

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

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR
TEKNOLOJİLERE UYGUN YENİ NESİL ANOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Talha SEVİNÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MART 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR
TEKNOLOJİLERE UYGUN YENİ NESİL ANOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Talha SEVİNÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

MART 2025

Ahmet Talha SEVİNÇ tarafından hazırlanan “LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLERE UYGUN YENİ NESİL ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması .../.../2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLERE UYGUN YENİ NESİL ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(07/02/2025)

Ahmet Talha SEVİNÇ





Sevdiklerime ve bilimin peşinde olanlara ithafen...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bana yol gösteren, değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bu tezin hazırlanması konusunda rehberliğini benden esirgemeyen, değerli görüşleri, yapıcı eleştirileri ve daima teşvik edici tavrıyla yanımda olan, bununla birlikte akademik kariyeri ve insani özellikleriyle de bizlere daima yol gösterici olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasının tamamlanması sürecinde daima benimle paylaştığı engin bilgi birikiminin, hep hissettirdiği desteğinin ve sabrının etkisi çok büyük. Bu süreçte gösterdiği sabır ve anlayış için kendisine ve ailesine minnettarım.

Laboratuvar imkanları konusunda değerli bilgi ve deneyimlerini daima benimle paylaşan, her konuda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen, laboratuvarda daima bizimle olan, tüm tez aşamalarımda ve deneylerde varlığı ve sağ duyusuyla beni rahatlatan, daima teşvik eden, beni yönlendiren ve bizlere kişiliği ile değer katan değerli hocam Sayın Öğr. Gör. Samet USTA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte gösterdiği sabır ve anlayış için kendisine ve ailesine minnettarım.

Aynı zamanda bu tezde yapılan çalışmaları 121N545 numaralı “Akıllı Enerji Depolama Sistemleri İçin Basılmış Süperkapasitörler ve Piller” isimli proje ile destekleyen TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na (ARDEB) ve uluslararası CORNET: Collective Research NETworking programına ve beni bu programa uygun gören tez danışmanım Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a tekrar teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını asla sakınmayan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ile Sakarya Üniversitesi Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM) yönetici ve araştırmacılarına teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım olan Fatma Sena TUNCA'ya, Salimeh GOHARİ'ye, İrem DİNÇ'e, Seda EĞRİ'ye ve yine değerli arkadaşlarım Gökem ÖZDEMİR'e, Oktay BAKIN'a, Murat AKKUŞ'a ve Barışcan GÖRGÜLÜ'ye teşekkür ederim.

Gerek maddi gerekse manevi desteklerini her zaman hissettiğim biricik annem Suzan SEVİNÇ'e, biricik babam Mücahit SEVİNÇ'e, kardeşlerim Fatih Süleyman SEVİNÇ'e ve Ayşe Reyhan SEVİNÇ'e, canım aileme daima yanımda oldukları ve beni destekledikleri için minnettarım. Ayrıca bu süreçte daima yanımda olan, anneannem Niyaze YILMAZ ve dedem Durmuş SEVİNÇ'e ve yakın zamanda kaybettiğim, dedem Mehmet YILMAZ ve babaannem Müzeyyen SEVİNÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet Talha SEVİNÇ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xiii
SİMGELER	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER VE ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	5
2.1. Enerji Depolama Teknolojileri.....	5
2.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeleri	9
2.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeleri	10
3. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN SİLİSYUM ESASLI ANOTLAR.....	13
3.1. Lityum İyon Pil Elektrotları İçin Karbon Esaslı Takviyeler	15
3.2. Silisyum/Grafen Kompozit Yapıları	18
4. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİRLİK	21
4.1. Mürekkep Optimizasyonunda Vizkozite ve Yapışma Parametrelerinin Rolü	22
4.2. Serigrafi Yöntemi	22
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
5.1. Kompozit Anot Üretimi	25
5.1.1. Grafen oksit (GO) üretimi.....	25
5.2. Si/iGO Üretimi	26
5.3. iGO@Si/PEO-CMC ve iGO@Si/CMC-SBR Anot üretimi	27
5.4. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	29
5.4.1. FTIR analizi (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	29
5.4.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD).....	29
5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi.....	30
5.4.4. Reolojik analiz	31
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

A	: Amper
APTES	: 3-aminopropyltrimethoxysilane
C	: Galvanostatik çevrim hızı
CMC	: Carboxymethyl cellulose
CV	: Çevrimsel Voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
GO	: Grafen oksit
Hz	: Hertz
iGO	: İndirgenmiş grafen oksit
mAh g⁻¹	: Miliamper saat / gram
mV s⁻¹	: Milivolt / saniye
NMC	: Lityum nikel mangan kobalt oksit
PEO	: Polyethylene oxide
PVDF	: Polyvinylidene flüoride
SBR	: Styrene-butadiene
V	: Voltaj
XRD	: X-ışını kırınımı analizi



SİMGELER

Ω	: Ohm
θ	: Saçılan düzlemler arasındaki açı
μm	: Mikrometre
R_0	: Kütle direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
R_e	: Yüzey direnci



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Geleneksel bir lityum-iyon pilin basit şematik gösterimi.....	7
Şekil 3.1. Silisyum'un hacim genleşmesi süreçleri	14
Şekil 3.2. Grafen yapısı [59].	17
Şekil 3.3. Silisyum Grafen Kompozit yapısının gösterilmesi.....	19
Şekil 4.1. Ekran baskı yönteminin uygulama gösterimi ve fiziksel uygulanışı	23
Şekil 5.1. iGO@Si kompozitinin üretim sürecinin şematik gösterimi.	27
Şekil 5.2. Bir CR2032 tipi buton hücrenin şematik gösterimi	28
Şekil 5.3. 3 aralıklı tiksotropi testinin grafik üzerinde şematik gösterimi	33
Şekil 6.1. (a) Si/iGO, Si/GO ve Si tozlarının XRD Grafiği (b) Si/iGO kompozitinin TGA eğrisi.....	35
Şekil 6.2. Si nanopartikülleri, GO ve Si/iGO kompozitlerinin (a) FTIR Analizi (b) Raman analizi.....	36
Şekil 6.3. FESEM Görüntüleri (a) Silisyum Partikülleri, (b) Si/GO Kompoziti, (c) Si/iGO Kompoziti	37
Şekil 6.4. (a) Si/iGO/CMC/PEO mürekkeplerinin reolojik davranışları ve viskoziteye karşı kayma hızları (b) Si/iGO/CMC/PEO mürekkeplerinin 3ITT testi (c) Si/iGO/CMC/SBR mürekkeplerinin reolojik davranışları ve viskoziteye karşı kayma hızları (d) Si/iGO/CMC/SBR mürekkeplerinin 3ITT testi. ...	39
Şekil 6.5. Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotları (a) Elektrokimyasal testlerden önce Nyquist eğrileri (b) Z' vs. $\omega^{-0.5}$ arasındaki doğrusal ilişki (c) 0,1 mV s ⁻¹ tarama hızında 0,05 ila 1,5 V arasında döngüsel voltametri eğrileri.....	41
Şekil 6.6. a) Si/iGO/CMC/PEO ve (b) Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının 0,05 C'de 0,05V ile 1,5V arasında 1., 2. ve 50. döngüler için deşarj/şarj eğrileri V. (c) Döngü performansı ve Kolombik verimliliği ile döngü numarası (d) Hazırlanan mürekkep elektrotlarının hız kapasitesi.....	44



LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLERE UYGUN YENİ NESİL ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Lityum-iyon piller, yüksek enerji ve güç yoğunlukları, uzun çevrim ömürleri ve kendilerine özgü güvenlik özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulamalarda enerji depolama için en önde gelen seçenek olarak öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerin birçok avantajına rağmen, yüksek üretim maliyetleri ve sınırlı enerji depolama kapasitesi gibi bazı dezavantajların getirdiği sorunlar hala devam etmektedir. Bu dezavantajlar, batarya performansını artırma potansiyeline sahip alternatif aktif malzemelerin önemli bir şekilde araştırılmasına yol açmaktadır. Silisyum (Si) 3579 mAh/g spesifik kapasitesi ve diğer anot aktif malzemelerine kıyasla nispeten düşük maliyeti nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, silisyumun bir anot malzemesi olarak entegre edilmesinin getirdiği avantajların yanında, önemli hacim büyümesi ve şarj ve deşarj prosesleri sırasında yetersiz iletkenlik gibi aşılması gereken bazı dezavantajlar da bulunmaktadır.

Silisyum anotların dezavantajlarının önüne geçebilmek amacıyla, araştırmacılar yenilikçi nanoyapı tasarımları gibi kapsamlı çalışmalar ve araştırmalar yapmaktadırlar. Ancak bu tasarımda silisyum hala elektrolit ile doğrudan temas etmekte ve hacim genleşmeleri için potansiyel taşımaktadır. Alternatif bir yaklaşım ise silisyumla beraber tamamlayıcı özellikler sergileyen malzemeler kullanılarak kompozit anotlar geliştirmektir. Bu tez kapsamında, silisyum anot malzemesinin, indirgenmiş grafen oksit (iGO) tabakaları arasına dekore edilerek yeni nesil pil teknolojilerine uyarlanması, yazdırılabilir yöntemler ile sunulmuştur. Çünkü ince ve esnek hücrelerin elde edilmesi için, yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi hayati önem taşımaktadır. Yazdırılabilir pillerin ölçeklenebilir üretimi için uygun bir üretim tekniği arayışı, serigrafi baskıyı ön plana çıkarmaktadır. Bu tercih, tekniğin doğasında var olan basitlik, hızlı işleme yetenekleri ve çeşitli alanlarda geniş uygulanabilirliğinden kaynaklanmaktadır. Si/iGO malzemeleri ile serigrafi arasındaki sinerjilerin araştırılması, bu kompozitin gelecekteki büyük ölçekli üretimini ve lityum iyon hücrelerde kullanımını etkileyebilecek potansiyele sahiptir.

Serigrafi yöntemi ile üretilmiş bataryalar önemli avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Genel olarak hafif, ince ve esnek yapılarıyla önemli avantajlar göstermektedirler. Tüm bunlara ek olarak büyük ölçekli ve uygun maliyetli süreçlerle üretilibilmeleri, günden güne gelişen enerji teknolojileri sistemleri açısından oldukça önem arz etmektedir.

Bu yöntemle üretimi gerçekleştirilen pillerin performansı, başta viskozite ve yüzey gerilimi olmak üzere mürekkep özelliklerine bağlı olmaktadır. Beklenen optimum mürekkep özellikleri, bir polimer ağı içinde homojen partikül dağılımı sağlayan orta düzeyde viskozite ve minimum sedimentasyon gerektirmektedir. Baskı teknolojileri, tamamen işlevsel piller de dahil olmak üzere çeşitli pil bileşenlerini üretmedeki avantajlarını şimdiden göstermektedir.

Ayrıca hem spreyl baskı hem de serigrafi baskı yöntemleri vasıtasıyla, yüksek kapasiteli ve uzun çevrim ömrü gösteren grafit elektrotların başarıyla üretildiği bilinmektedir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar, geleneksel silisyum anotlara potansiyel bir alternatif olarak İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) takviyeli Silisyum Anot sentezinin serigrafi yöntemi ile uygulanmasının araştırılmasına yöneliktir. Olağanüstü elektrik iletkenliği ve mekanik özellikleriyle öne çıkan grafen, silisyum esaslı anotlarda karşılaşılan zorlukların önüne geçmek için umut verici bir yol sunmaktadır. İGO'nun silisyuma entegrasyonu, hacim genişleme zorluklarını iyileştirme ve lityum-iyon pillerin termal stabilite, uzun çevrim ömrü ve enerji yoğunlukları gibi elektrokimyasal performansını artırma gibi durumlar açısından oldukça umut vadetmektedir.

Tüm bunların ışığında, verimli ve hafif şarj edilebilir enerji depolama arayışında, yazdırılabilir Lityum-İyon Piller (LIB'ler) için Si/iGO kompozitlerine dayalı yeni mürekkepler araştırılmıştır. Silisyumun gösterdiği iletkenlik ve döngü kararlılığı sorunlarına karşılık, Lityum-İyon batarya performansını artırmak adına Yolk-shell (kabuklama) yöntemiyle Si/iGO yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yapılar su bazlı anot mürekkeplerinin üretiminde kullanılmıştır. Carboxymethyl Cellulose (CMC) ve Polyethylene Oxide (PEO) bağlayıcı kullanılarak hazırlanan çözelti ile geleneksel üretim yöntemi olarak bilinen CMC ve Styrene-butadiene (SBR) bağlayıcı çözeltisi karşılaştırılmıştır.

