seçilmiştir. Grafen oksit ve karbon nanotüp içeren dispersiyona yumurta kabuk morfolojili silisyum partikülleri belirlenen oranlarda ilave edilmiş ve ultrasonik işleme yarım saat daha devam edilmiştir. Dispersiyon hazırlama işleminin en sonunda ortama hidrazin hidrat ilave edilerek grafen oksit tabakaları indirgenmiş olup elde edilen dispersiyon 220 nm gözenek boyutuna sahip poli tetrafloro etilen (PTFE) membranlar vasıtası ile süzülerek anotlar toplanmıştır. Elde edilen anotlar 24 saat vakum etüvde kurutulularak elektrokimyasal karakterizasyon için hazır hale getirilmişlerdir.

5.2. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları

Lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansları, kullanılan elektrotların mikroyapısı, kristalografik yapısı, elektrot yüzey alanı gibi özelliklerine kuvvetli biçimde bağlıdır. Bu nedenle tez çalışması kapsamında üretilen hibrit nano

kompozit elektrotlar ve bu elektrotları meydana getiren bileşenler için detaylı yapısal analiz çalışmaları uygulanmış olup analiz sonuçları ile hem tasarlanan elektrot yapısının üretiminin başarı ile gerçekleştirildiği doğrulanmış olup hem de elektrokimyasal analiz sonuçları için ön bilgi sağlanmıştır.

5.2.1. X-ışını kırınım analizleri (XRD)

X-ışını kırınım analizi tekniği malzemelerin kristalografik yapıları, kimyasal kompozisyonları ve fiziksel özelliklerini anlamak için kullanılan, oldukça kullanışlı bir tahribatsız analiz yöntemidir. Kristalin fazlardaki gerilim, tane boyutu ve faz kompozisyonu gibi yapısal özellikler yanında ince film kalınlığı ve amorf malzemelerdeki atomik dizilimler X-ışını kırınım tekniği ile belirlenebilen diğer özelliklere örnek olarak gösterilebilir. X-ışını kırınım tekniği ile yapılan analizde her bir kristalin malzeme karakteristik bir kırınım paterni meydana getirmekte olup bu karakteristik patern fazların tanımlanmasında kullanılır. XRD tekniğinde alınan sinyal, analizi yapılan numunenin atomlarının çekirdek elektronlarında meydana gelen monokromatik X-ışınının elastik saçınımı sonucu elde edilir. Kristal kafesteki düzenli dizilime sahip atomlar X-ışınlarının kırınımına neden olarak XRD paternlerinin üretilmesinin sağlarlar. Matematiksel olarak, yapısal girişim sonucu X-ışını kırınım sinyalleri aşağıda verilen Bragg kanununa uyumlu olduğu iyi bilinmektedir [226];

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5.4)$$

Burada d kristalin düzlemler arası uzaklığı, θ Bragg açısı yani X-ışını ile kristal düzlem arasındaki açıyı n ise kırınım sabitini ifade etmektedir. Bragg kanununda göze çarpabilecek çok basit bir nokta olarak kimyasal yapının tanımlanmasında kullanılan ve latis parametresine eşit olan d mesafesi gösterilebilir. X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen paternler, toz difraksiyon standartları birleşik komitesi (JCPDS) veri tabanında mevcut olan referans XRD verileri ile karşılaştırılarak malzemeye ait tanımlama yapılır.

Tez çalışması kapsamında üretilen ve farklı kompozisyonlara sahip her bir iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit anot X-ışını kırınım tekniği ile analiz edilmiş olup bunun yanında çalışma kapsamında üretilen grafen oksit ve yumurta-kabuk morfolojili silisyum partikülleri gibi anot bileşenleri için de XRD analizi uygulanmıştır. Analizler Rigaku D/Max 2000 cihazı ile yapılmış, X-ışınları bakır tüp ($\text{CuK}\alpha$) ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) kullanılarak elde edilmiştir.

5.2.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi ismi, bu teknik üzerine ilk çalışmayı yayınlayan C.V Raman adlı bilim insanının onuruna verilmiştir. Bu teknik çok geniş kapsamlı numune çeşidine uygulanabilir olmakla beraber diğer spektroskopi tekniklerinin sahip olduğu bazı kısıtlamaları da içermemektedir. Raman spektroskopisi tekniği ile, test esnasında saçılan radyasyonun frekansının ölçümü sonucu kalitatif analiz yapılması mümkün iken saçılan radyasyon şiddetinin ölçümü ile kantitatif veri elde etmekte mümkündür. Bununla beraber XRD tekniğinde karakterize edilmesi mümkün olmayan amorf fazların belirlenebilmesi için de uygun bir spektroskopi çeşididir. Raman analizi uygulamalarında numune, moleküller ile etkileşime giren ve bir saçılmaya neden olan monokromatik lazer kaynağı ile uyarılır. Uyarma sonucu oluşan ve gelen ışın frekansından farklı frekansa sahip saçılım (inelastik saçılım) ile bir Raman spektrumu meydana gelir. Raman spektrumu monokromatik radyasyon kaynağından gelen ışınım ile numune moleküllerinin inelastik çarpışmaları sonucu elde edilmektedir. Bir monokromatik radyasyon numuneye çarptığında, numune molekülleri ile etkileşimi sonucu her yönde saçılım meydana getirir. Bu saçılan radyasyonun büyük bölümü, numuneye gelen radyasyon ile aynı frekansa sahiptir ve bu saçılım Rayleigh adı verilen saçılım türünü oluşturur. Saçılan radyasyonun küçük bir kısmı kaynak radyasyonun frekansından farklı bir değere sahip olup farklı frekanstaki bu saçılım Raman saçılımı olarak adlandırılır. Analizi yapılan bir numuneye ait Raman spektrumu bir şiddet-dalga boyu grafiği şeklinde gösterilmekte olup spektrumda Raman kayması adı verilen belirli pikler malzemenin karakterize edilmesinde kullanılır. Bu pikler her malzeme ve malzemenin değişik kristalografik varyasyonları için karakteristik özellik taşımaktadır. Raman spektrumları kabaca

4000-10 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedilmektedir. Raman spektroskopisi için kullanılan lazer kaynakları çok çeşitli olup Argon iyon lazeri ($\lambda=488, 514,5 \text{ nm}$), Helyum-Neon lazeri ($\lambda=632,8 \text{ nm}$), yakın kızılötesi diyot lazerleri ($\lambda=785, 830 \text{ nm}$) gibi türleri sıklıkla kullanılmaktadır [227].

Tez çalışmasında üretimi yapılan anot bileşenleri ve iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit anotlara Raman spektroskopisi analizleri uygulanmış olup gerçekleştirilen XRD analizlerini destekleyici veriler elde edilmiştir. Bunun yanında XRD analizi ile belirlenemeyen amorf karbon bu yöntemle karakterize edilebilmekte olup, grafen oksit ve grafen için sadece Raman analizi ile elde edilebilecek tanımlayıcı I_D/I_G gibi veriler elde edilmiştir. Raman spektroskopisi için Kaiser markalı RAMANRXN1 sistemi kullanılmıştır (yakın kızılötesi diyot lazeri, $\lambda=785 \text{ nm}$).

5.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobu malzemelerin mikroyapısal karakterizasyonu için çok yaygın olarak kullanılan, pratik ve etkili bir karakterizasyon cihazıdır. Optik mikroskopta görüntü sağlayan ışık yerine numune yüzeyine odaklanmış elektron demeti göndererek görüntü oluşması sağlanır. Gönderilen demetteki elektronlar numune yüzeyinden girerek malzeme içerisinde çeşitli etkileşimlere girerek numune topografisi ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi veren sinyaller üretirler. Günümüz modern ışık mikroskopları ile elde edilebilecek büyütme yaklaşık 1000X civarındadır. Burada, büyütme oranı optik mikroskoplarda kullanılan lensler ve ortalama 550 nm olan görünür ışığın dalga boyu tarafından kısıtlanmaktadır. Elektron mikroskobunda ışık yerini alan elektron demeti ise çok çok daha küçük dalga boylarına sahip olabilmekte dolayısı ile çok daha fazla büyütme ve çözünürlük elde edilebilmektedir. Bu özelliği ile nano ölçüdeki malzemelerin morfolojik karakterizasyonu için çok güçlü bir analiz cihazı olmakla beraber malzeme bilimi alanında en çok kullanılan enstrümanların başında gelmektedir.

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrotların kimyasal özellikleri kadar mikroyapısal karakterleri de çevrim performansını etkilemektedir. Özellikle silisyum gibi hacimsel değişimler nedeniyle hızla kapasite kaybına uğrayan elektrotlarda mikroyapı kontrolü hayati önem taşımaktadır. Hacimsel artışlar sebebi ile meydana gelen sorunların kaplama tabakası oluşturma, yapıda yeterli ve kontrollü gözenek sağlama ya da düzenli dizilimlere sahip elektrot mimarisi ile çözülmeye çalışıldığında mikroyapının titizlikle kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle tez çalışmasının üretim sürecinde ve sonrasında detaylı taramalı elektron mikroskobu analizleri yapılmış olup anotların sentezlenmesi mikroyapısal analizlerin sonuçlarına göre şekillenmişlerdir. Si@SiO₂, Si@SiO₂@C, Si@boşluk@C partiküllerinin üretim aşamalarının hepsinde SEM analizi uygulanmış olup bir sonraki üretim aşamasına geçiş kararı SEM analizinden elde edilen verilere dayanarak alınmıştır. Bunların yanında tez kapsamında tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit anot yapısının başarı ile elde edildiği, anotların kesitlerine yapılan SEM analizi ile doğrulanmış olup yapılan analizler FEI, Quanta FEG 450 markalı alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmişlerdir. Ayrıca anot kesitindeki silisyum ve karbon dağılımını analiz etmek için taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile elemental haritalama analizi gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu malzeme biliminde kullanılan, taramalı elektron mikroskobuna kıyasla çok daha güçlü bir görüntüleme cihazıdır. Yüksek enerjili bir elektron demeti, çok ince numune içerisinden geçirilerek, elektronlar ve atomların etkileşimi sonucu malzemenin kristalin yapısı tane sınırları ve dislokasyonların incelenmesi için veri sağlayabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobuna kıyasla çok daha yüksek büyütme çözümlerine çıkılabilmekte olup bu yüksek büyütmelerde yüksek çözünürlük ve ayırma gücü elde edilebilir. İnceleme için üretilen yüksek enerjili elektron demeti malzeme içerisinden geçtiği için doğru kalınlıktaki malzemelerin görüntülenmesinde malzeme yüzeyinin içerisinden de görüntü elde etmek mümkündür. Bunların yanında TEM ile kimyasal analiz yapılabilmekte, atomik

dizilimler görüntülenebilmekte ya da malzeme içerisindeki yapısal kusurlar ve bileşim hakkında veri elde edilebilmektedir. Tez çalışmasında TEM analizleri Si@boşluk@C partiküllerinin yapılarının incelenmesi için kullanılmıştır. Yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin nano seviyedeki oldukça küçük boyutları ile karbon sırası ile karbon kabuk-boşluk-silisyum çekirdek yapısının incelenip yapı detaylarının göz önüne serilebilmesi için TEM analizi oldukça önemlidir. Yapılan analizler sonucu karbon kabuğun kristal yapısı ve kalınlı, boşluk miktarı ve silisyum çekirdeğin durumu hakkında görüntüler elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında TEM görüntüleri için Jeol JEM2100F markalı transmisyon elektron mikroskobu kullanılmıştır.

5.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz malzemenin kontrollü bir atmosferde, kontrollü sıcaklık değişimine maruz bırakılırken numune kütleindeki değişimleri zamanın ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlemlendiği malzeme analizi tekniğidir. Bir malzeme ısıtıldığında ya da soğutulduğunda yapısındaki bozunma, yanma ya da buharlaşma gibi değişimler nedeni ile kütlede değişim meydana gelebilir. TGA yöntemi ile bu değişimleri ve değişimlerin meydana geldiği sıcaklıklar ile değişimlerin malzeme külesine etkisi anlaşılabilir. TGA analizlerinde oksijen, argon ya da azot gibi farklı atmosferler, elde edilmek istenilen veriye göre kullanılabilirler. Analiz başlangıcından itibaren malzeme kütlesi gerçek zamanlı olarak ölçülür. Tez çalışmasında farklı oranlarda karbon nano tüp, grafen ve silisyum içeren iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotların üretildiğinden daha önce bahsedilmiştir. Anotların üretim sürecinde, anot yapısında kullanılacak olan bileşenler istenilen oranlarda tartılıp vakum filtrasyon yöntemi ile elektrotlar elde edilmiştir. Elde edilen anotların ağırlıkça silisyum oranlarının belirlenebilmesi için TGA yöntemine başvurulmuş olup testler NETZSCH DTA-TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler $10^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızında 1000°C sıcaklığa kadar oksijen atmosferi altında yapılmıştır. Yapılan bu TGA analizinde, oksijen atmosferi altında karbon nanotüp, grafen ve silisyum partiküllerini çevreleyen karbon bileşenlerin tamamen yanmış olup kalan kütleinin silisyuma ait olduğu kabul edilmiştir.

5.2.6. Zeta potansiyeli ölçümleri

Zeta potansiyeli (ζ), basit olarak bir katı yüzeyi ve bulunduğu sıvı ortam ara yüzeyinde oluşan yüke verilen isim olarak tanımlanabilir. Zeta potansiyeli milivolt (mV) ile ölçülürken oluşumu çeşitli mekanizmalara dayanmaktadır. Bunlardan biri partikül yüzeyindeki yüklerin dağılımı ve yüzeye yakın bölgelerdeki çözelti iyonlarının varlığı ile ilişkilidir. Partikül yüzeyindeki net yük partikül yüzeyine yakın bölgedeki iyon dağılımını etkileyerek, yüzeye yakın bölgedeki ters yüklerin konsantrasyonunda artış meydana getirir. Böylece partikül-sıvı ara yüzey bölgesinde bir elektriksel çift katman meydana gelmiş olur. Bahsedilen bu çift katman iki bölgeden meydana gelmektedir: iç bölgede olan ve yüzeye görece olarak sıkı bağlanmış iyonları içeren kısım ile dış bölgede kalan elektrostatik kuvvetlerin dengesi ile termal hareketlerin iyon dağılımını kontrol ettiği kısım. Bu nedenle bu bölgedeki potansiyel yüzeyden uzaklaştıkça azalmakta olup yeterli mesafede bulk çözelti değerine ulaşır yani genel olarak sıfır olarak kabul edilir. Zeta potansiyelinin belirlenmesi, nano partiküllerin yüzey yüklerinin ölçümünde kullanılabilir önemli bir karakterizasyon yöntemi olmakla beraber, nano partikülleri içeren süspansiyonların fiziksel stabilitelerini anlamak adına kullanılabilen bir yöntemdir. Yüksek pozitif ya da negatif zeta potansiyeli değerleri partiküller arasında elektrostatik itme kuvvetlerinin yeterliliği ile nano süspansiyonların iyi fiziksel stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. -30 mV ve + 30 mV değerleri dışında kalan zeta potansiyelleri, yeterli itme kuvvetlerini oluşturabileceği nedeni ile kolloidal stabilite elde edilmesi için gereklidir. Diğer yandan bu değerler arasında kalan küçük zeta potansiyeli değerlerine sahip süspansiyonlarda van der Waals çekimlerinden dolayı partiküllerin aggregasyonu ve süspansiyon stabilitesinin bozulması söz konusudur. Süspansiyon stabilitesi zeta potansiyeli değerlerinin yanında malzeme özellikleri, yüzey aktif maddelerin varlığı gibi değişkenlerden de etkilenir. Tez kapsamında üretilen yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin elde edilebilmesi için birkaç defa silisyum partiküllerinin sulu süspansiyonları hazırlanmış olup bu süspansiyonların iyi disperse olabilmesi adına CTAB yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Silisyum partiküllerinin yüzeylerinde daha önce bahsedildiği gibi atmosfere maruz kalmalarından dolayı ince SiO₂ tabakası mevcuttur ve CTAB

ile ultrasonik karıştırıcı yardımı ile sulu ortamlarda çok iyi disperse edilebilirler. Bahsedilen bu durumun deneysel veri ile desteklenebilmesi adına üretim koşullarına benzer süspansiyonlar hazırlanmış ve bu süspansiyonların zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her süspansiyon için ultrasonik karıştırıcı kullanılmış olup süspansiyonlar 120 mL su, 30 mL etanol ve 75 mg silisyum içerecek şekilde hazırlanmıştır. Zeta ölçümleri için CTAB kullanılmadan, 25 mg, 50 mg ve 100 mg CTAB içeren dört farklı süspansiyondan numune alınmış ve ölçümler yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri Malver Instruments Nano ZS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Lityum iyon piller alanında yapılan çalışmalarda, pil performansını belirleyen çeşitli galvanostatik ve potansiyostatik analiz yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler ile üretilen bir hücrenin gerçek kullanımda göstereceği performansı belirlenebilmekte olup şarj-deşarj hızı, ortam sıcaklığı gibi farklı parametreler testlerde kullanılabilir. Hücre performansının belirlenmesinin yanında hücre iç direncinin anlaşılması ya da hücre kimyası hakkında fikir verecek elektrokimyasal analiz teknikleri de mevcuttur. Bahsedilen analizler düğme, torba, prizmatik ya da silindirik olarak adlandırılan farklı hücre geometrileri için gerçekleştirilebilir. Sonraki bölümlerde tez çalışmasında kullanılan test hücrelerinin üretim aşaması ve uygulanan elektrokimyasal testler ayrıntılı biçimde açıklanacaktır.

5.3.1. Elektrokimyasal test hücrelerinin hazırlanması

Tez çalışmasında gerçekleştirilecek elektrokimyasal testler için uygun geometrileri, boyutları ve kolay hazırlanabilmeleri nedeni ile düğme tipi CR2016 test hücreleri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm test hücreleri argon gazı ile doldurulmuş *MBraun* markalı eldivenli kutu (glovebox) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak üretilen 9 farklı bileşimdeki iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit elektrot kullanılmış olup karşıt elektrot olarak saf lityum folyolardan faydalanılmıştır. Hücre

reaksiyonlarının lityum iyonlarının iletilmesi yoluyla gerçekleşmesini sağlayan hacimce 1:1 oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) karışımı içerisinde 1 M LiPF₆ lityum tuzunun çözündüğü çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrotların temasını önleyen, elektriksel olarak yalıtkan fakat Li⁺ iyon akışına izin veren, mikro gözenekli Cellgard marka propilen membranlardan seperatör olarak faydalanılmıştır.

5.3.2. Çevrimsel voltametri (CV) analizleri

Çevrimsel voltametri moleküler türlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışlarının incelendiği, yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal analiz yöntemidir. Aynı zamanda CV tekniği kataliz reaksiyonları gibi elektron transferi ile başlatılan kimyasal reaksiyonların incelenmesi için kullanılabilirdiğinden çok değerli bir tekniktir. Çevrimsel voltametri testinin sunulduğu grafiklerde x-ekseninde test yönteminin değişkeni olan sisteme uygulanan potansiyel yer alırken, y-ekseninde uygulanan potansiyel sonucu alınan cevap olan akım yer almaktadır [228]. Çevrimsel voltametri elektro analitik çalışmaların sıklıkla ilk uygulanan analiz yöntemi olup, elektro aktif türlerin redox potansiyellerinin belirlenmesinde ve ortamın redox prosesleri üzerine etkisini değerlendirmede kullanılan hızlı bir tekniktir. Özellikle lityum iyon pil çalışmaları için ele alındığında CV tekniği, bir tam ya da yarı hücrede gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyellerini, bu reaksiyonların tersinir karakteristiğini belirlemede kullanılan vazgeçilmez bir yöntemdir. Örneğin çoğu hücre kimyası için geçerli olan ve sadece ilk çevrimde meydana gelen katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumu CV tekniği ile tespit edilebilmekte, dahası ara yüzey fazının kararlı olup olmadığı konusunda fikir elde edilebilmektedir. Çevrimsel voltametri analizleri, redox reaksiyonlarının anlaşılacak istediği belirli bir potansiyel aralıkta, belirli tarama hızları ile gerçekleştirilir.

Tez çalışmasında üretilen her bir iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozit anot CV yöntemi ile incelenmiş olup, değişen karbon nano tüp, grafen ve silisyum oranlarının etkisi test sonuçlarına göre tartışılmıştır. Dahası önceden bahsedildiği gibi ilk çevrimde meydana gelen SEI filminin kararlı olup olmadığı da burada

gözlemlenmiştir. Testler Gamry Reference 3000 markalı Potensiyostat ile yürütülmüş olup 0,01-2,0 V potansiyel aralığında $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ sabit tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, tahribatsız bir analiz yöntemi oluşu ile lityum iyon pillerin empedans karakterizasyonu için en çok kullanılan yöntemdir. EIS ölçümleri esnasında elektrokimyasal sisteme belirli genlikte ve değişen frekansta akım uygulanıp, uygulanan akıma karşılık gelen voltaj sinyalleri ölçülerek sistemin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilir. Toplanan veriler genellikle Nyquist eğrileri adı verilen grafiklerle karakterize edilirler. Lityum iyon pillerin empedans spektroskopisi analizleri genellikle 0,01Hz-100kHz frekans aralığında gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal empedans analizi tekniği verileri temel olarak üç ana bölgeye ayrılmaktadır; düşük frekans bölgesi, orta frekans bölgesi ve yüksek frekans bölgesi. Düşük frekans bölgesi 0,01-0,16 Hz aralığında olup orta frekans bölgesi 0,16-630 Hz aralığındadır. Yüksek frekans aralığı ise çok daha geniş olup 630 Hz- 10 kHz aralığında yer almaktadır. Nyquist eğrilerinin düşük frekans bölgesinde, empedans spektroskopisi sabit eğimli düz bir çizgi olarak karşımıza çıkmakta olup bu bölge difüzyon olayı ile ilişkilendirilir. Orta frekans bölgesinde empedans spektroskopisi bastırılmış bir yarı daire biçimindedir ve elektrot yüzeylerindeki yük transfer reaksiyonları ile ilişkilendirilir [229]. Yüksek frekans bölgesi ise pilin ohmik direncini yansıtır. Elektrokimyasal empedans ölçümleri, çeşitli devre elemanlarından oluşan bir eşdeğer devre modeli ile yorumlanmaktadır. Nyquist eğrilerine uyumu göz önüne alınarak çizilen bu eşdeğer devre şemaları, elde edilen eğriye bağlı olarak çeşitli devre elemanlarından oluşur ve bu devre elemanları bahsedilen frekans bölgelerindeki direnç değerlerini temsil ederler.

Tez çalışmasında farklı elektrotlar kullanılarak üretilen yarı hücrelerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri Gamry Reference 3000 markalı Potensiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücre bileşenlerinin empedans özelliklerine dolayısı ile hücre performansına etkisini anlayabilmek için analizler

çevrim testleri öncesi uygulanmış olup 0,2 Hz - 1000 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Tez çalışmasında lityum iyon pil araştırmalarının en temel analiz tekniği olan galvanostatik şarj/deşarj yöntemi ile hücre performansları test edilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj yöntemi basit olarak pilin kullanım esnasında göstereceği performansın laboratuvar ortamında gözlemlenmesini sağlar. Bu yöntemde, oluşturulan hücrenin tipine ya da kullanılan elektrotlara göre belirli bir voltaj aralığı seçilerek sabit akım ile test gerçekleştirilir. Seçilen voltaj aralıkları çalışma elektrotunda meydana gelen lityumlanma reaksiyonlarına bağlıdır. Çalışma elektrotu olarak anot kullanılan yarı hücrelerin testinde, analiz genelde seçilen voltaj aralığı dışında kalan açık hücre potansiyelinden başlar ve devam eden çevrimlerde belirlenen potansiyel aralığında gerçekleşir. Bu test sonucunda, hücrenin yüzey alanı veya ağırlık cinsinden kapasitesi elde edilebildiği gibi hücrenin belirli sayıdaki şarj/deşarj çevrimlerinin ardından sağlayabildiği kapasite de tespit edilebilmektedir. Seçilen ve hücreye uygulanacak akım değerleri, kullanılan çalışma elektrotunun ağırlığına bağlı olarak değişebilmektedir. Burada önemli olan elektrottaki aktif malzeme miktarına uygun akım belirlemek olup, çok yüksek akım değerlerinde hızlı kapasite kaybı meydana gelecekken düşük akım değerlerinde ise elektrottan elde edilebilecek maksimum kapasiteye ulaşılamayacağıdır. Galvanostatik şarj/deşarj yöntemi ile hücrenin kapasite-çevrim ilişkisi en başta elde edilen veri olmakla beraber, performans değerlendirmesinde kullanılan önemli başka veriler de elde edilebilmektedir. Bunlardan birideşarj hızının hücre kapasitesini gösteren C-Hızı testidir. Bu yöntemde hücre düşük akım yoğunlukları ile başlayıp ardından sıralı olarak yükselen akım yoğunlukları ile test edilir ve kapasiteleri ölçülür. Uygulanan her akım yoğunluğu için belirli sayılarda (Örn: 10 Çevrim) şarj/deşarj yapıldıktan sonra tekrar başlangıç akım yoğunluğuna dönülür. Burada pilin yüksek güç yoğunluğu isteyen uygulamalarda kullanımının uygunluğunu hakkında veri elde etmektir.

Tez çalışmasında hazırlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının kullanıldığı yarı hücelere, MTI BST8-MA markalı elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak galvanostatik şarj/deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Yarı hücrelerin testleri 0,01-1,5 V aralığında yürütülmüş olup 200 mA g^{-1} sabit akım yoğunluğu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tüm testlerde değerlendirme ölçütü olarak spesifik kapasite (mAh g^{-1}) kullanış olup kapasite hesaplamaları toplam anot kütlesi göz önüne alınarak yapılmıştır. Elde edilen veriler voltaj-kapasite ve çevrim kapasite diyagramları olarak sunulmuş olup testler 500 çevrim boyunca devam ettirilmiştir.

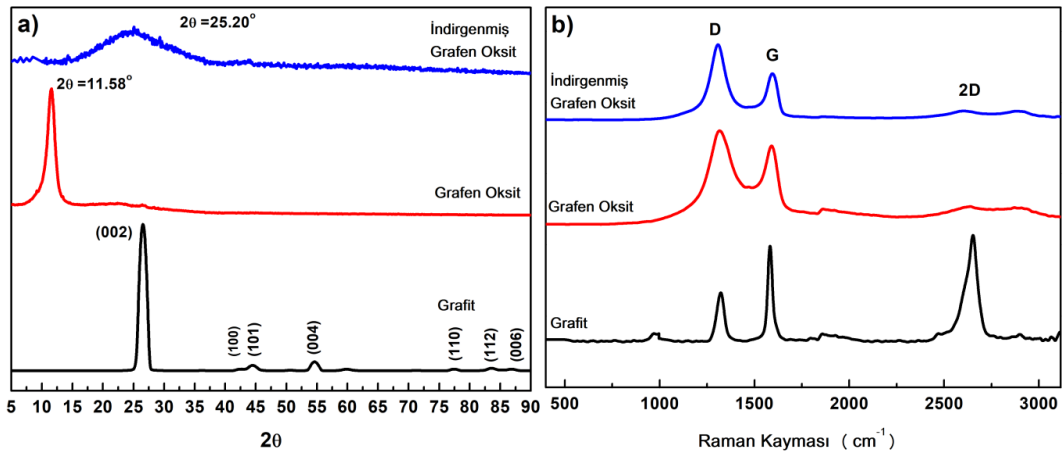
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit (Grafen) Üretimi

Tez çalışmasının bu bölümünde iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların üretilmesi için sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit bileşenlerinin yapısal karakterizasyon sonuçları tartışılmıştır. Grafen oksit sentezi sürecinde pulcuk grafitten başlayıp, grafen oksitin hidrazin hidrat kullanılarak grafene indirgenmesi adımlarında, grafitin kristalin yapısında birçok değişim meydana gelmekte olup bu değişimler başlıca XRD ve Raman spektroskopisi teknikleri ile incelenebilmektedir. Bu teknikler ile sentezleme sürecindeki kristalin yapı değişiklikleri, üretilen indirgenmiş grafen oksit tabaka sayısı, grafen tabakalarının boyutları gibi birçok değerli bilgi elde edilebilmektedir. Hummers yöntemi ile elde edilen ve daha sonra kimyasal olarak indirgenen grafen oksitin oksidasyon işlemleri kristalin grafitik yapının bozularak şiddetli şekilde oksitlenmiş grafen tabakaları oluşturmak adına çok önemli olup, oksidasyon işleminin verimsizliği durumunda elde edilen üründe kalıntı grafitin bulunması kaçınılmazdır. Bu durumda hem kalıntı grafit bulunduran hem de yeterli miktarda oksitlenmeyen yapı, hidrazin ile indirgeme işleminin ardından kusurlu indirgenmiş grafen oksit (grafen) elde edilmesine dolayısı ile anot üretim sürecinin başarısızlığına neden olacaktır. Oksidasyon işleminin önemli olduğu kadar grafen oksit yapılarının indirgenme işlemleri de oldukça önem arz etmektedir. Bahsedildiği gibi grafen fonksiyonel gruplar içermekte olup elektriksel iletkenliği düşüktür. Bunun yanında iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarda aktif malzeme olarak davranacak indirgenmiş grafen oksit lityumlanma reaksiyonlarına katkıda bulunacağı için oksijen içeren grupların maksimum seviyede uzaklaştırılması bir diğer önemli noktadır. Verimli bir indirgeme sürecinde grafen oksit formunda tabakalar tamamen uzaklaştırılmalı ve

oksijenli gruplardan arındırılmış ve kristalin yapısı bozulmuş grafen tabakaları elde edilmelidir.

Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen okside ait X-ışını kırınım ve Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 6.1.'de sunulmuştur. Şekil 6.1a.'da görülebileceği üzere başlangıç malzemesi olan pulcuk grafitin XRD paterninde, karbonun karakteristik kırınım piklerine $2\theta=26,64^\circ$, $42,40^\circ$, $44,62^\circ$, $54,70^\circ$, $77,52^\circ$, $83,58^\circ$ ve $87,04^\circ$ konumlarında rastlanmış olup bu pikler sırası ile (002), (100), (101), (004), (110), (112) ve (006) düzlemlerine karşılık gelmektedir [230]. Grafen oksit X-ışını kırınım analizi sonucunda grafitin kristalin yapısının tamamen değiştiği görülmekte olup grafitte ait hiçbir kırınım pikine rastlanmamıştır. Grafen oksidin XRD analizi paterninde karakteristik pik $2\theta=11,58^\circ$ konumunda belirlemektedir. Burada görülen $2\theta=26,64^\circ$ konumundaki grafitte ait şiddetli kırınımın pikinin daha düşük 2θ değerlerine kayması, tabakalar arası mesafenin artmasından kaynaklanmaktadır [231,232]. Tabakalar arası mesafenin açılmasının nedeni ise epoksi, hidroksil ve karbonil gibi grupların grafen tabakalarına bağlanıp istif yapısını bozmalarıdır [233].



Şekil 6.1. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait a)X-ışını kırınım analizi sonuçları, b) Raman spektroskopisi analizi sonuçları.

Tez çalışmasında üretilen indirgenmiş grafen oksitin X-ışını kırınım analizi incelendiğinde $2\theta=25,20^\circ$ pozisyonunda, amorf yapıyı karakterize eden geniş bir kırınım paternine rastlanmaktadır [234]. Burada dikkat edilmesi gereken hidrazin ile yapılan indirgeme işleminin başarı ile gerçekleşmesi sonucu grafen oksit pikinin

tamamen yok olduğu ve indirgenmiş grafen oksit pikinin grafitin $2\theta=26,64^\circ$ gösterdiği pik ile neredeyse eş konumda bir kırınım paterni oluşturduğudur. Çıkarılacak sonuç grafen oksit yapısında bulunan fonksiyonel grupların, hidrazin ile indirgeme sırasında başarı ile uzaklaştırıldığıdır. Fonksiyonel grupların uzaklaşması ile elde edilen indirgenmiş grafen oksit yapısında tabakalar arası mesafe azalmış ve grafen tabakaları amorf düzende istiflenmişlerdir. Yapılan literatür taramasında da benzer sonuçlara rastlanmış olup grafen oksit tabakaları arası mesafe 8,0-8,2Å arası değerde iken indirgeme sonrası grafen tabakaları arası mesafenin 3,3-3,6Å aralığında olduğu XRD analizi sonucunda ortaya çıkmıştır [235,236].

Raman spektrokobisi üç boyutlu elmas ve grafit, iki boyutlu grafen ve tek boyutlu karbon nano tüp gibi karbon esaslı malzemelerin elektronik, optik ve fonon özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan hızlı ve tahribatsız bir analiz yöntemidir. Grafen esaslı malzemeler, yapısına bağlı olarak küçük farklar içeren Raman spektrumuna sahip olup, analiz sonucu elde edilen veriler bu malzemelerin karakterizasyonu için kesin bilgiler sunmaktadır. Raman spektrumunda beliren piklerin şiddetleri, pozisyonları ve şekilleri ile yapılacak yorumlar grafen esaslı malzemelerin yapısal ve elektronik karakterizasyonu için çok kullanışlı veriler sunmaktadır. Örnek olarak bulk grafit ve birkaç katmanlı grafenin ayrımının yapılabilmesi için spektral profilin sadece 2D bandını incelemek bile yeterli olabilmektedir. Raman analizi ile bir malzemenin karakteristik Raman kaymaları kullanılarak o malzemenin varlığı doğrulanabildiği gibi grafen oksitten grafene indirgeme işleminin başarısı spektral profilden tespit edilebilmektedir [237]. Raman spektroskopisi tekniğinin önemi ve pratik oluşu nedeniyle iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotların üretimi için gerçekleştirilen indirgenmiş grafen oksit sentezlenmesi prosesi Raman analizi ile karakterize edilmiş olup elde edilen spektral profil Şekil 6.1b.'de sunulmuştur. Üç malzemenin Raman spektrumunda karbon esaslı malzemelerin karakteristik Raman kaymaları olan D, G ve 2D bantları yer almaktadır. Spektrumda gözlemlenen karakteristik bantların pozisyon ve şiddetlerindeki değişimler XRD analizi ile uyumlu olarak, oksidasyon ve indirgeme işlemlerinin yapıda meydana getirdiği değişimleri doğrulamaktadır. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafit oksitin spektrumlarında D bandının sırası

ile 1322, 1314 ve 1307 cm^{-1} dalga boylarında belirlediği görülmektedir. Aynı sıra ile G bandı 1582, 1590 ve 1594 cm^{-1} dalga boylarında belirlemiştir. Karbon esaslı malzemelerin Raman spektrumunda görünen G bandı sp^2 hibritleşmesi ile bağ kurmuş karbon atomlarının iki boyutlu hegzagonal latiste titreşmesi sonucu belirmekte olup grafitik yapıyı temsil eder [238]. D bandı düzensizlik ya da hata bandı olarak bilinmektedir ve grafen yapısındaki hataları temsil etmektedir. Her üç malzemenin spektrumları incelendiğinde D ve G bandı şiddetlerinde meydana gelen değişimler üretim sürecinin başarısı konusunda fikir sağlamaktadır. Burada önemli olan D ve G bant şiddetleri arasındaki oranın (I_D/I_G) incelenmesi olup bu oran grafen oksit için 1,13 iken indirgenmiş grafen oksit için 1,56 olarak hesaplanmıştır. I_D/I_G oranındaki bu değişim oksitleme sonrası grafen düzlemlerine bağlanmış oksijen içeren grupların yapıdan uzaklaştırıldığı ve bol miktarda hata içeren bir grafen tabakalarının meydana geldiği anlamını taşımaktadır. Bu değişim grafen oksitten indirgeme yöntemi ile grafen ya da indirgenmiş grafen oksit elde üretildiğinin kanıtıdır [239]. Grafitten alınan Raman analizi profili incelendiğinde ise, grafiti meydana getiren grafit tabakalarının temsil eden G bandının D bandına göre daha yüksek şiddetli olduğu görülmektedir. G bandının şiddetinin azalması ve D bandının (defect=kusur) şiddetinin artması ise oksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Oksidasyon sırasında yapıda kovalent bağlı bazal düzlemlere, katmanlar arasına ve serbest uçlara oksijen bağlanması sonucu kristal difraksiyon doğasının değiştiği anlaşılmaktadır.

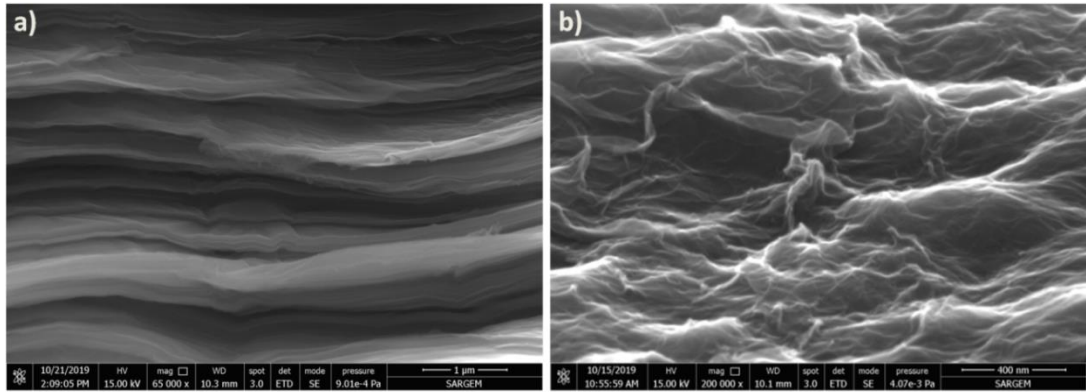
İndirgenmiş grafen oksit çalışmalarında, grafen katman sayısını hesaplamak için kullanılan birkaç yöntem mevcuttur. Bunlardan bir tanesi Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristalit boyutunun hesaplanması ve kristalit boyutunun tabakalar arası mesafeye bölünerek kristalitlerin kaç grafen katmanından oluştuğunun bulunması şeklindedir [240]. Bu yöntem literatürde, grafen katman sayısının hesaplanmasında sıkça karşılaşılan bir yöntem olmasına karşın, XRD paterninde, indirgenmiş grafen oksit pikinin amorf bir yapıyı temsil eden genişlemiş bir pik oluşu, yöntemin kesinliği konusunda soru işareti barındırmaktadır. Kristalin yapılardan elde edilen XRD paternleri keskin piklere sahip oldukları için maksimum yarısı tam genişlik değeri kesin olarak elde edilebilmekte olup bu pike karşılık gelen düzlemler arası

mesafe XRD sonuçlarında kesin olarak belirlenebilmektedir. Buna rağmen bir yaklaşım olabilmesi açısından tez çalışmasında indirgenmiş grafen oksit katman sayısının hesaplanmasında aşağıda gösterilen Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Burada λ : X-ışını dalga boyunu, β : maksimum yarı tam genişlik, θ : difraksiyon açısını ve L_a : kristalit boyutunu temsil etmektedir.

$$L_a = 0,89 \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (6.1)$$

Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda üretilen grafenin kristalit boyutu 0,56 nm bulunmuştur. Kristalit boyutunun XRD analizi ile elde edilmiş düzlemler arası mesafeye bölünmesi sonucu grafen katman sayısı yaklaşık 2 olarak hesap edilmiştir.

Tez çalışmasında üretimi gerçekleştirilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit morfolojik karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi kullanılmıştır. Şekil 6.2.'de grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait taramalı elektron mikroskopu görüntüleri sunulmuştur.