Si/iGO/CMC/PEO mürekkep tabanlı baskılı elektrotlar, hem nanokompozit sentez yönteminin hem de serigrafi baskıya dayalı geliştirilen üretim yönteminin iyi kombinasyonunun bir sonucu olarak, Si/iGO/CMC/SBR elektroduna ($92,5 \text{ ohm}$ ve $1,26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) kıyasla daha düşük bir yük aktarım direnci ($65,7 \text{ ohm}$) ve daha yüksek bir Li^+ difüzyon katsayısı ($7,83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) göstermiştir. Bu özellikler Si/iGO/CMC/PEO nanokompozitini hızlı şarj ve deşarj işlemleri için daha elverişli hale getirmektedir. CMC/PEO bazlı baskılı elektrot $0,05^\circ\text{C}$ 'de 50 döngüden sonra 2988 mAh g^{-1} kapasite sergilemektedir. Ayrıca, deşarj kapasitesinin korunması %89'dur. 50 şarj-deşarj döngüsü boyunca tatmin edici bir döngü kararlılığı sergileyerek anot için umut verici kapasiteler göstermiştir.

DEVELOPMENT OF NEW GENERATION ANODES FOR LITHIUM ION BATTERIES SUITABLE FOR PRINTABLE TECHNOLOGIES

SUMMARY

Concerns regarding climate change and the finite nature of traditional fossil fuels have necessitated a global transition toward sustainable and renewable energy sources in the modern world. The exponential growth of human activities and businesses has led to a parallel increase in energy demand, thereby driving the need for high-efficiency energy storage technologies. Among various available options, battery technology stands out as a critical enabler for the utilization of renewable energy sources and as a key technology powering a wide range of contemporary systems and devices. To meet the ever-increasing energy demands of electronic devices and the growing reliance on mobile technologies, continuous advancements are required in areas such as capacity enhancement, reduction of charging times, and extension of battery life.

Lithium-ion batteries have emerged as the leading option for energy storage across a wide range of applications due to their high energy and power densities, long cycle lives, and inherent safety features. However, despite their numerous advantages, lithium-ion batteries still face challenges such as high production costs and limited energy storage capacity, which require further attention. These challenges have driven significant research efforts among scientists to explore alternative active materials with the potential to enhance battery performance. Among the most promising candidates, silicon has garnered substantial interest due to its exceptionally high specific capacity of 3579 mAh/g and relatively low cost compared to other materials. Nonetheless, the integration of silicon as an anode material presents several challenges, including significant volumetric expansion and poor conductivity during charge and discharge processes.

In response to the challenges posed by silicon anodes, researchers have conducted extensive studies to address these issues through innovative nanostructure designs. A widely adopted and effective strategy involves producing composite anodes by combining silicon with materials that exhibit complementary properties. Additionally, in the pursuit of manufacturing thin and flexible batteries, screen printing has emerged as a prominent production technique for the scalable fabrication of Si/rGO (Reduced Graphene Oxide) anode materials. This preference stems from the inherent simplicity, rapid processing capabilities, and broad applicability of the technique across various domains. Investigating the synergies between Si/rGO materials and screen printing holds significant promise for uncovering key insights that could profoundly impact the large-scale production of this composite, thereby advancing battery technology to new frontiers.

The development of small, flexible, and high-capacity batteries has become essential to meet the growing demands of emerging technologies, including wearable electronics, electric vehicles, and portable medical equipment. Novel battery architectures offer promising prospects for the future due to their flexibility, enhanced mobility, and improved usability, enabling them to address the requirements of advanced technologies such as wearable electronics effectively.

Batteries manufactured using the screen printing method have garnered attention due to their numerous advantages. They are exceptionally lightweight, thin, and flexible, all of which can be achieved through large-scale and cost-effective processes. Among numerous production techniques, screen printing stands out due to its streamlined process and high production speed. The quality of printed batteries largely depends on ink properties, particularly viscosity and surface tension. Optimal ink characteristics require moderate viscosity, ensuring homogeneous particle distribution within a polymer matrix, and minimal sedimentation.

Printing technologies have already demonstrated their advantages in producing various battery components, including fully functional batteries. For instance, screen-printed cathodes containing lithium cobalt oxide (LiCoO) and lithium iron phosphate (LiFePO₄) have exhibited remarkable capacities. Additionally, both spray printing and screen printing methods have successfully produced graphite electrodes with favorable electrochemical properties. Notably, a fully printed graphite/LiCoO₂ battery has achieved high capacity levels, showcasing the significant potential of printing technologies to enhance battery performance and scalability.

The screen printing method holds significant potential for the production of high-performance and environmentally friendly lithium-ion batteries. It offers considerable advantages, particularly due to its ease of application and its ability to significantly reduce production costs. Through this innovative approach, existing challenges are addressed while also providing insights into future requirements. This ensures the continued relevance of lithium-ion batteries as a cornerstone of sustainable energy solutions. Alongside its technical and environmental benefits, the socio-economic advantages of water-based anode inks and screen printing techniques are also of great importance.

The method also provides significant advantages in terms of worker health and safety, contributing to improvements that substantially reduce the incidence of occupational diseases and injuries. These positive changes in workplace safety foster a more efficient and sustainable working environment, which can lead to higher employee satisfaction and productivity. Furthermore, the reduction of environmental pollutants, the preservation of natural ecosystems, and the protection of public health align with broader societal objectives. This, in turn, fosters a more positive societal perception of lithium-ion battery production.

This situation will demonstrate the successful application of this innovative approach to Li-ion battery production and serve as an example for future advancements in this field. By encouraging further research and optimization of production techniques and environmentally friendly materials, it exemplifies a culture of sustainability and innovation within the energy storage industry. As it is adopted and further developed by researchers and manufacturers, the potential for continuous improvements in battery performance, cost-effectiveness, and environmental impact will increase. Additionally, the development of next-generation environmentally friendly technologies will continue. The forward-thinking approach mentioned is not only vital for preventing current disadvantages but also serves as a forecast for emerging future needs. This foresight is particularly important in ensuring that Li-ion batteries remain a cornerstone of sustainable energy solutions in the coming years.

The adoption of the innovative techniques discussed paves the way for a greener and more sustainable future in energy storage technology, potentially revolutionizing the battery manufacturing industry. This research aims to facilitate the widespread

adoption of high-performance, environmentally friendly Li-ion batteries by addressing critical disadvantages such as safety, cost, and environmental impact.

The shift toward water-based production methods is also of significant importance for societal and stakeholder engagement. Moreover, companies and organizations can leverage the environmental and safety benefits of these new processes to enhance their corporate social responsibility (CSR) profiles, potentially attracting more investment and partnerships. Local communities, in turn, may benefit from the reduced environmental hazards and improved health outcomes, fostering a more positive relationship between battery manufacturers and the communities in which they operate. In the future, advancements in screen printing techniques and water-based anode inks could influence regulatory standards and industry practices.

An increasing number of institutions and companies may adopt these safer and more sustainable methods, which is crucial for the future of environmentally friendly production processes, non-toxic materials, and stricter environmental regulations. Companies will be able to maintain cost and performance advantages while aligning with new standards. This transformation could drive further innovation within the industry.

In this thesis, research has been conducted on the application of Reduced Graphene Oxide (rGO)-enhanced Silicon Anode synthesis as a potential alternative to traditional silicon anodes through the screen printing method. Graphene, renowned for its high electrical conductivity and mechanical properties, presents a promising solution to overcome the challenges associated with silicon anodes. The integration of rGO into silicon holds promise for addressing issues related to volumetric expansion and enhancing the overall electrochemical performance of lithium-ion batteries.

To enhance the conductivity of silicon and overcome challenges related to volumetric expansion, the superior mechanical strength and electrical conductivity of graphene have been utilized. To address the cycle stability issues encountered in silicon anodes, Si/rGO structures have been synthesized to improve battery performance. Additionally, to adapt expensive and complex traditional production techniques to a simplified screen printing method, Si/rGO composite inks were prepared, and their rheological properties were thoroughly examined. The prepared inks were printed using a laboratory-scale screen printing method, and the electrochemical performance of the printed electrodes was compared with those produced using traditional techniques.

In the quest for efficient and lightweight rechargeable energy storage, new inks based on Si/rGO composites for printable Lithium-Ion Batteries (LIBs) have been investigated. By overcoming the conductivity and cycle stability issues of silicon, Yolk-shell Si/rGO structures have been synthesized to enhance LIB performance. These synthesized structures were utilized in the production of water-based anode inks. The inks were compared with the traditional CMC/SBR binder solution, using a CMC/PEO binder solution as the conventional production method.

The CMC/PEO binder solution demonstrated superior rheological properties compared to the CMC/SBR solution. Inks containing 2.25 mL of DMPU per 1 g of electrode mass exhibited suitable viscosity for screen printing. Electrodes processed with the Si/rGO/CMC ink exhibited a capacity of 349 mAh g⁻¹ after 45 cycles. This new ink facilitates the development of high-efficiency printed batteries.

Finally, this research also has significant implications in terms of education. The findings discovered in this study and the methodologies developed could be

incorporated into academic curricula and training programs for future scientists and engineers. Educational institutions have the opportunity to train students with the latest and most sustainable technologies. This could enable the next generation of researchers to contribute to the advancement of the energy storage industry. This knowledge transfer aims to maintain the momentum of innovation, ensuring that future progress prioritizes efficiency, sustainability, and safety.



1. GİRİŞ

İklim değişikliğine ilişkin birtakım endişeler ve geleneksel fosil yakıtların sınırlı oluşu, modern dünyada sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru mecburi bir küresel geçişe sebep olmaktadır. İnsani faaliyetlerin ve işletmelerin katlanarak büyümesi, enerji talebinde de buna paralel bir artışa yol açarak yüksek verimli enerji depolama teknolojilerine olan talebi artırmaktadır. Oldukça fazla seçeneğe sahip olması ile batarya teknolojisi, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını kolaylaştıran ve çok çeşitli çağdaş sistem ve cihazlara güç sağlayan önemli bir teknoloji olarak özellikle dikkat çekmektedir. Elektronik cihazların sürekli artan enerji ihtiyaçlarını ve mobil cihazların artan taleplerini karşılamak için, kapasitenin artırılması, şarj sürelerinin kısaltılması ve pil ömrünün uzatılması gibi konularda sürekliliği olan iyileştirmelere ihtiyaç vardır [1,2].

Küçük, esnek ve yüksek kapasiteli bataryaların geliştirilmesi, giyilebilir elektronikler, elektrikli arabalar ve taşınabilir tıbbi ekipmanları içeren yeni teknolojilerin artan taleplerine yanıt vermek için gerekli hale gelmiştir. Yeni batarya mimarileri, giyilebilir elektronik gibi gelişmiş yeni teknolojilerin taleplerini karşılayabilecek esneklikleri, artan hareket kabiliyetleri ve gelişmiş kullanışlılıkları sayesinde geleceğe yönelik umut vermektedir [3,4].

Lityum-iyon piller, yüksek enerji ve güç yoğunlukları, uzun çevrim ömürleri ve kendilerine özgü güvenlik özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda enerji depolama için en önde gelen seçenek haline gelmiştir. Ancak, lityum-iyon pillerin gösterdiği birçok avantaja rağmen, yüksek üretim maliyetleri ve sınırlı enerji depolama kapasitesi gibi süregelen dezavantajların da olduğu unutulmamalıdır. Bu dezavantajlar, araştırmacılar arasında batarya performansını artırma potansiyeline sahip alternatif aktif malzemelerin hararetli bir şekilde araştırılmasına yol açmaktadır.

En ilgi çekici seçenekler arasında silisyum, 3579 mAh/g spesifik kapasitesi ve diğer malzemelere kıyasla nispeten düşük maliyeti gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir [5,6]. Bununla birlikte, silisyumun bir anot malzemesi olarak entegre edilmesi, hacim büyümesi ve şarj ve deşarj prosesleri sırasında yetersiz iletkenlik olan bir dizi dezavantaja neden olmaktadır [7]. Bu dezavantajların önüne geçmek için silisyumu

elektronik olarak iletken ve mekanik olarak güçlü malzemelerle bir kompozit oluşturmak, izlenen ana strateji olarak öne çıkmaktadır.