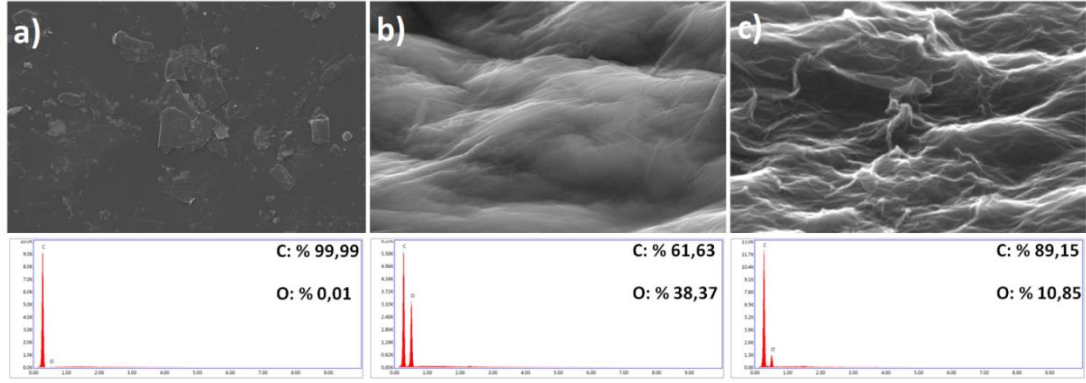


Şekil 6.2. a) grafen oksit ve b) indirgenmiş grafen oksit numunelerinden alınan taramalı elektron mikroskopu görüntüleri.

Şekil 6.2a.'da sunulan görüntülerde grafen oksitin tabakalı yapısı görülebilmektedir. Tabakalı yapı, tez çalışması kapsamında tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların iç içe geçmiş iskeleti ve bunların arasında dizilmiş yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin diziliminin sağlanabilmesi açısından önem taşımaktadır. Grafen oksitin hidrofilik yapısı

sayesinde tabakalı yapı su içerisinde çok iyi dağılım gösterebilmekte olup anodu oluşturan diğer bileşenlerin indirgeme işlemi sonrasında tabakaların arasında kalmasına ve karbon nanotüp ile grafenin iç içe geçtiği bir yapı oluşturmaya olanak sağlamaktadır. Şekil 6.2b.'de indirgeme işlemi ile elde edilen SEM görüntüleri, indirgenmiş grafen oksitin kıvrımlı yapısını açıkça göstermektedir [241]. Grafen oksitin indirgeme işlemi ile fonksiyonel gruplarından arındırılması hidrofobik davranış göstermesine neden olacaktır. Bu sayede su içerisinde tamamen dağılmış halde olan grafen oksit tabakaları indirgeme ardından bir araya gelecek ve bir araya gelirken Si@boşluk@C partikülleri ile karbon nanotüpleri içeren tabakalı bir yapı oluşturacaktır.

İndirgenmiş grafen oksit üretimi sürecinde oksidasyon ve indirgeme işleminin elementel düzeyde meydana getirdiği değişimler enerji dağılım spektrokobisi ile incelenmiş olup sonuçlar Şekil 6.3.'de sunulmuştur. Grafitten alınan EDS verilerine göre oksijen oranı %0,01 iken grafen oksitten alınan sonuçlarda oksijen oranının %38,37 olarak ölçüldüğü görülmüştür. XRD ve Raman sonuçlarına uygun olarak EDS analizi sonuçları da, Hummers yöntemi ile yapılan oksidasyon işleminin pulcuk grafitte şiddetli oksidasyona neden olup, grafen tabakalarına oksijen içeren fonksiyonel grupların bağlandığını göstermektedir. İndirgeme işleminden sonra uygulanan EDS analizi sonuçlarında indirgenmiş grafen oksit numunesinin grafen oksite göre çok daha az oksijen içermesine rağmen %10,85 oksijen barındırdığı bulunmuştur. Hidrazin hidrat kullanarak yapılan indirgeme işleminin oksijen içeren grupların bir kısmını yapıdan uzaklaştıramadığı tespit edilmiş olmasına rağmen XRD ve Raman analizi sonuçlarına dayanılarak grafen oksitin grafene başarılı bir şekilde dönüşümünün sağlandığı sonucuna varılmıştır.



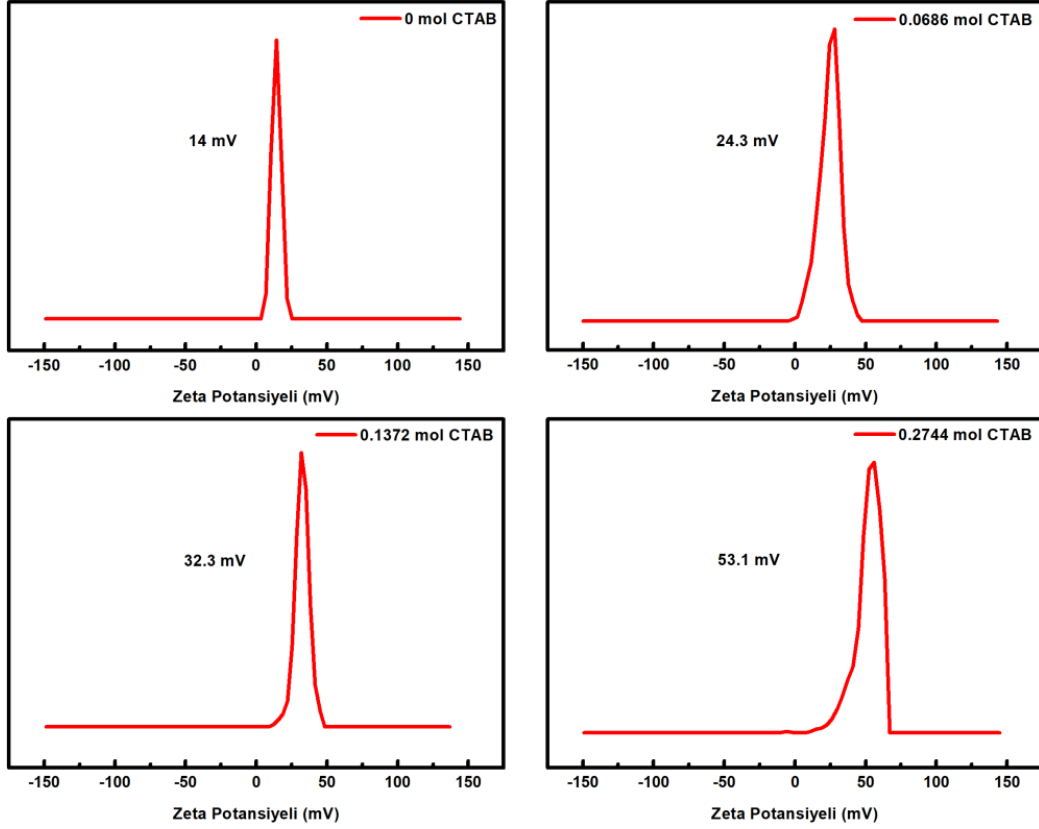
Şekil 6.3. a)grafit, b)grafen oksit, c)indirgenmiş grafen oksit numunelerine uygulanan EDS analizi sonuçları.

6.2. Yumurta-Kabuk Morfolojili Silisyum Partiküllerinin Üretimi

iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit anotların üretim prosesinde grafen oksit sentezinden sonra yumurta-kabuk morfolojili silisyum (Si@boşluk@C) partiküllerinin üretimine geçilmiştir. Üretim sürecinin detaylarının sunulmuş olduğu bölümde bahsedildiği üzere ilk adımda nano silisyum partiküllerinin Stöber yöntemi kullanılarak SiO₂ ile kaplaması gerçekleştirilmiştir. Stöber prosesinde, silisyum partiküllerinin homojen bir şekilde disperse edilebilmesi için CTAB katyonik yüzey aktif maddesinden faydalanılmış olup CTAB kullanımının silisyum dağılımına etkisi ZETA potansiyeli ölçümleri yapılarak ispatlanmıştır. Hazırlanan dört farklı süspansiyondan alınan ZETA potansiyeli ölçümleri Şekil 6.4.'de sunulmuştur. Süspansiyonlarda dağıtıcı olarak sabit hacimde alkol ve su kullanılmış olup, sabit silisyum miktarı ile farklı CTAB bileşimlerinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan ilk çözeltide CTAB kullanılmamış olup diğer çözeltilerde ise 0,0686, 0,1372 ve 0,2744 mol CTAB kullanılmıştır. Bu miktarlar 1 mg nano silisyum tozu için 0,33, 0,66 ve 1,33 mg CTAB'a karşılık gelmektedir.

Bir süspansiyonun fiziksel olarak kararlı olabilmesi ve partiküllerin dağıtıcı içerisinde çökmeden asılı kalabilmesi için ZETA potansiyeli değeri -30 mV değerinden küçük ya da +30 mV değerinden büyük olmalıdır ki partiküller arası yeterli itme kuvveti oluşabilsin. Şekil 6.4.'de görülebileceği üzere CTAB kullanılmadan hazırlanan silisyum süspansiyonunun ZETA potansiyeli fiziksel kararlılığı oluşturmak için uygun olmayıp, ultrasonik karıştırma işlemi

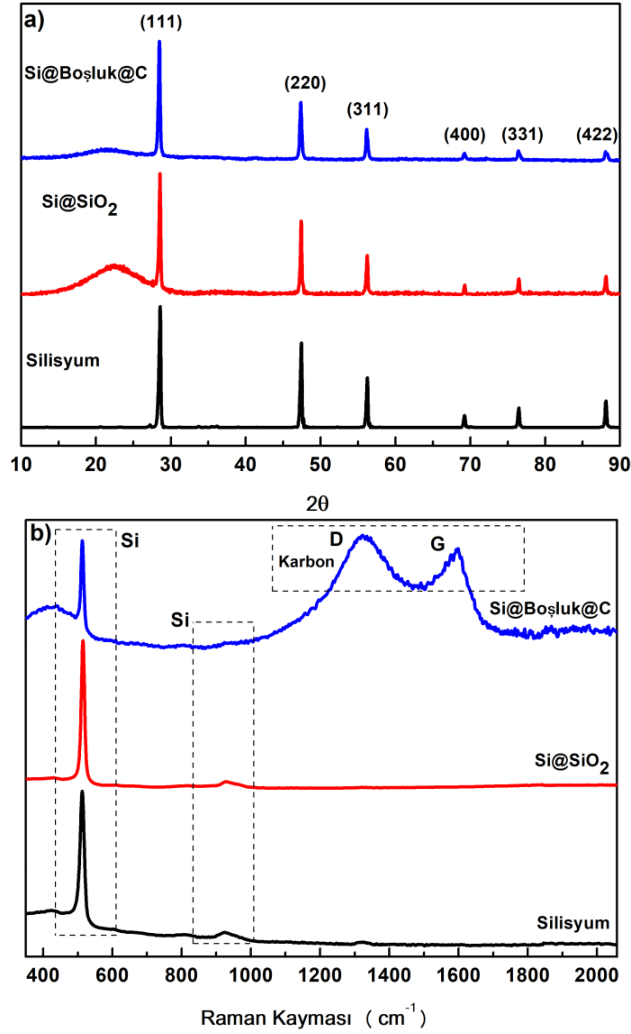
sonlandırıldıktan çok kısa süre sonra tozlar askıda kalmayıp çökme meydana gelmiştir.



Şekil 6.4. Farklı CTAB miktarları kullanılarak silisyum nano partikül dispersiyonlarına uygulanan ZETA potansiyeli ölçümü sonuçları.

Süspansiyonun kabul edilebilir ZETA değerine ulaştığı ağırlıkça CTAB:Si oranı 0,66 olup tez çalışması kapsamında kullanılan TEOS kaplama reçetesindeki CTAB:Si oranı 1,33 tür. Bu orandaki CTAB kullanımı ile hazırlanan ZETA potansiyel değeri 53,1 mV olup ZETA potansiyel ölçüm sonuçlarına dayanarak kullanılan reçetedeki CTAB:Si oranı, fiziksel kararlılığın sağlandığı bir süspansiyon hazırlamak için yeterli miktardadır.

Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretim sürecinde faz değişimlerinin ve özelliklerinin incelenip, nihai partikül yapısı hakkında veri toplayabilmek için XRD ve Raman analizleri uygulanmıştır. Şekil 6.5.'de saf silisyum tozundan Si@boşluk@C yapısına dönüşümde elde edilen yapıların XRD ve Raman analizi grafikleri sunulmuştur.



Şekil 6.5. Silisyum, silisyum dioksit kaplanmış silisyum ve yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerine ait XRD ve Raman analizi sonuçları.

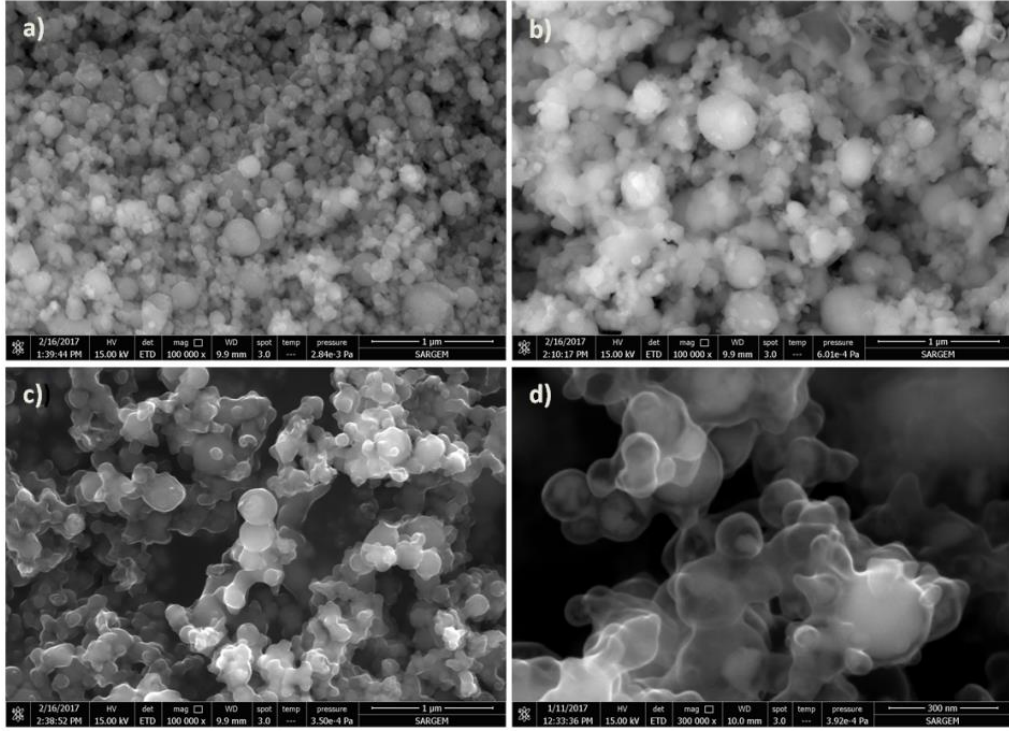
XRD analizi sonuçlarından görüleceği üzere tüm numunelerde $2\theta = 28,5^\circ, 47,4^\circ, 56,2^\circ, 69,2^\circ, 76,4^\circ, 88,1^\circ$ konumlarında silisyumun karakteristik kırınım piklerine rastlanmış olup başka bir kristalin yapıya ait kırınım gözlenmemiştir [242]. Si@SiO₂ ve Si@boşluk@C numunelerinin XRD paternleri incelendiğinde merkezi $2\theta = 21-24^\circ$ dereceleri arasında konumlanan, SiO₂ ve karbon kabuğun amorf yapısını işaret eden iki geniş pikin varlığı görülmektedir. Literatürde, TEOS kullanılarak sentezlenen silisyum dioksit ve RF reçine kullanılarak üretilen karbon kabuğun amorf olarak elde edildiği çeşitli çalışmalarda rastlanmaktadır [243,244]. Silisyum dioksitin kristal yapıya sahip olup olmadığı, HF ile seçici olarak çözünerek uzaklaştırılacağı için çok önem arz etmemektedir. Bununla beraber yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin etrafını koruyucu bir tabaka gibi saran karbonun amorf oluşu avantaj ve

dezavantajlar sağlamaktadır. Asetilen karası gibi birçok amorf karbon türevi çamur elektrotlarda iletkenliği sağlayıcı bileşen olarak kullanılmakta olup grafit partikülleri arasındaki iletkenliği sağlarlar. Buradan, elde edilen karbonun amorf olmasının bir avantaj olarak görülebileceği düşünülmelidir. Aynı zamanda RF reçinenin pirolizi ve HF ile dağlama işlemleri sırasında amorf karbon kabukta oluşan nano gözeneklerin lityum iyon taşınımını kolaylaştırdığı Chen ve ark. tarafından rapor edilmiştir [185]. Düzensiz olması nedeni ile amorf karbon yapılarının, silisyum gibi geniş anot malzemelerinde tampon katman olarak kullanılması doğru değildir. Karbon nano tüpler ya da grafen gibi güçlü bağlara sahip olmamaları amorf karbon türevlerini kırılmaya daha müsait kılar [175,176]. Şekil 6.5b.'de verilen Raman sonuçlarında, tüm numunelerde 515 cm^{-1} ve 930 cm^{-1} konumlarında kristalin silisyumun varlığını gösteren piklere rastlanmıştır [243]. Bunun yanında Si@SiO₂ numunesinin Raman analizi sonucunda literatüre uygun olarak kristalin silisyumun Raman kayması piklerinden farklı bir pik mevcut değildir [245]. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin Raman spektral profili karbon malzemeler için karakteristik olan D ve G bandını barındırmaktadır. Burada bantların şiddetleri ve şiddetlerinin birbirine oranı, analizi yapılan karbonun türünü belirlemede önem taşımaktadır. Raman spektrumundan yapılan hesaplamalar sonucu yumurta-kabuk morfolojili silisyum partikülleri için I_D/I_G oranı 1,08 bulunmuş olup bu değer karbon kabuğun amorf bir yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir [245,246]. XRD ve Raman analizlerinden elde edilen verilere göre kristalin silisyum partiküllerinin etraflarının amorf silisyum dioksit tabakası ile kaplandığı, elde edilen partiküllerin amorf karbon tabakası ile kaplandığı ve hidroflorik asit ile silisyum dioksit tabakasının yapıdan uzaklaştırılarak yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin elde edildiği sonucu faz değişimleri ile doğrulanmıştır.

Tez çalışması kapsamında tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların üretiminde kullanılacak yumurta-kabuk (yolk-shell) silisyum partiküllerinin morfolojileri, lityum iyon pil performansı açısından en önemli özellikleri olarak kabul edilebilir. Morfolojik özellikleri, silisyum anotların ticari olarak kullanımını engelleyen problemlere birkaç isabetli yaklaşımla çözüm getirmektedir. Öncelikle silisyum partiküllerin etrafını saran amorf karbonun iyi

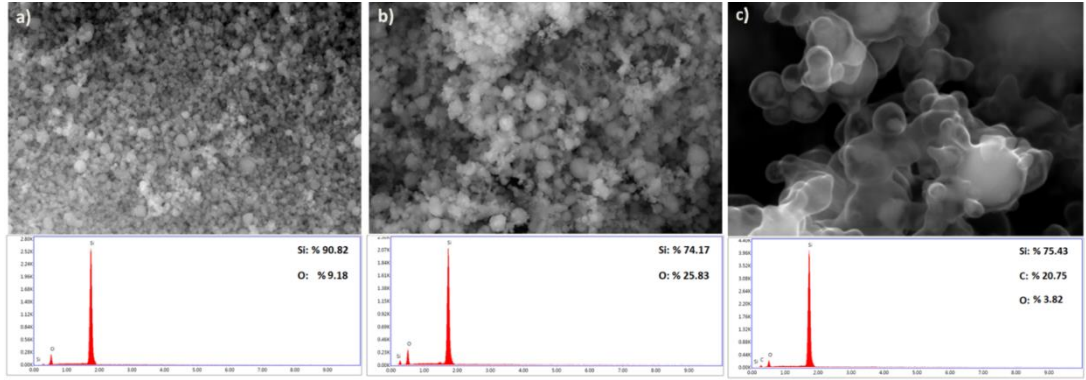
iletkenlik özellikleri ve silisyum çekirdek ile arasında boş alan oluşturması, lityumlanma reaksiyonlarını temin etme ve karbon kabuğun kırılmadan reaksiyonlar sırasında mevcudiyetini devam ettirmesini garanti altına almaktadır. Silisyumun lityumlanma reaksiyonları sırasında $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ bileşiklerini oluşturması ve bunun neticesinde meydana gelen hacimsel genişleme, yumurta-kabuk sistemindeki kontrol edilebilir boşluklarında çok iyi tolere edilebilmekte olup elektrot yapısında herhangi bir bozulmanın meydana gelmesini engellenmektedir. Silisyum esaslı anotlarda meydana gelen hacimsel değişimlerin anot pulverizasyonuna yol açmasının yanında, kararsız ve tekrarlı SEI oluşumunun da üstesinden gelinmesi gereken diğer bir problem olmakla beraber, yumurta-kabuk morfolojisi bu problemin üstesinden silisyum çekirdeğin elektrolit ile direk temasını engelleyerek gelmektedir. Bu sayede amorf karbon kabuk üzerinde, oluşan SEI tabakası yırtılma ve tekrar oluşuma maruz kalmadan kararlı bir şekilde işlevini yerine getirebilmektedir [247]. Karbon kabuk yüzeyinde mevcut olabilen gözenekler ilk çevrimde SEI tabakasının oluşumu tarafından doldurulmakta olup elektrolitin silisyum nano partiküllere ulaşmasını engeller. Bunun neticesinde lityumlanma reaksiyonları, temas halinde olan silisyum partikülü ve karbon kabuk arasındaki gerçekleşen difüzyon ile sağlanmış olacaktır. Karbon kabuğun elektriksel ve iyonik iletkenliği, iyi bir lityumlanma kinetiğinin garanti altına alınmasını sağlayacaktır [247]. Bahsedilen yaklaşımların hepsi yumurta-kabuk yapısının morfolojik özelliklerinin sağladığı avantajlar olduğu için, üretilen partiküller taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu analizleri ile incelenmiştir. Şekil 6.6.'da silisyum nano partiküllerinin, silisyum dioksit kaplı silisyum partiküllerinin ($\text{Si}@\text{SiO}_2$), karbon kaplı $\text{Si}@\text{SiO}_2$ yapısının ($\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{C}$) ve yumurta-kabuk silisyum partiküllerin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüler sunulmuştur. Şekil 6.6a.'da verilen işlem görmemiş silisyum nano partiküllerinin görüntülerinden, partiküllerin belirli bir boyutsal dağılıma sahip olduğu görülmekte olup boyut dağılımı 50-150 nm arasında değişmektedir. Şekil 6.6b.'de sunulan $\text{Si}@\text{SiO}_2$ incelendiğinde, silisyum tozlarının boyutlarının arttığı tespit edilmiş aynı zamanda partikül yüzeyinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanan kontrast farkı dikkat çekmektedir. Taramalı elektron mikroskobunun, ikincil elektronlar ile üretilen topografi kontrastında, elektron iletkenliği düşük olan malzemelerde daha parlak ve

düşük çözünürlüklü görüntüler elde edilmekte olup Si@SiO₂ numunesinden alınan görüntüler silisyum dioksit tabakasının başarı ile elde edildiğini doğrulamaktadır. Şekil 6.6.c'de sunulan görüntülerde karbon kaplama sonrası elde edilen görüntüler sunulmuştur. RF reçinenin Ar atmosferinde pirolizi ile gerçekleştirilen karbon kaplama işlemi sonrası yapının bir önceki görüntülere göre değiştiği gözlenmekte olup oksit tabakasının meydana getirdiği yüksek kontrastlı parlak görüntüye burada rastlanmamıştır. Oluşturulan karbon tabakası ikincil elektronların malzeme yüzeyinde birikmesini engellemiş olması, elde edilen karbon tabakanın varlığını ispatlamış olmakla beraber karbon katmanının morfolojisi transmisyon elektron mikroskobu analizi ile daha iyi anlaşılabilir. Elde edilen silisyum dioksit katmanının hidroflorik asit ile tercihli olarak çözündürülmesi işleminden sonra meydana gelen yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.6.d'de sunulmuştur. Burada elde edilen görüntülerde dağlama işlemi ile silisyum dioksitin yapıdan uzaklaşması ile oluşan silisyum-karbon arası boşluk açıkça görülebilmektedir. Partiküllerin etrafını saran karbon kabuğun kalınlığı çok düşük olup, mevcut kalınlık sayesinde partiküllerin iç kısmından görüntü alınabilmektedir. Silisyum partikülleri karbon kabuk tarafından hapsedilerek korunma altına alınmış olup yumurta-kabuk silisyum partikülleri içerisindeki oluşturulan boş alan görüntülere yansımış bulunmaktadır. Karbon kabuk kalınlığı ve bütünlüğü elektrokimyasal kinetik açısından önemli olmakla beraber daha ileri morfolojik karakterizasyon için geçirimli elektron mikroskobisine başvurulmuş, SEM analizlerinden elde edilen veriler ışığında istenilen Si@boşluk@C yapısının başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.6. a) işlem görmemiş silisyum, b) silisyum dioksit kaplı silisyum partiküllerinin (Si@SiO₂), c) karbon kaplı Si@SiO₂ yapısının (Si@SiO₂@C) ve d) yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

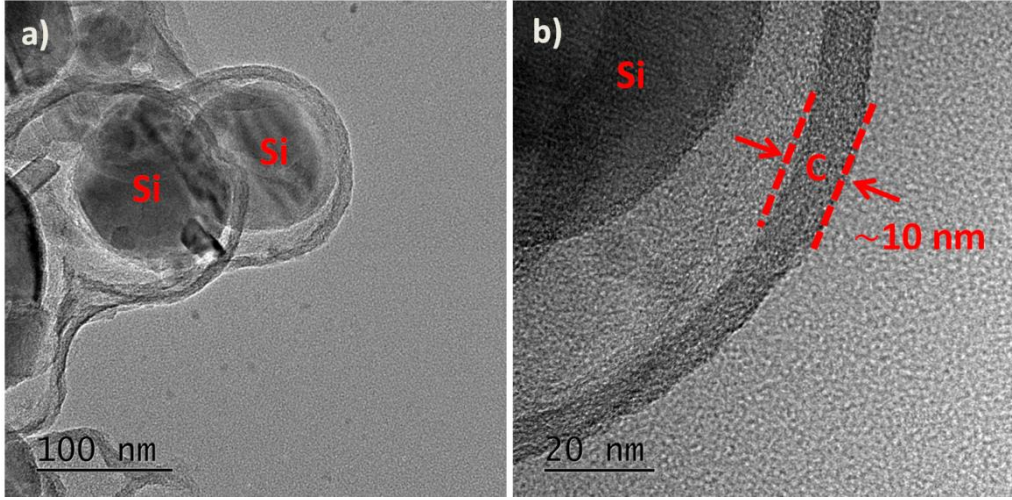
Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin üretim sürecinde, silisyum dioksit tabakasının sentezi ve bu tabakanın HF ile dağlanarak seçici olarak çözündürülmesi adımlarında enerji dağılımlı enerji spektroskopisi analizleri alınmış olup yapıdaki oksijen ve karbon miktarındaki değişimler incelenmiştir. Sonuçlar ile XRD, Raman ve SEM analizlerinden elde edilen verilerin desteklenmesi hedeflenmiş olup Şekil 6.7.'de uygulanan EDS analizi sonuçları sunulmuştur. İşlem görmemiş silisyum partiküllerine uygulanan EDS analizi sonuçlarına göre, atmosferik etkiden kaynaklanan bir miktar oksitlenmenin silisyum tozlarını etkilediği görülmüştür. Bu durumdan üretim sürecinin detaylandırıldığı bölümlerde bahsedilmiş olup, bazı işlemlerde üretim açısından faydalı olabileceği söylenmişti. Aynı zamanda yapılan literatür araştırmasında nano silisyum partiküllerinde bir miktar oksitlenmenin önüne geçilemeyeceği bilgisine rastlanmış olup, PAA ve CMC bağlayıcılar ile hazırlanan elektrotlarda, bağlayıcıların yüzeydeki SiO₂ tabakası ile güçlü bağlar kurup elektrot dayanımını arttırdığından bahsedilmektedir [191].



Şekil 6.7. a) işlem görmemiş silisyum, b) silisyum dioksit kaplı silisyum partiküllerinin (Si@SiO₂), c) yumurta kabuk silisyum partiküllerinin EDS analizi sonuçları.

Si@SiO₂ partiküllerine uygulanan EDS analizi sonuçları, silisyum dioksit kaplama işleminden sonra oksijen oranının %25 seviyesine çıktığını, karbon kaplama ve HF ile oksit tabakasının giderilmesi işlemleri ardından oksijen oranının %3 seviyelerine gerilediği gözlemlenmiştir. Bunun yanında nihai yapıda %20 oranında karbon tespit edilmiş olup, XRD ve Raman analizleri ile tespit edilen faz farklılıklarını destekleyen EDS analizi verileri elde edilmiştir. Si@boşluk@C partikülleri yapısında %75,43 silisyum, %20,75 karbon ve %3,82 oksijen varlığı, silisyum dioksit tabakasının başarı ile yapıdan uzaklaştırıldığı ve SEM görüntülerinde tespit edilen silisyum partiküllerini çevreleyen katmanın karbon tabakası olduğuna kanıt oluşturmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus EDS analizinden alınan sonuçların doğruluğunun tartışılabilir olduğudur. Bu sebeple yumurta-kabuk morfolojili partiküllerin silisyum içeriklerinin daha isabetli tespiti için termogravimetrik analiz uygulanmış olup anot üretiminde aktif malzeme miktarı buradan elde edilen verilere göre hesaplanmıştır.

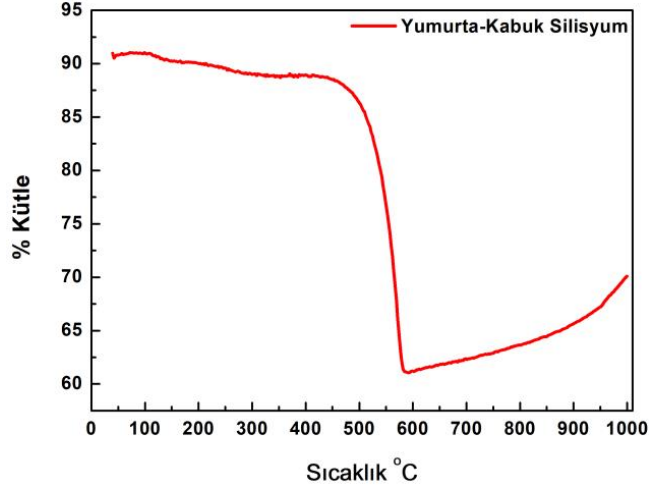
Üretilen Si@boşluk@C kompozit partiküllerinin ileri morfolojik karakterizasyonu için geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntüler Şekil 6.8.'de sunulmuştur. TEM ile alınan görüntülerde partikül iç kısmında bulunan silisyum çekirdek, silisyum çekirdeğin etrafını çevreleyen boş alan ve karbon tabakası net şekilde görülebilmektedir.



Şekil 6.8. Si@boşluk@C kompozit partiküllerinin geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.

Partikülleri çevreleyen karbon katmanının yaklaşık 10 nm kalınlığa sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Karbon tabakasının kalınlığı lityum iyon difüzyonuna izin verirken elektrolitin yapı içerisine geçişini engelleyecek seviyede olması gerekmektedir. TEM görüntülerinde karbon tabakasının sürekli formda olduğu, çatlak, boşluk gibi hatalar içermediği görülmektedir. Buna rağmen karbon yüzeyinde elektrolitin silisyum çekirdeğe ulaşmasına sebep olabilecek hataların mevcut olması mümkün olabilmektedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, ilk çevrimde oluşacak olan katı elektrolit arayüzeyi karbon tabakasının üzerinde meydana gelirken, kabuğun içerdiği küçük hataları dolduracak olması iç kısımdaki silisyum partiküllerini elektrolitten izole eden ikinci bir avantaj olarak ele alınmalıdır. Bu sayede silisyum anotlarda çok büyük problem teşkil eden kararsız ve sürekli SEI oluşumunun önüne geçileceği kesin şekilde garanti altına alınmış olunur [169,248]. Görüntülenen yumurta-kabuk yapısında her bir bireysel silisyum partikülünün karbon kabuk ile teması elektron/iyon taşınımını temin etmektedir. Liu ve ark. [168] gerçekleştirdiği çalışmada 150 nm altı boyutlardaki silisyum nano partiküllerinin lityumlanma reaksiyonları neticesinde çatlamaya ve kırılmaya maruz kalmayacaklarını göstermiştir. Tez çalışmasında kullanılan silisyum partikül boyutu ortalama 50-150 nm aralığında olup daha büyük partiküllerin varlığında kritik boyut sınırının üzerine çıkılacaktır. Bu durumda, kritik boyut üzerindeki silisyum partikülleri lityumlanma reaksiyonları ile pulverize olsalar dahi karbon kabuk içerisinde pulverize parçalar bir arada tutulacak ve elektrokimyasal reaksiyonlara katkıları

devam edecektir. Yumurta-kabuk morfolojisinin en büyük avantajlarından biri hacimsel artışları kabuk içerisindeki boş alanda karşılayabilme özelliğidir. TEM görüntüleri yapının meydana gelebilecek hacimsel değişimleri karşılayacak kabuk içi boşluğa sahip olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 6.9. Yumurta-kabuk silisyum kompozit partiküllerinin TGA analizi grafiği.

Tez çalışmasında üretilen yumurta-kabuk morfolojili kompozit silisyum partikülleri, tasarlanan kompozit anotlardaki silisyum aktif bileşenini içerdiği için, bu yapılarıdaki silisyumun ağırlıkça oranının kapasite hesapları için bilinmesi gerekmektedir. Silisyum miktarı basit bir yöntem olan termogravimetrik analiz ile kolayca ölçülebilmekte olup gerçekleştirilen analizin sonucu Şekil 6.9.'da sunulmuştur. Analiz 1000°C sıcaklığa ulaşılan kadar oksijen gazı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup yapıya bağlı nem ve hidrokarbon bileşenlerinin yaklaşık 600°C'de tamamen uzaklaşması ile silisyumun ağırlıkça oranı %60 olarak ölçülmüştür. İlerleyen sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık artışı silisyumun oksitlenmesinden kaynaklanan ağırlık artışı olarak düşünülmektedir. Tez çalışmasında tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların üretiminde kullanılacak Si@boşluk@C partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları neticesinde başarılı bir üretim gerçekleştirildiği, faz ve morfolojik karakterizasyon çalışmalarından yapının önerilen avantajları sağlayacak özellikleri taşıdığı sonucuna varılmıştır. Takip eden bölümde serbest anotların yapısal karakterizasyon çalışmaları sonuçları sunulacaktır.

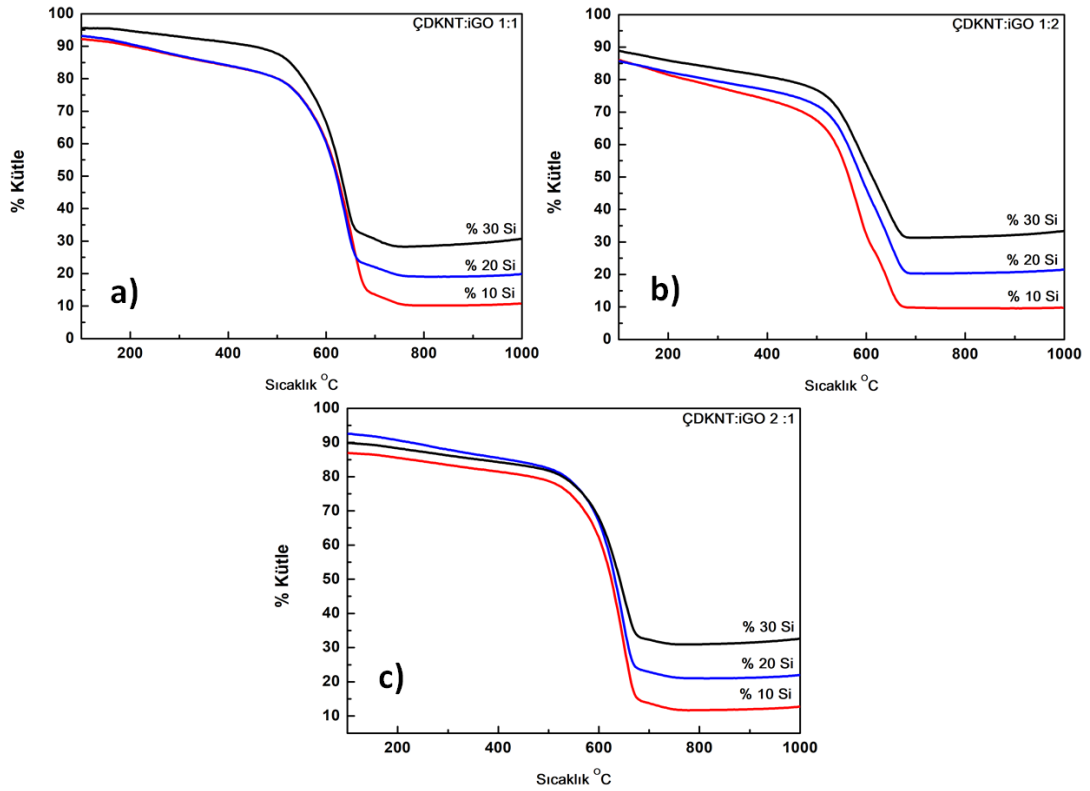
6.3. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C Serbest Anotların Üretimi

Tez çalışması kapsamında lityum iyon piller için negatif elektrot olarak tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların kapasite ve çevrim performansı özellikleri, anodu meydana getiren bileşenlerin miktarları ile yakından ilişkilidir. Örneğin elektrottaki toplam silisyum miktarının değişimi ile elde edilen maksimum kapasite değeri değişecek olup kapasite korunum özelliklerinde farklılıklar meydana gelecektir. Anot mimarisinde kullanılan karbon nanotüp ve indirgenmiş grafen oksit farklı morfolojik ve fiziksel özellikleri nedeni ile toplam anot davranışı üzerine oldukça büyük etkiler oluşturmaları beklenmektedir. Fang ve ark. [243] yapmış oldukları çalışmada grafen tabakalarının indirgenme işleminden sonra bir araya gelip üst üste istiflenmesinin toplam yüzey alanında düşüşe sebep olacağı, karbon nanotüp ilavesinin ise tabakaların istiflenmesini engelleyerek yüzey alanında artış meydana getirip daha iyi bir elektrot performansı sağlayacağı ifade edilmiştir [250]. Kısaca eşsiz özelliklere sahip olan karbon nanotüp ve indirgenmiş grafen oksit, iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrotlarda kullanıldıkları miktara göre anot performansına büyük ölçüde etki edeceklerdir. Bu bileşenlerin lityum iyon pil elektrokimyasal performansına etkilerinin parametrik olarak etkisini görebilmek için tez kapsamında farklı karbon nano tüp, indirgenmiş grafen oksit ve silisyum içeriğine sahip elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit anotlar, üç farklı bileşimde ÇDKNT-iGO iskeleti ve değişen silisyum içeriğine sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. ÇDKNT:iGO oranları ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde tespit edilmiş olup her bir ÇDKNT:iGO oranı için toplam anot ağırlığının %10, %20 ve %30'u olacak şekilde silisyum yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Anotlar hazırlanırken karbon nanotüpler ve grafen oksit istenilen oranlara göre tartılmış ve yumurta-kabuk silisyum partikülleri belirlenen oranlarda silisyuma denk gelecek şekilde ilave edilmiştir. Bir önceki bölümde yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin ağırlıkça %60 silisyum içerdiği TGA analizi ile tespit edilmiş olup anot üretiminde bu orana bağlı kalınarak üretim gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.1.'de hazırlanan serbest anotların bileşen oranları ve isimlendirmeleri sunulmuştur.