Ayrıca, pahalı ve karmaşık batarya üretim hatlarının yerine uygun bir alternatif arayışları sürmektedir. İnce, esnek piller üretme arayışında, elektrotik malzemeler için uygun bir üretim tekniği arayışı serigrafi baskıyı ön plana çıkarmaktadır. Bu tercih, tekniğin basitliği, hızlı işleme yetenekleri ve çeşitli alanlarda geniş uygulanabilirliğinden kaynaklanmaktadır. Silisyum esaslı malzemeler ve serigrafi arasındaki uyumun araştırılması, bu kompozitin gelecekteki büyük ölçekli üretimini olumlu etkileyebilecektir ve böylece pil teknolojisini yeni ufuklara taşıyabilmesi açısından, oldukça önemli sonuçların ortaya çıkarılması için büyük bir umut vaat etmektedir.

Bu yöntemle üretilen piller gösterdikleri üstün özelliklerle dikkat çekmektedir. Oldukça hafif, ince ve esnek ve uygun maliyetli süreçlerle üretilmektedirler [8,9]. Serigrafi ise kolay uygulanabilir oluşu ve üretim hızı sayesinde diğer üretim teknikleri arasında öne çıkmaktadır [8,10,11]. Bu yöntemle üretilen pillerin kalitesi ise, başta viskozite ve yüzey gerilimi olmak üzere mürekkep özelliklerine bağlı olmaktadır [9,12]. Beklenen mürekkep özellikleri, bir polimer ağı içinde homojen partikül dağılımını sağlayan orta düzeyde viskozite ve minimum sedimentasyon gerektirmektedir [13]. Baskı teknolojileri kullanılarak üretilen çeşitli pil bileşenlerinin üretilmesindeki avantajları gözlemlenmiştir [8]. Örneğin, lityum kobalt oksit (LiCoO_2) ve lityum demir fosfat (LiFePO_4) içeren baskı yöntemiyle üretilmiş katotlar dikkate değer kapasiteler sergilemiştir [14,15].

Özellikle, baskı yöntemi kullanılarak üretilmiş bir grafit/ LiCoO_2 bataryası kayda değer kapasite seviyelerine ulaşarak baskı teknolojilerinin batarya performansı ve ölçeklenebilirliğinde büyük avantajlar getirme konusundaki önemli potansiyeline işaret etmektedir [9].

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, silisyumun iletkenliğini artırmak ve hacim genişlemesi zorluklarının önüne geçebilmek adına, grafenin üstün mekanik mukavemetinden ve elektrik iletkenliğinden yararlanılmıştır. Silisyum anotlarda karşılaşılan döngü stabilitesi sorunlarını azaltmak ve batarya performansını artırmak adına Si/iGO yapıları sentezlenmiştir. Ayrıca, pahalı ve karmaşık geleneksel üretim tekniklerini basitleştirilmiş serigrafi yöntemine uyarlamak amacıyla Si/iGO kompozit mürekkepleri hazırlanmış ve reolojik özellikler ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Hazırlanan mürekkepler laboratuvar ölçekli serigrafi yöntemi kullanılarak basılmış ve basılan elektrotların elektrokimyasal performansları geleneksel yöntem olarak bilinen, pozitif ve negatif elektrotlara karbon karası eklenmesiyle üretimi gerçekleştirilen elektrotlarla karşılaştırılmıştır.





2. LİTYUM İYON PİLLER VE ÇALIŞMA PRENSİBİ

2.1. Enerji Depolama Teknolojileri

Enerji depolama teknolojileri, yenilenebilir enerji kaynaklarının git gide artan entegrasyonu ve enerji talebindeki önemli artış talebinin karşılanması açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Bu teknolojiler temel olarak, enerjiyi farklı formlarda depolayarak, verimliliğini artırmayı hedeflemektedir. Kimyasal depolama sistemleri örneğin, lityum-iyon piller, elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek yüksek enerji yoğunluğu sağlamak ve taşınabilir uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal teknolojiler arasındaki süperkapasitörler ve akış pilleri, hızlı şarj-deşarj yetenekleri ile dikkat çekmektedir. Bu sistemler, enerji dönüşüm verimliliklerini, çevresel etkilerini ve ekonomik sürdürülebilirliklerini artan enerji talebine uygun şekilde entegre etmek üzere sürekli gelişim göstermektedir [16].

Lityum-iyon piller, yenilenebilir enerji sistemlerinde depolama ve dağıtımın verimliliğini artıran modern enerji teknolojileri olarak bilinmektedir. Geleneksel enerji teknolojileri ile karşılaştırıldığında ise, özellikle fosil yakıt bazlı jeneratörler gibi sistemlere göre birçok avantaj göstermektedir [17].

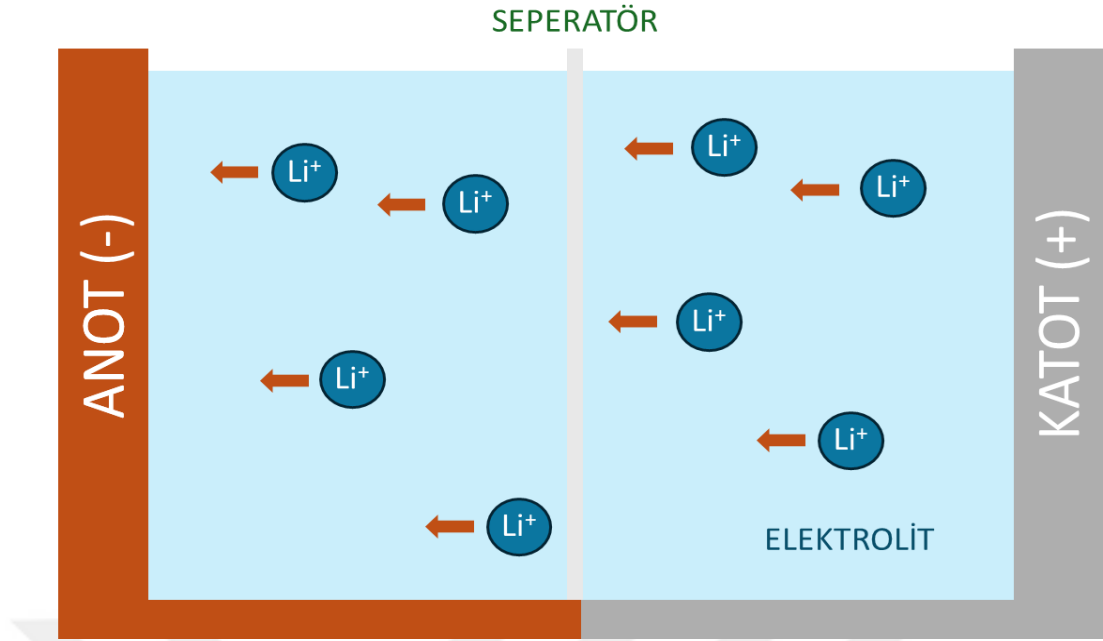
Lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları sayesinde yenilenebilir enerji üretimindeki gerçekleştirilecek dalgalanmaları dengelemek için oldukça idealdir. Fosil yakıtlar ise genellikle sabit enerji üretim kapasitesi ve anlık talep karşılayabilme avantajıyla öne çıkmaktadır. Ancak, fosil yakıtların dönüşüm verimliliği, genellikle enerji kaybıyla sınırlılık göstermektedir. Bunun yanında, Li-iyon pillerde şarj vedeşarj verimliliği %90'a kadar ulaşabilmektedir. Bu da geleneksel enerji depolama sistemlerine karşı sağladığı en önemli avantajlardan birisi olarak göze çarpmaktadır. Bu karşılaştırmayı çevresel etkiler açısından ele aldığımızda ise Lityum-iyon piller, enerji üretimi sırasında karbon emisyonu yaratmamaktadır, bu da çevre üzerindeki olumsuz etkileri önemli ölçüde azaltmaktadır. Geleneksel fosil yakıtlar ise yüksek sera gazı emisyonları nedeniyle iklim değişikliği problemi açısından oldukça zararlı etkiler göstermektedir [17].

Ayrıca geleneksel enerji kaynaklarının maliyetleri genellikle daha düşük olmasına karşın, yakıt maliyetleri ve karbon emisyonuna bağlı vergiler nedeniyle uzun vadede ekonomik olmayabilmektedir. Li-iyon pillerin başlangıç maliyetleri daha yüksek olabilmektedir; ancak sürekli düşen pil maliyetleri ve enerji depolamanın artan önemi üzerine bu konuda yoğun şekilde süren araştırmalar, bu teknolojiyi uzun vadede daha ekonomik hale getirme hedefi göstermektedir [18].

Lityum-iyon piller, elektrikli araçlar, şebeke depolama sistemleri ve taşınabilir cihazlar gibi oldukça geniş bir kullanım alanı sunmaktadır. Günümüz artan teknoloji kullanımında bu aralık lityum-iyon pilleri oldukça önemli hale getirmektedir. Özellikle gelişen otomobil endüstrisi, tüm bu avantajların etkisiyle her geçen gün lityum-iyon pil teknolojisine yönelmektedir. Sonuç olarak lityum-iyon piller, düşük karbon ayak izi ve enerji depolama verimliliği ile yenilenebilir enerji sistemlerinin tamamlayıcı bir unsuru olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca çevresel sürdürülebilirlik hedefleri ve enerji dönüşümü süreçleri, lityum-iyon piller ve diğer yeni nesil enerji depolama teknolojilerinin önümüzdeki yıllarda daha da geliştirilme potansiyelini günden güne artırmaktadır [18,19].

1.2. Lityum-İyon Pillerin Çalışma Mekanizması

Lityum-iyon piller, yeni nesil enerji depolama teknolojileri arasında, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gibi üstün performans özellikleri sayesinde öne çıkan bir elektrokimyasal enerji depolama sistemi olarak bilinmektedir. Bu piller, lityum iyonlarının anot ve katot arasında geri dönüşümlü bir şekilde taşınmasına dayalı bir mekanizmayla çalışmaktadır. Hem şarj hem de deşarj sırasında gerçekleşen bu hareket, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümüne olanak sağlamaktadır. Lityum-iyon pillerin temel bileşenleri, her birinin enerji depolama sürecinde oldukça önemli rolü olan, dört ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar anot, katot, elektrolit ve seperatör olarak isimlendirilmektedir [20].



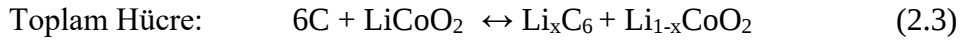
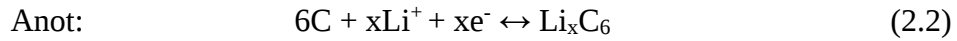
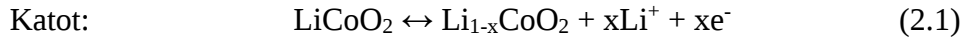
Şekil 2.1. Geleneksel bir lityum-iyon pilin basit şematik gösterimi.

Lityum-iyon pillerde kullanılan Anotlar, genellikle karbon bazlı malzemelerden, en yaygın olarak grafitten üretilmekte ve lityum iyonlarının şarj sırasında interkalasyon (katmanlar arasında yerleşme) yoluyla depolanmasını sağlamaktadır. Bu süreç, iyonlar ile elektrot malzemeleri arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlara dayanmakta ve pilin kapasitesini, döngü ömrünü ve enerji yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir.

Negatif elektrot görevinde bulunan anot, lityum iyonlarına konakçı görevi görmektedir. İyonlar ise şarj ve deşarj esnasında hareket etmektedir. Grafit elektrot öncesinde, içerisinde lityum barındırmamaktadır. Lityumlar ilk şarj esnasında grafit elektroda katot tarafından sağlanmaktadır. Bunun yanında katot elektrotu ise lityum metal oksit yapısındadır ve pozitif elektrot görevi görmektedir. Ayrıca Katot elektrodu, içeriğinde lityum iyonunu bulundurmaktadır ve bu iyonlar enerji salınımı esnasında anoda doğru hareket etmektedir. Elektrolitler, lityum iyonlarının anot ve katot arasında taşınmasını sağlayan iyonik bir iletken olarak görev yapmakta olan sıvı, jel veya katı bir malzeme olarak bilinmektedir. Elektrolit, pilin çalışması için oldukça önemli bir bileşendir, elektrotlar arasında fiziksel bir bağ oluşturmazken kimyasal ve elektriksel bir köprü sağlamaktadır. Elektrolit, aynı zamanda pil performansını, güvenliğini ve ömrünü belirleyen temel unsurlardan biridir [21]. Seperatör ise, anot ve katodu fiziksel olarak ayırarak pilin kısa devre yapmasını önlemektedir. Ayrıca gözenekli yapısı sayesinde iyonik iletkenliği korurken elektronların geçişini engellemektedir. Bunun yanında gözenekli yapısı, lityum iyonlarının elektrolit

içerisindeki difüzyonunu sağlamaktadır. Bu da pilin şarj ve deşarj sırasında enerji depolama ve boşaltma kapasitesini koruması için oldukça önemlidir [22].

Lityum-iyon pillerin şarj ve deşarj süreçleri, elektrokimyasal reaksiyonlara dayalı enerji depolama ve salınım mekanizmaları şeklinde çalışmaktadır. Bu süreçler, pilin enerji depolama kapasitesini belirlemektedir ve pilin verimli çalışmasını sağlayan temel mekanizmalar olarak bilinmektedir. Lityum-iyon pillerin şarj ve deşarj süreçleri incelendiğinde, temel olarak lityum iyonlarının elektrotların arasındaki hareketi ile gerçekleştiği görülmektedir. Şarj işlemi esnasında, lityum iyonları katot elektrotundan çözülerek anoda doğru hareket etmektedir. Bu hareket elektrolit vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Hareket esnasında, lityum iyonlarıyla beraber olan elektronlar, dış devre üzerinden anoda gitmektedir. Bu olaylar esnasında, anot ve katot reaksiyonları oluşur ve oluşan reaksiyonlar şu şekilde görülmektedir: Lityum, iyonlaşmakta ve lityum kobalt oksit ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) yapısından ayrılmakta, bununla beraber anoda doğru ilerlemektedir. Bu taşıma süreci elektrolit vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Taşınan lityum iyonları grafit anot elektrodunda toplanmakta ardından lityum grafit bileşiğini (LiC_6) oluşturmaktadır. Tüm bu şarj işlemleri esnasında katot ve anotta oluşan reaksiyonlar denklem 1.1, 1.2 ve 1.3 şeklinde sunulmaktadır [23].



Deşarj sırasında pil, depoladığı enerjiyi dış devreye vermektedir. Bu süreçte, reaksiyonlar tersine dönmektedir. Ayrıca enerjinin tüketilmesi amacıyla gerçekleşmekte ve bu kez lityum iyonları anottan katoda doğru hareket etmektedir. Hücrede bulunan kimyasal enerji, iyonların ve elektronların hareketi vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilmektedir. Deşarj sırasında, pilin voltajı düşmektedir. Elektronların dış devrede hareket etmesi ve lityum iyonlarının katotta depolanması ile pilin enerji seviyesi azalmaktadır. Bu reaksiyonlar sayesinde, lityum-iyon piller hem şarj edilebilmekte hem de deşarj edilebilmektedir [23].

Bu durum Lityum-iyon pillerin neden belli avantajlar sağladığını kanıtlar niteliktedir. Lityum-iyon pillerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar yüksek oranda tersine çevrilebilme olanağı sağlamaktadır.

Bu da onlara uzun ömürlü olmanın yanısıra yüksek enerji yoğunluğu sağlamak gibi avantajlar da kazandırmaktadır. Ayrıca pillerin performansında kullanılan elektrotların, elektrolit özellikleri ve malzemelerinin kimyasal yapısı gibi parametreler doğrudan etkili olmaktadır. Tüm bunların ışığında Lityum-İyon piller, enerji depolama teknolojisinin şimdisinde ve geleceğinde oldukça önemli bir yer almaya devam etmekte olacaktır [24].

2.2. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Katot Malzemeleri

Lityum-iyon pillerde katot malzemeleri, enerji yoğunluğu, döngü ömrü, güvenlik ve maliyet gibi en temel performans kriterlerini belirleyen önemli bir bileşen olarak bilinmektedir. Katot, lityum iyonlarının şarj sırasında serbest bırakıldığı ve deşarj sırasında geri alındığı aktif elektrot olarak görev yapmaktadır. Katot malzemesinin kimyasal yapısı, pilin kapasitesi, voltaj aralığı, enerji yoğunluğu ve kararlılığı gibi parametrelere doğrudan etki etmektedir. Katot malzemelerinin tasarım sürecinde belli başlı özellikler dikkate alınmaktadır [25,26].

Yüksek lityum iyon depolama kapasitesi bu özelliklerden birisidir. Malzemenin kimyasal yapısı, birim kütle veya birim hacim başına lityum iyonu depolama kapasitesini belirlemektedir.

Yine yüksek voltaj penceresi hedeflenen bir başka özellik olarak bilinmektedir. Daha yüksek voltajlı reaksiyonlar, pilin enerji yoğunluğunu artırmaktadır. Kimyasal ve termal kararlılık yine bir diğer beklenen özellik olarak görülmektedir. Kullanılan malzemenin, aşırı sıcaklık veya yüksek voltaj altında yapısal bütünlüğünü koruyabilmesi önemli bir kriterdir. Son olarak düşük üretim maliyeti ve çevresel faktörlere olan etki kriterleri büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple genellikle yüksek performanslı, ekonomik ve çevre dostu malzemeler tercih konusunda ön plana çıkmaktadır [27].

Günümüzde ticari olarak tercih edilen birkaç katot malzemesi göze çarpmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları, lityum metal oksitlerdir, lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum nikel mangan kobalt oksit (NMC) bu katotlara örnek olarak gösterilebilmektedir. Bu katotlar yüksek teorik kapasite avantajına sahipken, güvenlik, döngü kararlılığı ve kullanım ömrü gibi bazı dezavantajları da beraberinde getirebilmektedir [28].

Bu dezavantajların önüne geçilebilmesi için günümüzde önemli çalışmalar yapılmaktadır. Buna örnek olarak nikel bakımından zengin katotlar gösterilebilir. Bunlar daha az kobalt içeren, ancak yüksek enerji yoğunluğuna sahip katot malzemeleri olarak bilinmektedir. Ayrıca nanoyapılandırma ve kaplama gibi teknikler, katot malzemelerinin, kararlılığı artırmakta ve döngü ömrünü uzatmaktadır. Bu da gelecekte, daha çevre dostu, yüksek performanslı ve düşük maliyetli katot malzemelerin, enerji depolama teknolojilerinde kullanımının hedeflendiğini göstermektedir. Özellikle yüksek nikel içerikli NMC/NCA ve katı hal piller için tasarlanma amacı taşıyan yeni nesil katot malzemeleri bu konuda büyük bir potansiyele vadetmektedir.

2.3. Lityum İyon Pillerde Kullanılan Anot Malzemeleri

Lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri, lityum iyonlarının depolandığı ve serbest bırakıldığı elektrot olarak pil performansında büyük bir öneme sahiptir. Şarj sırasında lityum iyonları katottan anoda doğru hareket etmektedir ve anotun kristal yapısına yerleşmektedir (interkalasyon). Deşarj sırasında ise ters yönde hareket gerçekleştirerek enerji salınımını sağlamaktadır. Anot malzemelerinin seçimi, pilin enerji yoğunluğu, şarj hızı, döngü ömrü ve güvenliği gibi parametreler açısından doğrudan bir öneme sahiptir [29,30].

Günümüzde en yaygın kullanılan anot malzemesi olarak grafit göze çarpmaktadır. Grafit, ~372 mAh/g kapasitesi, düşük şarj-deşarj potansiyeli (yaklaşık 0.1–0.2 V vs. Li/Li⁺) ve uzun döngü ömrü gibi özellikleriye ön plana çıkmaktadır [31].

Ancak, grafitin enerji yoğunluğunu artırmadaki sınırlı yapısı, daha yüksek performanslı anot malzemelerine olan ihtiyacı oluşturmaktadır. Bu doğrultuda, lityum metal, silisyum esaslı anotlar ve karbon nanotüpler gibi malzemelerin araştırılmasına devam edilmektedir. Lityum metal anotlar, yüksek enerji yoğunluğu (~3860 mAh/g) avantajlarına rağmen, dendrit oluşumu nedeniyle güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir. Silisyum anotların ise teorik kapasitesi oldukça yüksektir (~4200 mAh/g), ancak hacim değişiklikleri döngü ömrünü sınırlamaktadır. Bu sebeplerle kompozit ve nanoyapılı malzemeler üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmaktadır. Bu malzemeler temel olarak, mekanik kararlılığı artırmak ve elektrot tasarımını optimize etme amacı taşımaktadırlar [32,33].

Anot malzemelerinin kimyasal kararlılığı ve yüksek iletkenlik sunması, pilin hem enerji verimliliğini hem de döngü ömrünü artırmaktadır. Gelecekte, enerji yoğunluğu ve güvenlik dengesini optimize etme amacı taşıyan yeni nesil anot malzemelerinin, lityum iyon pillerin performansını daha ileriye taşıması öngörülmektedir. Bu sebepler neticesinde araştırmacılar tarafından, alternatif elektrot malzemelerinin kullanımını sağlamak için önemli araştırmalar gerçekleştirilmektedir [34].





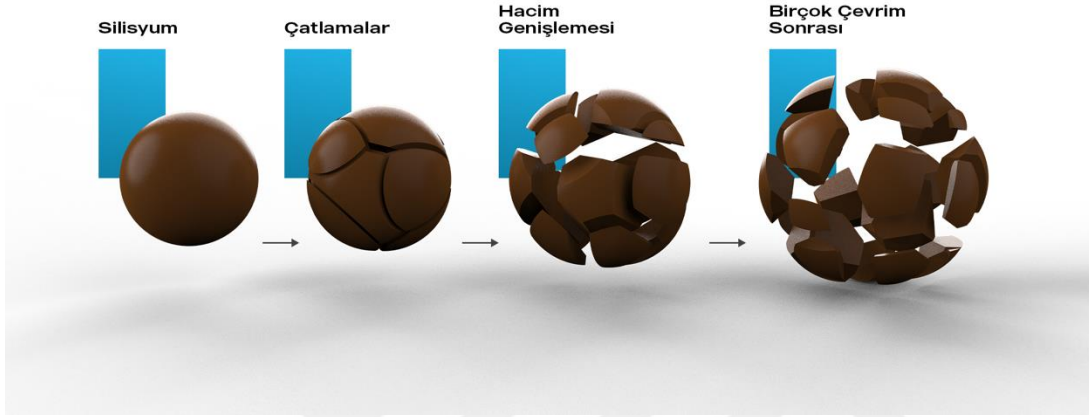
3. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN SİLİSYUM ESASLI ANOTLAR

Lityum iyon pillerde silisyum esaslı anotlar, yüksek enerji yoğunluğu ve kapasite hedefleri gibi birçok ilgi çekici özelliği açısından gelecek için oldukça umut verici bir malzeme olarak gösterilmektedir [35]. Çünkü silisyum yerkabuğunda oksijenden sonra en fazla bulunan element olma özelliği taşımaktadır. Silisyumun teorik özgül kapasitesi, grafitten yaklaşık 10 kat daha yüksektir, bu da daha küçük ve daha hafif pillerin tasarlanmasına olanak tanımaktadır. Şarj esnasında lityum iyonlarının silisyum atomlarıyla alaşım oluşturduğu Li-Si reaksiyonları, yüksek kapasite sağlamaktadır. Ayrıca çevre dostu olarak bilinmektedir.

Bunların yanında, bu umut vadeden avantajlara sahip olsa da, silisyum anotlarının büyük ölçekli uygulanmasının önünde zayıf çevrimsel kararlılıkları ve yüksek akım yoğunluklarındaki düşük kapasiteleri gibi sebepler bulunmaktadır. Bu durum kullanımlarını oldukça kısıtlamaktadır [36].

Ayrıca silisyumun lityum iyonlarını toplama ve gönderme esnasında hacim değişikliklerinin %300'e kadar ulaşabildiği görülmektedir [37]. Bu hacim değişimi, silisyum malzemelerinin yüzeyindeki mekanik gerilmeyi artırmak suretiyle, çatlaklara ve pulverizasyona sebep olmaktadır [38]. Bu durum, komşu olan silisyum tanelerinde bulunan elektriksel teması kesmekte düşük elektriksel iletkenlik problemine yol açmaktadır [39]. Ayrıca bu da, silisyum parçacıklarının ve lityumun reaksiyona girememesine sebep olmaktadır. Tüm bunların ışığında, birkaç çevrimin ardından hücre kapasitesinin hızla düştüğü ve elektrokimyasal kararlılığın git gide kaybolduğu gözlenmektedir [40]. Silisyum esaslı anotların kullanımında karşılaşılabilecek bir başka önemli dezavantaj ise, katı elektrolit arayüzeyi (SEI) olarak görülmektedir. SEI tabakası olarak da adlandırılan bu tabaka silisyum tanecikleri ile elektrolit arasındaki arayüzeyin stabilize olmasına neden olmaktadır [41]. Bu tabakanın oluşma sebebi elektrolitin ilk lityumlama sırasında silisyum esaslı malzemelerin yüzeyinde düşük potansiyel değerlerinde bozunuma uğramasıdır. SEI tabakası aynı zamanda lityum iyonunun tesir etmesini sağlayan ve aynı zamanda elektronlar için de izolator işlevi gören bir köprü görevi görmektedir. Bu sebeple SEI tabakasındaki büyüme, belirli bir kalınlıktan sonra engellenebilmektedir [42].