Tablo 6.1. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların bileşenlerinin ağırlıkça oranları ve isimlendirilmeleri.

| Anot Adı | ÇDKNT:iGO (ağ.) | Silisyum Oranı (% ağ.) |
|-----------------|-----------------|------------------------|
| 1:1-10Si | 1:1 | % 10 |
| 1:1-20Si | 1:1 | % 20 |
| 1:1-30Si | 1:1 | % 30 |
| 1:2-10Si | 1:2 | % 10 |
| 1:2-20Si | 1:2 | % 20 |
| 1:2-30Si | 1:2 | % 30 |
| 2:1-10Si | 2:1 | % 10 |
| 2:1-20Si | 2:1 | % 20 |
| 2:1-30Si | 2:1 | % 30 |

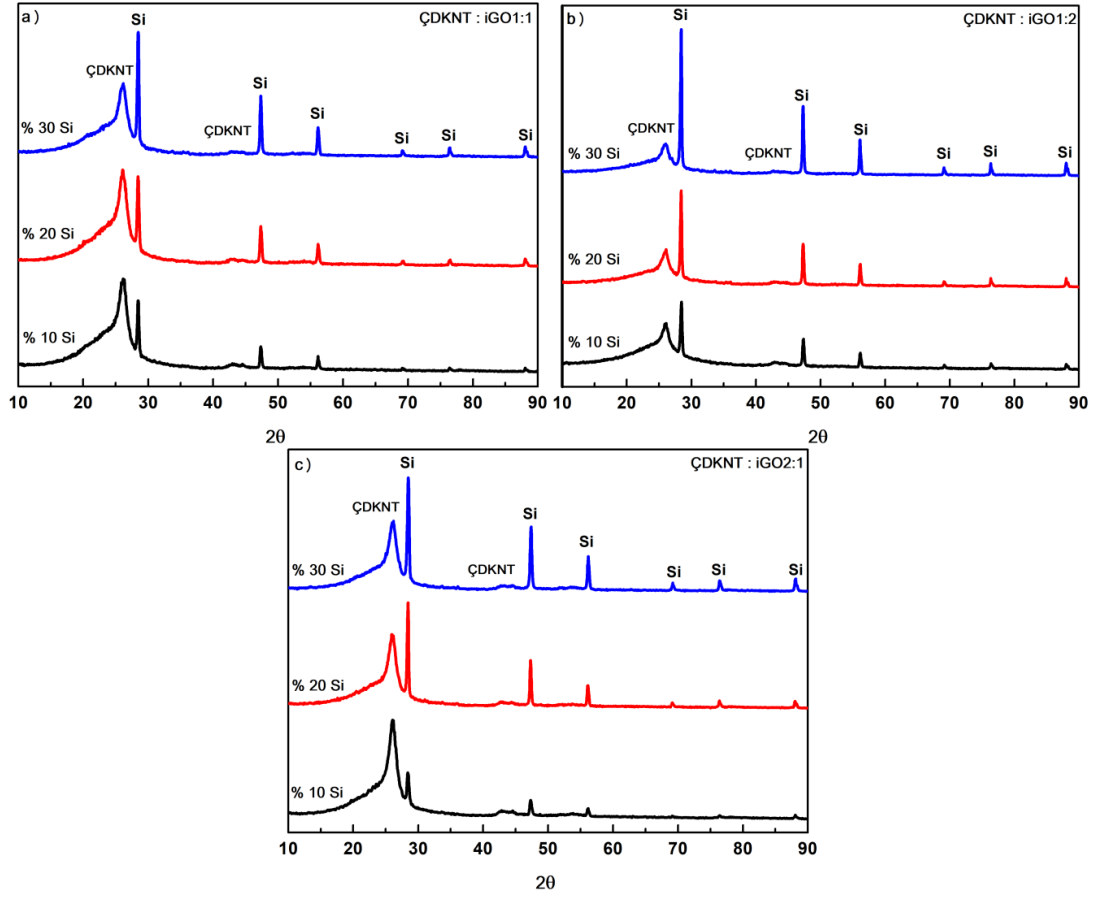
Anot üretimi sonrası anotların bileşimindeki silisyum oranlarının hesaplanabilmesi için her bir iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anoda termogravimetrik analiz uygulanmış olup analiz sonuçlarından hedeflenen silisyum oranına uygun olarak üretim yapılıp yapılmadığı kontrol edilmiştir. Anotlara uygulanan TGA analizi sonuçları Şekil 6.10.'da sunulan grafikler ile gösterilmiştir. Analiz sonuçlarını gösteren grafiklerin her birinde yaklaşık 700°C sıcaklığa kadar anot ağırlıklarında kayıp meydana geldiği görülmüş olup 800°C sıcaklık sonrası çok yavaş şekilde ağırlıkta artış gerçekleştiği gözlemlenmiştir. TGA analizleri sabit oksijen gazı akışı ile gerçekleştirildiğinden burada meydana gelen artışın, test sonunda yapıda kalan silisyumun oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Analiz esnasında farklı ÇDKNT:iGO oranları ve silisyum miktarları ile üretilen anotlarda gözlemlenen kütle kaybı yapıdaki nemin uzaklaşması, karbon nano tüp, indirgenmiş grafen oksit ve yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin etrafındaki karbon tabakasının yanması ile meydana gelen kütle kaybı olup kalan kütle silisyumun kütlesidir. Buna göre TGA analizi sonuçlarında farklı ÇDKNT:iGO oranları ile hazırlanan tüm anotların %10, %20 ve %30 silisyum içeriği ile hazırlanmış olduğu doğrulanmıştır. TGA analizi ile bileşim oranları kantitatif olarak belirlenen anotların faz analizlerinin gerçekleştirilmesi için XRD ve Raman analizleri uygulanmış olup XRD analizi ile elde edilen difraksiyon paternleri Şekil 6.11.'de sunulmuştur.



Şekil 6.10. Tez çalışmasında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan TGA analiz sonuçları.

Tez kapsamında üretilen farklı bileşimlere sahip tüm iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotların XRD paternlerinde önceki bölümlerde düzlem ve açıları belirtilen kristalin silisyuma ait kırınım izleri elde edilmiştir. XRD analizi sonuçlarında %10, %20 ve %30 şeklinde değişen silisyum oranları, karakteristik piklerin şiddetlerine net bir şekilde yansımış olup anotların silisyum içeriğindeki farklılıklar doğrulanmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit ve amorf karbon kabuğun varlığı önceki XRD analizlerine uygun olarak genişlemiş XRD piki olarak burada da tespit edilmiş olup yaklaşık $2\theta=26^\circ$ konumunda karbon nano tüplere ait karakteristik kırınım pikine rastlanmıştır. Anotların XRD paternlerinde görülen diğer bir değişim de ÇDKNT:iGO oranındaki değişimler sonucunda karbon nano tüplere ait pik şiddetlerindeki değişimlerdir. Bu değişimin en açıkça görüldüğü anot grubu ÇDKNT:iGO 1:2 olup, buradaki indirgenmiş grafen oksit miktarının karbon nano tüp miktarının iki katı olması sebebi ile karbon nanotüp pik şiddetinin diğer numunelere göre çok daha zayıf olduğu açıkça görülmektedir. Yapılan analiz sonucuna göre hem anot bileşimindeki fazların varlığı tespit edilmiş olup hem de faz içeriklerinin pik şiddetlerine yansımaları ile

farklı bileşimlerdeki anotların üretiminin amaca uygun şekilde gerçekleştirildiği doğrulanmıştır.

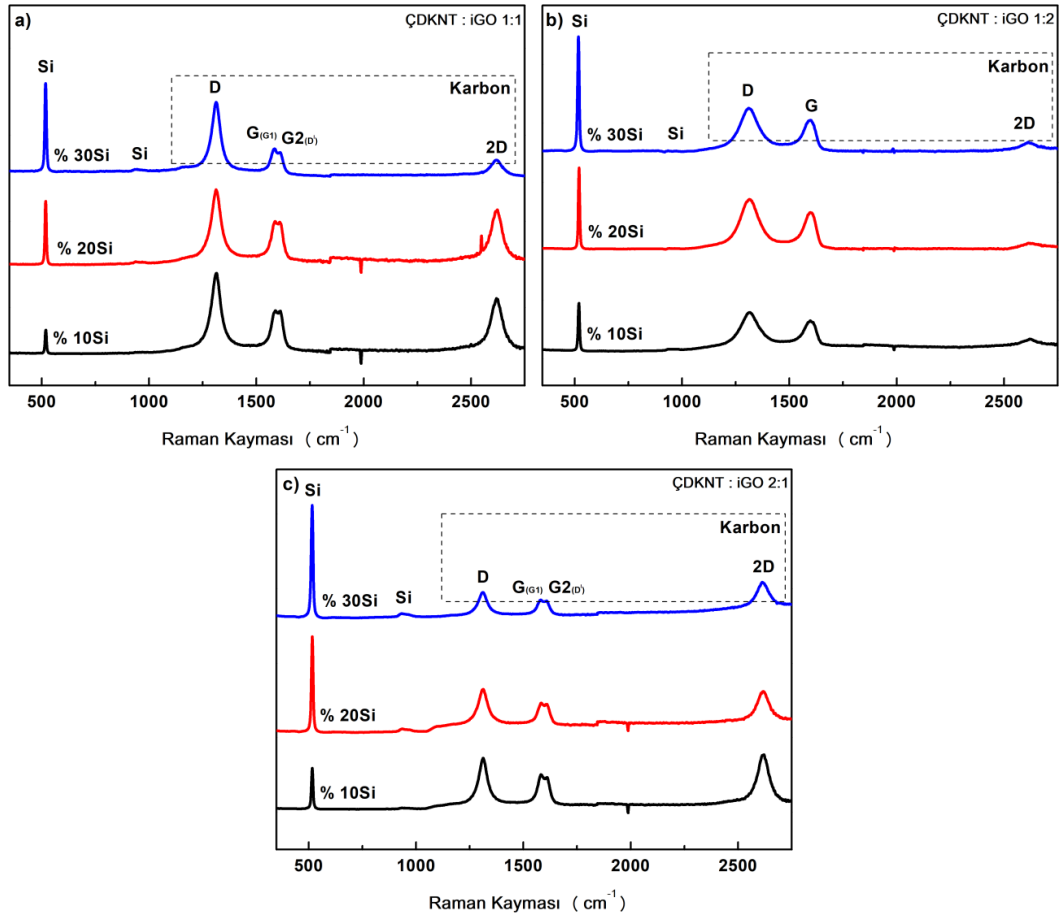


Şekil 6.11. Farklı bileşimlere sahip iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan X-ışını difraksiyon paternleri.

Tez çalışması için üretilen anotların faz yapılarının incelenmesi için kullanılan diğer bir yöntem Raman analizi olup, farklı bileşimlerden meydana gelmiş anotlara uygulanan analizler sonucu elde edilen Raman spektrumları Şekil 6.12.'de sunulmuştur. Raman analizi için yapılan çalışmadan elde edilen spektrum, numunenin lazer ile etkileşime girdiği tek bir noktaya bağlı olduğu için elde edilen sonuçlar üzerinden faz miktarları ile ilgili kesin yorum yapmak çok doğru olmayacaktır. Buna rağmen kompozit anotlara uygulanan Raman analizi sonucu, farklı bileşimlerde oluşturulan anotlardaki faz değişimleri gözlemlenebilmiş olmakla beraber miktarlardaki değişimler konusunda bir yaklaşım yapılabilmektedir. Her bir anodun Raman spektrumunda kristalin silisyumu karakterize eden 515 cm^{-1} ve 930 cm^{-1} konumlarında Raman kaymaları tespit edilmiştir. Bunun yanında tüm

numunelerdeki silisyum miktarındaki artış ile silisyum Raman kaymasına ait piklerin şiddetinde açık şekilde artış gözlemlenmektedir.

Önceki kısımlarda karbon esaslı malzemelerin Raman spektrumunda karakteristik olan D, G ve 2D kaymasından bahsedilmişti. Anotların Raman analizi ile elde edilen spektral profillerde, grafitik yapıyı temsil eden G bandının ikiye ayrıldığı, ana G bandının yanında (G1) G2 olarak adlandırılan bir omzun ortaya çıktığı görülmektedir. G bandının ikiye ayrıldığı bu Raman kaymaları Zdrojek ve ark. ile Osswald ve ark. tarafından çok duvarlı karbon nano tüplerin Raman spektrumu için karakteristik olduğunu rapor etmişlerdir [251,252].



Şekil 6.12. Farklı bileşimlere sahip iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan Raman analizi spektral profilleri.

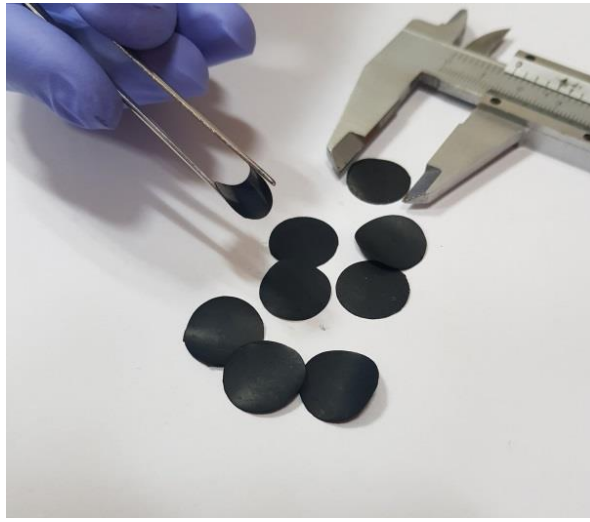
Bunun yanında grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit Raman analizlerinde zayıf bir Raman kayması piki ile tanımlanan 2D bandı, yapıya karbon nano tüplerin ilavesi ile belirgin hale gelmiştir. Karbon nano tüplerde görülen 2D bandı grafitin Raman

spektrumunda görülene benzer olarak keskin bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 6.12.b’de Raman analizi sunulan ÇDKNT:iGO 1:2 oranlı iskeletten oluşmuş anotlarda G2 bandının gözlemlenmemesi ve 2D bandının zayıf kalması, bu anotlardaki karbon nanotüp oranının indirgenmiş grafen oksite göre daha az olduğundan kaynaklanmaktadır. Şekil 6.12. a ve c de sunulan Raman spektrumlarında ise 2D ve G2 bandı çok daha belirgin şekilde sonuçlara yansımış olup, yapıda artan silisyum miktarı ile bu bantlarda ve karbon türevlerini karakterize eden diğer bantların şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir. XRD ve Raman analizleri sonuçları ile üretimi gerçekleştirilen anotların içeriği incelenmiş olup, anot bileşenlerinin varlığı doğrulanmıştır. Bunun yanında anotları meydana getiren bileşenlerin haricinde, herhangi bir fazın varlığı XRD ve Raman spektrumlarına yansımamış olup, anotları meydana getiren bileşenlerin miktar değişimleri yaklaşık olarak gözlemlenebilmişlerdir.

Tez çalışmasında elde edilen anotlara uygulanan son analiz yöntemleri Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılım Spektroskopisi olup, bu teknikler anot morfolojisinin ortaya çıkarılması açısından önem taşımaktadır. Tasarlanan anotların lityum iyon pil performanslarının başarısı büyük ölçüde morfolojiye bağlı olmakla beraber, anotları meydana getiren bileşenlerin iletkenlik gibi bazı fiziksel özelliklerinden de morfoloji kadar etkileneceği düşünülmektedir. Silisyum anotların lityumlanma reaksiyonları sonucunda meydana gelen hacimsel değişimlerden kaynaklanan hasar mekanizmasını engellemek için tasarlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlar, lityum iyon pil araştırmalarında ele alınan birçok önlemi bünyelerinde barındırmaktadırlar. Nano boyutlu aktif malzeme kullanımı, tabakalı ve boşluklu yapı meydana getirme, grafen gibi yüksek mekanik ve çok iyi fiziksel özelliklere sahip malzemelerin kullanımı bunlardan bazılarıdır.

Vakum filtrasyon yöntemi ile elde edilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlar, bir akım toplayıcıya ihtiyaç duymayan, CR2016 hücrelerinde kullanılacak mekanik dayanıma sahip ve bağlayıcı kullanılmadan üretilmiş serbest elektrotlar olarak tasarlanmıştır. Bir akım toplayıcı kullanılmadığı

için hacimsel değişimler sonucu meydana gelebilecek toplayıcıdan sıyrılma riski ortadan kaldırıldığı gibi polimerik bir bağlayıcı kullanılmamasının elektriksel iletkenlik özelliklerinde iyileşme meydana getireceği ön görülmektedir. Şekil 6.13.'te üretilen kompozit elektrotların fotoğrafları sunulmuş olup, göz ile yapılan incelemeler sonucu elektrotların her hangi bir kusur barındırmaksızın fiziksel bütünlüğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında indirgenmiş grafen oksit ve karbon nano tüplerin iç içe geçmesi ile meydana gelen mikro yapının, serbest elektrotlara belirli bir dereceye kadar esneyebilme özelliği sağladığı tespit edilmiştir.

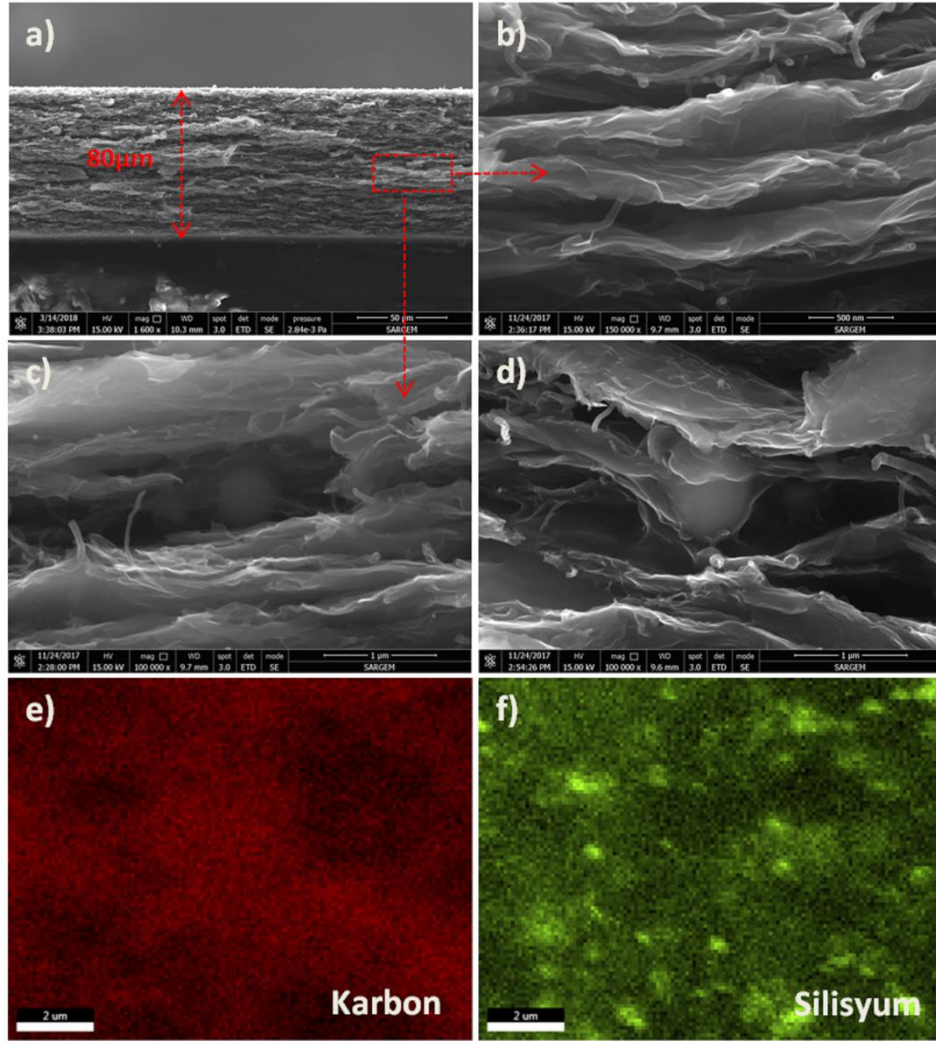


Şekil 6.13. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların fotoğrafı.

iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan taramalı elektron mikroskobu analizi ve enerji dağılım spektroskopisi ile elde edilen elemental haritalama analizi sonuçlarına ait görüntüler Şekil 6.14.'de sunulmuştur. Düşük büyütmeden faydalanılarak elde edilen kesit görüntüsü Şekil 6.14.a'da, anot kalınlığı yaklaşık 80 μm olarak ölçülmüş olup kesit boyunca anodun yapısal bütünlüğünü bozacak çatlak ya da kırık oluşumu gözlemlenmemiştir. Şekil 6.14.b'de sunulan taramalı elektron mikroskobu resmi, anodun yumurta-kabuk partikülü barındırmayan bölgesinden alınmış olup, elde edilmek istenilen iç içe geçmiş karbon nanotüp ve indirgenmiş grafen oksit yapısını açık şekilde yansıtmaktadır. Burada grafen tabakaları ile tabakalar arasına yerleşmiş karbon nano tüpler açıkça görülmekte olup, görüntü yumurta-kabuk silisyum partiküllerinin yerleşeceği tabakalı yapının elde edildiğini de kanıtlamaktadır. İndirgenmiş grafen oksit

tabakaları avantajlarına rağmen, indirgenme sırasında Van der Waals etkileşimleri nedeni ile agraşe olma eğilimi içerisine girerek erişilebilir yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin azalmasına neden olurlar. Bu sebeple indirgeme işlemi esnasında grafen tabakalarının üst üste istiflenmesinin önüne geçilebilmesi çok önemlidir. Wimalasiri ve ark. yaptığı çalışmada grafen tabakalarının üst üste birikmesini engellemek ve elde edilen yüzey alanının artırılması için, grafen tabakaları arasına karbon nano tüplerin ilave edilmesinin takip edilebilir bir strateji olduğu rapor edilmiştir [253]. Böylece grafen tabakalarının arasına yerleşen karbon nano tüpler, tabakalar arası mesafenin artmasını sağlayarak erişilebilir yüzey alanının artmasına ve dolayısı ile elektriksel iletkenlik özelliklerinin iyileşmesini sağlamış olurlar. Tez çalışmasında üretilen serbest elektrotlarda gerçekleştirilen karbon nanotüp ilavesi ile hem bu özelliklerin geliştirilmesi hem de karbon nanotüp-grafen tabakalarının iç içe geçmiş yapısı ile mekanik kararlılığın artırılması amaçlanmış olup taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile hedeflenen yapının elde edildiği ortaya çıkarılmıştır. Şekil 6.14.c ve d'de anot kesitinden elde edilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, ÇDKNT:iGO iskelet içerisine gömülmüş yumurtakabuk morfolojili silisyum partikülünü göstermektedir. Partiküllerin karbon nanotüp ve grafen iskeleti katmanlarının arasında yerleşmiş durumda olduğu ve amorf karbon tabakasının iskelet ile direkt temas kurdukları açıkça görülebilmektedir. İletken iskelet yapısı ve amorf karbonun teması, silisyum çekirdeğin elektrokimyasal hücrede oynayacağı elektro aktif malzeme rolünü garanti altına almakta olup iyonik ve elektriksel iletkenliğin temin edilmesini sağlayacaktır. Anot kesitinden alınan elemental haritalama analizi sonuçları Şekil 6.14. e ve f'de sunulmuş olup karbon ve silisyum dağılımının kesit boyunca homojen olarak sağlandığı ortaya çıkmıştır. Silisyumun yapı boyunca homojen dağılımı, aglomerasyonun engellenmesi ve dolayısı ile hacimsel genleşmeler ile ortaya çıkabilecek gerilimlerin engellenmesi açısından önem arz etmektedir.

Gözenek dağılımı ve yüzey alanı miktarı elektrokimyasal performans için çok büyük öneme sahip olup, daha yüksek yüzey alanı ve mezoporoz yapı, daha kısa lityum iyon difüzyonu mesafesini sağlamakla beraber erişilebilir elektrokimyasal aktif bölgeleri artırarak elektriksel direncinde düşüşünü temin etmektedir.



Şekil 6.14. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan taramalı elektron mikroskobu analizi (a, b, c, d) ve enerji dağılım spektroskopisi ile elde edilen elementel haritalama analizi (e, f) sonuçlarına ait görüntüler.

Grafen tabakalarının arasına girişi sağlanan karbon nanotüpler, elektrokimyasal performansın artışını elektriksel direncin düşmesi ve yüzey alanının artırılması ile sağlamış olurlar. Karbon nanotüplerin elektriksel iletkenliği indirgenmiş grafen oksitten daha yüksek olmakla beraber tabakaların arasındaki mesafeyi açıcı rolü karbon nanotüplerin anodun toplam iyonik iletkenliğinin de arttırmasını sağlamaktadır [254,255]. Bu sebeple elektrokimyasal performans karşılaştırması yapılacak olan iGO/Si@boşluk@C kompozitleri ve iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C kompozitleri arasındaki performans farkının iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarının lehine sonuçlanması ön görülmektedir. Elektrokimyasal karakteristiklerin geliştirilmesi yanında mekanik karalılığın sağlanması da çevrimsel iyileşmenin elde

edilebilmesi açısından önem taşıyan bir konudur. İç içe geçmiş karbon nanotüp ve grafen tabakalarından oluşan iskelet, anodun mekanik bütünlüğünü sağlamış olmakla beraber, silisyumun lityumlanma reaksiyonları esnasında uğradığı hacimsel genleşmeler için tampon görevi görecektir. Temel olarak hacimsel genleşmelerin yumurta-kabuk morfolojili partiküllerin içerisindeki boş alan tarafından karşılanması beklenmekte olsa da her partikülün yeterli alanı sağlayamayacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu durumda ÇDKNT/iGO iskeleti partikül etrafını sararak karbon kabuğun bütünlüğünün bozulmasının önüne geçecek ve silisyumun elektrokimyasal reaksiyonlara katılmasının devamını sağlamış olacaktır. Dahası meydana gelen bu hacimsel artışlar, boşluklu mimarisi sayesinde anodun fiziksel bütünlüğünde hasar oluşmaması da temin edilecektir.

Özet olarak tez çalışmasında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların tasarlanan yapıya sahip, karbon nano tüp ve indirgenmiş grafen oksit tabakalarının meydana getirdiği iskelet yapısı içerisine yerleşmiş yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinden oluştuğu yapılan taramalı elektron mikroskobu analizleri ile doğrulanmıştır.

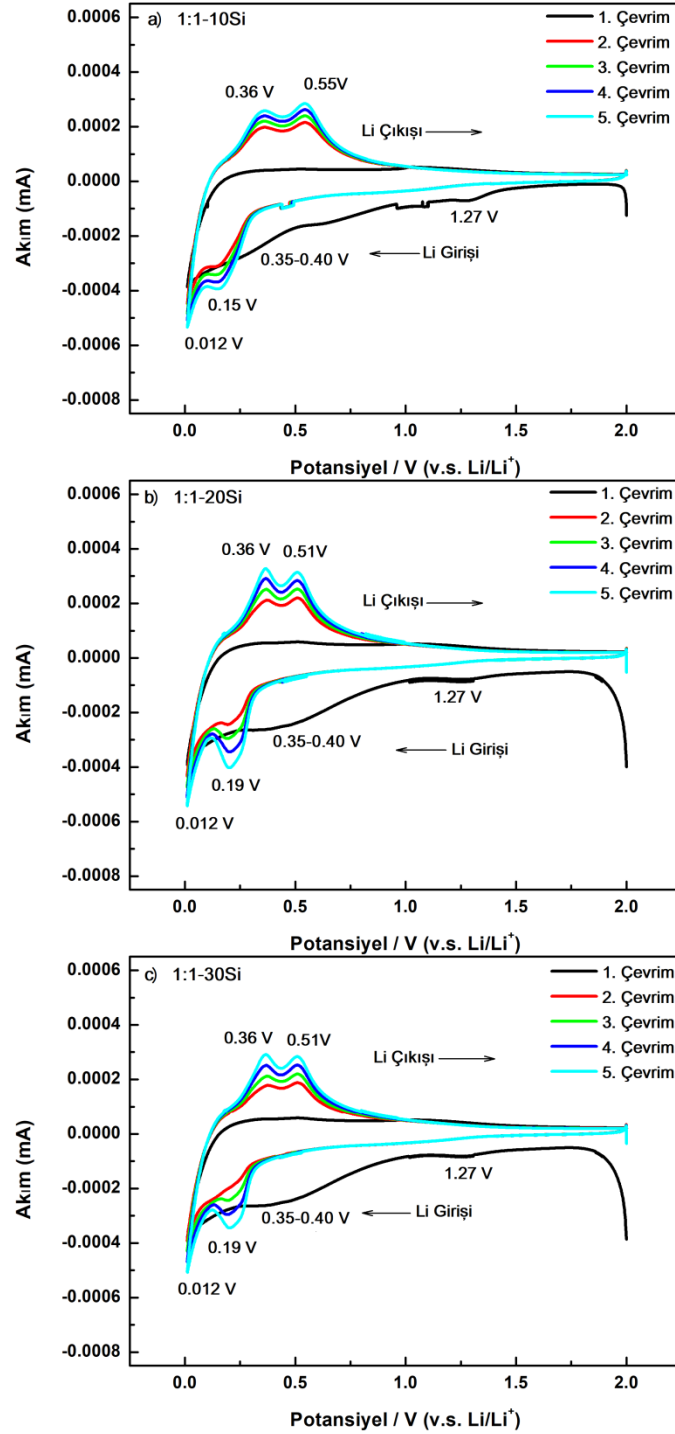
6.4. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizi Sonuçları

Tez çalışmasında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotların elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının ilk adımında çevrimsel voltametri analizleri uygulanmıştır. CV analizleri ile bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşen reaksiyonların redoks potansiyellerinin belirlenmesi mümkün olmakla beraber redoks potansiyelleri arasında meydana gelen polarizasyon değerleri ile elektro aktif türlerin kararlılığı ya da reaksiyonların tersinirliği hakkında da yorum yapılabilmektedir. Tez kapsamında üretilen her bir serbest kompozit elektrot için CV analizleri 0,01-2,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş olup 0,5 mV/s sabit tarama hızı uygulanmıştır. Voltametri tekniğinde tarama hızının değişimi ile redoks potansiyeli değerleri değişebildiği gibi, reaksiyonları temsil eden piklerin şiddetlerinde de değişme meydana gelebildiği için, farklı hücrelerin analizinde doğru

karşılaştırma yapılabilmesi için eşit tarama hızlarının kullanılması önem taşımaktadır.

Şekil 6.15.'de %10, %20 ve %30 oranında silisyum ve 1:1 ÇDKNT:iGO iskeletinden meydana gelmiş iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlara uygulanmış 5 çevrimlik CV analizi sonuçları sunulmuştur.

Çevrimsel voltametri grafiklerinde yarı hücrelerde gerçekleşen silisyum-lityum alışım reaksiyonlarının potansiyel değerleri yaklaşık olarak belirtilmiş olup her bir voltametri diyagramı kıyaslama yapılabilmesi açısından eşit skala ile sunulmuştur. Her bir anoda ait yarı hücrenin analizinin ilk çevriminin katodik bölgesinde, yaklaşık 1,3V potansiyel değerinde ve 0,35-0,40V potansiyel aralığında görülen pikler, meydana gelen elektrolit bozunmasının sonucunda elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakasından kaynaklanmakta olup meydana gelen bu reaksiyon farklı çalışmalarda da rapor edilmiştir [219,256,257]. 1,3V değerinde gözlemlenen SEI oluşumuna ait bu pikin müteakip çevrimlerde görülmemiş olması, kararlı SEI tabakasının oluşumunun ilk çevrimde tamamlandığının kanıtıdır. Kararlı SEI tabakasının varlığının, elektrolitin elektron geçişleri ile birlikte sürekli olarak indirgenmesini engelleyici özelliği ve hücrenin kararlılığı açısından önemi önceki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır. CV sonuçlarında SEI oluşumunun ilk çevrimde tamamlandığı sonucuna varılması üretilen kompozit elektrot yapısının morfolojik özelliklerinin tasarlanan biçimde elde edildiği noktasında kanıt özelliği taşımaktadır. Silisyum esaslı elektrotlarda SEI tabakasının kararsız oluşu, silisyum ile elektrolitin direkt teması sonucu silisyum partiküllerinin yüzeyinde meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Silisyumun hacimsel değişimlerinden dolayı SEI tabakası hasara uğramakta ve tekrar tekrar oluşarak elektrolit tüketimine yol açmaktadır. Yumurta-kabuk silisyum partiküllerinde silisyumun karbon tabakası tarafından hapsedilerek elektrolit-silisyum temasının engellenmesi yolu ile kararsız SEI tabakasının önüne geçildiğinin göstergesi CV sonuçlarında da gözlemlenen kararlı SEI tabakasının elde edilmesidir. Bu durum literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda da yumurta-kabuk morfolojisinin silisyum esaslı anotlara sağladığı pozitif etki olarak bahsedilmektedir [169,258].



Şekil 6.15. Ağırlıkça a)%10, b)%20, c)%30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri.

CV eğrilerinin katodik bölgeleri incelendiğinde silisyum-lityum alaşımlarının (Li_xSi) oluşumunu temsil eden ilk indirgenme pikinin yaklaşık 0,012V potansiyel değerinde elde edildiği görülmektedir. Devam eden çevrimlerde elde edilen çevrimsel voltametri eğrilerinde, katodik bölgede silisyum ve lityum alaşımlarının oluşmasını

temsil eden, yaklaşık 0,2V potansiyel değerinde konumlanmış diğer bir pike daha rastlanmaktadır. 0,2V potansiyel değerinde oluşan bu pikin ilk çevrimde görülmemesinin sebebi, ilk çevrim sonrası 0,012V değerinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu kristalin silisyumun yapısal bir dönüşüme uğrayarak amorflaşması ve ikinci çevrimden itibaren 0,2V potansiyel değerinde yeni alaşımlanma reaksiyonlarının meydana gelmeye başlamasıdır [259]. Silisyumun amorflaşması ve kristalin silisyum-lityum alaşımlarının meydana gelmesinden kaynaklanan bu pikler $Li_{12}Si_7$ ve $Li_{15}Si_4$ (3579 mAhg^{-1}) fazlarının kademeli olarak oluşumunu temsil etmektedirler [260]. Katodik bölgede elde edilen bu piklerin her ikisi de 5. çevrimin sonuna kadar gözlemlenmiş olup, bu sonuç lityumlanma reaksiyonlarının tersinir karakterde olduğunu göstermektedir. Çevrimsel voltametri analizlerinin katodik bölgelerinde çeşitli reaksiyonları temsil eden bu pikler ÇDKNT:iGO 1:1 oranı ile hazırlanmış her üç farklı silisyum içeriğine sahip kompozit elektrot için farklı şiddetler göstererek elde edilmişlerdir. Benzer birçok çalışmada rastlandığı gibi her üç elektrottan elde edilen voltametri eğrilerinde, katodik ve anodik bölgede elde edilen pik şiddetleri ilerleyen çevrim sayısı ile artmış olup bu artış meydana gelen bir aktivasyon prosesine atfedilmektedir [261,262]. Şekil 6.15.'de sunulan çevrimsel voltametri sonuçlarına ait diyagramların anodik bölgeleri incelendiğinde ise ikinci çevrimden itibaren yaklaşık 0,36V ve 0,51V potansiyel değerlerinde konumlanmış iki adet pikin varlığı görülmektedir. Bu pikler lityumlanma reaksiyonları ile oluşan silisyum-lityum alaşımlarının tersinir olarak bozunmasını temsil etmektedir [263]. Çevrim sayısının artması ile beraber katodik bölge piklerine benzer davranış sergileyerek anodik bölge piklerinde de aktivasyon sonucu şiddet artışı gözlemlenmiş olup katodik piklerin tersinir özelliğine benzer şekilde, ilerleyen çevrimlerde gözlemlenen anodik pikler de reaksiyonların tersinir olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm numunelerde bir çift indirgenme ve bir çift de yükseltgenme piki elde edilmiş olup, iki aşamalı tersinir şarj ve deşarj proseslerinin meydana geldiği sonucu çıkarılabilir. İlave olarak üç anodun da çevrimsel voltametri eğrileri dikkatle incelendiğinde, indirgenme ve yükseltgenme potansiyel değerlerinde artan çevrim sayısı ile değişim meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Lee ve ark. [264] ile Li ve ark. [257] gerçekleştirdiği çalışmalarda artan çevrim sayıları ile meydana gelen redoks potansiyeli artışının artan kinetik

polarizasyon, iç direnç ya da elektrot bileşenleri arasındaki zayıf ara yüzey kararlılığından kaynaklandığı rapor edilmiştir. ÇDKNT:iGO 1:1 anotlarında potansiyel artışı gözlemlenmemiş olup, anotların bahsedilen olumsuzluklardan etkilenmediği sonucuna varılabilir. Kararsız SEI tabakası ve bu tabakanın tekrarlayan çevrimlerde sürekli olarak oluşması da potansiyel değerlerinde artışa sebep olmakta olup bu durumun CV analizinde gözlemlenmemesi, kararlı SEI tabakasının elde edildiği sonucunu ortaya koymaktadır [263].

Çevrimsel voltametri analizlerinde, redoks reaksiyonlarının meydana gelmesi sonucu elde edilen potansiyel-akım grafiklerinde, bir elektro aktif çiftin (silisyum-lityum) redoks potansiyeli değerleri ile o çiftin seçilen voltaj aralığında meydana getireceği reaksiyonlar karakteristik değerlerde temsil edilmektedir. Bunun ile birlikte tekrarlanan çevrimler ile yapılan testlerde redoks potansiyellerinde değişimler meydana gelebilmekte ve bu değişimler, elektrokimyasal hücrenin stabilitesi hakkında yorum yapılabilmesini mümkün kılmaktadır [265]. Bunun yanında pik şiddetlerinin kıyaslanması ile oluşturulan lityum iyon pil yarı hücresinin kapasite özellikleri ya da elektrokimyasal aktiviteleri kıyaslanabilir.

Tablo 6.2.'de 1:1-10Si, 1:1-20Si ve 1:1-30Si olarak adlandırılan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait çevrimsel voltametri analizinin 5. çevrimine ait redoks potansiyelleri, akım değerleri ve anodik-katodik pikler arası polarizasyon farkı değerleri sunulmuştur. Elektrot polarizasyonu değeri basit olarak " $\Delta E = E_{\text{yükseltgenme}} - E_{\text{indirgenme}}$ " şeklinde ifade edilmekte olup daha düşük polarizasyon değerleri daha kısa difüzyon mesafesi, daha hızlı lityum interkalasyon-deinterkalasyon prosesleri ya da daha iyi bir elektrot performansı anlamı taşımaktadır [265,266]. Priyono ve ark. [267] yapmış olduğu çalışmada ise daha yüksek polarizasyon farkının daha kalın elektrot kullanımının elektron akışı için negatif etkiye sahip olduğu ve daha yüksek ohmik polarizasyon sonucu karşılaşılabilecek daha kötü elektrot performansına işaret edebileceğini rapor etmişlerdir.

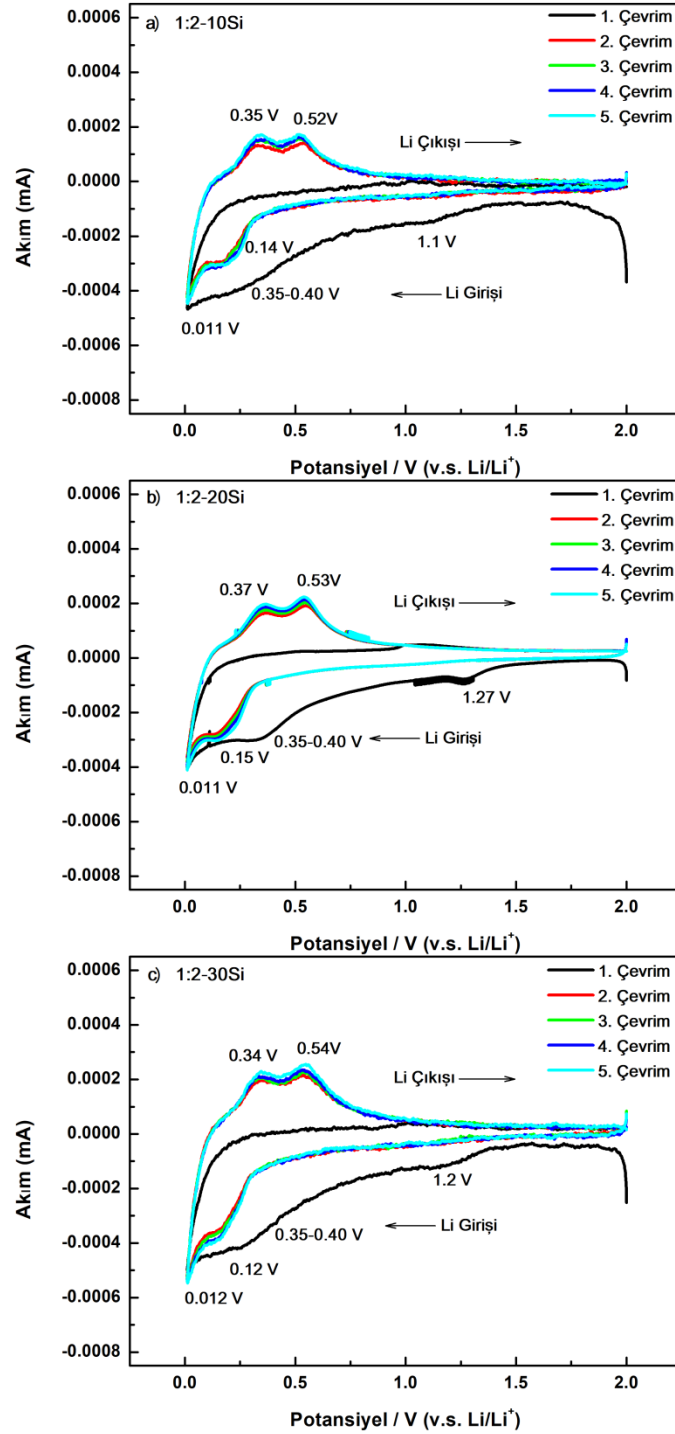
Tablo 6.2. ÇDKNT:iGO oranı 1:1 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler.

| Elektrot | E_{k1} (V) | E_{k2} (V) | E_{a1} (V) | E_{a2} (V) | $\Delta E1$ (V) | $\Delta E2$ (V) | I_{k1} (mA) | I_{k2} (mA) | I_{a1} (mA) | I_{a2} (mA) |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1:1-10Si | 0,0113 | 0,1443 | 0,3634 | 0,5434 | 0,3521 | 0,3991 | 0,5330 | 0,3938 | 0,2581 | 0,2844 |
| 1:1-20Si | 0,0128 | 0,1983 | 0,3684 | 0,5094 | 0,3556 | 0,3111 | 0,5421 | 0,4032 | 0,3275 | 0,3138 |
| 1:1-30Si | 0,0112 | 0,1973 | 0,3664 | 0,5084 | 0,3552 | 0,3111 | 0,5077 | 0,3446 | 0,2912 | 0,2836 |

Tablo 6.2.'de sunulan indirgenme-yükseltgenme polarizasyonu verileri incelendiğinde, değerler arasında çok büyük bir farklılık göze çarpmadığı görülmektedir. Bununla beraber $\Delta E1$ verileri her üç elektrot için neredeyse aynı iken $\Delta E2$ değerleri %10Si içeren elektrot için daha yüksek bulunmuştur. Karbon nanotüp oranları ve indirgenmiş grafen oranlarının eşit olduğu bu üç elektrotun lityum iyon difüzyon özelliklerinin birbirine yakın olması beklenen bir durum olmak ile beraber düşük silisyum miktarının, %10 silisyum içeren numune de daha zayıf elektrokimyasal aktiviteye yol açmasından dolayı bir miktar polarizasyon farkı oluşturduğu düşünülebilir. Aynı CV eğrilerinin pik şiddetlerine ve Tablo 6.2.'de sunulan pik şiddeti değerlerine bakıldığında %20 silisyum içeren numunenin en yüksek akım değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir ve hem polarizasyon değerleri hem de akım şiddetleri nedeniyle bu numunenin en iyi performansı göstermesi beklenebilir. Aslında burada beklenen en yüksek silisyum içeriğine sahip olması sebebiyle en şiddetli pikleri %30 silisyum içeren numunenin göstermiş olmasıdır fakat yüksek miktarda yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin iskelet yapısına girişi ile birlikte, yapıda bozulmalara ya da süreksizliğe yol açarak difüzyon ve elektriksel iletkenlik kabiliyetinde bozulma meydana getirdiği sonucuna varılmıştır.

Şekil 6.16.'da % 10, %20 ve %30 oranında silisyum 1:2 ÇDKNT:iGO iskeletinden meydana gelmiş iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlara uygulanmış 5 çevrimlik CV analizi sonuçları sunulmuştur. ÇDKNT:iGO 1:1 numunelerinde elde edilen sonuçlara benzer şekilde, ÇDKNT:iGO 1:2 numunelerinde de yaklaşık 1,3V değerinde ve 0,35-0,40V aralığında tüm yarı hücrelerin CV analizinin ilk çevriminin katodik bölgesinde, elektrolitin elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi yolu ile indirgenmesini ve elektriksel olarak pasif SEI tabakasının oluşumunu temsil eden

pikler gözlemlenmiştir. SEI oluşumunu temsil eden bu piklerin sadece birinci çevrimde görülmesi ve takip eden çevrimlerde kaybolması, SEI oluşum reaksiyonlarının tersinir olmadığını ve istendiği gibi ilk çevrimde meydana gelerek kararlı bir pasivasyon tabakası oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 6.16. Ağırlıkça a)%10, b)%20, c)%30 silisyum oranları ile üretilen CDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotrlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri.

CV eğrilerinin katodik bölgelerinde ikinci çevrimden itibaren görülmeye başlanan yaklaşık 0,15V ve 0,012V civarında konumlanmış pikler, önceki sonuçlara uygun olarak kristalin silisyumun lityum girişi sonucu amorflaşarak Li_xSi (çoğunlukla $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$) ve $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşımlarının oluşumunu temsil etmektedirler.

Daha önceden bahsedildiği gibi kristalin silisyumun lityum ile reaksiyona girerek silisyum-lityum bileşiklerinin elektrokimyasal olarak oluşması iki aşamalı bir proses olarak meydana gelmektedir. 0,15V değerindeki pik ile temsil edilen reaksiyon sonucu amorf $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ fazı oluşurken ikinci olarak 0,012V civarında görülen reaksiyon ile $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ kristalin fazının oluştuğu önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir [268,269].

Şekil 6.16.'da sunulan CV analizi sonuçlarının anodik bölgesinde her numunenin yaklaşık 0,35-0,37V ve 0,52-0,54V değerleri aralığında, silisyum yapısından lityum iyonlarının ayrılmasını temsil eden yükseltgenme pikleri görülmektedir. Görülen bu pikler Li_xSi ve $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşımlarının tersinir olarak amorf silisyuma dönüşümünü sağlayan reaksiyonları temsil etmekte olup ÇDKNT:iGO 1:1 elektrotlarının CV sonuçları ile uyum göstermektedirler. ÇDKNT:iGO 1:2 numunelerinin CV analizi sonuçlarında, ilerleyen çevrimler sonucu redoks potansiyellerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiş olup reaksiyonların 5 çevrim boyunca tersinir olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bununla beraber önceki sonuçlara benzer olarak silisyumun aktivasyonu sonucu, devam eden çevrimler ile birlikte pik şiddetlerindeki artış CV eğrilerinden gözlemlenebilmektedir.

Tablo 6.3.'de 1:2-10Si, 1:2-20Si ve 1:2-30Si olarak adlandırılan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait çevrimsel voltametri analizinin 5. çevrimine ait redoks potansiyelleri, akım değerleri ve anodik-katodik pikler arası polarizasyon farkı değerleri sunulmuştur. CV eğrilerine ait veriler incelendiğinde, en şiddetli piklerin genel olarak 1:2-30Si numunesinden elde edildiği görülmektedir. Artan silisyum miktarının pik şiddetlerinde artışa neden olabileceği, silisyum-lityum reaksiyonlarının artışı nedeni ile meydana gelmiş olması ön görülebilir bir sonuçtur.

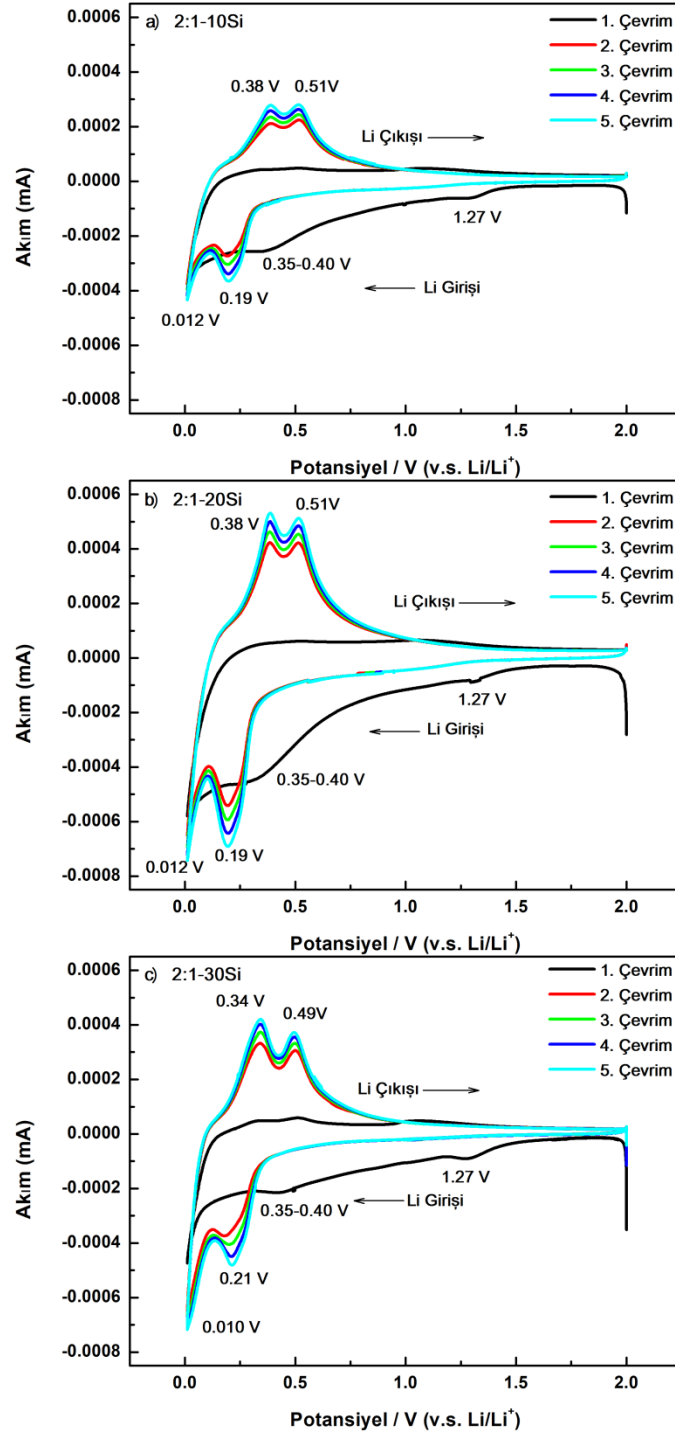
Tablo 6.3. ÇDKNT:iGO oranı 1:2 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler.

| Elektrot | E_{k1} (V) | E_{k2} (V) | E_{a1} (V) | E_{a2} (V) | $\Delta E1$ (V) | $\Delta E2$ (V) | I_{k1} (mA) | I_{k2} (mA) | I_{a1} (mA) | I_{a2} (mA) |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1:2-10Si | 0,0112 | 0,1376 | 0,3494 | 0,5134 | 0,3382 | 0,3758 | 0,4464 | 0,3181 | 0,1706 | 0,1727 |
| 1:2-20Si | 0,0122 | 0,1501 | 0,3704 | 0,5374 | 0,3582 | 0,3873 | 0,4109 | 0,3035 | 0,1972 | 0,2234 |
| 1:2-30Si | 0,0122 | 0,1250 | 0,3434 | 0,5394 | 0,3312 | 0,4144 | 0,5472 | 0,4031 | 0,2293 | 0,2539 |

Farklı silisyum miktarları ile oluşturulmuş elektrotların polarizasyon farkı değerleri incelendiğinde çok büyük farklara rastlanmadığı tespit edilmiş olup, eşit ÇDKNT:iGO oranları ile oluşturulan bu elektrotlarda çok büyük polarizasyon farkı elde edilmemesinin beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir.

Şekil 6.17.'de % 10, %20 ve %30 oranında silisyum 2:1 ÇDKNT:iGO iskeletinden meydana gelmiş iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlara uygulanmış 5 çevrimlik CV analizi sonuçları sunulmuştur. CV eğrilerinin ilk çevriminde, 1,27V potansiyel değerinde ve 0,35-0,40V aralığında konumlanan katodik pikler görülmüş olup bu pikler SEI oluşumundan kaynaklanmaktadır. Diğer numunelerden elde edilen sonuçlar ile aynı olarak bu pik takip eden çevrimlerde gözlemlenmemiş olup kararlı SEI tabakasının oluşumunu işaret etmektedir.

Katodik bölgede görülmüş olan yaklaşık 0,19V ve 0,012V potansiyel değerlerinde karşımıza çıkan pikler daha önce de bahsedildiği gibi silisyum-lityum alaşımlarının oluşumunu temsil eden piklerdir. Anodik bölgede 0,38V ve 0,51V potansiyel değerlerinde bulunan pikler silisyum ve lityum alaşımlarının ayrışma reaksiyonlarını göstermektedirler. ÇDKNT:iGO 2:1 oranı ile hazırlanmış olan tüm numunelerin CV eğrilerinde görülen lityum-silisyum alaşım reaksiyonlarını temsil eden pikler 5 çevrim boyunca elde edilmiş olup tersinir karakterdedirler. Ayrıca artan çevrim sayısı ile beraber piklerin temsil ettiği redoks potansiyel değerlerinde artış meydana gelmemiş olması, elektrotların elektrokimyasal kararlılıklarının göstergesi niteliği taşımaktadır.



Şekil 6.17. Ağırlıkça a)%10, b)%20, c)%30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait çevrimsel voltametri eğrileri.

Tablo 6.4.'de sunulan verilerden ÇDKNT:iGO oranı 2:1 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait polarizasyon farkları incelendiğinde %10 ve %20 silisyum içeren kompozitlerin polarizasyon değerlerinin benzer olduğu fakat %30 silisyum içeren numunenin polarizasyon

değerinin diğer iki numuneye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç artan silisyum miktarı sonucu azalan lityum iyon difüzyonu mesafesi ya da daha hızlı lityum-silisyum reaksiyonları ile ilişkilendirilebilir. Bununla beraber pik şiddetleri incelendiğinde en yüksek akım %20 silisyum içeren numuneden elde edildiği görülmektedir.

Tablo 6.4. ÇDKNT:iGO oranı 2:1 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara ait CV analizinin 5. çevriminden elde edilen sayısal değerler.

| Elektrot | E_{k1} (V) | E_{k2} (V) | E_{a1} (V) | E_{a2} (V) | $\Delta E1$ (V) | $\Delta E2$ (V) | I_{k1} (mA) | I_{k2} (mA) | I_{a1} (mA) | I_{a2} (mA) |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 2:1-10Si | 0,0102 | 0,1973 | 0,3893 | 0,5154 | 0,3791 | 0,3181 | 0,4371 | 0,3653 | 0,2783 | 0,2800 |
| 2:1-20Si | 0,0112 | 0,1954 | 0,3864 | 0,5145 | 0,3752 | 0,3191 | 0,7427 | 0,6907 | 0,5312 | 0,5119 |
| 2:1-30Si | 0,0105 | 0,2144 | 0,3424 | 0,4964 | 0,3319 | 0,2820 | 0,7172 | 0,4812 | 0,4200 | 0,3720 |

iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan CV analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, 9 farklı elektrot ile hazırlanan her bir yarı hücrenin, kararlı ve tersinir silisyum-lityum alaşımlama reaksiyonları gösterdiğini söyleyebiliriz. 5 çevrim boyunca uygulanan CV testlerinde, her hücrede ilk çevrimde tersinmez SEI oluşum reaksiyonu gerçekleşmiş olup bu reaksiyonun devamını gösterecek herhangi bir CV verisine ilerleyen çevrimlerde rastlanmamıştır. Silisyum-lityum arasında meydana gelen alaşımlama reaksiyonları her bir yarı hücrede iki adımda meydana gelmiş olup bu alaşımların bozulması yine iki basamaktan oluşacak şekilde gerçekleşmiştir. Bahsedilen alaşımlama ve de-alaşımlama reaksiyonları tüm kompozit anotlar ile oluşturulmuş yarı hücrelerde yaklaşık aynı potansiyel değerlerinde meydana gelmiş olmakla beraber CV analizinin ilerleyen çevrimlerinde bu potansiyel değerlerinin değişmemesi hücrelerin stabil olduğunu belirten önemli bir göstergedir.

Hesaplanan redoks potansiyellerindeki polarizasyon değerleri tüm numuneler için genel olarak yaklaşık bulunmuş olsa da özellikle $\Delta E2$ değerlerinin yüksek oluşuyla ÇDKNT:iGO 1:2 elektrotları dikkat çekmektedir. Buradan çıkarılacak sonuç kompozit elektrot yapısındaki karbon nanotüp miktarının azalması ile birlikte lityum iyonları için difüzyon mesafesinin arttığı ya da lityumlanma reaksiyonlarının kinetiğinde bir zayıflama meydana geldiği yönünde olacaktır. Aynı ayrıma $\Delta E1$

değerlerinde net olarak rastlanamamıştır. Kompozit elektrot yapısındaki karbon nanotüp miktarının artışı polarizasyon değerlerinde bir miktar iyileşmeyi ortaya çıkarmıştır. Bunun ile birlikte kompozit elektrotlarda silisyum oranının ağırlıkça artması özellikle 1:1 ve 2:1 ÇDKNT:iGO elektrotlarında polarizasyon değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Karbon nanotüp miktarının belirli bir oranın üzerinde olması, lityum iyon difüzyonu mekanizmasını iyileştirmesi ve artan silisyum oranları ile birlikte elektrokimyasal kinetiğin gelişmesine sebep olmuşken daha az karbon nanotüp içeren 1:2-20 ve 1:2-30 elektrotlarında tam tersi bir sonucun doğmasını sağlamıştır. Akım değerleri için tüm anotlar arası bir kıyaslama yapıldığında 2:1 oranında ÇDKNT:iGO ile hazırlanan elektrotlarda çok açık bir gelişme görüldüğü söylenebilir. Karbon nanotüp miktarının artmasının çok daha iyi bir lityumlanma reaksiyonu mekanizmasına izin verdiği sonucu elde edilen tüm pik şiddetleri ile desteklenmektedir.

6.5. Elektrokimyasal Empedans Analizi (EIS) Sonuçları

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal reaksiyon hızlarının anlaşılabilmesi ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların özelliklerinin gözlemlenebilmesi için uygulanan çok etkin bir yöntemdir. Empedans terimi direnç, kapasitör ve indüktör gibi elemanlardan oluşan bir devrede, akıma karşı oluşturulan karmaşık bir direnç olarak tanımlanabilir. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değişimlerini anlamak, uygun malzeme dizaynının sağlanması, porozite optimizasyonu ya da aktif malzeme bileşiminin ayarlanabilmesi için gereklilik oluşturmaktadır. Özellikle silisyum esaslı lityum iyon pil anotlarının sahip olduğu bazı dezavantajlar bu gerekliliği daha önemli bir hale getirmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, lityum iyon pillerde meydana gelen kimyasal süreçlerin kinetik incelemesinin yapılabildiği çok güçlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, kullanılan anotlara ait ölçülebilen en önemli özelliklerden birine yük transfer direnci örnek olarak gösterilebilir. Empedans spektroskopisi ile ölçülebilen yük transfer direnci ve diğer bazı özellikler ile hücre bileşenlerinin iç dirençleri hakkında önemli verilerin elde edilebilmesi mümkündür.

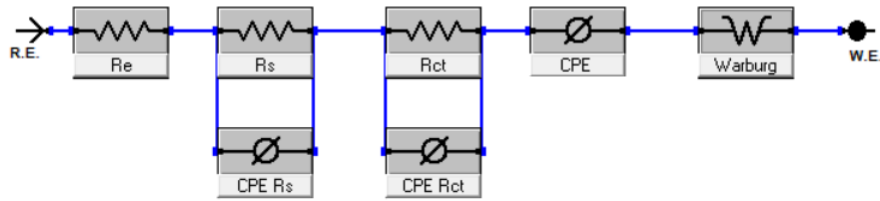
Yük transfer direnci direkt olarak lityum iyonları ve aktif malzeme arasındaki elektron transfer prosesleri ile ilişkilidir. Burada kastedilen bir elektronun aktif partikül yüzeyine direkt olarak ulaşabilmesi olup, zayıf elektriksel kontakt yada yüksek elektron transfer direnci varlığında yüksek yük transfer direnci değerlerinin oluşacağı ve dolayısı ile lityum iyonu indirgenme/yükseltgenme kinetiklerinin zayıflayacağıdır [270].

Elektrokimyasal empedans spektrokobisi analizi gerçekleştirilirken, hücreye belirli genlikte fakat değişken frekanslarda akım uygulanır ve sistemin elektriksel voltaj cevabı ölçülerek elektrokimyasal sistemin karakterizasyonu gerçekleştirilir. Uygulanan analiz sonucunda Nyquist ve Bode diyagramları olarak adlandırılan, hücre hakkında pek çok veri sunan diyagramlar elde edilir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda da empedans analizi sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan Nyquist Eğrileri, Ohm kanunu ile türetilen Z' (gerçek) ve Z'' (imajiner) olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedirler. Bir Nyquist eğrisi incelenirken, tanımladıkları farklı özellikler sebebi ile eğriyi düşük, orta ve yüksek frekanslı bölgelere ayırmak mümkündür. Düşük frekanslı bölgede, empedans spektroskopisi sabit eğimli düz bir çizgi şeklinde görülürken bu bölge difüzyon olaylarını karakterize etmektedir. Orta frekanslı bölgede, elektrot yüzeylerinde meydana gelen yük transfer reaksiyonlarından kaynaklanan baskılanmış bir yarı daire görünümünü alır. Yüksek frekans bölgesinde spektroskopi küçük bir eğri görünümündedir ve x eksenine yakın bir bölgede bulunmaktadır. Yüksek frekans bölgesi pilin ya da elektrokimyasal hücrenin indüktansı ve ohmik direnci ile ilişkilidir [229].

Tez çalışması kapsamında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara, yapı farklılıklarının empedans özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek ve empedans özelliklerindeki değişimlerin pil performansına etkilerinin incelenebilmesi adına elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri uygulanmıştır. Testler her bir kompozit anot için 1000kHz-0,2Hz aralığında gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber, hazırlanan Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına empedans analizi uygulanmış olup yapıdaki indirgenmiş

grafen oksit ve karbon nano tüp etkisinin elektrokimyasal özelliklere etkisi incelenmiştir.

Elektrot-çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans datasına karşılık gelen eş bir değer devre şeması kullanılarak modellenebilirler. Genel olarak bir batarya hücresinde kullanılan devre elemanları çift-tabaka kapasitansı (C_p), elektrolit çözeltisinin meydana getirdiği ohmik direnç (R_s), elektron transfer direnci (R_{ct}) ya da elektrot arayüzeyi ve bulk çözelti arasında gerçekleşen iyon difüzyonu kaynaklı Warburg empedansı (W) olarak örneklenebilir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin kantitatif değerlendirilmesinin mümkün olabilmesi için, bahsedilen eşdeğer devre elemanlarının farklı kombinasyonları ile söz konusu hücreye uygun bir eşdeğer devre oluşturulmalı ve daha sonra bu devre belirli yazılımlar vasıtası ile elde edilen Nyquist grafiklerine uydurulmalıdır. Devre çizimi ve datalar ile eşleştirilme işleminin sonucunda devre elemanlarının her birinin hücre içerisinde temsil ettiği direnç değerleri sayısal olarak elde edilerek gereken değerlendirmeler yapılabilmektedir [271]. Tez çalışmasında empedans analizleri gerçekleştirilmiş olan anotlara ait eşdeğer devre şeması Şekil 6.18.'de sunulmuştur. Gamry Echem Analyst yazılımı ile oluşturulan bu eş değer devre şeması yine aynı yazılım kullanılarak Nyquist eğrileri ile denkleştirilmiş olup denkleştirme uygunluğu her hücre için 4×10^{-4} (Goodness of Fit) hata oranından daha az seviyededir.

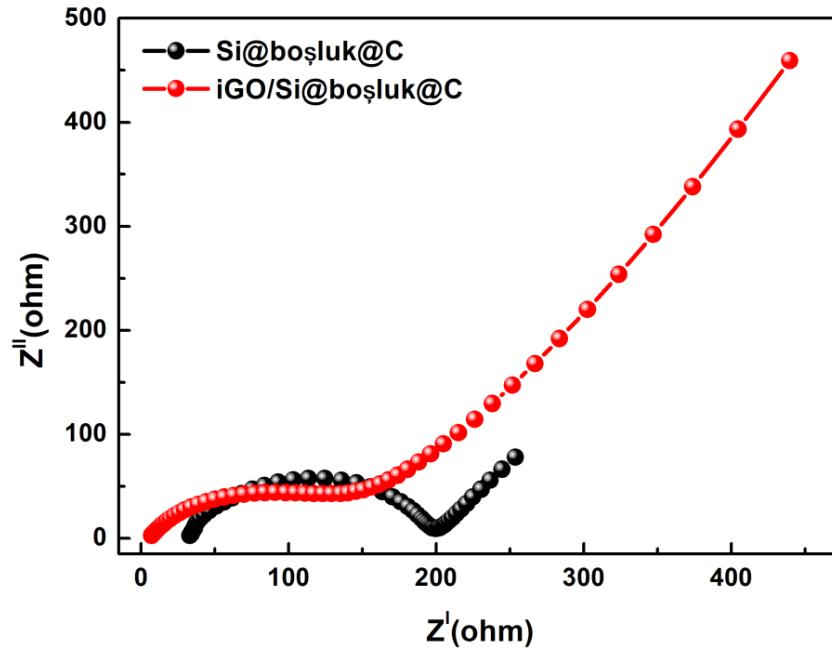


Şekil 6.18. Empedans analizlerinde elde edilen Nyquist eğrilerini temsil eden eşdeğer devre şeması.

Şekil 6.18.'de tez çalışması kapsamında üretilen anotlar ile hazırlanan yarı hücreleri temsil eden elektriksel devre görülmektedir. Nyquist eğrileri ile çok iyi uyuma sahip devrede R_e , R_s ve R_{ct} olmak üzere üç adet direnç elemanı, R_s ve R_{ct} direncine

paralel bağı sabit faz elemanları ile devre sonuna ekleniş bir adet sabit faz elemanı ve bir adet Warburg direnci bulunmaktadır. Re direnci hücreyi oluşturan seperatör, elektrot ve elektrolit gibi bileşenlerin toplam ohmik direncini temsil etmektedir. Bu direncin Nyquist eğrilerindeki karşılığı, eğrinin x-ekseni ile kesiştiği noktaya karşılık gelen Z' değerine denk gelmektedir. Devrede bulunan ikinci direnç elemanı R_s ise Nyquist grafiğinin yüksek frekanslı bölgesinde gözlemlenen küçük eğriyi temsil eder ve bu eleman literatürde yüzey pasivasyon filmi (SEI) veya elektrolit temas direnci olarak tanımlanmaktadır [246]. Nyquist eğrilerinin orta frekanslı bölgesinde görülen yarı dairenin yarıçapı yük transfer direncini sayısal olarak göstermekte olup eşdeğer devrede R_{ct} devre elemanı ile temsil edilmektedir. Düşük frekanslı bölgede gerçekleşen difüzyon esaslı prosesler genel olarak bir Warburg ya da sabit faz elemanı ile gösterilmektedir [272,273]. Tez çalışması kapsamında yapılan devre eşleştirme çalışmalarında, elde edilen Nyquist eğrileri için Warburg direncinin ve sabit faz elemanının birlikte kullanılması, en düşük hata oranı veren devre denkleme işleminin iki elemanın birlikte kullanıldığı durumda gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.19.'da iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlar ile kıyaslamak amacı ile üretilen Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına uygulanan empedans analizi sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri sunulmuştur. İki anodun eğrileri kıyaslandığında iGO/Si@boşluk@C anoda ait eğrinin yüksek frekans bölgesinde x-eksenine denk gelen noktadaki Z' değerlerinin, çamur metodu ile hazırlanan Si@boşluk@C anoda göre daha küçük olduğu dikkat çekmektedir. Serbest elektrot olarak üretilen iGO/Si@boşluk@C anodunun akım toplayıcı üzerine bağlayıcı kullanılarak üretilen Si@boşluk@C anoda göre çok daha düşük Re değerine sahip olması, serbest elektrot kullanımının hücre özelliklerine ilk katkısı olarak burada ortaya çıkmaktadır. Serbest elektrotta akım toplayıcı ve polimerik bağlayıcı kullanılmaması, hücre elemanlarının toplam direncini önemli miktarda düşürmüştür. Literatürde çeşitli serbest lityum iyon pil elektrotları ile yapılan çalışmalarda, direnç düşüşünde gözlemlenen benzer sonuçlar ile karşılaşmak mümkündür [274,275].



Şekil 6.19. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlara uygulanan empedans analizlerine ait Nyquist eğrileri.

Tablo 6.5.'de Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarının Nyquist eğrileri ile eşdeğer devrenin denkleştirilmesi sonucunda elde edilen direnç değerleri sunulmuştur. İki elektrottan oluşturulan yarı hücrenin direnç değerleri karşılaştırıldığında, Re değerinin iGO/Si@boşluk@C düşük olduğu tespit edilmiş olup sebebi daha önce açıklanmıştır. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlardan elde edilen R_s değerleri sırası ile $103,2\Omega$ ve $11,59\Omega$ olarak ölçülmüş olup bu direnç değeri de iGO/Si@boşluk@C anot ile oluşturulan hücrede çok daha düşük bulunmuştur. R_s değerlerindeki farklılığın iGO/Si@boşluk@C anodunun yapısında bulunan indirgenmiş grafen oksit tabakalarının varlığından kaynaklandığı düşünülmekte olup benzer sonuçlara diğer çalışma grupların çalışmalarında da rastlanmıştır [276–278].

Tablo 6.5. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri.

| Elektrot | Re(Ω) | Rs(Ω) | Rct(Ω) |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Si@boşluk@C | 31,83 | 103,2 | 186,2 |
| iGO/Si@boşluk@C | 5,43 | 11,59 | 114,5 |

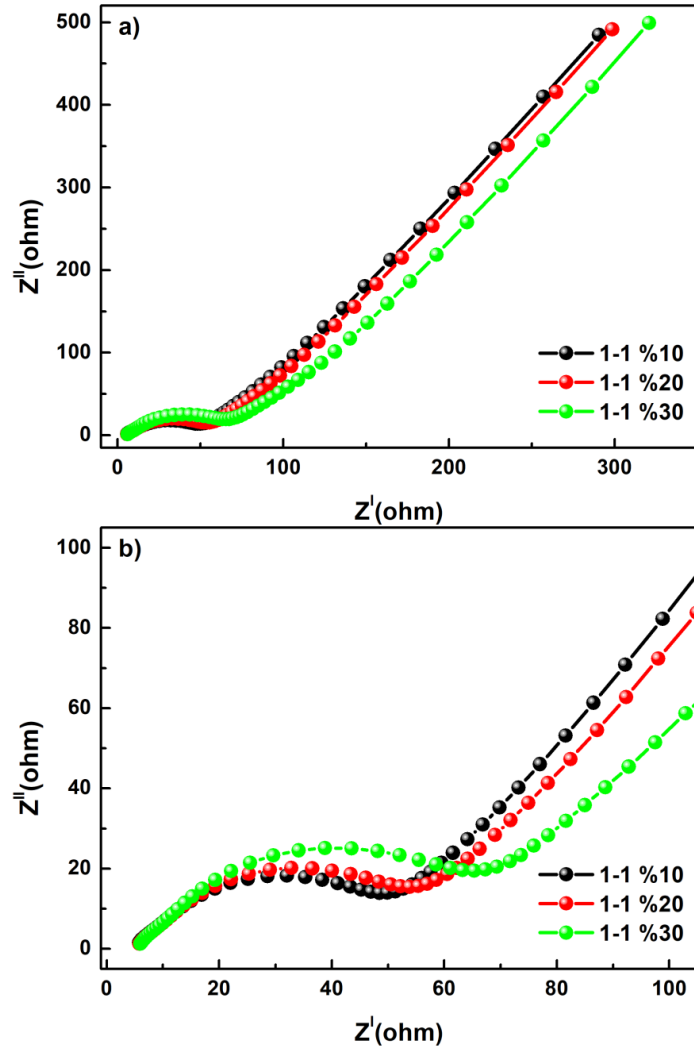
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi ile lityum iyon pillerin elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında gösterecekleri önemli bir özellik olan yük

transfer dirençleri de belirlenebilmektedir. Elektronların iyonlar ya da moleküller arasından geçişine karşı bir direnç olarak tanımlanan bu değer, özellikle lityum iyon pilin elektrokimyasal kinetiği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Yük transfer direncinin değeri, elektrot yapılarında reaktif bileşenlerin aktif yüzey alanlarını ve elektriksel iletkenliği arttıran katkılar vasıtası ile birlikte düşüş göstermektedir. Tez çalışmasında incelenen Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotların empedans analizleri sonucunda yük transfer değerlerinde indirgenmiş grafen oksit katkısı ile ciddi düşüşlerin sağlanabildiği tespit edilmiştir. Si@boşluk@C için hesaplanan yük transfer değeri 186,2Ω iken, iGO/Si@boşluk@C anodu için R_{ct} değeri 114,5Ω seviyesine düşürülmüştür. Tokur ve ark. [279] gerçekleştirmiş olduğu benzer çalışmada silisyum esaslı anotlara yapılan indirgenmiş grafen oksit katkısı ile yük transfer direncinde ciddi bir düşüşün meydana geldiğini rapor etmişler ve bu düşüşün iyi elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip grafen tabakalarının anot bütününde iletkenliği arttırarak partiküllerin elektriksel izolasyonunu azalttığı ve daha hızlı Li^+ kinetiği sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit katkısının ve serbest elektrot kullanımının, hücrenin empedans özelliklerine sağlamış olduğu pozitif katkısı, karşılaştırılan iki anodun EIS analizi sonuçları ile açıkça görülmektedir. Tez çalışmasının temelini oluşturan diğer nokta olan karbon nanotüp katkısının etkileri, farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit ve çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak hazırlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına uygulanan empedans analizleri de aşağıda incelenmiştir.

ÇDKNT:iGO oranı 1:1 olan ve ağırlıkça %10, %20, % 30 silisyum içeren serbest elektrotların empedans analizi sonuçları Nyquist eğrileri ile Şekil 6.20.'de sunulmuştur.

Anotlardan elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 6.18.'de sunulan eş değer devre şemasına denkleştirilmiş ve bulunan direnç değerleri Tablo 6.6.'da sunulmuştur. Analiz sonucundan elde edilen verilere göre iGO/Si@boşluk@C serbest elektrot yapısına karbon nanotüp girişi ile elde edilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarının tüm direnç değerlerinde ciddi düşüş meydana geldiği görülmüştür. Genel

olarak karbon nanotüplerin anotların sahip olduğu iletkenlik özelliklerini iyileştirdiği, Li^+ kinetiğini arttırdığı rahatlıkla ifade edilebilir.



Şekil 6.20. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri.

Tablo 6.6. ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri.

| Elektrot | Re(Ω) | Rs(Ω) | Rct(Ω) |
|----------|----------------|----------------|-----------------|
| 1:1-10Si | 4,78 | 4,63 | 34,78 |
| 1:1-20Si | 5,33 | 3,54 | 39,30 |
| 1:1-30Si | 5,44 | 4,13 | 47,18 |

Tabloda sunulan hücre direnç değerleri, artan silisyum miktarı ile birlikte hücre bileşenlerinin oluşturduğu toplam direnç değerlerinde (Re) küçük miktarlarda artış

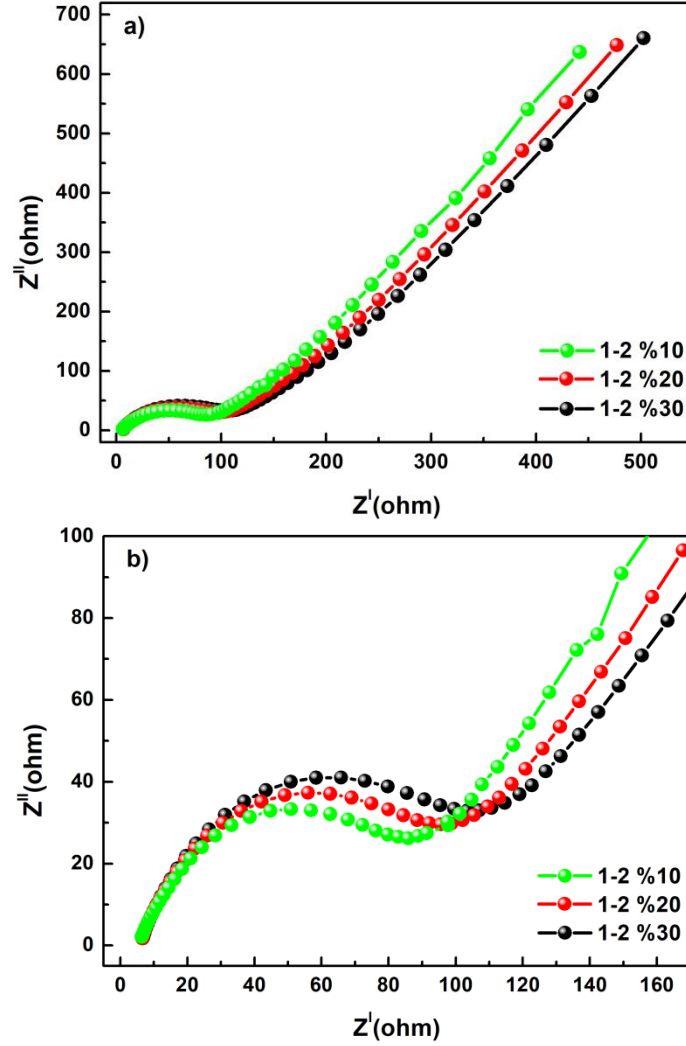
meydana geldiğini göstermektedir. Her bir hücrede kullanılan seperatör, elektrolit, karbon nano tüp ve indirgenmiş grafen oksit miktarı eşit olduğu için, artan R_e direncinin, toplam silisyum miktarının artışı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Tabloda sunulan R_s dirençleri arasında çok küçük farklılıklar olmak ile beraber direnç değerleri arasında elektrot bileşimine bağlı olarak değişen belirgin bir eğilim bulunamamıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta silisyum artışının elektrolit temas direncine herhangi bir etkisinin bulunmadığı olup çıkarılacak sonuç yumurtakabuk morfolojili silisyum yapısının içerisinde hapsolan silisyum partiküllerinin elektrolit ile temas etmediği ve dolayısı ile elektrolit kontakt direncinde herhangi bir artışa neden olmadığıdır. Bununla birlikte SEI direnci olarak da tanımlanan R_s direncinin çevrim testlerinden önce gerçekleştirilmiş olan empedans analizlerinde herhangi bir SEI tabakasının oluşmamasından dolayı sadece elektrolit-elektrot teması ile ilişkili olduğudur. $iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C$ ye ait R_s değerleri, $Si@boşluk@C$ (R_s değeri: 103,2) ve $iGO/Si@boşluk@C$ anotlarının R_s (11,59) değerleri ile karşılaştırıldığında karbon nano tüp ve indirgenmiş grafen oksit varlığının R_s değerlerindeki düşüşe neden olduğu açıkça görülebilmektedir. R_{ct} değerleri ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranı ile birlikte artış göstermiş olup 1:1-10Si anodu için 34,78 Ω , 1:1-20Si anodu için 39,30 Ω ve 1:1-30Si anodu için 47,18 Ω olarak ölçülmüştür. Artan silisyum miktarının yük transfer direncinde artışa neden olması, silisyumun yarı-iletken karakterinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. $iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C$ anotlarının R_{ct} değerleri, $iGO/Si@boşluk@C$ anodunun R_{ct} değerlerine kıyasla önemli miktarda düşüş göstermesi dikkat çekmektedir. Karbon nanotüpler, çok iyi elektriksel iletkenlik ve hızlı elektron transfer kinetiğine sahip olmaları nedeni ile çok farklı kombinasyonlarda, iyi iletkenlik özelliklerine sahip kompozit elektrotların yapımında kullanılmaktadırlar. Tüp doğrultusunda gösterdikleri üstün elektriksel iletkenlik ve sahip oldukları yüksek yüzey alanları sayesinde kullanıldıkları kompozit anot malzemelerinde iyi elektron iletim kinetiği oluşturmaları bilinen özelliklerdendir. Yük transfer direncinin karbon nano tüp ilavesi ile birlikte elde edilen $iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C$ anotlarda $iGO/Si@boşluk@C$ anotlara göre azalması iki etki ile açıklanabilir. Birinci etki, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına giren karbon nano tüplerin, tabakaların aglomere olmasını ya da üst üste istiflenip aktif

yüzey alanlarının azalmasını engelleyerek, daha iyi bir elektron iletim kinetiğine neden olmalarıdır. Karbon nanotüpler elektrotta aktif yüzey alanı artışı sağlayarak elektrolit girişini ve elektrokimyasal reaksiyonlara girecek etkin aktif madde miktarında sağlamaktadır. Karbon nanotüplerin indirgenmiş grafen oksit tabakalarının arasına girerek oluşturduğu bu etki Lei ve ark. gerçekleştirdiği çalışmada da rapor edilmiştir [220]. İkinci etki ise karbon nano tüplerin indirgenmiş grafen oksit tabakalarına göre daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmalarından kaynaklanan iletkenlik artışıdır [255]. İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının arasına dağılmış karbon nanotüplerin, tabakalar arası mesafeyi açması ve tabaka istiflenmesini engelleyerek, sahip oldukları yüksek elektriksel iletkenlik sayesinde elektrot yapısına kattıkları elektronik iletim yolları ile şarj transfer dirençlerini önemli ölçüde düşürdüğü yapılan empedans analizleri ile tespit edilmiş olup benzer değişimler literatürde de rapor edilmiştir [280].