Ancak lityumla tekrarlanan reaksiyonlardan sonra görülen hacimsel genleşme sorunu neticesinde, elektrolit ve silisyum esaslı malzemeler arasındaki arayüzün statik özelliği kaybolmaktadır. Bu da kontrol edilmesini oldukça zor hale getirmektedir [43]. Ayrıca SEI tabakasının kalınlaşması, silisyum esaslı anotların çok daha hızlı bir şekilde bozunmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.1. Silisyum'un hacim genleşmesi süreçleri

Bu sorunların üstesinden gelmek için son dönemlerde önemli çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bunlar silisyum anotların genellikle nanoyapılar, kompozit malzemeler veya elastik bağlayıcılar ile optimize edilmesi üzerine olmaktadır. Bunlardan en önemlilerinde biri olarak nanoyapı tasarımlar öne çıkmaktadır. Silisyum anotların mekanik etkilerinde önemli iyileştirmeler amacıyla son birkaç yılda yenilikçi nanoyapı tasarım konseptleri üzerine umut verici gelişmeler kaydedilmiştir [44]. Genel çerçevede bakıldığında kısaltılmış lityum iyon difüzyon mesafesi, nanoyapılı silisyum malzemeleri, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek hasar toleransı ve hızlı elektron taşıma kabiliyeti gibi oldukça önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar ışığında, yukarıda bahsedilen dezavantajların önüne geçilebilmek için araştırılmakta ve etkileyici elektrokimyasal performanslar ortaya koydukları gözlemlenmektedir [40,45]. Örneğin, silisyumun karbonla veya grafenle birleştirilmesi, hem elektriksel iletkenliği artırmakta hem de hacim değişikliklerini sınırlamaktadır.

Ayrıca, nanoölçekli silisyum partikülleri kullanılarak malzemenin yapısal kararlılığı artırılmaktadır. Bağlayıcılar ve elektrolit katkıları, mekanik dayanıklılığı iyileştirerek döngü ömrünü uzatmaktadır [46,47].

Tüm bunların ışığında silisyum esaslı anotların, özellikle elektrikli araçlar ve yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğu görülebilmektedir. Pratik uygulamalarında ise hala optimize edilmesi gereken maliyet, üretim zorlukları ve stabilite gibi zorluklar barındırmaktadır. Bu zorlukların çözümü üzerine yapılan araştırmaların, daha uzun ömürlü ve enerji yoğunluğu yüksek lityum iyon pillerin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir [48].

3.1. Lityum İyon Pil Elektrotları İçin Karbon Esaslı Takviyeler

Lityum iyon pillerde karbon esaslı takviyeler, elektrotların elektrokimyasal performansını artırma hedefi açısından temel bir rol oynamaktadır. Karbon esaslı malzemeler, özellikle anot ve katot malzemelerinin yüzeyinde daha fazla aktif bölge sağlayarak iyon ve elektron taşınımını hızlandırır. Örneğin, grafen tabakaları, lityum iyonlarının hızlı depolanmasını ve geri salınımını kolaylaştırırken, aynı zamanda elektrotlarda mekanik kararlılığı sağlar. Benzer şekilde, karbon nanotüpler (KNT'ler), elektrot malzemeleri arasında iletken bir ağ oluşturarak, şarj-deşarj döngüleri sırasında meydana gelen hacim değişimlerini tamponlar. Bu, özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip silisyum bazlı anotlar gibi malzemelerin döngü ömrünü artırmada kritik öneme sahiptir [49].

Karbon nanotüpler, grafen, grafit ve karbon fiberler gibi malzemeler, üstün elektriksel iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunluk gibi avantajları sebebiyle, elektrotların mekanik dayanıklılığını ve enerji yoğunluğunu optimize etmek için kullanılmaktadır [50–52].

Bu malzemeler, elektrot yapılarında iletken bir ağ oluşturmakta, elektron iletkenliğini artırmakta ve lityum iyonlarının difüzyon kinetiğinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Ancak tüm bu malzemeler, yüzey alanı, termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi parametreler açısından farklılıklar göstermektedir.

Örneğin grafit katmanlı yapısı sayesinde iyi bir elektriksel iletkenlik ($\sim 1-2 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$) göstermektedir. Lakin, yüzey alanının düşük olması ($10-20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ona, elektrokimyasal reaksiyonlar açısından sınırlı aktif alan gibi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu da grafiti alternatifleri arasında oldukça elverişsiz bir konuma getirmektedir. Bunun yanı sıra bir diğer alternatif olarak görülen karbon nanotüpler (KNT), oldukça geniş yüzey alanı ($200-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve yüksek elektriksel iletkenlik

($10^4 - 10^5 \text{ S m}^{-1}$) gibi avantajlar sunmaktadır. Gösterdiği tüm üstün özellikler, KNT'lerin elektrot malzemesi olarak önemli bir yer tutmasını sağlamaktadır [49].

Termal kararlılıklarının da yüksek olması onları, çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda kullanım için uygun hale getirmektedir. Tüm bu avantajların yanında ise, üretim maliyetleri ve işlem zorlukları gibi parametreler KNT'lerin yaygın olarak kullanılabilmesinin önündeki engel olarak görülmektedir. Tüm bu malzemelerin içinde grafen, geniş yüzey alanı (yaklaşık $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), üstün termal kararlılığı ve harika elektriksel iletkenliği (10^5 - 10^6 S m^{-1}) gibi oldukça etkileyici avantajlarıyla ayrılmaktadır. Grafen, tek atom kalınlığındadır bu da elektron mobilitesinin çok yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu durum elektrokimyasal reaksiyonlar açısından daha hızlı kinetikler sağlamaktadır. Geniş yüzey alanına sahip olmasıyla da elektrokimyasal reaksiyonlar adına daha çok aktif alan sağlama avantajı göstermektedir. Son derece kararlı bir termal yapıdadır. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda dahi stabil kalabilmektedir. Tüm bu avantajlar sayesinde grafen elektrot uygulamaları açısından en uygun malzeme olarak kendini göstermektedir. Yani grafen, gösterdiği tüm bu üstün özellikler sayesinde, elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan diğer karbon türevlerine kıyasla çok daha avantajlı bir seçenek olarak göze çarpmaktadır [53].

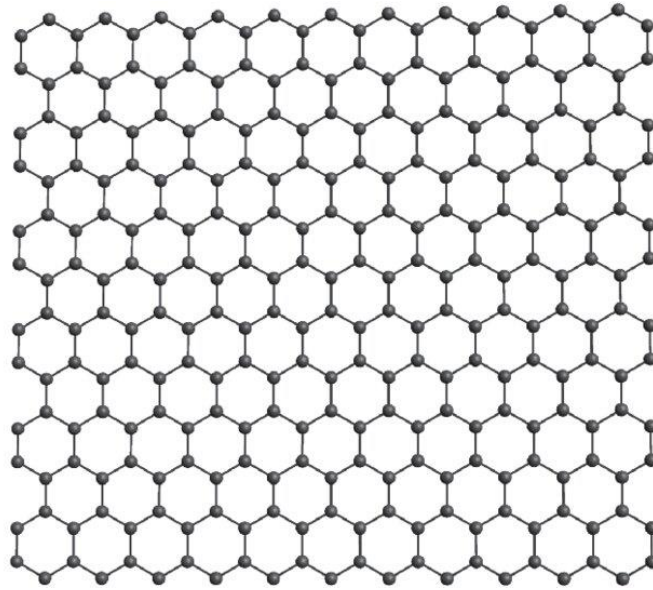
Sonuç olarak, karbon esaslı takviyelerin yüzey kimyasının modifikasyonu, elektrot-elektrolit arayüzündeki reaksiyonları optimize edebilmekte ve yan reaksiyonların oluşumunu sınırlandırabilmektedir. Bundan dolayı, karbon esaslı takviyeler, lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansını ve döngü ömrünü iyileştirme amacı için vazgeçilmez bileşenler olarak kabul edilmektedir. Bu özellikler, lityum-sülfür ve lityum-hava gibi yeni nesil pil sistemlerinde daha kararlı ve verimli enerji depolama sağlanması açısından da oldukça avantaj sağlamaktadır. Bu malzemelerin optimize edilmesinin, gelecekte daha yüksek verimli, uzun ömürlü ve sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanıyacağı öngörülmektedir [52].

Ayrıca incelendiğinde ise grafen temel olarak, karbon atomlarının bal peteği düzeninde tek bir tabaka halinde dizilmesinden oluşan iki boyutlu bir malzeme olarak bilinmektedir. Gösterdiği eşsiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde son yıllarda yoğun akademik ilgi görmektedir. Aslına bakılırsa, 2 boyutlu tek tabakalı grafen kristali bilim adamları tarafından geniş çapta kabul edildiği halde, bu üstün özellikli malzemenin kayda değer şekilde çalışmalarda yer alması, 2004 yılını

bulmaktadır [54]. Öncesinde ise 1960'lı ve 1970'li yıllarda grafit ve grafit bileşikleri incelemeleri gerçekleştirilmiş ve bu da grafen tabakalarına dair bilinenlere önemli ölçüde katkı sağlamıştır. [55]. Ve tüm bunların ışığında grafen, uzun yıllardır sağladığı üstün elektronik, mekanik ve yüzey özellikleri sayesinde oldukça geniş bir alanda büyük ilgi görmekte ve yapılan araştırmalar için odak konumunda olmaktadır [56,57].

Elektriksel olarak, grafen yüksek hareketliliğe sahip elektronları sayesinde mükemmel bir iletken olarak kabul edilmektedir. Bu özellik, elektronik cihazlar söz konusu olduğunda büyük potansiyel vadetmektedir. Aynı zamanda, grafenin önemli derecede hafif olmasına rağmen çelikten yaklaşık 200 kat daha güçlü olduğu bilinmektedir. Termal iletkenlik açısından da üstün performans sergileyen bu malzeme, enerji depolama, sensör teknolojileri ve biyomedikal uygulamalar gibi geniş bir yelpazede içinde önemli kullanım alanında varolmaktadır. Ayrıca elektrikli cihazlar, enerji depolama cihazları (Li-iyon piller, süperkapasitörler) ve işlevsel filmler gibi kullanım alanları grafenin yaygın olarak kullanım amacı için oldukça uygundur [58].

Tüm bu avantajların yanısıra, grafenin büyük ölçekli üretimi ve uygulanabilirliğine yönelik maliyet ve teknik zorluklar, araştırmacılar için aşılması gereken dezavantajlar olarak bilinmektedir. Sonuç olarak tüm bunların ışığında, grafen kullanımı, lityum-iyon bataryaların enerji depolama kapasitesini ve şarj hızını iyileştirme potansiyeli sebebiyle enerji teknolojilerinde öncelikli ve oldukça umut vadeden bir araştırma alanı olarak varlığını sürdürmektedir [56,57].



Şekil 3.2. Grafen yapısı [59].