Şekil 6.21.'de ÇDKNT:iGO oranı 1:2 olan ve ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum içeren serbest elektrotların empedans analizi sonuçları Nyquist eğrileri ile sunulmuş olup tablo 6.7.'de eşdeğer devre ile denkleştirilen direnç değerleri verilmiştir. Nyquist eğrileri kabaca incelendiğinde, ÇDKNT:iGO 1:2 anotlarındaki orta frekans yarı eğrilerinin çaplarının arttığı ve empedans grafiğinde okunan tüm direnç değerlerinin artış göstermiş olduğu görülmektedir.

Tablo 6.7. ÇDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri.

| Elektrot | Re(Ω) | Rs(Ω) | Rct(Ω) |
|----------|----------------|----------------|-----------------|
| 1:2-10Si | 5,24 | 6,63 | 65,14 |
| 1:2-20Si | 5,75 | 6,75 | 77,65 |
| 1:2-30Si | 5,85 | 6,45 | 83,93 |



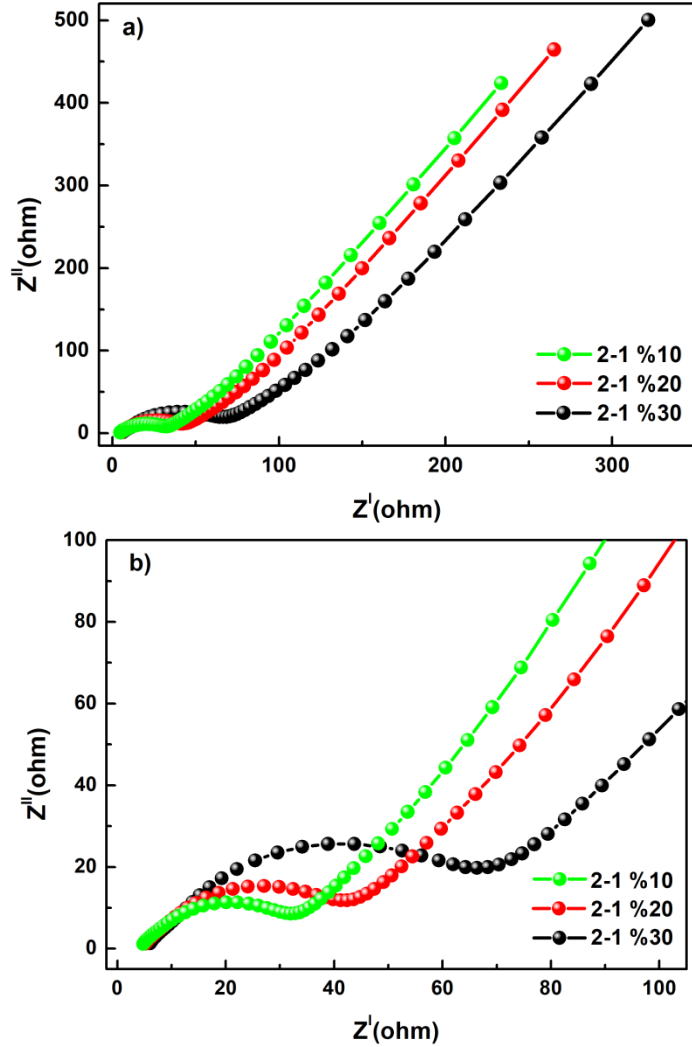
Şekil 6.21. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:2 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri.

Tabloda sunulan değerler, 1:1 anot grubunda gözlemlenen eğilimle benzer şekilde silisyum miktarının artışı ile birlikte R_e dirençlerinde küçük miktarlarda artışın meydana geldiğini göstermiştir. Bu durum önceki grupta olduğu gibi yarı iletken olan silisyum miktarının artışı ile ilişkilidir. R_s değerlerinde belirli bir artış-azalış eğilimi gözlemlenmemiş olup silisyumun bu grup anotlarda da elektrolit temas direncine her hangi bir katkısının bulunmadığı söylenebilir. R_{ct} değerleri silisyum artışı ile önemli şekilde artış göstermiş olup 1:2-10Si için 65,14 Ω , 1:2-20Si için 77,65 Ω ve 1:2-30Si anodu için 83,93 Ω olarak hesaplanmıştır. Silisyumun elektriksel iletkenlik özelliklerinin, anotların yük taşıma kabiliyeti üzerine olumsuz etkisi önceki grup ile benzer şekilde karşımıza çıkmaktadır.

ÇDKNT:iGO 1:2 ve ÇDKNT:iGO 1:1 elektrokimyasal empedans analizleri karşılaştırıldığında 1:2 anot grubuna ait direnç değerlerinde artış dikkat çekmekte olup özellikle karbon nano tüp oranının azalması ile yük taşıma dirençlerinde meydana gelen artış tartışmaya değer bir noktadır. İndirgenmiş grafen oksit ve karbon nano tüplerin bir araya gelerek oluşturduğu iletken ağ ve karbon nano tüplerin grafen tabakalarını açarak aktif anot alanını arttırarak yük taşıma direncini düşürmesi ilk olarak iGO/Si@boşluk@C anotları incelendiğinde rastlanmıştır [281]. Bu etki farklı karbon nano tüp miktarları ile hazırlanan anotlarda bir kez daha görülmüş olup artan karbon nano tüp oranı ile birlikte Rct değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Burada 1:1 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotların 1:2 anotlarına göre daha iyi bir yük taşıma kinetiğine sahip olduğu ve bu özelliğin karbon nano tüp miktarı ile doğrudan ilişkili olduğu sonucu çıkarılmış olup bu etki karbon nanotüplerin yüksek elektriksel iletkenlikleri ve grafen tabakalarını açarak etkin bir iletim ağı oluşturmasına bağlanmaktadır. Artan karbon nano tüp miktarı ile sözü edilen direnç düşüşü 1:1 grubu anotlarında 1:2 grubu anotlarına göre daha yüksek seviyede olduğu tespit edilmiştir. Empedans analizinden alınan sonuçlar CV analizleri ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında karbon nano tüp miktarının her iki analiz sonuçlarına aynı etkiyi oluşturacak şekilde yansıdığı anlaşılmıştır. Karşılaştırma adına 1:1 ve 1:2 CV verileri incelendiğinde hem akım değerleri hem de polarizasyon farkları açısından 1:1 grubu anotların daha iyi performans sergilediği görülmüştür. Karbon nanotüp miktarındaki artışın empedans analizleri sonuçlarında görülen yük taşıma direnci değerlerinde meydana getirdiği düşüş ile CV analizlerinde gözlemlenen pik şiddetlerindeki artış ve polarizasyon değerlerindeki düşüş ile uyum sağladığı yorumu yapılabilir. Krajewski ve ark. [272] farklı anotlar ile gerçekleştirdiği bir çalışmada, empedans analizlerinde tespit ettikleri azalan yük taşıma direncinin CV pik şiddetlerinde artış ile birlikte meydana geldiğini rapor etmiş olup tez çalışması kapsamında vurgulanan ilişki ile benzerlik içerisinde.

Şekil 6.22.'de ÇDKNT:iGO oranı 2:1 olan ve ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum içeren serbest elektrotların empedans analizi sonuçları Nyquist eğrileri ile sunulmuş olup Tablo 6.8.'de eşdeğer devre ile denkleştirilen direnç değerleri verilmiştir. ÇDKNT:iGO 2:1 anotlarına ait Nyquist eğrileri incelendiğinde, orta frekans yarı

daire çapında ve düşük frekans bölgesinde elde edilen linear bölgede 1:1 ve 1:2 anotlarına kıyasla empedans büyüklüklerinin azaldığı kolaylıkla görülebilmektedir.



Şekil 6.22. Ağırlıkça %10, %20, %30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına ait a) tam ve b) yakınlaştırılmış skala ile sunulmuş Nyquist grafikleri.

Tablo 6.8. ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu devre denkleştirilmesi ile elde edilmiş direnç değerleri.

| Elektrot | Re(Ω) | Rs(Ω) | Rct(Ω) |
|----------|----------------|----------------|-----------------|
| 2:1-10Si | 4,32 | 2,80 | 21,44 |
| 2:1-20Si | 4,67 | 3,44 | 28,80 |
| 2:1-30Si | 5,11 | 4,19 | 45,89 |

Tablo 6.8.'de devre eşleştirilmesi sonucunda hesaplanan direnç değerleri, ÇDKNT:iGO 2:1 grubu anotlarda, silisyum oranının değişimi ile önceki anot

gruplarında gözlemlenen eğilime benzer eğilimi belirtmektedir. Karbon nano tüp oranının en fazla olduğu 2:1 anotlarında, empedans analizi sonucu hesaplanan direnç değerlerinde önceki iki gruba göre düşüş elde edildiği açıkça görülmektedir. Daha önceden bahsedilen karbon nano tüp katkısının farklı mekanizmalar ile ortaya çıkardığı etki en fazla 2:1 grubu anotlarda gözlemlenmiştir. Böylece, CV eğrilerinden elde edilen sonuçlar açısından kıyaslandığında en yüksek CV akım değerlerinin 2:1 anotlarında oluştuğunu ve bu durumun yük taşıma direnci (R_{ct}) değerleri ile uyum içerisinde olduğu şeklinde yorum yapmak mümkündür.

Elde edilen tüm elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları ele alındığında, R_{ct} değerlerindeki artışın özellikle silisyum miktarı %20 den %30 a çıktığında daha büyük artış göstermesi dikkat çekmektedir. %10 silisyum ve %20 silisyum içeren anotların yük taşıma direnci değerlerindeki fark, silisyum miktarı %20'den %30'a çıktığında oluşan farktan daha küçük olduğu tablolardaki direnç değerlerinden okunabilmektedir. Bu durumun iskelet yapısına %30 oranında silisyuma denk gelecek şekilde yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin girişi ile birlikte, direnç değerlerindeki artış miktarını güçlendirecek değişikliklerin meydana gelmesi şeklinde yorumlanmaktadır. Yapıya belirli bir miktardan fazla yumurta-kabuk morfolojili partikülün yüklenmesi, partiküllerin aglomerasyonuna ya da anot yapısının ulaştığı maksimum yük taşıma kabiliyetinde bozulmaya neden olmuş olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışması kapsamında, $iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C$ serbest elektrotlara uygulanan empedans analizlerinin ileri değerlendirilmesi için, elde edilen Nyquist eğrileri kullanılarak $iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C$ anotlara ait difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Nyquist eğrilerinin düşük frekans bölgesinde kalan lineer bölge, elektrotların difüzyon proseslerini karakterize etmekte olup difüzyon katsayısı hesaplanırken, grafiklerin bu bölgelerinden faydalanılır. Eşdeğer devre şemasında Warburg direnci ile tanımlanan bu bölgede oluşan eğrinin eğimi lityum iyon piller için genellikle $45-60^\circ$ arasında değişmekle birlikte, kapasitörler için bu eğrinin eğimi 90° ye yaklaşır [282–284].

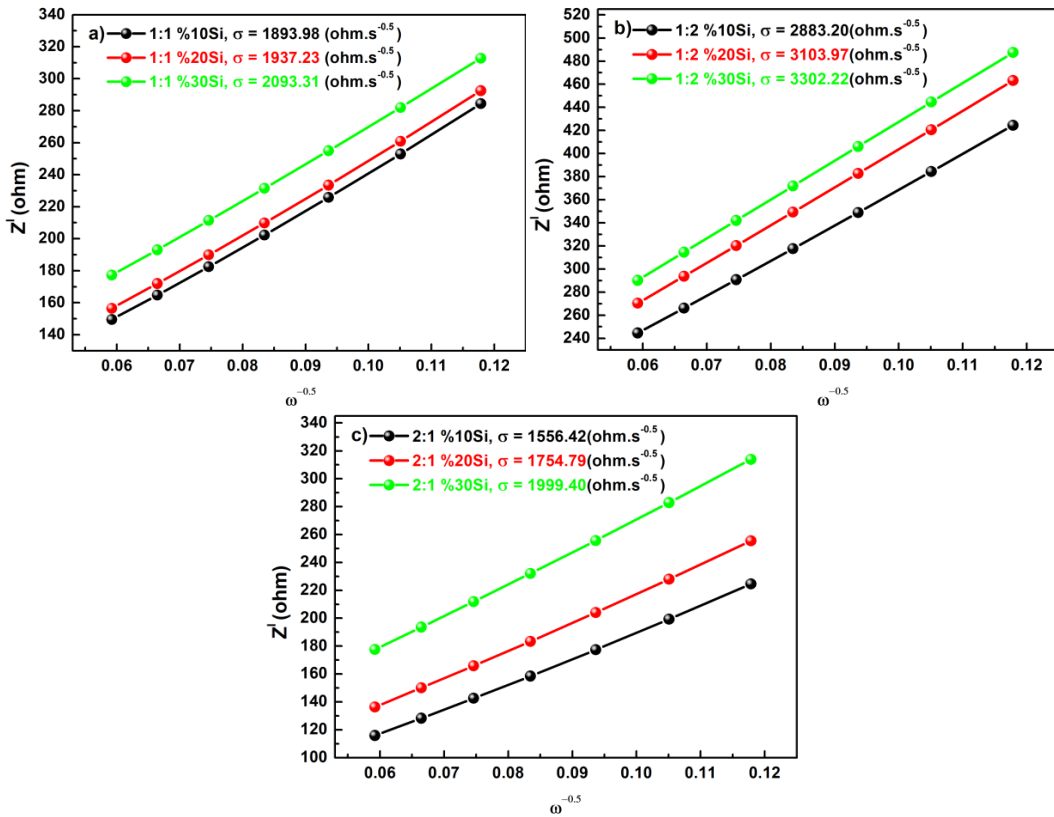
Elektrokimyasal empedans analizleri sonuçları temel alınarak difüzyon katsayısının hesaplandığı birçok çalışma mevcuttur. Nyquist eğrileri ile elde edilen difüzyon katsayılarının sayısal olarak çok kesin sonuçlar ile elde edilemeyeceği ifade edilmelidir. Sonuçların kesin olmaması ile birlikte, her bir anoda uygulanan hesaplama yönteminin aynı olması sebebi ile değişen özellikler sonucu oluşan difüzyon katsayısı değişimindeki eğilim, yapılan hesaplamalar ile birlikte net olarak ifade edilebilmektedir. Tez çalışmasında aşağıda verilmiş olan eşitlik 6.1'den faydalanılarak iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait lityum iyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır [276,285–287].

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

Eşitlik 6.1'de yer alan R gaz sabitini (8,314 J/mol.K), T mutlak sıcaklığı, F Faraday sabitini (96,486 C/mol), σ Warburg katsayısını ($\text{Ohm.s}^{-0,5}$), A elektrot yüzey alanını (cm^2), n reaksiyon sırasında molekül başına elektrokimyasal sürece katılan elektron sayısını, C ise lityum iyonlarının silisyum elektrottaki konsantrasyonunu (mol. cm^{-3}) ifade eder. Formülde yer alan Warburg katsayısı terimi, Nyquist eğrilerinden elde edilen Z^I değerlerinin radyal frekansa (ω) karşı çizilen lineer grafiğin eğiminden hesaplanmakta olup, bu eğriler eşitlik 6.2'de verilen fonksiyon ile ilişkili olarak oluşturulurlar. Radyal frekans değerleri ise Nyquist eğrilerinin düşük frekans bölgesini oluşturan frekans (f) değerlerinin 2π ile çarpılması ($\omega = 2\pi f$) sonucunda bulunur. Difüzyon katsayısı hesaplamalarında yer alan n değeri oda sıcaklığında maksimum lityumlanmış faz olan $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) göz önünde bulundurularak 3,75 üzerinden kullanılmıştır. Testleri gerçekleştirilen kompozit elektrotların tamamı silisyumdan oluşmadığı için 3,75 değeri silisyum oranlarına bağlı olarak 0,1, 0,2 ve 0,3 katsayıları ile çarpılarak difüzyon katsayısı hesabı gerçekleştirilmiştir. C değerleri ise 1 M yani $0,001 \text{ mol.cm}^{-1}$ olarak kabul edilmiş ve silisyum bileşimine bağlı olarak yine 0,1, 0,2 ve 0,3 katsayıları ile çarpılarak kullanılmıştır.

$$Z^I = (R_e + R_s + R_{ct}) + \sigma \omega^{-0,5} \quad (6.2)$$

Tüm iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarının eşitlik 6.2.'de sunulan lineer ilişkiye uygun olarak, Warburg bölgesinden elde edilen empedansın, radyal frekansın ters kare kökünün fonksiyonu olarak çizildiği grafikler Şekil 6.23.'de sunulmuştur. Grafiklerde sunulan Warburg katsayıları kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları değerleri Tablo 6.9.'da sunulmuştur. Difüzyon katsayıları arasındaki veriler arasında kıyaslama, eşit silisyum oranları fakat farklı ÇDKNT:iGO oranları göz önünde bulundurularak gerçekleştirildiğinde karbon nano tüp miktarındaki artışın difüzyon katsayılarında net bir artışa neden olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte silisyum oranındaki artışın tüm anotlarda R_{ct} değerlerinde var olan ilişkiye benzer olarak difüzyon katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir. ÇDKNT:iGO 1:1 ve 2:1 anotları arasında eşit silisyum oranı ile hazırlanan anotlar incelendiğinde 2:1 oranı ile hazırlanan anotların difüzyon katsayılarının 1:1 oranı ile hazırlanan anotlarınkine oranla daha yüksek olduğu görülmekle birlikte, her iki anot grubunun ÇDKNT:iGO 1:2 oranı ile hazırlanan anotlara göre çok daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olduğu fark edilmektedir.



Şekil 6.23. Warburg bölgesinden elde edilen empedansın radyal frekansın ters kare kökünün fonksiyonu olarak çizildiği grafikler.

Anot yapılarındaki karbon nanotüp miktarı artışının difüzyon katsayılarında artışa neden olduğu, bunun yanında 1:1 ve 2:1 anotlarındaki difüzyon katsayıları arasındaki farkın 1:2 anotlarına göre çok daha düşük olduğuna dikkat edilmelidir. Yapıya giren karbon nano tüplerin 1:1 oranından daha yüksek seviyelere çıkmasının difüzyon katsayılarında ciddi bir iyileşmeye neden olmadığı ve karbon nanotüp oranının 1:2 olduğu durumlarda ise iyileşmenin yeterli olmadığı sonucuna varılabilir.

Tablo 6.9. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarının empedans analizi sonucu hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri.

| Elektrot | Difüzyon Katsayısı (D_{Li}) ($\Omega.cm^{-2}$) |
|----------|--|
| 1:1-10Si | $1,229 \times 10^{-15}$ |
| 1:1-20Si | $3,105 \times 10^{-16}$ |
| 1:1-30Si | $1,180 \times 10^{-16}$ |
| 1:2-10Si | $5,607 \times 10^{-16}$ |
| 1:2-20Si | $1,209 \times 10^{-16}$ |
| 1:2-30Si | $4,749 \times 10^{-17}$ |
| 2:1-10Si | $1,924 \times 10^{-15}$ |
| 2:1-20Si | $3,784 \times 10^{-16}$ |
| 2:1-30Si | $1,295 \times 10^{-16}$ |

Örneğin %30 silisyum içeren numunelerin difüzyon katsayıları incelendiğinde 2:1-30Si numunesinin 1:1-30Si numunesinin difüzyon katsayısının 1,09 katı olduğu fakat 1:2-30Si numunesinin 2,72 katı büyüklüğünde olduğu hesaplanmıştır. Buradan çıkarılacak sonuç karbon nanotüp difüzyon katsayıları üzerindeki etkisinin 1:2 numunesinde yetersiz kaldığı ve oranın 1:1'den 2:1'e çıkması ile çok büyük bir fark artışın meydana gelmediğidir. Karbon nanotüp miktarındaki artışın difüzyon katsayısı artışına yaptığı etkinin belirli bir miktardan sonra sınırlanabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber karşılaştırma amacı ile üretilen iGO/Si@boşluk@C (%30 Si) anodun difüzyon katsayısı $7,66 \times 10^{-17} \Omega.cm^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrotlarının difüzyon katsayılarının arasında karbon nanotüp artışı ile artış ilişkisi gözlemlenmiş iken, karbon nanotüp içermeyen iGO/Si@boşluk@C anodun eşit miktarda silisyum içeren 1:2-30Si anoduna göre daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması, grafen tabakaları arasına giren karbon nano tüplerin, difüzyon katsayısında artışa neden olması beklendiği için dikkat çeken bir sonuçtur. Grafen tabakaları arasına karbon

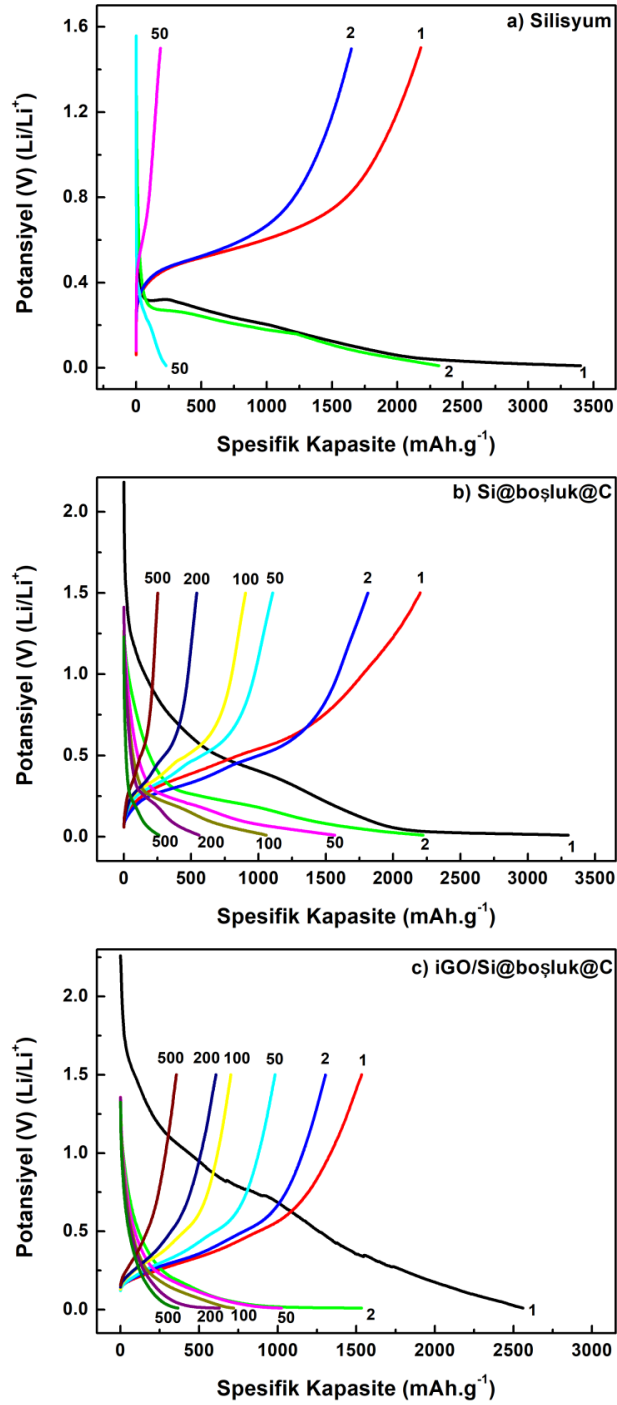
nanotüplerin ilavesi ile oluşturulan lityum iyon pil anotlarında lityum iyon difüzyon katsayısının artacağı birçok çalışma tarafından ifade edilmektedir [249,280,288,289]. Bununla birlikte Cui ve ark. [288] gerçekleştirdiği çalışmada grafen tabakaları arasına dekore edilen karbon nanotüp miktarının belirli bir seviyenin üzerine çıktığı durumlarda, karbon nano tüplerin aglomere olacağı ve lityum iyon difüzyon katsayısını düşüreceğini rapor edilmiştir. Tez çalışmasında ise bu etkinin düşük miktarda gerçekleştirilen karbon nanotüplerin grafen tabakalarının arasını yeterli miktarda açamamış olması ve lityum iyon difüzyonunu kolaylaştıracak etkin karbon nanotüp ağı oluşturamamasına bağlanmaktadır.

Elektrokimyasal empedans sonuçlarının genel olarak değerlendirilmesi yapıldığında, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanotüp ilavesinin elektrot kinetik özelliklerine katkıda bulunarak, R_e , R_s ve R_{ct} değerlerini kayda değer şekilde düşürdüğünü söylemek mümkündür. Bununla beraber yapıya karbon nanotüp girişinin grafen tabakalarını açarak, elektrot aktif yüzey alanının artması sonucu ve iletken karbon nanotüp ağı meydana getirmesi ile birlikte lityum iyon difüzyon kabiliyetini iyileştirdiği söylenebilir. Literatür çalışmalarından elde edilen verilere göre, karbon nanotüp miktarının fazla kullanılmasının elektrot kinetiğine negatif etki yapacağı tespit edilmiş iken tez çalışmasında uygulanan empedans analizlerinde karbon nanotüp oranının 1:1'den 2:1 seviyesine çıkması ile birlikte lityum iyon difüzyon katsayısında çok büyük bir artışın meydana gelmediği bulunmuş ve bu miktarın lityum iyon difüzyon yeteneğinin geliştirilmesi açısından kullanılacak optimum değere yakın olduğu sonucu çıkarılmıştır.

6.6. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlar ile oluşturulan CR2016 tipi yarı hücrelere, anotların çevrim performanslarının belirlenebilmesi için galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanmıştır. Testler daha önce belirtilen 0,01-1,5 V potansiyel aralığında, sabit akım yoğunluğu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında tasarlanan esas anotlar yanında, performans karşılaştırmasının yapılabilmesi ve anot bileşenlerinin

performans üzerine etkisinin gözlemlenebilmesi adına saf silisyum, Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C tipi anotlar üretilmiş olup eşit koşullar altında çevrim testlerine tabi tutulmuştur. Şekil 6.24.'de saf silisyum, Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda elde edilmiş voltaj-kapasite grafikleri sunulmuştur.



Şekil 6.24. a) saf silisyum, b) Si@boşluk@C ve c) iGO/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri.

Bakır akım toplayıcı üzerine çamur halinde sıvanarak üretilen saf silisyum elektrot 50. çevrim ardından kabul edilebilir tersinir kapasite değeri sunamadığı için bu çevrimden sonrasına ait voltaj-kapasite eğrileri verilmemiştir. Diğer iki anodun galvanostatik şarj/deşarj testleri 500 çevrim boyunca devam etmiş olup 500 çevrimlik voltaj-kapasite eğrileri sunulmuştur. Birinci çevrimde saf silisyum anot 3401 mAhg⁻¹, yumurta-kabuk morfolojili anot 3300 mAhg⁻¹, iGO/Si@boşluk@C anot ise 2560 tersinirdeşarj kapasitesi göstermiş olup ikinci çevrim sonunda bu değerler sırası ile 2318 mAhg⁻¹, 2223 mAhg⁻¹ ve 1533 mAhg⁻¹ olarak ölçülmüşlerdir. Saf silisyum anodun neredeyse tamamı silisyumdan oluşmuşken Si@boşluk@C anodu %60 silisyum içermekte olup iGO/Si@boşluk@C anodu %20 oranında silisyum içermektedir. Silisyum içerikleri kıyaslandığında saf silisyum ve Si@boşluk@C anotlarının iGO/Si@boşluk@C kompozit anoduna göre daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmış olması beklenen bir durumdur.

İkinci çevrim sonucunda meydana gelen tersinmez kapasite kaybı değerleri incelendiğinde her üç anodun birbirine yakın kapasite kaybettiği görülmek ile birlikte kapasite kaybı en çok saf silisyum anotta meydana gelmiş olup en düşük kapasite kaybı iGO/Si@boşluk@C tipi anotta meydana gelmiştir. İlk çevrim sonucu oluşan kapasite kayıplarının tüm anotlarda büyük farklılıklar oluşturmadığını ve bu kapasite kaybının ilk çevrimde büyük oranda meydana gelen SEI oluşumundan kaynaklandığı göz önünde bulundurulmalıdır [290,291]. Anotların 50. Çevrim sonunda göstermiş olduğudeşarj kapasitesi değerleri incelendiğinde saf silisyum anodun 229 mAhg⁻¹, Si@boşluk@C anodun 1566 mAhg⁻¹ ve iGO/Si@boşluk@C anodun 1024 mAhg⁻¹ tersinir kapasite değeri sergilemiş olduğu göze çarpmaktadır. Saf silisyum anodun meydana gelen hacimsel genleşmelerin etkisi ile bütünlüğünü kaybederek ve sonuç olarak reaksiyona giren aktif malzeme miktarında meydana gelen azalma ile birlikte 50 çevrim sonucunda anlamlı bir kapasite sergileyememiş olması beklenen bir durum olup bu sonuç literatürde benzer örneklere sahiptir [292–294]. Çevrim testlerinin ilk dikkat çekici sonucu yumurta-kabuk morfolojili silisyum anotlarda gözlemlenmiştir. Saf silisyum anot 50 çevrim sonucunda anlamlı tersinir kapasite değeri sunamamış olup kapasite kaybı 2. ve 50. çevrim arasında yaklaşık %90 oranındadır. Si@boşluk@C anodun kapasite kaybı aynı aralıkta yaklaşık %30 oranında gerçekleşmiştir.

Silisyumun anodun hacimsel genleşmelerden kaynaklı bütünlüğünün bozulması ve elektrolit ile direkt teması anotta pulverizasyona ve çok hızlı bir kapasite kaybına neden olurken yumurta-kabuk yapısının bu olumsuzlukları büyük ölçüde ortadan kaldırdığı görülmektedir. Hem hacimsel genleşmeler için gerekli boşluğu sağlaması hem de elektrolit-silisyum partikülü temasını engelleyerek kararsız SEI oluşumunu engellemesi, saf silisyum anoda göre çok daha iyi kapasite korunumu sağlamasının ana nedenleridir. Si@boşluk@C yapılı anotlara kurgusal olarak yaklaşıldığında, kapasite korunumunun kabiliyetinin çok daha iyi olması beklenebilir ancak, her bir partikülün hacimsel genleşmeleri karşılayacak yeterli boşluğa sahip olmaması ve karbon kabukta üretim aşamasından kaynaklanacak süreksizliklerin var olması kaçınılmaz olup, yapıyı mükemmellikten uzaklaştıran bu olumsuzlukların kapasite kayıplarına ve tekrarlayan elektrokimyasal çevrim süreçlerine olumsuz etkiye bulunacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotların ilk 50 çevrim boyunca kapasite korunum değerleri incelendiğinde çarpıcı bir fark gözlemlenmemiştir. Her iki anodun 500 şarj/deşarj çevriminden sonra gösterdikleri tersinirdeşarj kapasite değerleri sırası ile 262 mAhg^{-1} ve 365 mAhg^{-1} olarak ölçülmüştür. İlk değerlendirmede ağırlıkça %60 silisyum içeren Si@boşluk@C anoda karşılık ağırlıkça %20 silisyum içeren iGO/Si@boşluk@C anodun 500 çevrim sonunda daha yüksek kapasite sergilemesi dikkat çekmektedir. Bunun yanında 500 çevrim sonunda sırası ile %11 ve %23 olarak ölçülen kapasite korunum oranları ile iGO/Si@boşluk@C anodunun indirgenmiş grafen oksit varlığı ile artan çevrim performansı ortaya çıkmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına yerleşen yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin yetersiz boşluğa sahip olanlarının çevrim esansında karbon kabuklarının kırılıp “saf silisyum” partikülleri ile aynı çevrim davranışını göstereceği ve kapasite kaybına yol açacağı yorumu yapılabilir. Bununla birlikte grafen tabakalarının arasında yerleşen Si@boşluk@C partiküllerinden karbon kabukları hasar görenler olsa dahi grafen tabakaları tarafından desteklenerek elektrokimyasal süreçlerde rol almaya devam edecekleri düşünülebilir. Lin ve ark. [295] yaptıkları çalışmada yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin ve indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına yerleştirilmiş yumurta-kabuk partiküllerinin çevrim performansı testleri ile benzer sonuçlar elde edilmiş olup bu sonuç grafen tabakalarının oluşan hacimsel

genleşmeleri baskılayabilme kabiliyetine dayandırmışlardır. iGO/Si@boşluk@C tipi anotlarda yumurta-kabuk yapısı tamamen bozulup karbon tabakasını kaybeden partiküller olması durumunda dahi, indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasında bulunan silisyum partikülleri anotta aktif malzeme rollerini oynamaya bir süre daha devam edebilecek olup toplam kapasiteye katkıda bulunacaklardır. Empedans sonuçlarında rapor edildiği üzere, iGO/Si@boşluk@C anotlar daha düşük yük transfer direnci değeri göstermiş olup bu sonuç gösterilen tersinir kapasite değerlerine yansımıştır. Si@boşluk@C anodunun silisyum miktarının iGO/Si@boşluk@C anodunun silisyum miktarının yaklaşık 3 katı olmasına rağmen ilk iki deşarj kapasiteleri kıyaslandığında farkın aynı oranda olmadığı görülmektedir. Elektrokimyasal empedans sonuçlarında iGO/Si@boşluk@C anodunun yük transfer direnci değeri 11,59 Ω iken Si@boşluk@C 103,2 Ω olarak ölçülmüş olup, yük transfer direncindeki bu farkın, çevrim testleri sonuçlarına daha iyi bir silisyum-lityum reaksiyon kinetiği olarak yansıdığı görülmektedir. Grafen tabakalarının varlığı ve oluşturduğu iletken yapı, reaksiyona katılarak toplam hücre kapasitesine katkıda bulunan silisyum oranının iGO/Si@boşluk@C anotlar için daha yüksek olmasını sağlayarak elde edilen gravimetrik kapasite değerinin artışına neden olmuştur. iGO/Si@boşluk@C anotlarının saf silisyum ve Si@boşluk@C tipi anotlara kıyasla daha iyi bir reaksiyon kinetiği ve yapısal bütünlük sağlayarak kapasite korunumu yeteneğinde meydana gelen artış dikkat çekmiş olmak ile birlikte, kapasite korunumunun tatminkar seviyelere çıkmamış olduğu vurgulanmalıdır. İndirgenmiş grafen oksit tabakalarının tek başına, mekanik kararlılığı sağlayamadığı ve yeterli kapasite korunumu elde edilemediği anlaşılmaktadır. Tablo 6.10.'da saf silisyum, Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına ait kapasite değerleri ve göstermiş oldukları kolombik verimlilik değerleri sunulmuştur. Tabloda sunulmuş olan kolombik verimlilik değerleri incelendiğinde saf silisyum anodun verimlilik değerlerinin çok düşük kaldığı görülmektedir. Kolombik verimliliğin düşük olması, SEI tabakasının kararsız oluşu ve lityum iyonlarının geri dönüşümsüz olarak tüketildiği anlamı taşır. Hacimsel genleşmeler sebebi ile anottan ayrılan silisyum partiküllerinde geri dönüşümsüz olarak hapsolan lityum iyonları kolombik verimliliğin düşük olması sonucunu doğuran diğer bir unsur olduğu düşünülmektedir [175].

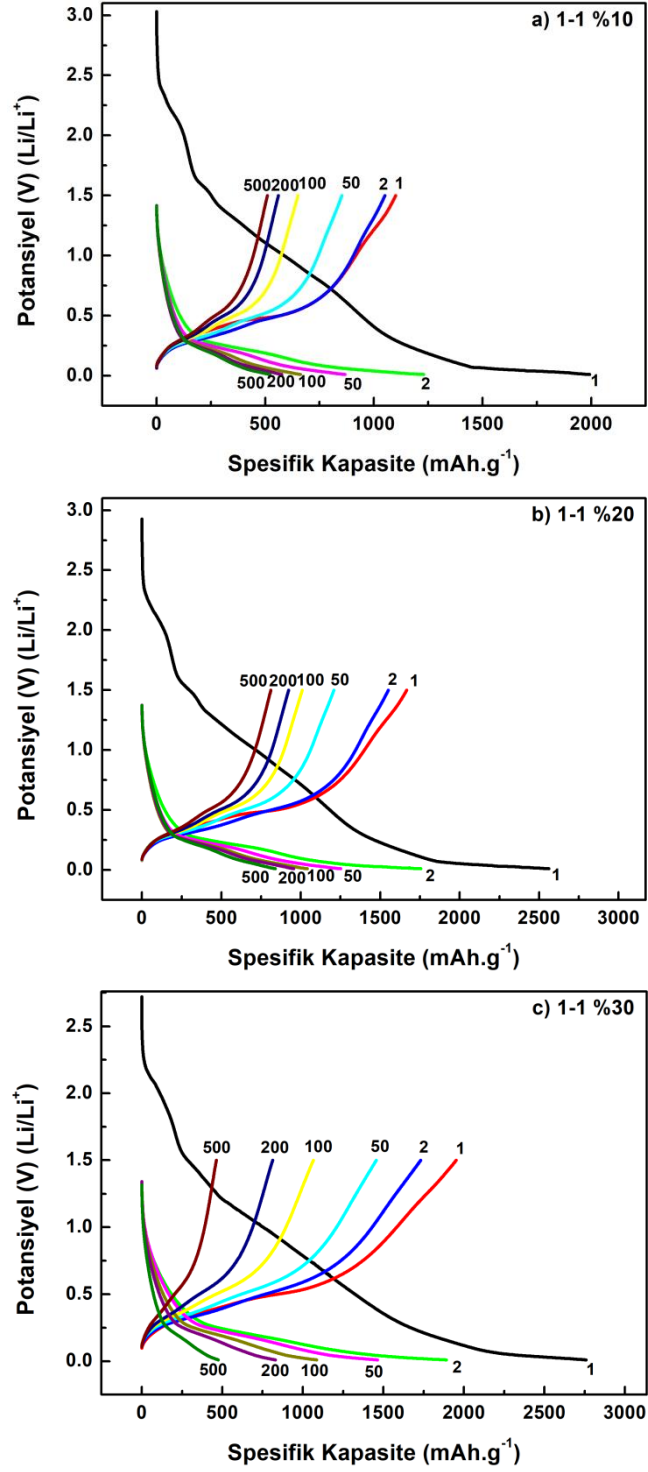
Tablo 6.10. Saf silisyum, Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri.

| Kapasite/Kolombik Verim | Saf Silisyum | Si@boşluk@C | iGO/Si@boşluk@C |
|--------------------------------------|--------------|-------------|-----------------|
| 1. DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | 3400 | 3300 | 2560 |
| 1.Çevrim Verim (%) | 64 | 66 | 60 |
| 2. DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | 2318 | 2223 | 1533 |
| 2. Çevrim Verim (%) | 71 | 81 | 84 |
| 50. DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | 229 | 1566 | 1024 |
| 50. Çevrim Verim (%) | 81 | 70 | 95 |
| 100.DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | - | 1058 | 720 |
| 100. Çevrim Verim (%) | - | 85 | 98 |
| 200.DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | - | 560 | 628 |
| 200. Çevrim Verim (%) | - | 96 | 97 |
| 500.DeşarjKap. (mAhg ⁻¹) | - | 262 | 365 |
| 500. Çevrim Verim (%) | - | 96 | 97 |

Bununla birlikte Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotların %100'e yakın yüksek kolombik verimlilik göstermeleri, lityumlanma reaksiyonlarının tersinir karakterini vurgulamakta ve pil çevrim ömrüne etki edebilecek yan reaksiyonların düşük miktarlarda gerçekleştiğini göstermektedir [296].

Şekil 6.25.'de ağırlıkça a)%10, b)%20, c)%30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 1:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda elde edilmiş voltaj-kapasite eğrileri sunulmuştur. Çevrim testlerinin ilk deşarj adımı sonucunda 1:1-10Si anodu 1992 mAhg⁻¹, 1:1-20Si anodu 2561 mAhg⁻¹ ve 1:1-30 Si tipi anot 2758 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değeri sunmuştur. Anotların 2. çevrim sonunda göstermiş oldukları spesifik kapasite değerleri 1:1-10Si anodu için 1228 mAhg⁻¹, 1:1-20Si anodu için 1755 mAhg⁻¹ ve 1:1-30 Si tipi anot için 1892 mAhg⁻¹ olarak ölçülmüştür. İlk çevrimin ardından meydana gelen yüksek kapasite kaybı, çevrim testleri yapılan önceki anotlara benzer olarak SEI oluşumu kaynaklı tersinmez reaksiyonlar sonucu meydana gelmiştir. Anotların ikinci çevrim sonucunda gösterdikleri spesifik kapasite değerleri değişen silisyum oranı ile ilişkili olup artan silisyum miktarı ile kapasite değerlerinin arttığı görülmektedir. 500 çevrim boyunca devam eden şarj/deşarj testi sonucunda elde edilen kapasite değerleri, artan silisyum miktarına göre sırası ile 520

mAhg^{-1} , 840 mAhg^{-1} ve 475 mAhg^{-1} olarak ölçülmüştür. 1:1-30Si anodunun ikinci çevrim sonucunda silisyum içeriği ile ilişkili olarak en yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen 500 çevrim sonucunda aynı özelliği gösterememesi dikkat çekici bir durumdur. Çevrim testi sonuçlarında elde edilen tersinir kapasite değerleri ve ikinci çevrim sonu elde edilen kapasite değerleri kıyaslandığında kapasite korunum değerleri 1:1-10Si anodu için %42, 1:1-20Si anodu için %47 ve 1:1-30Si anodu için %25 olarak hesaplanmıştır. Burada en düşük kapasite korunumu değerinin %30 silisyum içeren anotta görülmüş olması, silisyum miktarının belirli bir oranın üzerine çıktığında anodun çevrim testleri esnasında sergilemiş olduğu yapısal kararlılığın bozulmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal lityumlanma reaksiyonları sırasında yeterli boşluğa sahip olmayan yumurta-kabuk partiküllerinin, iGO/ÇDKNT iskeleti tarafından destekleneceği daha önce izah edilmiş olup, %30 silisyum içeren anotta iskelet arasına eklenen fazladan yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin iskeletin mekanik destek kabiliyetini zayıflattığı ve kapasite korunum kabiliyetini düşürdüğü düşünülmektedir. Zhang ve ark. [297] gerçekleştirdiği çalışmada grafen-karbon nanotüp katmanlarının arasına yerleştirilen SnS_2 nano diskleri ile oluşturulmuş hibrit elektrotların, kapasite korunum kabiliyetinin belli bir SnS_2 oranından sonra azaldığını rapor edilmiştir. Karbon nanotüp-grafen katmanlarının hacimsel artışları baskıladığı ve oluşturdukları iletken ağ neticesinde çevrim performansının geliştiği bu çalışmada da vurgulanmaktadır. Karbon kabuğunu kırma eğilimi içerisinde olan partiküllerin grafen-karbon nano tüp tabakaları tarafından etkin bir şekilde baskılanabilmesi ve karbon kabuğun büyük ölçüde zarar görmeden işlevini devam ettirebilmesi önem taşımaktadır.



Şekil 6.25. a) 1:1-10Si, b) 1:1-20Si ve c) 1:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri.

Yumurta-kabuk morfolojili partiküllerin miktarının artması ile hem iskelet yapısında zayıflama meydana geldiği hem de hacimsel genleşmeler esnasında partikül başına düşen mekanik destek miktarında azalmaya neden olduğu için kapasite korunumunda

azalma meydana geldiği düşünülmektedir. Empedans analizlerinde en yüksek yük transfer direnci değeri ve en düşük difüzyon katsayısı sırası ile 47,18 Ω ve $1,180 \times 10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak 1:1-30Si anodunda ölçülmüştür. %10 ve %20 silisyum içeren anoda göre daha zayıf lityumlanma kinetiği beklendiğinden çevrim sonucunda elde edilen kapasite korunumu ve empedans sonuçları birbirlerini destekler niteliktedir. Tablo 6.11.'de 1:1-10Si, 1:1-20Si ve 1:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait kapasite ve kolombik verimlilik değerleri sunulmuştur.

Tablo 6.11. 1:1-10Si, 1:1-20Si ve 1:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri.

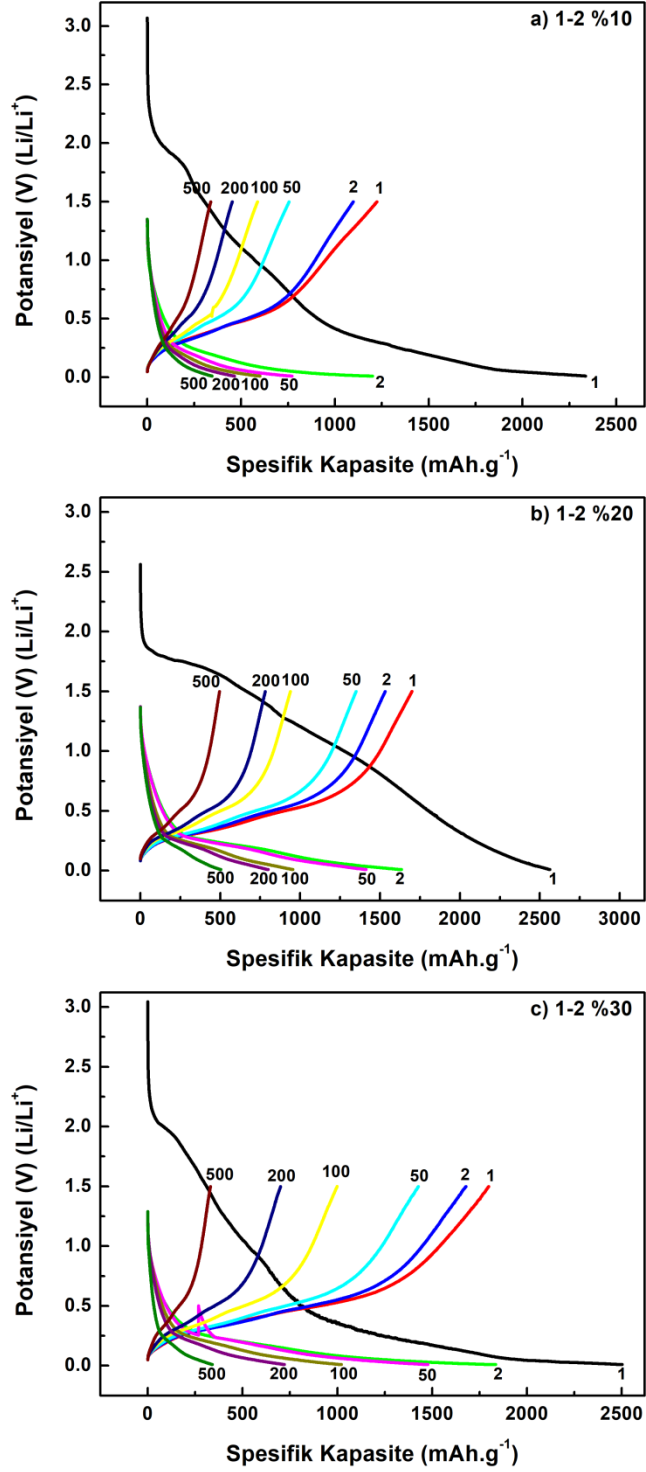
| Kapasite/Kolombik Verim | 1:1-10Si | 1:1-20Si | 1:1-30Si |
|--|-----------|-----------|-----------|
| 1. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 1992 | 2561 | 2758 |
| 1.Çevrim Verim (%) | 55 | 65 | 70 |
| 2. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 1228 | 1755 | 1892 |
| 2. Çevrim Verim (%) | 86 | 88 | 90 |
| 50. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 867 | 1250 | 1463 |
| 50. Çevrim Verim (%) | 98 | 97 | 98 |
| 100. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 662 | 1040 | 1087 |
| 100. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 98 |
| 200. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 576 | 955 | 830 |
| 200. Çevrim Verim (%) | 97 | 97 | 97 |
| 500. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 520 | 840 | 475 |
| 500. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 97 |

Tabloda sunulan veriler ve voltaj-kapasite grafikleri incelendiğinde %10 ve %20 silisyum içeren elektrotların 100. Çevrimden itibaren kapasite düşüş hızlarının oldukça azaldığı ve %30 silisyum içeren numuneye göre çok daha stabil bir çevrim davranışı sergilediği sonucu dikkat çekmektedir. Kapasite değeri ve kapasite korunumu açısından incelendiğinde ise 1:1 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotlar içerisinde, 1:1-20Si anodunun hem en yüksek kapasite değeri sunduğu hem de en iyi kapasite korunum kabiliyetine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Kapasite korunum değerleri %10 silisyum içeren numune ile çok yakın olsa da, içerdiği yüksek silisyum sayesinde 1:1-20Si elektrotu daha yüksek tersinir spesifik kapasite değeri ile testi sonlandırmıştır. Kolombik verimlilik değerleri her üç elektrot için ikinci çevrim ile

birlikte yükselerek %100'e yakın değerler sunmuş olup, anotlar ile oluşturulan hücrelerin kararlılığı açısından önemli bir göstergedir. Unutulmamalıdır ki kolombik verimlilik karbon esaslı malzemelerin spesifik yüzey alanları ile ilişkili olup yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemelerde kolombik verimlilikte bir miktar düşüş meydana gelebilir. Buna rağmen testi gerçekleştirilen anotların kolombik verimliliklerinin %97-99 civarında olması lityum iyonlarının yapıya kolay giriş-çıkışına ve elektronların etkin taşınım kabiliyetine işaret etmektedir [298,299].

1:1 ÇDKNT:iGO elektrotlarının silisyum miktarlarının değişimi sonucunda meydana gelen performans farklılıklarının anlaşılabilmesi için gerçekleştirilen kıyaslamaların yanında karbon nano tüp etkisinin görülebilmesi için iGO/Si@boşluk@C tipi anodunun çevrim sonuçları ile de karşılaştırma yapmak gereklidir. Empedans analizi sonucunda elde edilen veriler ile indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına giren karbon nano tüplerin R_s , R_e ve R_{ct} dirençlerinde düşüşe neden olduğu, dolayısı ile lityum-silisyum reaksiyon kinetiğinde iyileşmeye sebep olması gerektiği önceki birçok çalışmada vurgulanmaktadır [300,301]. iGO/Si@boşluk@C ile eşit miktarda oranda silisyum içeren 1:1-20Si anodu kıyaslandığında iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C 1:1-20Si anodunun ikinci çevrimde daha yüksek kapasite değeri göstermiş olması daha iyi reaksiyon kinetiğine bağlanmıştır. Bununla beraber 1:1 grubu anotların her biri iGO/Si@boşluk@C tipi anoda göre daha yüksek kapasite korunumu göstermiştir. Karbon nano tüplerin grafen tabakaları arasına girerek, tabakalar arası istiflenmeyi engellemesi yolu ile aktif yüzey alanının artırması yanında iskelet bütününde iletken bir ağ oluşturarak şarj-deşarj reaksiyonlarını geliştirmesi literatürde sıklıkla rapor edilmektedir. Bunun yanında karbon nano tüplerin indirgenmiş grafen oksit tabakaları ile iç içe geçerek, anot iskeletinin mekanik bütünlüğünü artırması ve dolayısı ile kapasite korunum değerlerinde iyileşmeye sebep oldukları sonucuna da varılmıştır [302]. Şarj-deşarj testleri sonucunda grafen tabakalarının tek başına oluşturduğu yapının, iGO/ÇDKNT iskelet yapılarına göre hem mekanik kararlılık açısından hem de lityumlanma kinetiği açısından daha zayıf kaldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 6.26.'da ÇDKNT:iGO oranı 1:2 olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlara uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucu elde edilen voltaj-kapasite grafikleri sunulmuştur.



Şekil 6.26. a) 1:2-10Si, b) 1:2-20Si ve c) 1:2-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri.

İlk çevrim sonunda %10 oranında silisyum içeren anot 2335 mAhg^{-1} , %20 silisyum içeren numune 2562 mAhg^{-1} ve %30 silisyum içeren numune 2501 mAhg^{-1} spesifik deşarj kapasite değerleri sunmuşlardır. Önceki elektrotlar ile eş davranış sergileyerek SEI katmanının oluşması sonucu yüksek değerlerde kapasite kaybı meydana gelmiş ve ikinci çevrim sonunda artan silisyum oranına göre sırası ile 1200 mAhg^{-1} , 1634 mAhg^{-1} ve 1834 mAhg^{-1} tersinir deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Artan silisyum miktarına göre elde edilen kapasite değerlerindeki artış 1:1 elektrotlarında gözlemlenen eğilimin aynısıdır. 500 çevrim sonucunda elde edilen deşarj kapasite değerleri ise 1:2-10Si için 345 mAhg^{-1} , 1:2-20Si için 503 mAhg^{-1} ve 1:2-30Si için 340 mAhg^{-1} olarak ölçülmüştür. 2. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi değerleri ile 500. çevrim sonucunda elde edilen kapasite değerleri kıyaslandığında 1:2-10Si anodu %29, 1:2-20Si anodu %30 ve 1:2-30Si anodu %19 kapasite korunumu sergileyebildikleri ortaya çıkmakta olup, kapasite korunum oranları başka bir sonucu ortaya çıkarmaktadır. Dikkat çeken birinci nokta 1:1 grubu anotlarda olduğu gibi %30 silisyum içeren anotlarda aşırı oranda kullanılan yumurta-kabuk morfolojili partikülün iskelet mekanik destek kabiliyetini zayıflattığı ve bunun sonucunda kapasite korunum oranının gerilediğidir. %10 ve %20 silisyum içeren anotlara göre daha yüksek yük transfer direncine ve daha düşük difüzyon katsayısını sahip olan 1:2-30Si anodunun kapasite korunumu olarak daha zayıf kalması da olağan bir durum olarak görünmektedir. Üzerinde durulması gereken diğer bir nokta ise karbon nanotüp oranının değişimi ile elde edilen kapasite değerleri ve kapasite korunum kabiliyetinde meydana gelen değişimlerdir. %20 oranında silisyum ile hazırlanan ve karbon nanotüp içermeyen iGO/Si@boşluk@C anoduna göre, aynı oranda silisyum kullanılarak hazırlanan 1:2-20Si elektrotu kıyaslandığında hem ikinci çevrimde elde edilen kapasite değerleri hem de 500. çevrim sonucu elde edilen kapasite korunumu oranlarının iGO/Si@boşluk@C anoduna göre artmış olduğu görülmektedir. Karbon nano tüp oranının en düşük seviyede olduğu 1:2 grubu anotlarda dahi, karbon nanotüp ilavesi ile birlikte hem reaksiyon kinetiğinde gelişmenin hem de mekanik kararlılıkta iyileşmenin elde edildiği sonucuna varılmıştır. 1:2 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotların çevrim performanslarında karbon nanotüp içermeyen iGO/Si@boşluk@C anoduna göre gelişme sağlanmış olsa da, performans artışının 1:1 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotların gerisinde

kaldığı kapasite ve kapasite korunum değerlerinin kıyaslanması ile anlaşılabilir. 1:1 ve 1:2 grubu anotlarda eşit silisyum miktarı ile hazırlanan numuneler kıyaslandığında, 1:1 grubunun hem kapasite değerleri hem de kapasite korunumu noktasında daha iyi özelliklere sahip olduğu sonucu çıkmaktadır. 1:1 oranı ile hazırlanan anotların artan silisyum miktarına göre kapasite korunum değerleri sırası ile %42, %47 ve %25 iken bu oranlar 1:2 grubu için %29, %30 ve %19 olarak ölçülmüştür. Çıkarılan sonuç çevrim performansı gelişiminin, karbon nano tüp miktarının indirgenmiş grafen oksit miktarının yarısı kadar olduğu 1:2 grubu anotlarda yeterli seviyelerde olmadığıdır. Karbon nano tüplerin grafen tabakaları arasına yerleşerek anot yapısına kazandırdığı özellikler 1:2 oranı ile hazırlanan anotlarda yeterli seviyeye çıkamadığı için bu ÇDKNT:iGO oranının performans gelişimi açısından optimum değer olmadığı gerçekleştirilen testler sonucunda anlaşılmıştır. Karbon nano tüp oranının iskelet yapısına sağladığı mekanik destek kabiliyetinin 1:1 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotlarda çok daha etkin şekilde ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Tablo 6.12.'de 1:2-10Si, 1:2-20Si ve 1:2-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait kapasite ve kolombik verimlilik değerleri sunulmuştur.

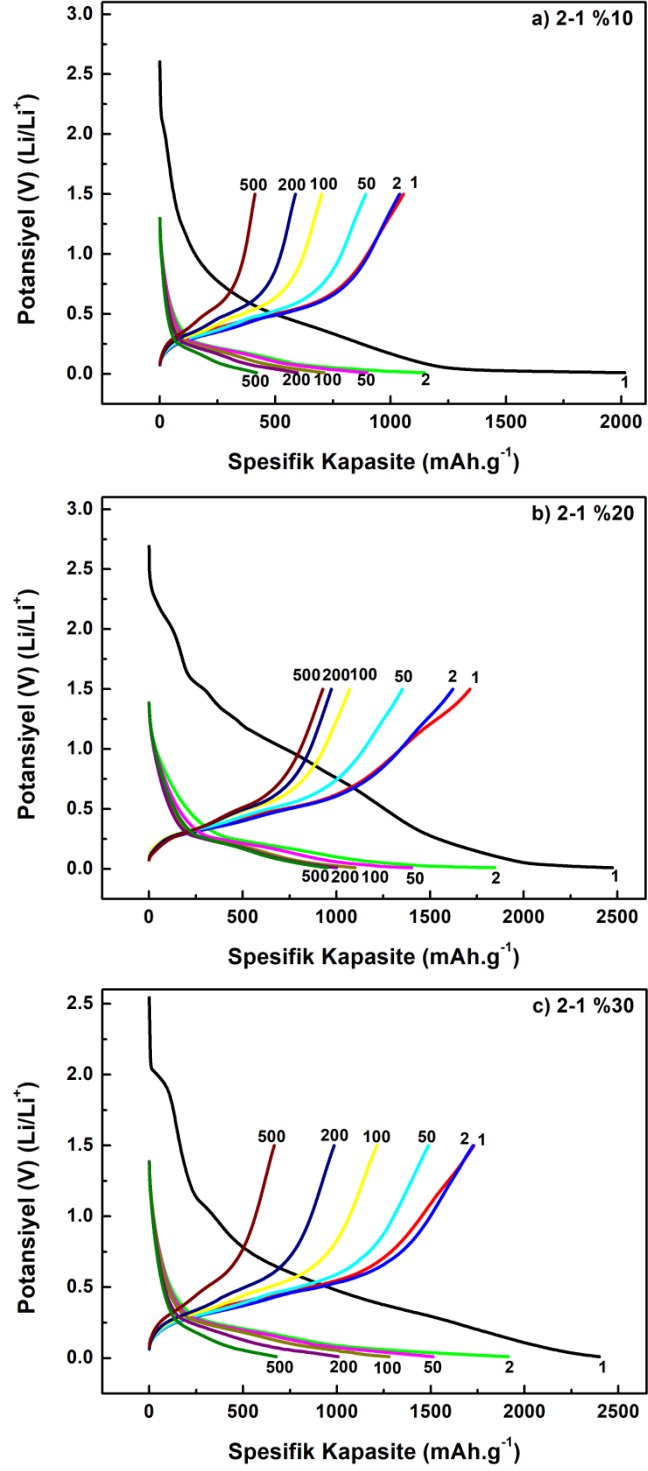
Tablo 6.12. 1:2-10Si, 1:2-20Si ve 1:2-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri.

| Kapasite/Kolombik Verim | 1:2-10Si | 1:2-20Si | 1:2-30Si |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 1. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 2335 | 2562 | 2501 |
| 1.Çevrim Verim (%) | 53 | 66 | 70 |
| 2. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 1200 | 1634 | 1834 |
| 2. Çevrim Verim (%) | 91 | 93 | 91 |
| 50. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 771 | 1412 | 1477 |
| 50. Çevrim Verim (%) | 98 | 96 | 97 |
| 100. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 601 | 955 | 1020 |
| 100. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 97 |
| 200. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 465 | 800 | 721 |
| 200. Çevrim Verim (%) | 97 | 97 | 97 |
| 500. DeşarjKap. ($mAhg^{-1}$) | 345 | 503 | 340 |
| 500. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 97 |

Kapasite korunum değerleri %10 silisyum içeren numune ile çok yakın olsa da, içerdiği yüksek silisyum sayesinde 1:2-20Si elektrotu daha yüksek tersinir spesifik kapasite değeri ile testi sonlandırmıştır. Kolombik verimlilik değerleri her üç elektrot için ikinci çevrim ile birlikte yükselerek %100'e yakın değerler sunmuş olup, anotlar ile oluşturulan hücrelerin kararlılığı açısından önemli bir göstergedir.

şekil 6.27.'de ağırlıkça a)%10, b)%20, c)%30 silisyum oranları ile üretilen ÇDKNT:iGO 2:1 iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C elektrotlarına uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucunda elde edilmiş voltaj-kapasite eğrileri sunulmuştur. evrim testlerinin ilk adımında 2:1-10 Si anodu 2015 mAhg⁻¹, 2:1-20Si anodu 2472 mAhg⁻¹ ve 2:1-30Si anodu 2398 mAhg⁻¹ tersinir spesifik kapasite değeri sunmuştur. İkinici evrim sonucunda SEI oluşumu ile meydana gelen tersinmez kapasite ardından anotlar artan silisyum oranlarına göre sırası ile 1145 mAhg⁻¹, 1844 mAhg⁻¹ ve 1912 mAhg⁻¹ tersinir gravimetrik kapasite göstermişlerdir. İkinici evrim sonucunda anotların sergilemiş oldukları kapasite değerleri, yapılarında bulunan silisyum oranları ile birlikte artış gösterirken, % 30 silisyum oranı ile hazırlanan 2:1-30Si elektrotunun sunmuş olduğu kapasite miktarı, silisyum artış oranı ile eş değer şekilde gerçekleşmemiştir. Bu sonuç yapıda limit değerden fazla bulunan yumurta-kabuk morfolojili partiküllerin iskelet yapısında meydana getirdiği süreksizlikler nedeni ile zayıflayan reaksiyon kinetiğine atfedilmektedir. 500 çevrimlik şarj deşarj testlerinin sonucunda gösterilen tersinir kapasite spesifik değerleri 2:1-10 Si anodu için 418 mAhg⁻¹, 2:1-20Si anodu için 951 mAhg⁻¹ ve 2:1-30Si anodu için 677 mAhg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Testleri gerçekleştirilen diğer anot gruplarında elde edilen sonuçlara benzer olarak % 30 silisyum oranı ile hazırlanan 2:1-30Si elektrotunun 500 çevrim sonucunda en yüksek kapasiteye sahip olmaması, %30 silisyuma karşılık gelecek yumurta-kabuk morfolojili partikül takviyesinin anodun kapasite korunum kabiliyetini azalttığı şeklinde yorumlanmıştır. ÇDKNT:iGO oranı 2:1 olan anot grubunda 500 çevrim sonunda kapasite korunum değerleri artan silisyum oranına göre sırası ile %36, %52 ve %35 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan kapasite korunum değerleri, 2:1 ÇDKNT:iGO oranı ile hazırlanan anotların özellikle 2:1-20 ve 2:1-30 numunelerinde çok ciddi iyileşme elde edildiğini göstermektedir. %10 oranı ile hazırlanan 2:1 anodunun 1:1-10 Si anoduna kıyasla kapasite korunum

değerinin düşük kalmasının gözlemlenen genel eğilime uymadığı ve bu durumun anlamlı olmadığı düşünülmektedir



Şekil 6.27. a) 2:1-10Si, b) 2:1-20Si ve c) 2:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait voltaj-kapasite eğrileri.

2:1-20Si anodunun göstermiş olduğu %52 kapasite korunum oranı eşit oranda silisyum içeren 1:-20Si ve 1:2-20Si anoduna göre oldukça artmış olduğu görülmekte olup karbon nano tüpler tarafından yapıya kazandırılan hacimsel genişlemelere karşı gösterilen mekanik destek kabiliyetinin ve reaksiyon kinetiğindeki iyileşmede en yüksek seviyelere ulaştığı sonucunu doğurmaktadır. Yapısal bütünlüğün ve hacimsel genişlemelerin anot performansı üzerine olumsuz etkisinin en yüksek seviyede görüldüğü %30 silisyum oranı ile hazırlanan anotlarda dahi karbon nano tüp miktarının iki katına çıkması ile beraber kapasite korunumunun %35 seviyelerine çıkmış olması dikkat çeken bir gelişmedir. 1-2-30Si numunesinde korunum oranı %19, 1:1-30Si numunesinin korunum oranı %25 iken artan karbon nano tüp oranının kinetik ve mekanik özelliklere kazandırmış olduğu iyileşme ile bu değer 2:1-30Si anodunda bu değer %35'e çıkmıştır. %30 silisyum partikülü içeren numunelerde görülen düşük kapasite korunumu (azalan yapısal bütünlük) ve azalmış lityumlanma kinetiğinin yumurta-kabuk morfolojili partiküllerin aglomerasyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Karbon nano tüp varlığının partiküllerin ayrışmasına ve aglomerasyonuna engel olduğu yapılan çalışmalarda rapor edilmiş olup 1:1 ve 1:2 numunelerinde karbon nano tüp miktarının partikül aglomerasyonunun etkin şekilde baskılayamadığı fakat oranın 2:1 değerine çıkması ile hem partiküllerin daha homojen bir şekilde dağılabildiği düşünülmektedir. Kinetik verimlilik noktasında varılan sonuçlar elektrokimyasal empedans ve çevrimsel voltametri analizleri sonuçları ile de desteklenmekte olup, her iki analiz yönteminde de elde edilen en olumlu sonuçlar 2:1 numuneleri tarafından sergilenmiştir. Yük transfer direnci en düşük olan ve lityum iyon difüzyon katsayıları en yüksek hesaplanan grup ÇDKNT:iGO 2:1 grubu olmakla beraber CV eğrilerinde gösterilen en şiddetli pikler yine 2:1 grubu sonuçlarında gözlemlenmişlerdir.

Tablo 6.13.'de 2:1-10Si, 2:1-20Si ve 2:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait kapasite ve kolombik verimlilik değerleri sunulmuştur. Tablodan 2:1-20Si anodunun çevrim performansının 2:1 grubunun diğer anotlarına göre çok daha iyi olduğu görülmektedir. 500 çevrim sonucunda elde edilen tersinir kapasite değeri 952 mAhg^{-1} pratik açıdan anlamlı bir değer olup bu anodun, gerçek pil uygulamaları için kullanılabilirliğinin göstermektedir. Tez çalışmasının literatür inceleme kısmında

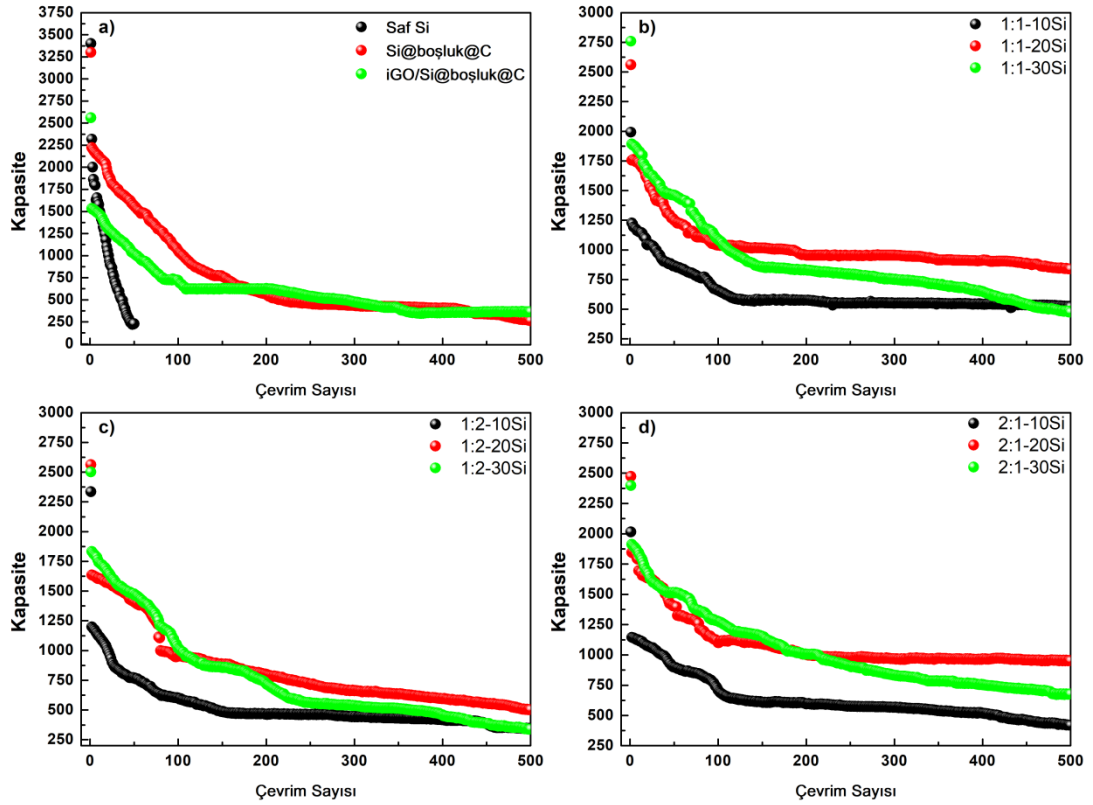
izah edilmiş olan mevcut katot malzemeleri ile ihtiyaç duyulan anot kapasitesinin 1000 mAhg^{-1} civarında olması ve 2:1-20Si anodunun bu kapasite değerini 500 çevrim sonucunda sunabilmiş olması gerçek pil uygulamaları için kullanılabilir olduğu anlamını taşımaktadır. Tabloda sunulan kolombik verimlilik değerleri iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit kompozit elektrotlar ile uyumlu olup %100' e yakın verimlilik değerleri elde edilmiştir.

Tablo 6.13. 2:1-10Si, 2:1-20Si ve 2:1-30Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına ait deşarj kapasitesi ve kolombik verimlilik değerleri.

| Kapasite/Kolombik Verim | 2:1-10Si | 2:1-20Si | 2:1-30Si |
|--|-----------|-----------|-----------|
| 1. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 2015 | 2472 | 2398 |
| 1.Çevrim Verim (%) | 52 | 70 | 70 |
| 2. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 1145 | 1844 | 1912 |
| 2. Çevrim Verim (%) | 91 | 88 | 90 |
| 50. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 898 | 1402 | 1512 |
| 50. Çevrim Verim (%) | 99 | 97 | 98 |
| 100. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 710 | 1100 | 1277 |
| 100. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 95 |
| 200. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 595 | 1000 | 1005 |
| 200. Çevrim Verim (%) | 99 | 97 | 98 |
| 500. DeşarjKap. (mAhg^{-1}) | 418 | 951 | 677 |
| 500. Çevrim Verim (%) | 98 | 98 | 98 |

Şekil 6.28. tez çalışmasında galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanmış olan tüm anotlara ait çevrim-kapasite grafikleri sunulmuştur. Kapasite-voltaj grafiklerinden belirtildiği üzere saf silisyum anot 50. çevrim sonunda anlamlı spesifik kapasite gösterememiş olup şarj/deşarj testi bu noktadan sonra devam ettirilmemiştir. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partikülleri ile oluşturulan anot hem kapasite değeri hem de kapasite korunumu noktasında saf silisyum anoda göre çok büyük üstünlük sağlamıştır. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partikül dizaynının silisyum esaslı anotlarda, işlenmemiş silisyum nano partiküllerine göre avantajı çevrim testleri sonucunda açıkça ortaya çıkmıştır. İndirgenmiş grafen oksit tabakaları arasına dekore edilen Si@boşluk@C partikülleri ile oluşturulan serbest kompozit elektrotların elektrokimyasal empedans analizi sonuçları, serbest elektrot kullanımının hücrenin direnç özelliklerini büyük seviyede iyileştirdiğini göstermekle

birlikte, sadece Si@boşluk@C partikülleri ile hazırlanan anotlara göre kapasite korunumu yeteneğinde de iyileşme gözlemlenmiştir. Grafen tabakalarının oluşturduğu iletken yapı ve partiküllere sağladığı mekanik destek, hem yük transfer direnci değerini düşürmüş hem de tekrarlayan çevrimler esnasında anodun yapısal bütünlüğünü korumasına katkıda bulunmuştur. Tez çalışmasında kapsamında tasarlanan ana anot yapısı olan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anotlarda ise karbon nanotüp etkisi ile beraber anotların elektrokimyasal özelliklerinde ve çevrim performanslarında oldukça büyük bir gelişim gözlemlenmiştir.



Şekil 6.28. Tez çalışmasında galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanmış olan tüm anotlara ait çevrim-kapasite grafikleri.

Değişen ÇDKNT:iGO oranları ile hazırlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarının her biri, grafen ve karbon nanotüp oranlarına bakılmaksızın kapasite korunum değerlerinde Si@boşluk@C ve iGO/Si@boşluk@C anotlarına göre iyileşme gözlemlenmiştir. Karbon nano tüplerin yapıya kazandırdığı daha yüksek lityum iyon hareketi kabiliyeti ve yük iletim yeteneği elektrokimyasal çevrim performansının artış sebeplerinden biri iken, karbon nano tüplerden ve grafen

tabakalarından meydana gelmiş iç içe geçmiş iskelet yapısı da mekanik destek olarak oldukça iyi rol oynamıştır.

Karbon nano tüp ve grafen oksit oranının değişimi ile anot elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen farklılıklar noktasında ilk göze çarpan karbon nano tüp miktarının artması ile elde edilen daha yüksek lityum iyon difüzyonu katsayıları ve daha düşük yük transfer direnci değerleri olmuştur. Empedans analizi sonucu elde edilmiş olan direnç büyüklükleri, CV analizleri ile elde edilen pik şiddeti ve polarizasyon farkları uyum içinde olup karbon nano tüp miktarının etkisini açıkça ifade etmektedir. Tablo 6.14.'de çevrim testi uygulanmış olan tüm anotların kapasite korunumu oranları sunulmuştur. Kapasite korunum değerlerinin anot bileşim değişimi ile oluşturduğu genel eğilim ele alındığında, karbon nano tüp miktarının artışı kapasite ile korunum kabiliyetinin geliştiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte her bir ÇDKNT/iGO grubunda %30 silisyum içeren anotların kapasite korunum kabiliyetinde zayıflama meydana geldiği görülmektedir. ÇDKNT:iGO 1:2 oranının kapasite korunum değerinde bir miktar artış meydana getirdiği fakat elde edilen korunum artışının zayıf kaldığı görülmektedir. Çevrim performansında gözlemlenen anlamlı ilk iyileşmenin 1:1 grubunda gözlemlendiği ve bu oranın pratik uygulamalar için kullanılabilir alt limit olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır. ÇDKNT:iGO oranı 2:1 numunelerinde karbon nano tüp miktarının artması ile birlikte kapasite korunum değerleri bir miktar daha iyileşmiş olup en iyi çevrim performansını gösteren anot olarak 2:1-20Si karşımıza çıkmaktadır. Karbon nano tüp miktarının artışının kapasite korunumu üzerine etkisini görebilmek adına bir adet ÇDKNT:iGO 3:1 ve silisyum oranı %20 olacak şekilde anot hazırlanmış ve 500 çevrimlik şarj/deşarj testine tabi tutulmuştur. Test sonucunda elde edilen kapasite değeri 532 mAhg^{-1} olup kapasite korunumu %30 seviyesindedir. Karbon nano tüp miktarının üst sınırının belirlenmesi için yapılan bu test göstermektedir ki karbon nano tüp miktarının belirli bir değerin üzerine çıkması performans artışından ziyade kapasite korunumu ve kapasite değerlerine negatif etkide bulunmaktadır.

Tablo 6.14. Tez kapsamında gerçekleştirilen çevrim testi sonucu elde edilen spesifik deşarj kapasitesi değerleri ve anotların kapasite korunum oranları.

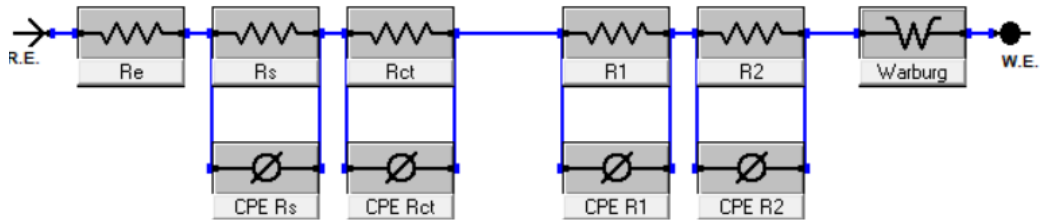
| Anot Adı | Test Sonu Deşarj Kapasitesi (mAhg⁻¹) | Kapasite Korunumu (%) |
|------------------------|--|--------------------------------|
| <i>Saf Si</i> | 229 | - |
| <i>Si@boşluk@C</i> | 262 | 11 |
| <i>iGO/Si@boşluk@C</i> | 365 | 23 |
| 1:1-10Si | 520 | 42 |
| 1:1-20Si | 840 | 47 |
| 1:1-30Si | 475 | 25 |
| <i>1:2-10Si</i> | 345 | 29 |
| <i>1:2-20Si</i> | 503 | 30 |
| <i>1:2-30Si</i> | 340 | 19 |
| 2:1-10Si | 418 | 36 |
| 2:1-20Si | 951 | 52 |
| 2:1-30Si | 677 | 35 |

Karbon nano tüp oranının belirli bir miktarın üzerine çıkması durumunda karbon nano tüplerin aglomerasyon göstereceği ve dolayısı ile grafen tabakalarının arasına girerek yapıya sağlayacağı kazanımların kaybedildiğini rapor eden çalışmalara literatürde rastlanmakta olup tez çalışmasında da aynı sonuç ile karşılaşıldığı düşünülmektedir.