3.2. Silisyum/Grafen Kompozit Yapıları

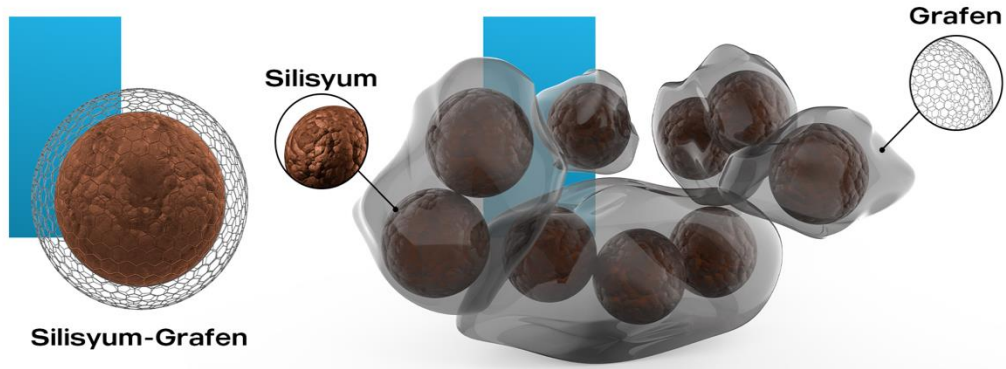
Silisyum ve grafen kompozit yapıları, enerji depolama sistemlerinde, özellikle lityum iyon piller için büyük yenilikler vadetmektedir. Bu sonuç da saf silisyum kullanılarak üretilen elektrotla kıyasla oldukça umut verici olmaktadır. Silisyum, yüksek teorik kapasitesi vasıtasıyla enerji yoğunluğunu artırmak adına büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak lityum iyonlarının şarj, deşarj sırasında silisyum ile reaksiyona girmesi sonucu %300'e kadar varan hacim değişimi göstermesi, anotun mekanik bütünlüğünü bozmakta ve kapasite kayıplarına neden olmaktadır. Bu da, silisyumun kullanımını sınırlayan temel faktörlerden biri olmaktadır. Bu dezavantajı aşmak amacıyla, silisyumun esnek, hafif ve yüksek elektrik iletkenliğiyle bilinen bir malzeme olan grafen ile kompozit hale getirilmesi hem yapısal dayanıklılığı artırmakta hem de elektrokimyasal performansı optimize etmektedir [60].

Grafen, geniş yüzey alanı, mekanik dayanıklılık ve üstün elektrik iletkenliği ile silisyumun eksik yönlerini tamamlamaktadır. Kompozit yapı içerisinde grafen, silisyum partiküllerinin hacim değişikliklerini tamponlayarak elektrotun yapısal kararlılığını artırmaktadır [61,62].

Aynı zamanda, grafen tabakaları arasında oluşturulan boşluklar, lityum iyonlarının ve elektronların hızlı hareketine olanak vererek pilin şarj-deşarj hızında önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Ayrıca bu sinerjik etki, hem enerji yoğunluğunu artırır hem de döngü ömrü üzerinde büyük avantajlar sağlamaktadır [63].

Aslına bakılırsa silisyum ve grafen beraberliği üzerinde yapılan çalışmalar ve araştırmalar, 2010'lu yılların başında önemli ölçüde araştırılmaya başlanmıştır [64,65]. Grafenin ve silisyumun beraber ilk olarak uygulaması Lee ve arkadaşları tarafından, silisyum/grafen kâğıt kompozitini içeren bir çalışma ile ortaya çıkmıştır [64]. Bu çalışmada kullanılan grafen, laboratuvar ortamında ideal bir uygulama olarak bilinen, grafitin oksidasyonu ve eksfoliasyonu yöntemiyle üretilen grafen oksidin indirgenmesiyle oluşturulmuştur [66]. Silisyum/grafen kompoziti açısından öncü olarak görülen bu uygulama sonucunda, 300 çevrim sonrasında %50 kapasite verimliliği elde edildiği gözlenmiştir.

Silisyum-grafen kompozitleri, sadece enerji yoğunluğu ve stabilite olarak değil, aynı zamanda da yüksek şarj hızı ve güvenlik gibi avantajlarıyla da geleneksel anot malzemelerine kıyasla üstünlük sağlamaktadır [67].



Şekil 3.3. Silisyum Grafen Kompozit yapısının gösterilmesi

Güncel olarak devam eden araştırmalar, grafen tabakalarının fonksiyonelleştirilmesi ve silisyum partiküllerinin nanoyapılandırılması ile beraber kompozitlerin performansının daha da artırılabilceğinin mümkün olduğunu göstermektedir. Yıllar boyunca, yüksek poroziteli süngerimsi yapıli kompozitler, serbest elektrotlar, silisyum grafen tozu gibi alanlarda birden fazla silisyum grafen kompozit üzerine çalışılmıştır [65,68,69]. Bu tür malzemeler, elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri ve taşınabilir elektronikler gibi yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için oldukça kritik bir rol oynamaktadır. Silisyum ve grafen kompozit yapılar, enerji depolama teknolojilerinde yeni nesil malzemeler arasında önemli bir yer almayı ve her geçen gün gelişim göstermeyi sürdürmektedir [60].



4. LİTYUM İYON PİLLER İÇİN YAZDIRILABİLİRLİK

Lityum-iyon piller için üretilecek elektrotlar için kullanılan oldukça fazla üretim yöntemi bilinmektedir. Bu geleneksel üretim yöntemleri, lazerle çizme [70], rulodan ruloya bant dökümü [71], plazma dağlama [72], elektrodepozisyon⁴⁹, fotokimyasal teknikler [73] ve vakumlu filtrasyon [74] gibi çeşitli üretim yöntemlerinden oluşmaktadır. Lakin tüm bu yöntemler beraberinde bazı dezavantajları da getirmektedir. Bu dezavantajlar, yüksek maliyetler, çalışma koşullarında karşılaşılabilen zorluklar, malzeme seçiminde istenmeyen sınırlanmalar ve verimde düşüklük gibi durumlarla ortaya çıkabilmektedir. Tüm bunların yanında baskı tekniklerinden yararlanılması, elektrot formu için esneklik ve değişkenlik gibi özellikler sağlamasıyla ön plana çıkmaktadır. Baskı yöntemi, desenlendirme ve büyük ölçekli üretim ihtiyaçlarına ortak bir cevap verebilmesi açısından da oldukça önemlidir. Bu yöntem açısından da birden fazla alternatif mevcut durumdadır. Gravür, elektrohidromik (EHD), mürekkep püskürtmeli ve serigrafi baskı bu yöntemlerden birkaçıdır.

Ancak bu yöntemler de kendi özellerinde bazı dezavantajlar göstermektedir. Örnek olarak incelendiğinde, mürekkep püskürtmeli baskı ölçeklenebilirlik avantajına rağmen püskürtme ucunda tıkanma problemleri göstermektedir. Aerosol jet baskı yöntemi, ince katmanlı malzeme biriktirmeye olanak sağlayarak avantaj gösterse de endüstriyel ölçekli kullanımlarda gerekli verimliliği sağlamamaktadır. Bunların dışında yüzey teması olmayan elektrohidrodinamik (EHD) baskı yöntemi, elektrik kuvveti vasıtasıyla mürekkepleri alt tabakaya geçirmekte bu sayede yüksek çözünürlüklü baskı imkânı sağlamaktadır. Lakin mesafe yüksekliği ve akış hızı gibi ihtiyaçları sebebiyle bu uygulamaya bazı sınırlamalar getirmektedir. [75] Tüm bu bahsi geçen yöntemlerin içinde serigrafi baskı esnek elektrolit üretim yöntemleri arasında, üstün avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Bu avantajlar, uygun maliyet, uygulanabilme ve kontrol edilebilme kolaylığı olarak göze çarpmaktadır [75,76].

Tüm bunların ışığında, üretilen elektrotta elektrokimyasal performans kaybı yaşanmadan basılabilirliği büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, doğru elektrot ve elektrolit mürekkeplerinin üretimi ana hedef olarak görülmektedir. Kullanılan

mürekkebin reolojisi, aktif malzeme parçacık boyutu ve kullanılan solventlerin türü gibi bu parametreler, yöntemin kullanılabilirliği açısından oldukça büyük önem taşımaktadır [77].

4.1. Mürekkep Optimizasyonunda Viskozite ve Yapışma Parametrelerinin Rolü

Lityum iyon pillerin üretiminde kullanılan anot çamurlarının viskozite özellikleri, pilin performansı ve üretim sürecinin verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çamurlar, aktif malzeme, bağlayıcılar, solventler ve katkı maddelerinin birleşimiyle oluşur. Viskozite, çamurun işlenebilirliğini ve uygulama sürecindeki düzgünlüğü etkileyen temel bir parametredir. Ayrıca, çamurun homojen olarak karışması ve elektrot yüzeyine düzgün bir şekilde uygulanabilmesi, pilin genel kalitesini ve performansını doğrudan belirleyen faktörlerdendir. Viskozite temel olarak, kullanılan bağlayıcı malzemenin türüne bağlıdır. Örneğin PVDF, CMC ve SBR gibi lityum iyon pil elektrotları için sıklıkla kullanılan bağlayıcılar ve bu bağlayıcıların solventlere oranı çamurun viskozitesini oldukça etkilemektedir. Bu nedenle, bağlayıcı oranının ve solvent türünün dikkatlice seçilmesi gerekmektedir [78].

Lityum iyon pillerin anot çamurlarının bakır folyoya yapışma özellikleri, pilin performansı ve ömrü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Anot çamurları, aktif malzemeler (grafit gibi), bağlayıcılar (poliviniliden florür gibi) ve solventlerden oluşur. Bu çamurun bakır folyo yüzeyine düzgün bir şekilde yapışması gerekmektedir. Yapışma özellikleri, elektrot yüzeyindeki malzeme kayıplarını engeller, pilin kapasitesinin korunmasına yardımcı olur ve pilin döngüsel stabilitesini artırır [79].

Anot malzemelerinin kimyasal kararlılığı ve yüksek iletkenlik sunması, pilin hem enerji verimliliğini hem de döngü ömrünü artırmaktadır. Gelecekte, enerji yoğunluğu ve güvenlik dengesini optimize etme amacı taşıyan yeni nesil anot malzemelerinin, lityum iyon pillerin performansını daha ileriye taşıması öngörülmektedir. Bu sebepler neticesinde araştırmacılar tarafından, alternatif elektrot malzemelerinin kullanımını sağlamak için önemli araştırmalar gerçekleştirilmektedir [34]

4.2. Serigrafi Yöntemi

Serigrafi, ya da diğer ismiyle ekran baskı yöntemi mürekkep veya kaplama malzemelerinin bir şablon (ekran) vasıtası ile doğrudan bir yüzeye aktarılmasını sağlayan bir baskı tekniği olarak bilinmektedir. Bu yöntem, açık ve kapalı alanlara

sahip bir örgü (genellikle ipek, polyester veya metal) kullanılarak uygulanmaktadır. Kullanılan şablon, yalnızca belirli bölgelerden mürekkebin geçişine izin verirken, diğer alanlardan mürekkep geçişini engellemektedir. Bu işlem bir silecek vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Mürekkep, örgü üzerinden sıyrılarak yüzeye aktarılmakta ve böylece tasarım detaylarının hassas bir şekilde hedef malzemeye basılması sağlanmaktadır [75,76].

Serigrafi yöntemi hem düz hem de üç boyutlu yüzeylerde oldukça etkili bir yöntemdir ve çeşitli malzemelere (kağıt, tekstil, plastik, seramik, metal, cam) uygulanabilmektedir. Baskı işleminde kullanılan mürekkepler, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Bu da serigrafinin, dayanıklılık gerektiren uygulamalar için özelleştirilebilmesine olanak sağlamaktadır [77].