6.7. Çevrim Sonrası Analiz

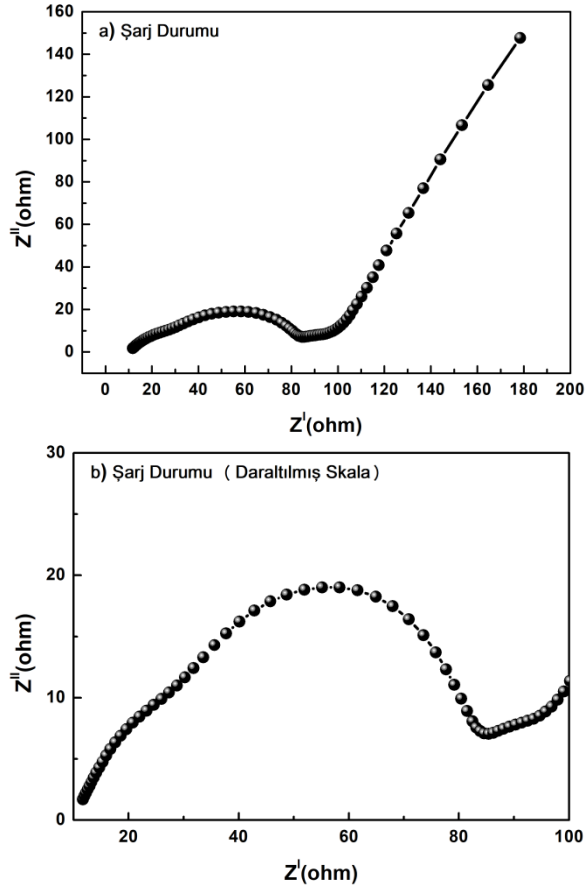
Galvanostatik şarj/deşarj işlemleri esnasında kapasite kaybı oluşumu, SEI tabakasının oluşması ve pil kapasitesinde düşüslere meydana gelebilecek birçok dönüşüm meydana gelmekte olup, çevrim testleri gerçekleştirilmiş elektrotlara uygulanacak elektrokimyasal empedans analizleri ile bu dönüşümler hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Tez çalışmasında, bu amaç için en iyi performans göstermiş olan 2:1-20Si elektrotu ile hazırlanmış hücreye 100 çevrim sonunda şarj ve deşarj durumunda elektrokimyasal empedans analizi uygulanmış ve gerekli değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrilerinin sayısal analizinin yapılabilmesi için eş değer devre denkleme yapılması gerekmekte olup çevrim sürecinden geçen hücreler ile yapılan devre

denkleme için gereken eş değer devre elemanlarında farklılık gözlemlenmiştir. Çevrim testleri sonucunda, çevrim testi uygulanmamış hücrelerin devre şemalarından farklı olarak iki adet direnç elemanı ile karşılaşıldığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.29.'da devre şemasında görülen bu dirençler, lityumlanma reaksiyonları esnasında silisyum içerisine giren ve silisyum yapısında kalan, ya da söz konusu çevrim itibarıyla lityum ile aktif malzemelerin birleşmesi sonucu meydana gelen bileşiklerin oluşturduğu direnci temsil eden devre elemanları olup $14,05 \Omega$ değerindedir. Lim ve ark. [303] karbon nanotüp kullanarak oluşturdukları lityum iyon pil anotları ile gerçekleştirdikleri çalışmada, çevrim öncesi ve sonrası oluşturulan devre şemasına ekledikleri direnç elemanının karbon ile lityum iyonlarının oluşturduğu yeni bileşiklerin direncini temsil ettiğini rapor etmişlerdir [304].



Şekil 6.29. Çevrim sonrası uygulanan empedans analizleri sonucunda kullanılan eş değer devre şeması.

Şekil 6.30.'da 2:1-20Si elektrotuna 100 çevrimlik galvanostatik şarj/deşarj testi ardından şarj durumunda iken uygulanan empedans analizine ait Nyquist grafikleri tam ve daraltılmış skala ile sunulmuştur. Şekilde görülebildiği gibi çevrim testi ardından elde edilen Nyquist grafiği çevrim öncesi grafikler gibi frekans bölgelerine göre yarı dairelerden ve difüzyonu temsil eden lineer bölgeden oluşmaktadır. Daraltılmış skala ile sunulan grafik incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde bulunan yarı dairenin çapının artarak belirgin hale geldiği görülmekte olup orta frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine geçişte çok küçük bir yarı dairenin oluştuğu görülebilmektedir. Yüksek frekans bölgesinde görülen yarı dairenin çapının artış neden SEI oluşumu iken, rastlanılan yeni daire yukarıda bahsedilmiş olan reaksiyon ürünleri direncinden kaynaklanmaktadır.



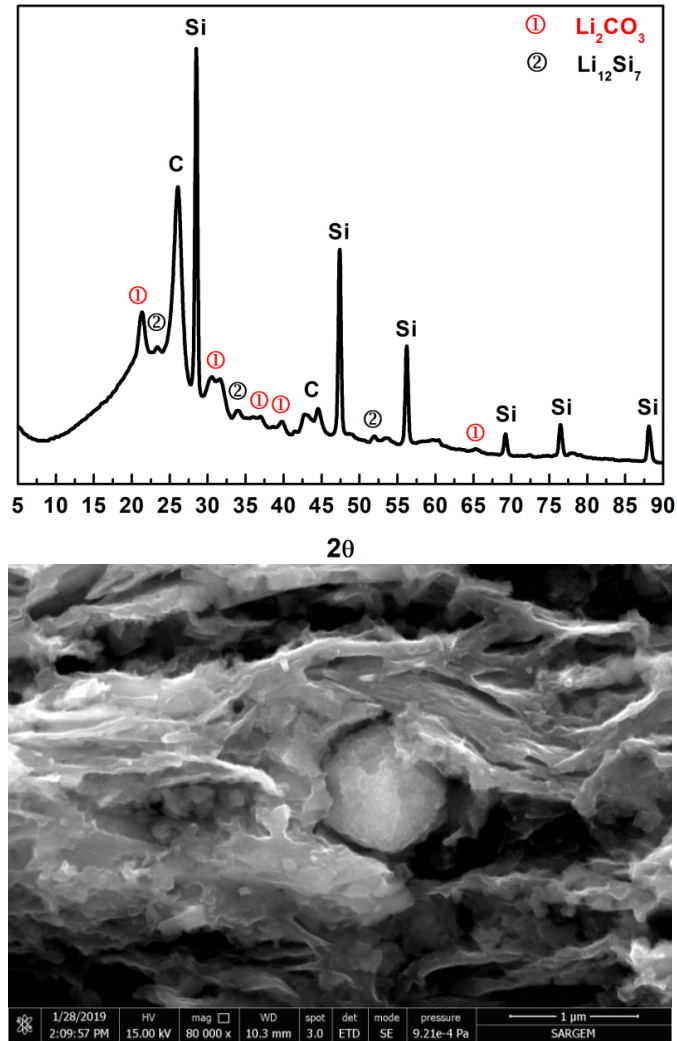
Şekil 6.30. 2:1-20Si anodunun 100 çevrim sonrası gerçekleştirilen empedans analizi ile elde edilmiş Nyquist grafikleri.

2:1-20Si elektrotu için çevrim öncesinde okunan R_e direnci değeri $4,32 \Omega$ iken 100 çevrim ardından bu değer $10,58 \Omega$ olarak hesaplanmıştır. Hücre bileşenlerinin direncini temsil eden R_e direncindeki bu artışın elektrot yapısında hacimsel artışlar ile meydana gelen yapısal değişiklikler, lityum iyonu tüketimi sonrasında elektrolitin oluşturduğu dirençte meydana gelen artış ve oluşan lityumlu bileşiklerin elektrotun direncine yapmış olduğu katkıdan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Nyquist eğrisinde göze çarpan bir farklılık ise yüksek frekans bölgesinde çevrim öncesi elektrotlarda açık şekilde görülemeyen yarı daire olmuştur. Bu yarı dairenin SEI direncini ya da elektrot-elektrolit kontakt direncini temsil ettiği önceki bölümlerde açıklanmış olup eşdeğer devrede R_s ile gösterilmektedir. 2:1-20Si anodu ile hazırlanan hücrenin çevrim öncesi empedans analizinde bu değer $3,44$ olarak hesaplanmış iken 100 çevrim sonrası şarj halinde olan elektrotta R_s değeri $17,74 \Omega$ olarak ölçülmüştür. R_s direncindeki artışın sebebi çevrim süreci sonucu elektrot yüzeyinde elektrolit bozunması sonucu meydana gelen SEI oluşumu olmak ile

birlikte ilk deşarj çevrimi sonucu gözlemlenen büyük kapasite kaybının nedenidir ve galvanostatik şarj/deşarj analizlerinde yapılan açıklamanın kanıtı niteliğindedir [305]. Pil performansı açısından önemli bir faktör olan yük transfer direnci değeri de 100 çevrim ardından değişim göstermiş olup neredeyse iki katına çıkmıştır. Çevrim öncesi 2:1-20Si anodu için 28,80 Ω olan bu değer çevrim sonrası elde edilen Nyquist grafiklerinde 56,53 Ω olarak hesaplanmıştır. Şarj/deşarj süreçleri esnasında bir takım kimyasal dönüşümler, redoks reaksiyonları ve bu reaksiyonlar sonucu anodun fiziksel yapısında meydana gelen değişimler yük transfer direnci değerini arttırmaktadır. SEI oluşumu gibi tek seferlik meydana gelen bir dönüşüm yanında her çevrimde gözlemlenebilen amorf karbon kabuğun parçalanması, mekanik gerilimler sonucu olarak gerçekleşen yapısal dönüşümler, elektrotun iletkenliğinde meydana gelen azalmalar gibi önemli değişimler kapasite kaybına neden olmaktadır. Tersinmez olarak gerçekleşen bu dönüşümler ile Rct değeri de sürekli artış gösterebilmektedir olup bu artış yaşanan kapasite kayıpları için bir hücre empedansı ile tespit edilebilen bir gösterge niteliği taşımaktadır.

Empedans analizinin yanında şarj/deşarj testleri esnasında meydana dönüşümler ve anot morfolojisinde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek için 100 çevrim sonun 2:1-20Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anoduna XRD ve SEM analizleri uygulanmış olup sonuçları Şekil 6.31.'de sunulmuştur. Şekil de verilen 2:1-20Si anoduna ait XRD paterninde, elektrolit bozunması sonucunda anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasını karakterize eden lityum karbonat (Li_2CO_3) piklerine rastlanmıştır. Li_2CO_3 bileşimini karakterize eden pikler $2\theta = 21,38^\circ, 31,74^\circ, 37,00^\circ, 39,78^\circ$ ve $65,78^\circ$ pozisyonlarında konumlanmışlardır [306,307]. XRD paterninde tespit edilebilir pikler yanında lityum karbonatı karakterize eden bazı pikler silisyum ve karbon pikleri ile çakıştıkları için analiz sonuçlarında görülmemektedir. XRD paterninin $2\theta = 23,33^\circ, 33,82^\circ$ ve $51,89^\circ$ pozisyonlarında konumlanmış olan zayıf şiddetli pikler, hücrede çevrim esnasında meydana gelen lityum-silisyum bileşiklerinden olan $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ fazını karakterize etmektedir [308]. XRD paterninde görülen diğer pikler çevrim testleri öncesinde yapılan XRD analizleri ile uyumlu olup anodu meydana getiren bileşenlere aittir.

Şekil 6.31.'de 2:1-20Si elektrotuna ait çevrim sonrası alınan SEM analizi görüntüsü sunulmuştur. Çevrim sonrası elde edilen görüntüde çevrim öncesinden farklı olarak anot bileşenlerinin yüzeyinde oluşmuş tabaka dikkat çekmektedir. Yüzeyde tespit edilen bu tabakanın SEI tabakası olduğu düşünülme ile beraber yapılan diğer analizler bu düşünceyi desteklemektedir. Resmin ortasında bulunan silisyum partikülünün yüzeyinde de SEI tespit edilmiş olup bu, bu partikülün yetersiz hacme sahip olan yumurta-kabuk morfolojili partiküllerden biri olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.31. 2:1-20Si elektrotuna 100 çevrim sonunda uygulanan XRD analizi sonucu elde edilen patern ve SEM görüntüsü.

Hacimsel genleşmeler için yeterli hacmi bünyesinde bulundurmeyen Si@boşluk@C partiküllerinin amorf karbon kabuğunu kırarak elektrolit ile temas edeceği ve bunun sonucunda kararsız SEI tabakası oluşturularak anoda kapasite kaybı yaşatacağı yorumu

daha önceki bölümlerde vurgulanmış olup çevrim sonrası SEM analizinde bu durumla karşılaştığı düşünülmektedir. SEM görüntüsünde tespit edilen silisyum partikülünün etrafında kırılmış olsa bile bir karbon kabuğunun mevcut olduğu açıkça görülmektedir. Hacimsel genleşmeler esnasında çatlayarak yapısal hasara uğrayan karbon kabuk, grafen ve karbon nanotüpler tarafından bir arada tutulmuş ve bütünlüğünü tamamen kaybetmemiştir. Yapısal bütünlüğü tam olarak bozulmayan Si@boşluk@C partikülünün elektrolit teması sonucu bir miktar kapasite kaybına neden olmuş olsa bile kısmi olarak bütün halde bulunması neticesinde aktif malzeme rolünü yerine getirerek toplam hücre kapasitesine katkıda bulunduğu yorumu yapılabilir.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Lityum iyon piller günümüzde başta taşınabilir cihazlara ve elektrikli araçlara güç sağlama noktasında mevcut teknolojinin insanoğluna sunduğu en önemli enerji depolama sistemleridir. Değişen ve gelişen teknoloji ile birlikte önümüze çıkan akıllı telefonlar, taşınabilir bilgisayarlar ve elektrikli araçlar gibi nispeten yeni teknolojiler ve bu teknolojilerin gittikçe daha verimli ve daha güçlü enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duymaları lityum iyon pillerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Güncel teknoloji ile katot tarafında NMC ve NCA grubu malzemeler tercih edilirken anot tarafında ise grafit onlarca yıldır hala tek ticari seçenek olarak karşımız çıkmaktadır. Güncel lityum iyon pillerin anot kısmında kullanılan grafit yanında bir miktar silisyum içeren grafit anotlarda dikkat çekmekle birlikte hem anot hem de katot tarafında yüksek kapasite değerleri ve bu değerleri çok yüksek çevrim sayılarınca elde sağlayabilecek yeni elektrot sistemleri henüz geliştirilememiştir. Mevcut katot kimyası ile yeni nesil bir anot malzemesinden beklenebilecek en yüksek anlamlı spesifik kapasite değeri 1000 mAhg^{-1} seviyelerinde daha yüksek kapasite değerlerinin toplam hücre kapasitesine bir katkısı olmayacaktır. Silisyum kapasite değeri sayesinde yeni nesil anotlar için fazlası ile iyi bir aday olarak karşımız çıksa bile çok zayıf çevrim performansı nedeni ile henüz ticari olarak faydalanılabilir bir anot haline getirilememiştir. Tez çalışması kapsamında silisyumun sağlayabildiği yüksek spesifik kapasite değerlerinden yararlanabilmek adına serbest elektrotlar tasarlanmış olup elektrotların optimum kapasite-kapasite korunumu seviyelerini sağlayabileceği yapı detaylı elektrokimyasal testler ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Silisyumun zayıf çevrim performansının ana nedeni olan lityumlanma reaksiyonları sırasında göstermiş olduğu hacimsel değişimler ve bu değişimler sonucu meydana gelen hasar mekanizması doktora tezi kapsamında tasarlanan çok bileşenli kompozit elektrotlar ile ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Tasarlanan anot mimarisi ve bu mimariyi elde edebilmek için sürdürülen tez çalışma

süreci ile birlikte anotlara uygulanan testler ve sonuçları genel olarak şu şekilde özetlenebilir;

- Anot yapısında silisyum aktif bileşenlerini oluşturacak olan nano silisyum partikülleri yumurta-kabuk (Si@boşluk@C) morfolojisine uygun olacak şekilde modifiye edilmiştir. Silisyum dioksit ile kaplanması ve bu partiküllerin karbon katmanına hapsedilmesinden sonra silisyum tabakasının giderilmesi adımlarını kapsayan bu süreç başarı ile gerçekleştirilmiştir. Yumurta-kabuk morfolojili silisyum partiküllerinin başarı ile elde edildiği XRD, Raman, SEM ve EDS analizleri kontrol edilmiş ve yapı hem görsel olarak hem de faz analizleri sonuçları ile onaylanmıştır.
- Tasarlanan anot mimarisinin temelini oluşturan bileşenlerden biri olan indirgenmiş grafen oksit, Hummers yöntemi ile grafen oksit üretilerek ve daha sonra elde edilen grafen oksitlerin indirgenmesi yolu ile sentezlenmiştir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit üretimi süreci hem morfolojik hem de faz analizleri ile kontrol edilmiş ve doğrulanmıştır.
- İndirgenmiş grafen oksit gibi anot mimarisinin temelini oluşturan ve anot iskelet yapısının mekanik ve elektriksel özelliklerini geliştiren çok duvarlı karbon nanotüpler üretimi aşamalarından önce saflaştırılarak ve fonksiyonelleştirilerek anot üretim sürecine hazır getirilmişlerdir.
- Tüm anot bileşenlerinin sentezlenmesi ve modifikasyonu işlemlerinin ardından “iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anot” olarak adlandırılan anotlar vakum filtrasyon yöntemi ile meydana getirilmiş olup optimum anot bileşiminin tespiti için tezde çalışması kapsamında incelenmek üzere 9 farklı anot üretilmiştir. Burada değişken olarak anotta kullanılan silisyum miktarı ve anot iskeletini oluşturan karbon nanotüp-indirgenmiş grafen oksit miktarı değiştirilerek elektrokimyasal çevrim performansları incelenmiştir. iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C hibrit nano kompozit serbest anoda uygulanan morfoloji ve faz analizleri sonucunda

tasarlanan yapının varlığı hem görsel olarak hem de XRD ve Raman analizlerinin göstermiş olduğu faz değişimleri ile doğrulanmıştır.

- Tasarlanan serbest elektrotlar ile performans kıyaslaması yapılabilmesi açısından üç adet referans niteliği taşıyan bakır akım toplayıcı üzerine sıvanan saf silisyum, Si@boşluk@C anodu ve iGO/ Si@boşluk@C serbest anotları üretilmiş olup bu anotlara şarj-deşarj testi ve empedans analizleri.
- Tasarlanan anotlara CV, EIS ve galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanarak elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Çevrim sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasite ve kapasite korunum değerlerini 2:1-20Si elektrodu göstermiştir.
- CV analizi sonuçlarında tüm iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarının tersinir lityumlanma reaksiyonları gösterdiği tespit edilmiştir. Her bir elektrodun ilkdeşarj çevriminde CV grafiğinde görülen SEI oluşumuna ait pik sonraki çevrimlerde görülmemiş olup oluşan SEI tabakasının kararlı olduğu anlamını taşımaktadır. Pikler arasında yapılan polarizasyon farkı hesaplamalarına göre elektrotların dahil olduğu redoks potansiyelleri kararlı olduğu ve verimli lityumlanma reaksiyonları gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. CV pik şiddetleri ve polarizasyon değerleri açısından yapılan kıyaslama ile karbon nano tüp miktarının artışının pik şiddetlerinde artışa ve polarizasyon değerlerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiş olup bu farklar karbon nano tüplerin elektrokimyasal reaksiyon verimliliğine pozitif katkıda bulunduğunu ortaya çıkarmıştır.
- iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C ve referans elektrotlara uygulanan empedans analizleri sonucunda yumurta-kabuk morfolojisi, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nano tüp katkısının aşamalı olarak hücre direnç değerlerine etkisi gözlemlenmiştir. Si@boşluk@C morfolojili silisyumun saf silisyuma göre çok daha düşük direnç değerlerine sahip olduğu tespit edilmiş olup Si@boşluk@C morfolojisinin tez çalışmasında tasarlanan anotlarda

kullanılmasının doğru bir seçim olduğu noktasında destekleyici veri olarak tespit edilmiştir.

- iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlarına uygulanan empedans analizleri karbon nano tüp varlığının hücre içi tüm direnç değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiş olup, karbon nano tüp miktarının artması ile birlikte hem yük transfer direncinde azalma meydana geldiği hem de lityum iyon difüzyon katsayılarının arttığı tespit edilmiştir.
- Galvanostatik şarj/deşarj testleri sonucu referans anotlar ve iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C anotlar arasındaki çevrim performansı farkları açığa çıkarılmıştır. Saf silisyum anoda göre çok daha üstün performans sergileyen yumurta-kabuk morfolojili silisyum anot, bu yapının hem hacimsel genleşmelere hem de kararlı SEI elde edilmesi noktasında ne kadar başarılı olduğunu açıkça ortaya çıkarmıştır.
- İndirgenmiş grafen oksit ve Si@boşluk@C kullanılarak hazırlanan anotlarda hem kapasite korunumu hem de elde edilen spesifik kapasite değerleri açısından bir miktar gelişme sağlanmış olsa da anlamı bir fark elde edilememiştir.
- Tez için hazırlanan iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest elektrolar ile referans anotlara kıyasla oldukça üstün bir çevrim performansı elde edilmiştir. Karbon nano tüp-indirgenmiş grafen oksit oranının 1:2 olduğu elektrotlarda kapasite ve kapasite korunumu artışı en düşük seviyede gerçekleşirken oranın 2:1 olduğu anotlarda elde edilen performans en üst seviyededir. Kontrol amacı ile hazırlanan 3:1 oranlı anotta ise performans artışı elde edilememiş olup karbon nano tüp miktarının bir seviyeden sonra artmasının performansı olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.
- En iyi şarj-deşarj performansını gösteren 2:1-20Si iGO/ÇDKNT/Si@boşluk@C serbest anodu 500 çevrimlik test sonucunda 952 mAhg^{-1} spesifik kapasite değeri sergileyerek testi %52 lik kapasite korunumu

ile bitirmiştir. Çevrim performansı olarak bu değerlerin saf silisyum ve Si@boşluk@C anotlara göre oldukça üstünlük gösterdiği yapılan testler sonucu tespit edilmiş olup 500 çevrim gibi uzun bir şarj-deşarj testi sonucu elde edilen 952 mAhg^{-1} spesifik kapasite elde edilmesi amaçlanan değerler ile uyum göstermektedir.

- En yüksek performans gösteren 2:1-20Si anoduna çevrim sonrası testler uygulanmıştır. Bu analizler ile hücre empedansında, morfolojide ve faz yapısında meydana gelen değişimler gözlemlenip, elektrokimyasal analiz sonuçları ile ilişkilendirilip meydana gelen kapasite kayıplarının nedenleri tartışılmıştır.

Tez kapsamında tasarlanan anotlar ile silisyum esaslı negatif elektrotlar için kapasite korunumu ve kapasite değerleri açısından oldukça tatminkar iyileşmeler elde edilmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşaması olarak pratik uygulamaya geçilmesi açısından daha düşük maliyetli ve daha kolay üretim süreçleri planlanabilir. Bunların yanında kapasite değerlerini arttıracak ve daha yüksek kapasite korunumunun sağlanacağı anot modifikasyonları uygulanabilir. Örneğin grafen oksit indirgeme işlemlerinin daha verimli hale getirilip daha düşük kalıntı fonksiyonel grupların bulunduğu indirgenmiş grafen oksit sentezi yöntemleri denenerek anotların yük transfer dirençleri düşürülebilir. Bunun yanında yumurta kabuk morfolojili partiküllerin kabuk kalınlığının artırılması ile kapasite korunumunun da meydana gelen değişimler analiz edilerek bu yapıların daha keskin bir optimizasyonu gerçekleştirilebilir. Tez çalışmasında kullanılan çok duvarlı karbon nano tüpler yerine daha küçük çapa sahip olan tek duvarlı karbon nanotüplerin etkisi test edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today.*, 18(5), 252–264, 2015.
- [2] Holmes, D.R., Mack, M.J., Moore's Law: Apples and Oranges. *JACC Cardiovasc. Interv.*, 8(13), 1667–1669, 2015.
- [3] Tervo, E., Agbim, K., DeAngelis, F., Hernandez, J., Kim, H.K., Odukamaiya, A., An economic analysis of residential photovoltaic systems with lithium ion battery storage in the United States. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 94, 1057–1066, 2018.
- [4] Ghorbanzadeh, M., Astaneh, M., Golzar, F., Long-term degradation based analysis for lithium-ion batteries in off-grid wind-battery renewable energy systems. *Energy*, 166, 1194–1206, 2018.
- [5] Loeffler, B.N., Bresser, D., Passerini, S., Copley, M., Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 59(1), 34–44, 2015.
- [6] Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., Pasaoglu, G., The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 89, 292–308, 2018.
- [7] Lee, J., Wu, Y., Peng, Z., Hetero-nanostructured materials for high-power lithium ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, 529, 505–519, 2018.
- [8] Tao, T., Chen, C., Qi, W., Liang, B., Yao, Y., Lu, S.G., Antimony doped tin oxide-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 765, 601–607, 2018.
- [9] Zhang, L., Ding, Y., Song, J., Crosslinked carboxymethyl cellulose-sodium borate hybrid binder for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries. *Chinese Chem. Lett.*, 8–11, 2018.
- [10] Shen, X., Tian, Z., Fan, R., Shao, L., Zhang, D., Cao, G., Kou, L., Bai, Y., Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *J. Energy Chem.*, 27(4), 1067–1090, 2018.

- [11] Schweidler, S., Biasi, L. de, Schiele, A., Hartmann, P., Brezesinski, T., Janek, J., Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined Operando X-ray Diffraction and In Situ Pressure Analysis Study. *J. Phys. Chem. C.*, 122(16), 8829–8835, 2018.
- [12] Lu, M., Tian, Y., Zheng, X., Gao, G., Huang, B., Preparation, characterization and electrochemical performance of silicon coated natural graphite as anode for lithium ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(7), 6180–6190, 2012.
- [13] Wang, Z., Song, D., Si, J., Jiang, Y., Yang, Y., Jiang, Y., Huang, S., Chen, Z., Zhao, B., One-step hydrothermal reduction synthesis of tiny Sn/SnO₂ nanoparticles sandwiching between spherical graphene with excellent lithium storage cycling performances. *Electrochim. Acta*, 292, 72–80, 2018.
- [14] Xu, W., Vegunta, S.S.S., Flake, J.C., Surface-modified silicon nanowire anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196(20), 8583–8589, 2011.
- [15] Goriparti, S., Miele, E., Angelis, F. De, Fabrizio, E. Di, Proietti Zaccaria, R., Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 257, 421–443, 2014.
- [16] Fan, Y., Zhang, Q., Xiao, Q., Wang, X., Huang, K., High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube-silicon core-shell nanowires with controlled morphology. *Carbon*, 59, 264–269, 2013.
- [17] Li, H., Bai, H., Tao, Z., Chen, J., Si-Y multi-layer thin films as anode materials of high-capacity lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 217, 102–107, 2012.
- [18] Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*, 163(2), 1003–1039, 2007.
- [19] Kim, Y.Y., Lee, J.H., Kim, H.J., Nanoporous silicon flakes as anode active material for lithium-ion batteries. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 85, 223–226, 2017.
- [20] Jang, J., Kang, I., Yi, K.W., Cho, Y.W., Highly conducting fibrous carbon-coated silicon alloy anode for lithium ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 454, 277–283, 2018.
- [21] Kim, S.K., Chang, H., Kim, C.M., Yoo, H., Kim, H., Jang, H.D., Fabrication of ternary silicon-carbon nanotubes-graphene composites by Co-assembly in evaporating droplets for enhanced electrochemical energy storage. *J. Alloys Compd.*, 751, 43–48, 2011.
- [22] Zhang, S.S., Status, Opportunities, and Challenges of Electrochemical Energy Storage. *Front. Energy Res.*, 1, 1–6, 2013.

- [23] Goodenough, J.B., Park, K.S., The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(4), 1167–1176, 2013.
- [24] *Rechargeable Batteries Applications Handbook*, Elsevier, 1998.
- [25] Murariu, T., Morari, C., Time-dependent analysis of the state-of-health for lead-acid batteries: An EIS study. *J. Energy Storage*, 21, 87–93, 2019.
- [26] Putois, F., “Market for nickel-cadmium batteries,” *J. Power Sources* 57(1–2):67–70, 1995, doi:10.1016/0378-7753(95)02243-0.
- [27] Taniguchi, A., Fujioka, N., Ikoma, M., Ohta, A., Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs. *J. Power Sources*, 100(1–2), 117–124, 2001.
- [28] Tan, P., Jiang, H.R., Zhu, X.B., An, L., Jung, C.Y., Wu, M.C., Shi, L., Shyy, W., Zhao, T.S., Advances and challenges in lithium-air batteries. *Appl. Energy*, 204, 780–806, 2017.
- [29] Zhao, H., Deng, N., Yan, J., Kang, W., Ju, J., Ruan, Y., Wang, X., Zhuang, X., Li, Q., Cheng, B., A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Chem. Eng. J.*, 347, 343–365, 2018.
- [30] Tang, W., Yin, X., Chen, Z., Fu, W., Loh, K.P., Zheng, G.W., Chemically polished lithium metal anode for high energy lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 14, 289–296, 2018.
- [31] Mukherjee, R., Krishnan, R., Lu, T.M., Koratkar, N., Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries. *Nano Energy*, 1(4), 518–533, 2012.
- [32] Hassan, M.R. Al, Sen, A., Zaman, T., Mostari, M.S., Emergence of graphene as a promising anode material for rechargeable batteries: a review. *Mater. Today Chem.*, 11, 225–243, 2019.
- [33] Winter, M., Barnett, B., Xu, K., Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 118(23), 11433–11456, 2018.
- [34] Li, Y., Song, J., Yang, J., A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 37, 627–633, 2014.
- [35] Scrosati, B., Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochim. Acta*, 45(15–16), 2461–2466, 2000.
- [36] Nishi, Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources*, 100(1–2), 101–106, 2001.

- [37] Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Malode, S.J., Shetti, N.P., Shukla, S.S., Nadagouda, M.N., Aminabhavi, T.M., Electrode materials for lithium-ion batteries. *Mater. Sci. Energy Technol.*, 1(2), 182–187, 2018.
- [38] Barré, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gérard, M., Suard, F., Riu, D., A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *J. Power Sources*, 241(889), 680–689, 2013.
- [39] Dongjoon A., Electrochemical Insertion of Lithium into Polymer Derived Silicon Oxycarbide and Oxycarbonitride Ceramics. Kolorado Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [40] Linden, D., Reddy, T.B., Handbook of Batteries. 3. Baskı, McGraw-Hill, 2002.
- [41] Goel, E., A lithium-ion test cell for characterization of electrode materials and solid electrolyte interphase. Mississippi Eyalet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [42] Zeng, D., Structural Study of Layered Oxides and Oxysulfides as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. Chemistry Stony Brook Üniversitesi, Doktora Tezi, 2010.
- [43] Kiehne, H., Battery Technology Handbook. 2. Baskı, CRC Press, 2003.
- [44] Rigved, E., Fundamental Study of Engineered Nano. crystalline and Amorphous Silicon Based High Capacity, Reversible and Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries. Pittsburgh Üniversitesi, Doktora Tezi, 2009.
- [45] Guzman, R., Nano-Silicon/Graphene Composite Anodes for Enhanced Performance Lithium Ion Batteries. Wayne Eyalet Üniversitesi, Doktora Tezi, 2013.
- [46] Nakatani, N., Kishida, K., and Nakagawa, K., Effect of SEI Component on Graphite Electrode Performance for Li-Ion Battery Using Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 165(9), A1621–A1625, 2018.
- [47] Peled, E., Golodnitsky, D., Sei On Lithium Graphite Disordered Carbons and Tin-Based Alloys Lithium-Ion Batteries. Imperial College Yayınları WORLD Londra, 1–69, 2004.
- [48] An, S.J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., Wood, D.L., The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon N. Y.*, 105, 52–76, 2016.

- [49] Iglesias, E., Camacho, O., Sanjuan, M., Smith, C., Calderón, S.M., Rosales, A., A parametric dynamic matrix controller approach for nonlinear chemical processes. *WSEAS Trans. Syst. Control*, 11(3), 397–408, 2016.
- [50] Zhang, X., Wang, X., Xie, Z., Zhou, Z., Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries. *Green Energy Environ.*, 1(1), 4–17, 2016.
- [51] Wotango, A.S., Su, W.-N., Haregewoin, A.M., Chen, H.-M., Cheng, J.-H., Lin, M.-H., Wang, C.-H., Hwang, B.J., Designed Synergetic Effect of Electrolyte Additives to Improve Interfacial Chemistry of MCMB Electrode in Propylene Carbonate-Based Electrolyte for Enhanced Low and Room Temperature Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(30), 25252–25262, 2018.
- [52] Peled, E. and Menkin, S., Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.*, 164(7), A1703–A1719, 2017.
- [53] Zhao, J., Li, B., Onda, K., Feng, M., Petek, H., Solvated Electrons on Metal Oxide Surfaces. *Chem. Rev.*, 106(10), 4402–4427, 2006.
- [54] Peled, E., An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 145(10), 3482, 1998.
- [55] Aurbach, D., Zaban, A., Impedance spectroscopy of lithium electrodes. Part 1. General behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency. *J. Electroanal. Chem.*, 348(1-2), 155-179, 1993.
- [56] Edström, K., Herstedt, M., Abraham, D.P., A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 152(2), 380-384, 2005.
- [57] Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., Merten, C., Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 176(2), 444–451, 2008.
- [58] Pacuła, A., Socha, R.P., Pietrzyk, P., Zimowska, M., Ruggiero-Mikołajczyk, M., Mucha, D., Kosydar, R., Mordarski, G., Physicochemical and electrochemical properties of the carbon materials containing nitrogen and cobalt derived from acetonitrile and Co–Al layered double hydroxides. *J. Mater. Sci.*, 53(16), 11292–11314, 2018.
- [59] Frackowiak, E., Béguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N. Y.*, 39(6), 937–950, 2001.
- [60] Kinoshita, K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley, 1988.

- [61] Chang, Y.Q., Li, H., Wu, L., Lu, T.H., Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 68(2), 187–190, 1997.
- [62] Verma, P., Maire, P., Novák, P., A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55(22), 6332–6341, 2010.
- [63] Chan, C.K., Ruffo, R., Hong, S.S., Cui, Y., Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 189(2), 1132–1140, 2009.
- [64] Eshkenai, V., Peled, E., Burstein, L., Golodnitsky, D., XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. *Solid State Ion.*, 170(1–2), 83–91, 2004.
- [65] Ho, J., Mechanical Properties of Uncoated and Core-Shell Silicon Nanowire Arrays for the Application of Lithium Ion Batteries. Toronto Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [66] Toçoğlu, U., Pvd Yöntemi ile Silisyum Matrisli Karbon Nanotüp Takviyeli Nano Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [67] Kotz, S.L., Electrode Architectures for Enhanced Lithium Ion Battery Performance. Northeastern Üniversitesi, Doktora Tezi, 2016.
- [68] Diwakar, V.D., Towards Efficient Models for Lithium Ion Batteries. Tennessee Teknoloji Üniversitesi, Doktora Tezi, 2009.
- [69] Xiao, j., Layered Lithium Nickel Manganese Cobalt Dioxide as a Cathode Material for Li-Ion Batteries. New York Eyalet Üniversitesi, Doktora Tezi , 2008.
- [70] Tarascon, J.-M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359–367, 2001.
- [71] Yoshio, M., Kugino, S., Dimov, N., Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *J. Power Sources*, 153(2), 375–379, 2006.
- [72] Yi, R., Development of High-Energy Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Storage. Pennsylvania Eyalet Üniversitesi, Doktora Tezi, 2015.
- [73] Lee, J.K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J., Sun, Y., Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *J. Mater. Chem. A*, 4(15), 5366–5384, 2016.

- [74] Qi, W., Shapter, J.G., Wu, Q., Yin, T., Gao, G., Cui, D., Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives. *J. Mater. Chem. A*, 5(37), 19521–19540, 2017.
- [75] Bruce, P.G., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 47(16), 2930–2946, 2008.
- [76] Wang, Y., Li, H., He, P., Hosono, E., Zhou, H., Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2(8), 1294, 2010.
- [77] Yen, Y.-C., Chao, S.-C., Wu, H.-C., Wu, N.-L., Study on Solid-Electrolyte-Interphase of Si and C-Coated Si Electrodes in Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 156(2), A95, 2009.
- [78] Scrosati, B., Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources*, 195(9), 2419–2430, 2010.
- [79] Li, H., Zhou, H., Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chem. Commun.*, 48(9), 1201–1217, 2012.
- [80] Zhang, H.-L., Li, F., Liu, C., Liu, S.-H., Tan, J., Cheng, H.-M., Bai, S., Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres. *Carbon N. Y.*, 44(11), 2212–2218, 2006.
- [81] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Umeno, T., Abe, T., Ogumi, Z., Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.*, 14(11), 1754, 2004.
- [82] Umeno, T., Wang, H., Fukuda, K., Ogumi, Z., Yoshio, M., Abe, T., Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.*, 14(11), 1754–1758, 2004.
- [83] Boyanov, S., Annou, K., Villevieille, C., Pelosi, M., Zitoun, D., Monconduit, L., Nanostructured transition metal phosphide as negative electrode for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*, 14(3), 183–190, 2008.
- [84] Persson, K., Sethuraman, V.A., Hardwick, L.J., Hinuma, Y., Meng, Y.S., Ven, A. van der, Srinivasan, V., Kostecki, R., Ceder, G., Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(8), 1176–1180, 2010.
- [85] Kim, C., Yang, K.S., Kojima, M., Yoshida, K., Kim, Y.J., Kim, Y.A., Endo, M., Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 16(18), 2393–2397, 2006.
- [86] Landi, B.J., Ganter, M.J., Cress, C.D., DiLeo, R.A., Raffaele, R.P., Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2(6), 638–654, 2009.

- [87] Shao, Y., Yi, B., Hou, J., Ellis, M.W., Moore, R.B., Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(34), 15384, 2011.
- [88] Ni, J., Huang, Y., Gao, L., A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application. *J. Power Sources*, 223, 306–311, 2013.
- [89] Li, H., Wang, Z., Chen, L., Huang, X., Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Adv. Mater.*, 21(45), 4593–4607, 2009.
- [90] Fujimoto, H., Tokumitsu, K., Mabuchi, A., Chinnasamy, N., Kasuh, T., The anode performance of the hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors. *J. Power Sources*, 195(21), 7452–7456, 2010.
- [91] Yang, J., Zhou, X., Li, J., Zou, Y., Tang, J., Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries. *Mater. Chem. Phys.*, 135(2–3), 445–450, 2012.
- [92] Bridges, C.A., Sun, X.-G., Zhao, J., Paranthaman, M.P., Dai, S., In Situ Observation of Solid Electrolyte Interphase Formation in Ordered Mesoporous Hard Carbon by Small-Angle Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C*, 116(14), 7701–7711, 2012.
- [93] Wang, J., Liu, J.-L., Wang, Y.-G., Wang, C.-X., Xia, Y.-Y., Pitch modified hard carbons as negative materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 74, 1–7, 2012.
- [94] Li, W., Chen, M., Wang, C., Spherical hard carbon prepared from potato starch using as anode material for Li-ion batteries. *Mater. Lett.*, 65(23–24), 3368–3370, 2011.
- [95] Yu, Y., Cui, C., Qian, W., Xie, Q., Zheng, C., Kong, C., Wei, F., Carbon nanotube production and application in energy storage. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, 8(2), 234–245, 2013.
- [96] Meunier, V., Kephart, J., Roland, C., Bernholc, J., Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7), 075506, 2002.
- [97] Schauerman, C.M., Ganter, M.J., Gaustad, G., Babbitt, C.W., Raffaele, R.P., Landi, B.J., Recycling single-wall carbon nanotube anodes from lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 22, 12008-12015, 2012.
- [98] Nishidate, K., Hasegawa, M., Energetics of lithium ion adsorption on defective carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71, 245418, 2005.

- [99] Zhao, J., Buldum, A., Han, J., Lu, J.P., First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.*, 85(8), 1706-9, 2000.
- [100] Dileo, R.A., Castiglia, A., Ganter, M.J., Rogers, R.E., Cress, C.D., Raffaele, R.P., Landi, B.J., Enhanced capacity and rate capability of carbon nanotube based anodes with titanium contacts for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 4(10), 6121-6131, 2010.
- [101] las Casas, C. de, Li, W., A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J. Power Sources*, 208, 74–85, 2012.
- [102] Gu, Y., Wu, F., and Wang, Y., Confined Volume Change in Sn-Co-C Ternary Tube-in-Tube Composites for High-Capacity and Long-Life Lithium Storage. *Adv. Funct. Mater.*, 23(7), 893–899, 2013.
- [103] Tocoglu, U., Cevher, O., Guler, M.O., Akbulut, H., Coaxial silicon/multi-walled carbon nanotube nanocomposite anodes for long cycle life lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 305, 402–411, 2014.
- [104] Cevher, O., Guler, M.O., Tocoglu, U., Akbulut, H., Electrochemical performance of SnO₂: Sb-MWCNT nanocomposites for Li-ion batteries. *Int. J. Energy Res.*, 38(4), 499–508, 2014.
- [105] Wu, Y., Wei, Y., Wang, J., Jiang, K., Fan, S., Conformal Fe₃O₄ sheath on aligned carbon nanotube scaffolds as high-performance anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett.*, 3(2), 818–823, 2013.
- [106] Bindumadhavan, K., Srivastava, S.K., Mahanty, S., MoS₂–MWCNT hybrids as a superior anode in lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 49(18), 1823, 2013.
- [107] Cai, X., Lai, L., Shen, Z., Lin, J., Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *J. Mater. Chem. A*, 5(30), 15423–15446, 2017.
- [108] Liang, M., Zhi, L., Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem.*, 19(33), 5871–5878, 2009.
- [109] Brownson, D.A.C., Kampouris, D.K., Banks, C.E., An overview of graphene in energy production and storage applications. *J. Power Sources*, 196(11), 4873–4885, 2011.
- [110] Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y., Jiao, Z., Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets. *Chem. Mater.*, 21(14), 3136–3142, 2009.

- [111] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H., Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 55(12), 3909–3914, 2010.
- [112] Wang, Z.L., Xu, D., Wang, H.G., Wu, Z., Zhang, X.B., In situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage. *ACS Nano*, 7(3), 2422–2430, 2013.
- [113] Volkov, V., Eliseeva, S., Pimenov, A., Shvarev, A., Electrochemical properties of aluminum-graphene composite anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11(11), 8981–8993, 2016.
- [114] Zhang, J., Tan, T., Zhao, Y., Liu, N., Preparation of ZnO Nanorods/Graphene Composite Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials*, 8(12), 966, 2018.
- [115] Loveridge, M.J., Lain, M.J., Johnson, I.D., Roberts, A., Beattie, S.D., Dashwood, R., Darr, J.A., Bhagat, R., Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO₄ Cathodes. *Sci. Rep.*, 6(1), 37787, 2016.
- [116] Vinayan, B.P. Ramaprabhu, S., Facile synthesis of SnO₂ nanoparticles dispersed nitrogen doped graphene anode material for ultrahigh capacity lithium ion battery applications. *J. Mater. Chem. A*, 1(12), 3865–3871, 2013.
- [117] Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Jin, M., Liang, M., Dayeh, S.A., Picraux, S.T., Zhi, L., Adaptable Silicon–Carbon Nanocables Sandwiched between Reduced Graphene Oxide Sheets as Lithium Ion Battery Anodes. *ACS Nano*, 7(2), 1437–1445, 2013.
- [118] Hu, A., Chen, X., Tang, Y., Tang, Q., Yang, L., Zhang, S., Self-assembly of Fe₃O₄ nanorods on graphene for lithium ion batteries with high rate capacity and cycle stability. *Electrochem. Commun.*, 28, 139–142, 2013.
- [119] Zheng, M., Tang, H., Li, L., Hu, Q., Zhang, L., Xue, H., Pang, H., Hierarchically Nanostructured Transition Metal Oxides for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Sci.*, 5(3), 1700592, 2018.
- [120] Lee, D.-H., Lee, B.-H., Sinha, A.K., Park, J.-H., Kim, M.-S., Park, J., Shin, H., Lee, K.-S., Sung, Y.-E., Hyeon, T., Engineering Titanium Dioxide Nanostructures for Enhanced Lithium-Ion Storage. *J. Am. Chem. Soc.*, 140(48), 16676–16684, 2018.
- [121] Hoshida, T., Zheng, Y., Hou, J., Wang, Z., Li, Q., Zhao, Z., Ma, R., Sasaki, T., Geng, F., Flexible Lithium-Ion Fiber Battery by the Regular Stacking of Two-Dimensional Titanium Oxide Nanosheets Hybridized with Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.*, 17(6), 3543–3549, 2017.

- [122] Chen, Z., Belharouak, I., Sun, Y.-K., Amine, K., Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 23(8), 959–969, 2013.
- [123] Zhang, Y., Zhang, Y., Huang, L., Zhou, Z., Wang, J., Liu, H., Wu, H., Hierarchical carambola-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 195, 124–133, 2016.
- [124] Krbal, M., Sopha, H., Pohl, D., Benes, L., Damm, C., Rellinghaus, B., Kupčik, J., Bezdička, P., Šubrt, J., Macak, J.M., Self-organized TiO_2 nanotubes grown on Ti substrates with different crystallographic preferential orientations: Local structure of TiO_2 nanotubes vs. photo-electrochemical response. *Electrochim. Acta*, 264, 393–399, 2018.
- [125] Iuchi, H., Horikawa, T., Sotowa, K.-I., Synthesis and electrochemical performance of a nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries prepared using resorcinol–formaldehyde resins. *Electrochim. Acta*, 295, 540–549, 2019.
- [126] Wang, J., Liu, X.-M., Yang, H., and Shen, X., Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid sol–gel method. *J. Alloys Compd.*, 509(3), 712–718, 2011.
- [127] Lin, J.-Y., Hsu, C.-C., Ho, H.-P., Wu, S., Sol–gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 87, 126–132, 2013.
- [128] Prakash, A.S., Manikandan, P., Ramesha, K., Sathiya, M., Tarascon, J.-M., Shukla, A.K., Solution-Combustion Synthesized Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ As High-Rate Performance Li-Ion Battery Anode. *Chem. Mater.*, 22(9), 2857–2863, 2010.
- [129] Shen, L., Uchaker, E., Zhang, X., Cao, G., Hydrogenated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanowire Arrays for High Rate Lithium Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 24(48), 6502–6506, 2012.
- [130] Wagemaker, M., Mulder, F.M., Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.*, 46(5), 1206–1215, 2013.
- [131] Liang, Y., Li, N., Li, F., Xu, Z., Hu, Y., Jing, M., Teng, K., Yan, X., Shi, J., Controllable nitrogen doping and specific surface from freestanding TiO_2 @carbon nanofibers as anodes for lithium ion battery. *Electrochim. Acta*, 297, 1063–1070, 2019.

- [132] Yuan, Y., Chen, F., Cai, G., Yin, S., Zhu, M., Wang, L., Yang, J., Guo, S., Ultrafine TiO₂ nanocrystalline anchored on nitrogen-doped amorphous mesoporous hollow carbon nanospheres as advanced anode for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 296, 669–675, 2019.
- [133] Deng, D., Kim, M.G., Lee, J.Y., Cho, J., Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2(8), 818, 2009.
- [134] Kang, J.W., Kim, D.H., Mathew, V., Lim, J.S., Gim, J.H., Kim, J., Particle Size Effect of Anatase TiO₂ Nanocrystals for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 158(2), A59, 2011.
- [135] Armstrong, A.R., Armstrong, G., Canales, J., García, R., Bruce, P.G., Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires. *Adv. Mater.*, 17(7), 862–865, 2005.
- [136] Jiang, C., Honma, I., Kudo, T., Zhou, H., Nanocrystalline Rutile TiO₂ Electrode for High-Capacity and High-Rate Lithium Storage. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(5), A127, 2007.
- [137] Rai, A.K., Anh, L.T., Gim, J., Mathew, V., Kang, J., Paul, B.J., Song, J., Kim, J., Simple synthesis and particle size effects of TiO₂ nanoparticle anodes for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 90, 112–118, 2013.
- [138] Xu, W., Wang, Z., Guo, Z., Liu, Y., Zhou, N., Niu, B., Shi, Z., Zhang, H., Nanoporous anatase TiO₂/single-wall carbon nanohorns composite as superior anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 232, 193–198, 2013.
- [139] Zhang, W.-J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196(1), 13–24, 2011.
- [140] Hwang, S.W., Lee, J.K., Yoon, W.Y., Electrochemical behavior of carbon-coated silicon monoxide electrode with chromium coating in rechargeable lithium cell. *J. Power Sources*, 244, 620–624, 2013.
- [141] Song, K., Yoo, S., Kang, K., Heo, H., Kang, Y.-M., Jo, M.-H., Hierarchical SiO_x nanoconifers for Li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement. *J. Power Sources*, 229, 229–233, 2013.
- [142] Park, C.-M., Choi, W., Hwa, Y., Kim, J.-H., Jeong, G., Sohn, H.-J., Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 20(23), 4854, 2010.
- [143] Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Capiglia, C., Xie, J.Y., Yamamoto, O., SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 152–153, 125–129, 2002.

- [144] Lee, J.-I., Park, S., High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching. *Nano Energy*, 2(1), 146–152, 2013.
- [145] Li, X., Yang, Z., Fu, Y., Qiao, L., Li, D., Yue, H., He, D., Germanium Anode with Excellent Lithium Storage Performance in a Germanium/Lithium–Cobalt Oxide Lithium-Ion Battery. *ACS Nano*, 9(2), 1858–1867, 2015.
- [146] Kwon, D., Ryu, J., Shin, M., Song, G., Hong, D., Kim, K.S., Park, S., Synthesis of dual porous structured germanium anodes with exceptional lithium-ion storage performance. *J. Power Sources*, 374, 217–224, 2018.
- [147] Xiao, X., Li, X., Zheng, S., Shao, J., Xue, H., Pang, H., Nanostructured Germanium Anode Materials for Advanced Rechargeable Batteries. *Adv. Mater. Interfaces*, 4(6), 1600798, 2017.
- [148] Cui, G., Gu, L., Zhi, L., Kaskhedikar, N., Aken, P.A. van, Müllen, K., Maier, J., A Germanium-Carbon Nanocomposite Material for Lithium Batteries. *Adv. Mater.*, 20(16), 3079–3083, 2008.
- [149] DiLeo, R.A., Frisco, S., Ganter, M.J., Rogers, R.E., Raffaele, R.P., Landi, B.J., Hybrid Germanium Nanoparticle–Single-Wall Carbon Nanotube Free-Standing Anodes for Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 115(45), 22609–22614, 2011.
- [150] Zhou, X., Wan, L.-J., Guo, Y.-G., Binding SnO₂ Nanocrystals in Nitrogen-Doped Graphene Sheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 25(15), 2152–2157, 2013.
- [151] Yao, J., Shen, X., Wang, B., Liu, H., Wang, G., In situ chemical synthesis of SnO₂–graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 11(10), 1849–1852, 2009.
- [152] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H., High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 56(12), 4532–4539, 2011.
- [153] Yin, X., Chen, L., Li, C., Hao, Q., Liu, S., Li, Q., Zhang, E., Wang, T., Synthesis of mesoporous SnO₂ spheres via self-assembly and superior lithium storage properties. *Electrochim. Acta*, 56(5), 2358–2363, 2011.
- [154] Kim, H., Cho, J., Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO₂ lithium battery anode materials. *J. Mater. Chem.*, 18(7), 771, 2008.
- [155] Wang, D., Li, X., Yang, J., Wang, J., Geng, D., Li, R., Cai, M., Sham, T.-K., Sun, X., Hierarchical nanostructured core–shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: spectroscopic view and their application in lithium ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(10), 3535, 2013.

- [156] Ye, J., Zhang, H., Yang, R., Li, X., Qi, L., Morphology-Controlled Synthesis of SnO₂ Nanotubes by Using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries. *Small*, 6(2), 296–306, 2010.
- [157] Lu, Y., Yu, L., Lou, X.W. David, Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 4(5), 972-996, 2018.
- [158] Kamali Heidari, E., Kamyabi-Gol, A., Heydarzadeh Sohi, M., Ataie, A., Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.*, 51(1), 1–12, 2018.
- [159] Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 104(10), 4303–4418, 2004.
- [160] Yanilmaz, M., Novel Nanofiber-based Membrane Separators for Lithium-Ion Batteries. Kuzey Carolina Eyalet Üniversitesi, Doktora Tezi, 2015.
- [161] Deimede, V., Elmasides, C., Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments. *Energy Technol.*, 3(5), 453–468, 2015.
- [162] Liu, J., Liu, Y., Yang, W., Ren, Q., Li, F., Huang, Z., Lithium ion battery separator with high performance and high safety enabled by tri-layered SiO₂@PI/m-PE/SiO₂@PI nanofiber composite membrane. *J. Power Sources*, 396, 265–275, 2018.
- [163] 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, 181–191, 2000.
- [164] Sharma, R.A., Seefurth, R.N., Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.*, 123, 12, 1763-1768, 1976.
- [165] Deng, H., Nanostructured Si and Sn-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries. Arizona Üniversitesi, Doktora Tezi, 2016.
- [166] Li, J., Dahn, J.R., An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.*, 154(3), A156, 2007.
- [167] Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., Mcilwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Materials for Sustainable Energy.*, 187–191, 2010.
- [168] Liu, X.H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S.X., Zhu, T., Huang, J.Y., Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 6(2), 1522-31, 2012.

- [169] 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 Lett.*, 12(6), 3315–3321, 2012.
- [170] Yao, Y., McDowell, M.T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W.D., Cui, Y., Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett.*, 11(7), 2949-2954, 2011.
- [171] Jia, H., Gao, P., Yang, J., Wang, J., Nuli, Y., Yang, Z., Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material. *Adv. Energy Mater.*, 1(6), 1036-1039, 2011.
- [172] Lin, H., Weng, W., Ren, J., Qiu, L., Zhang, Z., Chen, P., Chen, X., Deng, J., Wang, Y., Peng, H., Twisted Aligned Carbon Nanotube/Silicon Composite Fiber Anode for Flexible Wire-Shaped Lithium-Ion Battery. *Adv. Mater.*, 26(8), 1217–1222, 2014.
- [173] Park, M.H., Kim, M.G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y., Cho, J., Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett.*, 9(11), 3844-3847, 2009.
- [174] Wu, H., Chan, G., Choi, J.W., 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. *Nat. Nanotechnol.*, 7(5), 310-315, 2012.
- [175] Casimir, A., Zhang, H., Ogoke, O., Amine, J.C., Lu, J., Wu, G., Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy*, 27, 359–376, 2016.
- [176] Ashuri, M., He, Q., Shaw, L.L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, 8(1), 74-103, 2016.
- [177] Forney, M.W., Ganter, M.J., Staub, J.W., Ridgley, R.D., Landi, B.J., Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP). *Nano Lett.*, 13(9), 4158–4163, 2013.
- [178] Yu, W.J., Liu, C., Hou, P.X., Zhang, L., Shan, X.Y., Li, F., Cheng, H.M., Lithiation of silicon nanoparticles confined in carbon nanotubes. *ACS Nano*, 9(5), 5063–5071, 2015.
- [179] Lee, J.K., Smith, K.B., Hayner, C.M., Kung, H.H., Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 46, 2025-2027, 2010.
- [180] Zhou, X., Yin, Y.X., Wan, L.J., Guo, Y.G., Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 48, 2198-2200, 2012.

- [181] Li, Y., Yan, K., Lee, H.-W., Lu, Z., Liu, N., Cui, Y., Erratum: Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes. *Nat. Energy*, 1(2), 15029, 2016.
- [182] Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H.D., Kung, H.H., Huang, J., Crumpled graphene-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(13), 1824–1829, 2012.
- [183] Zhou, X., Liu, Y., Du, C., Ren, Y., Li, X., Zuo, P., Yin, G., Ma, Y., Cheng, X., Gao, Y., Free-Standing Sandwich-Type Graphene/Nanocellulose/Silicon Laminar Anode for Flexible Rechargeable Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(35), 29638–29646, 2018.
- [184] Wu, H., Zheng, G., Liu, N., Carney, T.J., Yang, Y., Cui, Y., Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nano Lett.*, 12(2), 904–909, 2012.
- [185] Chen, Y., Hu, Y., Shen, Z., Chen, R., He, X., Zhang, X., Li, Y., Wu, K., Hollow core-shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 342, 467–475, 2017.
- [186] Chen, Y., Du, N., Zhang, H., Yang, D., Firmly bonded graphene-silicon nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 5, 46173–46180, 2015.
- [187] Chen, Z., Christensen, L., and Dahn, J.R., Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers. *Electrochem. Commun.*, 5(11), 919–923, 2003.
- [188] Nguyen, C.C., Yoon, T., Seo, D.M., Guduru, P., Lucht, B.L., Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(19), 12211–12220, 2016.
- [189] Li, J., Christensen, L., Obrovac, M.N., Hewitt, K.C., Dahn, J.R., Effect of Heat Treatment on Si Electrodes Using Polyvinylidene Fluoride Binder. *J. Electrochem. Soc.*, 155(3), A234, 2008.
- [190] Yim, T., Choi, S.J., Jo, Y.N., Kim, T.H., Kim, K.J., Jeong, G., Kim, Y.J., Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: Method and application of binder screening. *Electrochim. Acta*, 136, 112–120, 2014.
- [191] Magasinski, A., Zdyrko, B., Kovalenko, I., Hertzberg, B., Burtovyy, R., Huebner, C.F., Fuller, T.F., Luzinov, I., Yushin, G., Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(11), 3004–3010, 2010.

- [192] Buqa, H., Holzapfel, M., Krumeich, F., Veit, C., Novák, P., Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 161(1), 617-622, 2006.
- [193] Zuo, P., Yang, W., Cheng, X., Yin, G., Enhancement of the electrochemical performance of silicon/carbon composite material for lithium ion batteries. *Ionics (Kiel)*, 17(1), 87-90, 2011.
- [194] Chou, S.-L., Pan, Y., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., Dou, S.-X., Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(38), 20347–20359, 2014.
- [195] Erk, C., Brezesinski, T., Sommer, H., Schneider, R., Janek, J., Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(15), 7299–7307, 2013.
- [196] www.theicct.org/blogs/staff/second-million-electric-vehicles., Erişim Tarihi: 16.09.2019.
- [197] Cano, Z.P., Banham, D., Ye, S., Hintennach, A., Lu, J., Fowler, M., Chen, Z., Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nat. Energy*, 3(4), 279–289, 2018.
- [198] www.evspecifications.com/en/model/b8ea56., Erişim Tarihi: 17.09.2019.
- [199] www.evspecifications.com/en/model/0a86df., Erişim Tarihi: 17.09.2019
- [200] www.evspecifications.com/en/model/189c93., Erişim Tarihi: 17.09.2019.
- [201] www.evspecifications.com/en/model/42896e., Erişim Tarihi: 18.09.2019.
- [202] www.evspecifications.com/en/model/2dee6c., Erişim Tarihi: 18.09.2019.
- [203] www.evspecifications.com/en/model/fff46a., Erişim Tarihi: 18.09.2019.
- [204] www.evspecifications.com/en/model/78f99b., Erişim Tarihi: 18.09.2019.
- [205] www.evspecifications.com/en/model/cd6382., Erişim Tarihi: 18.09.2019.
- [206] www.evspecifications.com/en/model/9cd48d., Erişim Tarihi: 18.0.2019.
- [207] Schmuch, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T., Winter, M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, 3(4), 267–278, 2018.
- [208] www.tr.wikipedia.org/wiki/Jaguar_I-Pace., Erişim Tarihi: 20.09.2019

- [209] Yeung, K.K., Zhang, X., Kwok, S.C.T., Ciucci, F., Yuen, M.M.F., Enhanced cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material. *RSC Adv.*, 5, 71314-71321, 2015.
- [210] Moseley, P.T., Rand, D.A.J., Peters, K., Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon - In pursuit of an understanding. *J. Power Sources*, 295, 268-274, 2015.
- [211] Ouyang, L., Huang, J., Wang, H., Liu, J., Zhu, M., Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review. *Mater. Chem. Phys.*, 200, 164–178, 2017.
- [212] Liu, K., Li, K., Peng, Q., Zhang, C., A brief review on key technologies in the battery management system of electric vehicles. *Front. Mech. Eng.*, 14(1), 47–64, 2019.
- [213] Pei, P., Wang, K., Ma, Z., Technologies for extending zinc–air battery’s cyclelife: A review. *Appl. Energy*, 128, 315–324, 2014.
- [214] Thapa, A.K. Ishihara, T., Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery. *J. Power Sources*, 196(16), 7016-7020, 2011.
- [215] Li, Y., Dai, H., Recent advances in Zinc-air batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5257-5275, 2014.
- [216] Guerrero-Contreras, J., Caballero-Briones, F., Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Mater. Chem. Phys.*, 153, 209–220, 2015.
- [217] Bianco, A., Cheng, H.-M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R.H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C.R., Tascon, J.M.D., Zhang, J., All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N. Y.*, 65, 1–6, 2013.
- [218] Tocoglu, U., Alaf, M., Cevher, O., Guler, M.O., Akbulut, H., The Effect of Oxidants on the Formation of Multi-Walled Carbon Nanotube Buckypaper. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(12), 9169–9174, 2012.
- [219] Toçoğlu, U., Alaf, M., Akbulut, H., Towards high cycle stability yolk-shell structured silicon/rGO/MWCNT hybrid composites for Li-ion battery negative electrodes. *Mater. Chem. Phys.*, 240, 122160, 2020,.
- [220] Yang, J., Wang, Y.-X., Chou, S.-L., Zhang, R., Xu, Y., Fan, J., Zhang, W., Kun Liu, H., Zhao, D., Xue Dou, S., Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 18, 133–142, 2015.

- [221] Li, M., Chang, X., Han, X., Yin, W., Ren, M., Resorcinol-formaldehyde resin based porous carbon materials with yolk-shell structure for high-performance supercapacitors. *Synth. Met.*, 219, 67–75, 2016.
- [222] Durairaj, R. B., Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [223] Fang, X., Liu, S., Zang, J., Xu, C., Zheng, M.-S., Dong, Q.-F., Sun, D., Zheng, N., Precisely controlled resorcinol–formaldehyde resin coating for fabricating core–shell, hollow, and yolk–shell carbon nanostructures. *Nanoscale*, 5(15), 6908, 2013.
- [224] Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.*, 16(2), 155–158, 2006.
- [225] Pu, N.-W., Wang, C.-A., Liu, Y.-M., Sung, Y., Wang, D.-S., Ger, M.-D., Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(1), 140–146, 2012.
- [226] Widjonarko, N., Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*, 6(4), 54, 2016.
- [227] Bumrah, G.S., Sharma, R.M., Raman spectroscopy–Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egypt. J. Forensic Sci.*, 6(3), 209-215, 2016.
- [228] Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, J.L., A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 95(2), 197–206, 2018.
- [229] Dai, H., Jiang, B., and Wei, X., Impedance Characterization and Modeling of Lithium-Ion Batteries Considering the Internal Temperature Gradient. *Energies*, 11(1), 220, 2018.
- [230] Li, Z.Q., Lu, C.J., Xia, Z.P., Zhou, Y., Luo, Z., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N.Y.*, 45(8), 1686–1695, 2007.
- [231] Zhang, Z., Schniepp, H.C., Adamson, D.H., Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. *Carbon N.Y.*, 154, 510–521, 2019.
- [232] Guo, Y., Sun, X., Liu, Y., Wang, W., Qiu, H., Gao, J., One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. *Carbon N.Y.*, 50(7), 2513–2523, 2012.

- [233] Shams, M., Guiney, L.M., Huang, L., Ramesh, M., Yang, X., Hersam, M.C., Chowdhury, I., Influence of functional groups on the degradation of graphene oxide nanomaterials. *Environ. Sci. Nano*, 6(7), 2203–2214, 2019.
- [234] Xiang, H., Zhang, K., Ji, G., Lee, J.Y., Zou, C., Chen, X., Wu, J., Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability. *Carbon N.Y.*, 49(5), 1787–1796, 2011.
- [235] Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R.S., Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N.Y.*, 49(9), 3019–3023, 2011.
- [236] Özcan, Ş., Cetinkaya, T., Tokur, M., Algül, H., Guler, M.O., Akbulut, H., Synthesis of flexible pure graphene papers and utilization as free standing cathodes for lithium-air batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(23), 9796–9802, 2016.
- [237] Wu, J. Bin, Lin, M.L., Cong, X., Liu, H.N., Tan, P.H., Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 1822-1873, 2018.
- [238] Gui, Y., Yuan, J., Wang, W., Zhao, J., Tian, J., Xie, B., Facile Solvothermal Synthesis and Gas Sensitivity of Graphene/WO₃ Nanocomposites. *Materials (Basel)*, 7(6), 4587–4600, 2014.
- [239] Willemse, C.M., Tlhomelang, K., Jahed, N., Baker, P.G., Iwuoha, E.I., Metallo-Graphene nanocomposite electrocatalytic platform for the determination of toxic metal ions. *Sensors*, 11(4), 3970-3987, 2011.
- [240] Saner, B., Dinç, F., Yürüm, Y., Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets. *Fuel*, 90(8), 2609–2616, 2011.
- [241] Chandra, V., Kim, K.S., Highly selective adsorption of Hg⁺² by a polypyrrole–reduced graphene oxide composite. *Chem. Commun.*, 47(13), 3942, 2011.
- [242] Zhou, X., Liu, Y., Du, C., Ren, Y., Mu, T., Zuo, P., Yin, G., Ma, Y., Cheng, X., Gao, Y., Polyaniline-encapsulated silicon on three-dimensional carbon nanotubes foam with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 381, 156–163, 2018.
- [243] Yang, L.Y., Li, H.Z., Liu, J., Sun, Z.Q., Tang, S.S., Lei, M., Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries. *Sci. Rep.*, 5(1), 10908, 2015.
- [244] Guo, S., Hu, X., Hou, Y., Wen, Z., Tunable Synthesis of Yolk-Shell Porous Silicon@Carbon for Optimizing Si/C-Based Anode of Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(48), 42084–42092, 2017.

- [245] Ru, Y., Evans, D.G., Zhu, H., Yang, W., Facile fabrication of yolk-shell structured porous Si-C microspheres as effective anode materials for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 4(1), 71–75, 2014.
- [246] Li, H., Lu, C., Zhang, B., A straightforward approach towards Si@C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance. *Electrochim. Acta*, 120, 96–101, 2014.
- [247] Zhang, L., Wang, C., Dou, Y., Cheng, N., Cui, D., Du, Y., Liu, P., Al-Mamun, M., Zhang, S., Zhao, H., A Yolk-Shell Structured Silicon Anode with Superior Conductivity and High Tap Density for Full Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 58(26), 8824–8828, 2019.
- [248] Chen, S., Gordin, M.L., Yi, R., Howlett, G., Sohn, H., Wang, D., Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(37), 12741, 2012.
- [249] Fang, S., Shen, L., Zheng, H., Zhang, X., Ge-graphene-carbon nanotube composite anode for high performance lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3(4), 1498–1503, 2015.
- [250] Zhang, Y., Wei, Y., Li, H., Zhao, Y., Yin, F., Wang, X., “Simple fabrication of free-standing ZnO/graphene/carbon nanotube composite anode for lithium-ion batteries. *Mater. Lett.*, 184, 235–238, 2016.
- [251] Zdrojek, M., Gebicki, W., Jastrzebski, C., Melin, T., Huczko, A., Studies of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. *Solid State Phenom.*, 99–100, 265–268, 2004.
- [252] Osswald, S., Havel, M., Gogotsi, Y., Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 38(6), 728–736, 2007.
- [253] Wimalasiri, Y., Zou, L., Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. *Carbon N.Y.*, 59, 464–471, 2013.
- [254] Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., Qin, L.-C., Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(39), 17615, 2011.
- [255] Chong, W.G., Huang, J.-Q., Xu, Z.-L., Qin, X., Wang, X., Kim, J.-K., Lithium-Sulfur Battery Cable Made from Ultralight, Flexible Graphene/Carbon Nanotube/Sulfur Composite Fibers. *Adv. Funct. Mater.*, 27(4), 1604815, 2017.

- [256] Wetjen, M., Pritzl, D., Jung, R., Solchenbach, S., Ghadimi, R., Gasteiger, H.A., Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 164(12), A2840–A2852, 2017.
- [257] Li, X., Bai, Y., Wang, M., Wang, G., Ma, Y., Huang, Y., Zheng, J., Dual carbonaceous materials synergetic protection silicon as a high-performance free-standing anode for lithium-ion battery. *Nanomaterials*, 9(4), 650, 2019.
- [258] Li, H.-H., Wang, J.-W., Wu, X.-L., Sun, H.-Z., Yang, F.-M., Wang, K., Zhang, L.-L., Fan, C.-Y., Zhang, J.-P., A novel approach to prepare Si/C nanocomposites with yolk–shell structures for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 4(68), 36218–36225, 2014.
- [259] Zhang, K., Xia, Y., Yang, Z., Fu, R., Shen, C., Liu, Z., Structure-preserved 3D porous silicon/reduced graphene oxide materials as anodes for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 7(39), 24305–24311, 2017.
- [260] Sun, W., Wan, L., Li, X., Zhao, X., Yan, X., Bean pod-like Si@dopamine-derived amorphous carbon@N-doped graphene nanosheet scrolls for high performance lithium storage. *J. Mater. Chem. A*, 4, 10948-10955, 2016.
- [261] Shang, H., Zuo, Z., Yu, L., Wang, F., He, F., Li, Y., Low-Temperature Growth of All-Carbon Graphdiyne on a Silicon Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 30(27), 1801459, 2018.
- [262] Ashuri, M., He, Q., Liu, Y., Shaw, L.L., Investigation towards scalable processing of silicon/graphite nanocomposite anodes with good cycle stability and specific capacity. *Nano Mater. Sci.*, 2019.
- [263] Xu, J., Zhang, Q., and Cheng, Y.T., High capacity silicon electrodes with nafion as binders for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 163(3), A401-A405, 2016.
- [264] Lee, K.-L., Jung, J.-Y., Lee, S.-W., Moon, H.-S., Park, J.-W., Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 129(2), 270–274, 2004.
- [265] Zhao, Q., Effect of molar ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MnO}_2$ on characteristic of the Lithium Manganate Synthesized via High Temperature Ball Milling Method. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3691–3699, 2018.
- [266] Liu, J., Improvement of High-Voltage Electrochemical Performance of Surface Modified $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode by La_2O_3 Coating. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13(10), 9816–9825, 2018.

- [267] Priyono, S., Hardiyani, S., Syarif, N., Subhan, A., Suhandi, A., Electrochemical performance of LiMn_2O_4 with varying thickness of cathode sheet. *J. Phys. Conf. Ser.*, 1191, 012022, 2019.
- [268] Cheng, Y., Chen, G., Wu, H., Zhu, M., Lu, Y., Use of regenerated cellulose to direct hetero-assembly of nanoparticles with carbon nanotubes for producing flexible battery anodes. *J. Mater. Chem. A*, 5, 13944-13949, 2017.
- [269] Wang, G., Wen, Z., Yang, Y.E., Yin, J., Kong, W., Li, S., Sun, J., Ji, S., Ultra-long life $\text{Si@rGO/g-C}_3\text{N}_4$ with a multiply synergetic effect as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 6, 7557-7565, 2018.
- [270] Ratynski, M., Hamankiewicz, B., Krajewski, M., Boczar, M., Buchberger, D.A., Czerwiński, A., Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterization of Silicon-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrocatalysis*, 11, 160-169, 2020.
- [271] Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, 3. Baskı, Wiley, 2006.
- [272] Krajewski, M., Hamankiewicz, B., Czerwiński, A., Voltammetric and impedance characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{n-Ag}$ composite for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 219, 277-283, 2016.
- [273] Vyroubal, P., Kazda, T., Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *J. Energy Storage*, 15, 23-31, 2018.
- [274] Tang, H., Zhang, Y.J., Xiong, Q.Q., Cheng, J.D., Zhang, Q., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J.P., Self-assembly silicon/porous reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 156, 86-93, 2015.
- [275] He, J., Li, Q., Chen, Y., Xu, C., Zhou, K., Wang, X., Zhang, W., Li, Y., Self-assembled cauliflower-like FeS_2 anchored into graphene foam as free-standing anode for high-performance lithium-ion batteries. *Carbon N.Y.*, 114, 111-116, 2017.
- [276] Wei, L., Hou, Z., Wei, H., Porous Sandwiched Graphene/Silicon Anodes for Lithium Storage. *Electrochim. Acta*, 229, 445-451, 2017.
- [277] Chen, D., Yi, R., Chen, S., Xu, T., Gordin, M.L., Wang, D., Facile synthesis of graphene-silicon nanocomposites with an advanced binder for high-performance lithium-ion battery anodes. *Solid State Ionics*, 254, 65-71, 2014.
- [278] Li, B., Yang, S., Li, S., Wang, B., Liu, J., From Commercial Sponge Toward 3D Graphene-Silicon Networks for Superior Lithium Storage. *Adv. Energy Mater.*, 5(15), 1500289, 2015.

- [279] Tokur, M., Aydin, A., Cetinkaya, T., and Akbulut, H., Shoring Up the Lithium Ion Batteries with Multi-Component Silicon Yolk-Shell Anodes for Grid-Scale Storage Systems: Experimental and Computational Mechanical Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 164(9), A2238–A2250, 2017.
- [280] Lin, T.T., Lai, W.H., Lü, Q.F., Yu, Y., Porous nitrogen-doped graphene/carbon nanotubes composite with an enhanced supercapacitor performance. *Electrochim. Acta*, 178, 517-524, 2015.
- [281] Shen, T., Zhou, X., Cao, H., Zheng, C., Liu, Z., TiO₂(B)-CNT-graphene ternary composite anode material for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 5, 22449-22454, 2015.
- [282] Zhang, G.Q., Zhao, Y.Q., Tao, F., Li, H.L., Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor. *J. Power Sources*, 161(1), 723-729, 2006.
- [283] Taberna, P.L., Portet, C., Simon, P., Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon/carbon supercapacitors. *Appl. Phys. A*, 82(4), 639–646, 2006.
- [284] Hu, X., Yuan, H., Zou, C., Li, Z., Zhang, L., Co-Estimation of State of Charge and State of Health for Lithium-Ion Batteries Based on Fractional-Order Calculus. *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 67(11), 10319-10329, 2018.
- [285] Li, X., Zhang, K., Mitlin, D., Yang, Z., Wang, M., Tang, Y., Jiang, F., Du, Y., Zheng, J., Fundamental Insight into Zr Modification of Li- and Mn-Rich Cathodes: Combined Transmission Electron Microscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. *Chem. Mater.*, 30(8), 2566–2573, 2018.
- [286] Krajewski, M., Hamankiewicz, B., Michalska, M., Andrzejczuk, M., Lipinska, L., Czerwinski, A., Electrochemical properties of lithium-titanium oxide, modified with Ag-Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 7, 52151-52164, 2017.
- [287] Ding, N., Xu, J., Yao, Y.X., Wegner, G., Fang, X., Chen, C.H., Lieberwirth, I., Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. *Solid State Ionics*, 180(2–3), 222–225, 2009.
- [288] Cui, X., Lv, R., Sagar, R.U.R., Liu, C., Zhang, Z., Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 169, 342-350, 2015.
- [289] Wang, S., Liao, J., Wu, M., Xu, Z., Gong, F., Chen, C., Wang, Y., Yan, X., High Rate and Long Cycle Life of a CNT/rGO/Si Nanoparticle Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *Part. Part. Syst. Charact.*, 34(10), 1700141, 2017.

- [290] He, C., Wu, S., Zhao, N., Shi, C., Liu, E., and Li, J., Carbon-Encapsulated Fe₃O₄ Nanoparticles as a High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material. *ACS Nano*, 7(5), 4459–4469, 2013.
- [291] Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhou, C., Porous Doped Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anode with Long Cycle Life. *Nano Lett.*, 12(5), 2318–2323, 2012.
- [292] Shen, C., Ge, M., Zhang, A., Fang, X., Liu, Y., Rong, J., Zhou, C., Silicon(lithiated)–sulfur full cells with porous silicon anode shielded by Nafion against polysulfides to achieve high capacity and energy density. *Nano Energy*, 19, 68–77, 2016.
- [293] Xing, Y., Shen, T., Guo, T., Wang, X., Xia, X., Gu, C., Tu, J., A novel durable double-conductive core-shell structure applying to the synthesis of silicon anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 384, 207–213, 2018.
- [294] Zhou, J., Qian, T., Wang, M., Xu, N., Zhang, Q., Li, Q., Yan, C., Core–Shell Coating Silicon Anode Interfaces with Coordination Complex for Stable Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(8), 5358–5365, 2016.
- [295] Lin, M.-H., Hy, S., Chen, C.-Y., Cheng, J.-H., Rick, J., Pu, N.-W., Su, W.-N., Lee, Y.-C., Hwang, B.-J., Resilient Yolk-Shell Silicon-Reduced Graphene Oxide/Amorphous Carbon Anode Material from a Synergistic Dual-Coating Process for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* 3(9), 1446–1454, 2016.
- [296] Smith, A.J., Burns, J.C., Dahn, J.R., A high precision study of the coulombic efficiency of Li-Ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, A177, 2010.
- [297] Zhang, L., Huang, Y., Zhang, Y., Fan, W., Liu, T., Three-Dimensional Nanoporous Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Frameworks for Confinement of SnS₂ Nanosheets: Flexible and Binder-Free Papers with Highly Reversible Lithium Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(50), 27823–27830, 2015.
- [298] Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K., Hara, Y., Adachi, Y., Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1245, 2000.
- [299] Qin, J., He, C., Zhao, N., Wang, Z., Shi, C., Liu, E.Z., Li, J., Graphene networks anchored with Sn@Graphene as lithium ion battery anode. *ACS Nano*, 8(2), 1728–1738, 2014.
- [300] Cai, H., Han, K., Jiang, H., Wang, J., Liu, H., Self-standing silicon-carbon nanotube/graphene by a scalable in situ approach from low-cost Al-Si alloy powder for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. Solids*, 109, 9-17, 2017.

- [301] Wei, Q., Liu, G.C., Zhang, C., Hong, X.J., Song, C.L., Yang, Y., Zhang, M., Huang, W., Cai, Y.P., Novel honeycomb silicon wrapped in reduced graphene oxide/CNT system as high-stability anodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 317, 583-593, 2019.
- [302] Xiao, L., Sehlleier, Y.H., Dobrowolny, S., Orthner, H., Mahlendorf, F., Heinzl, A., Schulz, C., Wiggers, H., Si-CNT/rGO Nanoheterostructures as High-Performance Lithium-Ion-Battery Anodes. *ChemElectroChem* 2(12), 1983–1990, 2015.
- [303] Lim, A.C., Jadhav, H.S., Kwon, H.J., Seo, J.G., High-Loading Carbon Nanotubes on Polymer Nanofibers as Stand-Alone Anode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Omega* 4(2), 4129–4137, 2019.
- [304] Cañas, N.A., Hirose, K., Pascucci, B., Wagner, N., Friedrich, K.A., Hiesgen, R., Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 97, 42–51, 2013.
- [305] Yuan, Y., Sulfur/hollow Carbon Nanofiber Composite as Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12(2), 1025–1033, 2017.
- [306] Qadir, R., Gulshan, F., Reclamation of Lithium Cobalt Oxide from Waste Lithium Ion Batteries to Be Used as Recycled Active Cathode Materials. *Mater. Sci. Appl.*, 09(01), 142–154, 2018.
- [307] Li, L., Dunn, J.B., Zhang, X.X., Gaines, L., Chen, R.J., Wu, F., Amine, K., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J. Power Sources*, 233, 180–189, 2013.
- [308] Bowman, R.C., Hwang, S.J., Ahn, C.C., Vajo, J.J., NMR and X-ray diffraction studies of phases in the destabilized LiH-Si system. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Ubeyd Toçoğlu 26.11.1986 da Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2004 yılında Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2006 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki lisans eğitimini 2010 yılında bitirdi. 2010 yılında İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde Lisansüstü eğitime başladı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve yüksek lisans eğitimine burada devam etti. 2012 yılında yüksek lisans eğitimini bitirerek yüksek mühendis unvanı aldı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi'nde başlamış olduğu doktora eğitimine devam etmektedir.