Şekil 4.1. Ekran baskı yönteminin uygulama gösterimi ve fiziksel uygulaması

Serigrafi yöntemi, geniş bir alanda uygulanabilirliği ve düşük maliyetli üretim kapasitesiyle ayrıca oldukça hızlı ve verimli bir üretim sağlamasıyla baskı ve kaplama teknolojileri arasında önemli bir yere sahiptir. Çok yönlülüğü, bu yöntemin en belirgin avantajlarından birisi olarak bilinmektedir. Ayrıca şablon tasarımındaki esneklik, karmaşık ve çok renkli desenlerin yüksek hassasiyetle üretimine olanak tanımaktadır. Bunlarla beraber serigrafi yöntemi, mürekkep kalınlığının kontrol edilebilir olması sayesinde diğer baskı tekniklerine oranla daha yoğun ve dayanıklı kaplamalar sağlayabilmektedir. Sağladığı büyük esneklik sayesinde farklı tasarımların üretimine olanak sağlaması pil teknolojisi üzerinde de büyük avantaj ortaya koymaktadır. Bu sayede özelleştirilmiş pillerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem kullanılarak üretilen pillerin giyilebilir cihazlar için beklenen esnekliği sağlaması

hacimsel anlamda da oldukça avantaj sağlamaktadır. Gösterdiği bu avantajlı özellikleriyle beraber serigrafi yöntemi, esnek elektroniklerin üretilebilmesi için en uygun yöntem olarak kendini göstermektedir [75,76]. Tüm bunların yanında, üretilen elektrot ve elektrolit mürekkeplerinin elektrokimyasal performansı oldukça önemlidir. Sağladığı tüm bu avantajların anlam kazanması açısından üretilen pillerin elektrokimyasal performansını etkileyecek parametreler dikkatle ele alınmalıdır. Kullanılan mürekkebin reolojisi, aktif malzeme parçacık boyutu ve kullanılan solventlerin türü gibi bu parametreler, yöntemin kullanılabilirliği açısından oldukça büyük önem taşımaktadır [77].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kompozit Anot Üretimi

5.1.1. Grafen oksit (GO) üretimi

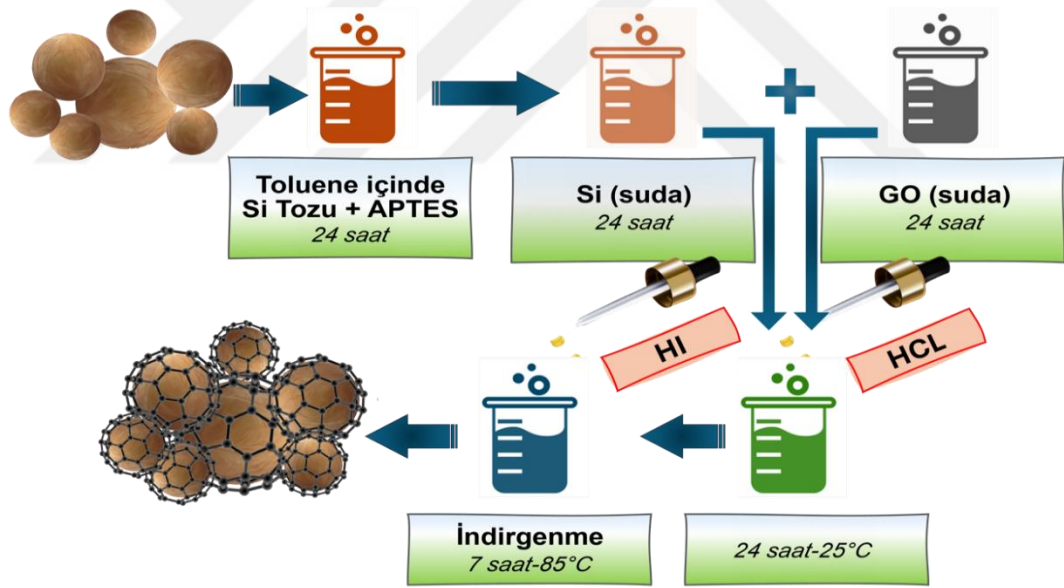
Tez çalışmasında kullanılan Grafen Oksit, modifiye edilmiş Hummers yöntemi vasıtasıyla üretilmiştir. İlk aşamada kullanılacak pulcuklu grafit, kimyasal bir ön işleme tabi tutulmuştur. Ağırlıkça 1 gram olan pulcuklu grafit, 3:1 oranında HNO₃ (nitrik asit, %65, Merck) ve H₂SO₄ (%95-97, Sigma-Aldrich) içerikli 50 mL'lik bir çözeltinin içinde 3 saat süresince manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Ardından pH değeri nötr hale gelene dek bidestile su vasıtasıyla yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrası elde edilen ürün, 80°C'lik bir etüvün içinde 12 saat süresince kurutulmak amacıyla bekletilmiştir. Kurutma işleminden sonra ürüne, 850°C ısıya getirilmiş bir kül fırın içinde 120 saniyelik süre boyunca ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmasının ardından ürün, 0.5 gram NaNO₃ (sodyum nitrat, Sigma Aldrich) içerikli 23 mL'lik sülfürik asit çözeltisi içerisinde 3 saatlik bir süreç boyunca karıştırılmış sonrasında ise 0°C'deki bir buz banyosunda soğutulma işlemine tabi tutulmuştur. Soğutma işleminden sonra ürüne, yavaş bir şekilde 3 gramlık KMnO₄ (potasyum permanganat, Merck) eklenmiştir. Ekleme işlemi sırasında sıcaklığın 20°C'nin altında olmasına dikkat edilmiştir. Buz banyosu işleminden sonra çözelti burdan çıkartılmış ve 35°C'ye ısıtılmıştır. Çözelti bu sıcaklıkta 30 dakikalık bir süreç boyunca bekletilmiştir. 30 dakikanın ardından, çözelti içerisine 46 mL bidestile su eklenmiştir. Bu süreçte sıcaklık ise 98°C'ye yükseltilmiştir. Çözelti bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Ardından çözelti, yeşilimsi sarıya bir renk tonu alana dek, 10 mL H₂O₂ (hidrojen peroksit, Sigma Aldrich) içerikli 140 mL bidestile su çözeltisi eklenmiştir. Bu işlemlerin sonrasında elde edilen çözelti, 2 saat daha karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve 100 mL HCl çözeltisi vasıtasıyla yıkanmıştır. Çözeltinin pH değeri nötr olana dek bidestile su kullanılarak yıkama işlemi devam ettirilmiştir. Tüm bu işlemler sonrası, elde edilen grafen oksit 60°C sıcaklıkta bir etüv vasıtasıyla kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

5.2. Si/iGO Üretimi

iGO-sarılmış silisyum kompozitler, tez çalışmaları kapsamında elde edilen grafen oksitler (GO) ve silisyum nanopartiküller (130 nm boyutunda, %99,9 saflıkta) kullanılarak sentezlenmiştir. Öncelikli amaç, iGO matrisi (ağırlıkça %30) içinde silisyum nanopartiküllerin (ağırlıkça %70) düzgün şekilde dağılımını sağlamaktır ve bu, GO'nun hidrofilik özelliklerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. GO'nun doğal hidrofilikliği, sulu bir çözelti içinde homojen dağılımını kolaylaştırmıştır. Ayrıca GO, yüzeyindeki karboksilik asit ve hidroksil grupları gibi oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle negatif yüklü hale getirilmiştir. GO ile entegrasyon için silisyum nanopartikülleri hazırlamak amacıyla bir yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Özellikle, silisyum nanopartiküller 24 saat süreyle 95:5 (hacim %) oranında bir toluen:3-aminopropil-trimetoksisilan (APTES) çözeltisi ile işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra, işlem görmüş nanopartiküller santrifüjleme ve deiyonize su ile çoklu yıkamaya tabi tutulmuştur. Bunu takiben, 24 saat boyunca -80°C'de dondurulmuş ve ardından herhangi bir safsızlığı ortadan kaldırmak için dondurarak kurutmaya tabi tutulmuştur. APTES ile yüzey aşılama işlemi, silisyum nanoparçacıkların etrafında hidroksil bağlarının oluşmasına yol açarak onlara pozitif bir yük kazandırmıştır. Bu yüzey modifikasyonu sadece silisyum nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemekle kalmamış, aynı zamanda elektrostatik etkileşimler yoluyla GO katmanları arasında homojen bir şekilde birleşmelerini kolaylaştırmıştır [81,82]. Kompozit malzemenin üretimi, her biri 100 ml deiyonize su içeren farklı beherlerde belirli miktarda negatif yüklü GO ve pozitif yüklü silisyum nanoparçacıkların ayrı ayrı dağıtılmasıyla başlamıştır. Hem GO hem de silisyum nanoparçacıkların kararlı bir süspansiyonunu elde etmek için 1 saat süreyle ultrasonik işlem uygulanmıştır. Daha sonra bu süspansiyonlar birleştirilmiştir. GO-Si karışımının pH değerini 2'ye ayarlamak için hidroklorik asit çözeltisi kademeli olarak eklenmiştir. GO matrisi içinde silisyumun homojen dağılımını sağlamak için karışım 4 saat daha karıştırılmıştır.

Bunu takiben, manyetik karıştırma kullanımı esnasında GO'yu indirgenmiş grafen okside (iGO) indirmek için hidroiyodik asit eklenmiştir. Elde edilen koyu kahverengi dispersiyon santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve kalan safsızlıkları gidermek için deiyonize su ile çoklu yıkamalar yapılmıştır. Daha sonra, 24 saat boyunca -80°C'de dondurulmuş ve ardından nihai Si/iGO kompozit malzemesini elde etmek için dondurarak kurutmaya tabi tutulmuştur.

Grafen oksit (GO) ve silisyum/indirgenmiş grafen oksit (Si/iGO) kompozit anotların yapısal analizi, Rigaku D/MAX 2000 cihazında Cu K α radyasyonu kullanılarak X-ışını Kırınımı (XRD) yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozit mimarilerin yüzey morfolojileri, bir FEI sistemi kullanılarak Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Kompozit yapıların element bileşimi hakkında bilgi edinmek için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ağırlık oranlarını belirlemek için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Ölçümler hava atmosferinde, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar olan bir sıcaklık aralığında, 5 °C·dk⁻¹ ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Fourier-transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR, Thermo Scientific/Nicolet iS10), sentezlenen Si/iGO kompoziti içindeki saf silisyum ve indirgenmiş grafen oksit (iGO) arasındaki bağlanma mekanizmalarını ve etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır. Örnekleri daha fazla incelemek ve GO'dan iGO'ya dönüşümü izlemek için, uyarma kaynağı olarak 523 nm Ar-iyon lazer hattına sahip bir refleks Raman mikroskobu kullanılmıştır.



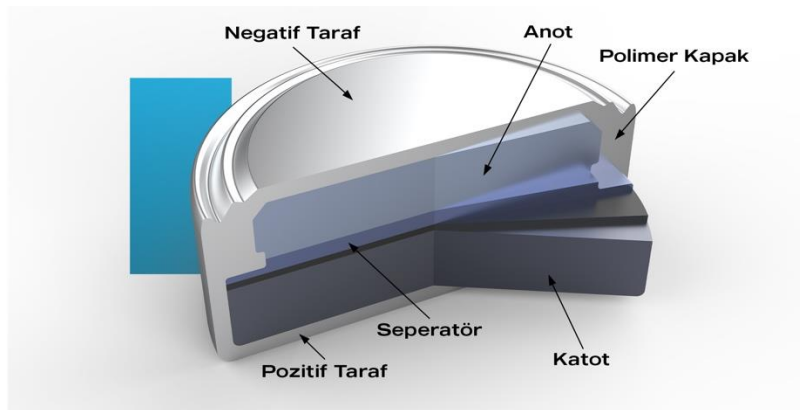
Şekil 5.1. iGO@Si kompozitinin üretim sürecinin şematik gösterimi.

5.3. iGO@Si/PEO-CMC ve iGO@Si/CMC-SBR Anot üretimi

CMC (karboksimetilselüloz) ve PEO [Poli(Etilen Oksit), ortalama $M_w=600,000 \text{ g mol}^{-1}$] ve suda kolay çözünürlüğüyle birlikte gelişmiş yapısal özellikleri söz konusu olduğu için su bazlı bağlayıcılar olarak uygun görülmüştür [83,84]. Su bazlı anot mürekkebinde kullanılmak için sentezlenen aktif malzeme Si@iGO, iletkenlik sağlanması amacıyla karbon siyahı (CB) ve bağlayıcı olması amacıyla PEO/CMC

kombinasyonu kullanılmıştır. Ardından 90:1:9 (ağırlıkça %) ağırlık oranında deiyonize su çözücüsünde birleştirilmiş ve ardından bir homojenleştirici (ISOLAB, HOMOGENIZER - light duty) ile bir saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra anot mürekkepleri, serigrafi baskı ile bakır folyo akım toplayıcı üzerine basılmıştır. Kullanılan elek, 55 μm (90/230-48 PW) ağ açıklığı bulunan SEFAR PET 90T elektir. Baskılı elektrotlar 80°C'deki etüv vasıtasıyla 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Sentezlenen su bazlı anot mürekkebini yaygın kullanılan elektrot çamuru ile karşılaştırmak için, Si@iGO/CMC-SBR kombinasyonu ile üretilmiş anot kullanılmıştır. CMC/PEO bazlı elektrotlar için elektrot tabakasının kalınlığı ve aktif madde yüklemesi sırasıyla 20 μm ve 1,45 mg/cm^2 iken, CMC/SBR bazlı elektrotlar için bu değerler 110 μm ve 3,95 mg/cm^2 şeklindedir. Basılan anotlar 12 mm çapında disk kesici ile kesilmesinin ardından, argon dolu eldiven kutusu (glovebox-MBRAUN LABstar) içerisinde, CR2032 tipi buton hücre kullanılarak, hazırlanan anot elektrotların lityum metale karşı olarak elektrokimyasal testlerinin yapılması amacıyla bir araya getirilmiştir. Sıvı elektrolit olarak ise, 1:1 EC/DEC karışımının içerisine 1 M LiPF_6 (Sigma Aldrich) şeklinde kullanılmıştır. Ardından döngüsel voltammetri (CV) ölçümleri 0,05-1,5 V (Li/Li^+ 'ya karşı) voltaj aralığında 0,1 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bir Gamry Instruments Reference 3000 cihazı kullanılarak, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) incelemeleri ± 5 mV genlikle 1000 kHz ile 100 mHz arasındaki frekanslarda gerçekleştirilmiştir. Son olarak MTI test sistemi (MTI Model BST8-MA) kullanılarak, optimize edilmiş sentetik kompozitin üretilen elektrotları 0,05C akım yoğunluğunda çevrime tabi tutulmuş ve çevrim kararlılığını ve elektrokimyasal kapasiteyi belirlemek için 0,05 ile 1,5 V arasında (Li/Li^+ 'ya karşı) hız kapasitesi testleri (0,05, 0,1, 0,2 ve 1 C'de) yapılmıştır.



Şekil 5.2. Bir CR2032 tipi buton hücrenin şematik gösterimi

5.4. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

5.4.1. FTIR analizi (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

Fourier Dönüşüm (FTIR) spektroskopisi, kimyasal bileşiklerin yapısal analizinde kullanılan güçlü bir analitik teknik olarak bilinmektedir. Bu yöntem, moleküllerin infrared (IR) ışığını absorplama özelliklerini incelemekte, kimyasal bağlar ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlamaktadır. FTIR analizi şu şekilde gerçekleşmektedir. Bir numune IR ışığı ile taranır ve farklı dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları kaydedilir, bu da bir absorpsiyon spektrumu oluşturmaktadır [85].

Spektrum, her molekül için karakteristik özellik anlamına gelen "parmak izi" bölgesini içermekte ve bu sayede hem organik hem de inorganik maddelerin tanımlanması mümkün hale gelmektedir [86].

FTIR, özellikle polimerler, biyomalzemeler, farmasötik bileşikler ve çevresel numunelerde fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Numunelerin katı, sıvı veya gaz fazında analiz edilebilmesi ve non-invaziv (dışarıdan yapılabilen ölçümler) bir yöntem olması, FTIR'ı çok yönlü bir araç haline getirmektedir. Bununla birlikte, elde edilen sonuçların doğruluğu, spektrumların uygun şekilde yorumlanmasına bağlı olmaktadır ve kompleks karışımlarda bu süreç daha karmaşık hale gelebilmektedir. FTIR analizi, malzeme bilimi, kimya, biyokimya ve çevre mühendisliği gibi birçok disiplinde kritik bir araştırma aracı olarak bilinmeye devam etmektedir [87].

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında grafen tabakası üzerinde bulunan artık fonksiyonel grupların modifikasyonu incelenmek amacıyla Si nanopartikülleri, iGO ve Si/iGO kompoziti dahil olmak üzere çeşitli malzemeler üzerinde FTIR analizi uygulanmıştır.

5.4.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

X-ışını kırınımı, malzemelerin atomik aralıklarının ve kristal yapılarının incelenmesi amacıyla kullanılan ve oldukça yaygın olan bir tekniktir. X-ışını kırınımı, her bir kristalin fazın kendine özel atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esas prensibi ile çalışır. Her bir kristalin fazın kırınım profilleri adeta bir parmak izi görevi görerek o kristali tanımlar. Bu yöntem analiz esnasında numuneyi tahrip etmemekle beraber, çok az miktarda da olsa numunelerin analizlerinin yapılmasına imkân sağlamaktadır [88].

Kullanılan X-ışınları bir katot ışını tüpü vasıtasıyla üretilmektedir ve tek renkli radyasyon üretmek amacıyla filtrelenmektedir. X-ışınları üretilirken, katot ışını tüpün içinde bir filamentı ısıtarak elektron üretir. Ürettiği elektronları istenilen hedefe doğru hızlandırmak için voltaj uygular ve hedef malzemeyi elektron bombardımanına tutar. Üretilen elektronlar, malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkaracak kadar enerji yüklendiğinde, bir nevi parmak izi olan özgün X-ışını kırınimleri üretilmiş olur [89].

X-ışını difraktometresinin geometrisi incelendiğinde, kullanılan malzeme kolimelenmiş X-ışını demeti yolunda θ açısında dönecek, X-ışını detektörünün ise difrakte olmuş X-ışınlarını toplama amacıyla bir kol vasıtasıyla 2θ açısında dönecek şekilde düzenlenmiş olduğu görülebilmektedir. Bahsedilen bu açıları korumak ve döndürmek amacındaki cihaza gonyometre olarak adlandırılmaktadır. Yaygın kullanılan toz desenlerindeki veriler X-ışını taramasında önceden belirlenen 2θ açılarında belli bir aralıkta toplanmaktadır.

X-ışını Kırınım cihazıyla kristalin malzemeler, kayaçlar, ince filmler ve polimerler gibi malzemelerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Ayrıca minerallerin ve kayaçların tanımlanması, metal ve alaşım analizleri, seramik ve çimento sanayii, ince film kompozisyonu tayini, polimerlerin analizi, ilaç endüstrisinde kullanımı olan belli bir malzeme içerisindeki safsızlıkların ve polimorfların tespiti, arkeolojide alanında tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayini gibi birden fazla alanda kullanım imkânı sağlamaktadır. Tez kapsamında Si, Si/GO ve Si/iGO kompozitlerinin yapısal bileşimi araştırılması amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılmıştır.

5.4.3. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), malzemelerin yüzey morfolojisini, topografisini ve mikroyapısal özelliklerini yüksek çözünürlükte incelemek amacıyla kullanılmakta olan ileri bir görüntüleme tekniği olarak bilinmektedir. Geleneksel Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile benzer prensipler taşımaya rağmen, FESEM, elektron kaynağı olarak alan emisyonlu bir elektron tabancası kullanması nedeniyle üstün çözünürlük ve düşük voltajlı çalışma imkânı gibi avantajlar sunmaktadır [90].

FESEM’de, elektronlar alan emisyonlu bir elektron kaynağından üretilmektedir. Bu kaynak, güçlü bir elektrik alanı altında bir tungsten filamentin ucundan elektronların

serbest bırakılmasını sağlamak üzerine çalışmaktadır. Ardından üretimi gerçekleştiren elektronlar, güçlü bir hızlandırma voltajı ile numune üzerine yönlendirilmektedir.

Bu işlemden sonra hızlandırılan elektronlar, elektromanyetik lensler kullanılarak odaklanır. Bu durum, numune yüzeyine son derece ince ve yoğun bir elektron demeti uygulanmasını sağlamaktadır. Elektron demeti numune yüzeyine çarpma gerçekleştirdiğinde farklı türlerde sinyaller oluşturmaktadır. Bu sinyaller, numunenin yüzey özelliklerini ve bileşimini ortaya çıkarmak amacıyla dedektörler vasıtasıyla toplanmaktadır. Toplanan sinyaller, numunenin farklı özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli dedektörler tarafından algılanmaktadır. Son olarak algılanan sinyaller, yazılım tarafından işlenmekte ve numunenin yüzey özelliklerini gösteren yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturulmaktadır [91].

FESEM, elektron mikroskobu teknolojisinin gelişimi açısından önemli bir adım olarak görülmektedir. Elektron mikroskoplarının temel prensipleri, henüz 1920'li yıllarda Louis de Broglie'nin maddenin dalga ve parçacık ilişkisi üzerine yaptığı çalışmalarla teorik temelleri oluşmuştur. FESEM, ilk olarak 1970'li yıllarda ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. İlk üretilen FESEM'ler, özellikle düşük voltajlı çalışma yetenekleri ve nanometre ölçeğinde görüntüleme kabiliyetleri sayesinde geleneksel SEM'lere kıyasla oldukça popüler hale gelmiştir. Bu da FESEM'in nanoteknoloji, malzeme bilimi, biyoloji ve diğer bilim dallarında hassas analizler için vazgeçilmez bir araç haline gelmesini sağlamıştır [92].

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında sentezlenen tozların ve üretilen Si@iGO kompozitinin nano boyutta morfolojik analizleri için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI, HELIOS 600) vasıtasıyla inceleme sağlanmıştır.

5.4.4. Reolojik analiz

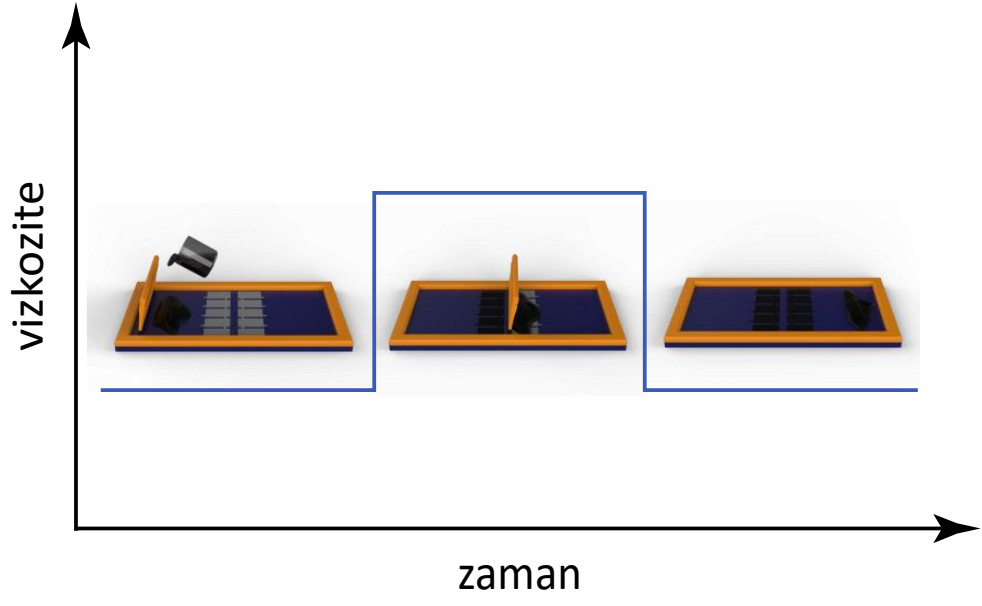
Reolojik analiz, malzemelerin mekanik özelliklerini, özellikle akış ve deformasyon gibi davranışlarını incelemek amacıyla kullanılan bilimsel bir analiz yöntemi olarak bilinmektedir. Reoloji ise başlı başına, katıların elastik davranışından, sıvıların viskoz davranışına kadar geniş bir aralıkta malzeme davranışlarını incelemeyi amaçlayan bir dal olarak bilinmektedir.

Ayrıca serigrafi gibi baskı yöntemlerinde kullanılma amacıyla üretilen mürekkepler açısından reolojik özelliklerin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bunun sebebi olarak, mürekkeplerin göstereceği reolojik özelliklerin baskı sürecindeki performansla

doğrudan alakalı olması görülmektedir. Kullanılan mürekkebin gerek viskozitesi gerek tiksotropisi gerekse de akış eğrisi gibi reolojik özellikleri, mürekkebin gösterdiği baskı kalitesi, mürekkebin substrat üzerinde yayılması ve kuruması gibi önemli parametreler için belirleyici olmaktadır. Gerekli görülen viskozitedeki mürekkepler, baskı esnasında kesintisiz ve düzgün bir akış sağlamakta, bu da istikrarlı baskı sonuçlarına ulaşılmasını sağlamaktadır. İstenilene uygun reolojik özellikleri gösteren mürekkepler, serigrafi işlemi sonrası hızlı ve kontrollü bir şekilde kuruma göstererek baskı kalitesini artırmaktadır. Ayrıca üretim hızı açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Tüm bu sebepler doğrultusunda, baskı için kullanılması hedeflenen mürekkeplerin reolojik özelliklerinin detaylı bir biçimde araştırılması gereklidir. Bu araştırmaların sonuçları baskı sürecindeki yüksek kalite ve verim gibi beklentilerin karşılanması açısından oldukça önemlidir.

Tez çalışmaları kapsamında üretimi gerçekleştirilen elektrot mürekkeplerinin reolojik özellikleri, 25°C'de 22 mm çaplı paralel plakalı bir Physica MCR-302 (Anton Paar) reometre vasıtasıyla karakterize edilmiştir. Kesme geometrisindeki numune yüklemeyle alakalı mekanik arka planı silmek amacıyla ilk olarak 60 saniye boyunca $0,5 \text{ s}^{-1}$ sabit kesme hızında ön kesme uygulanmıştır.

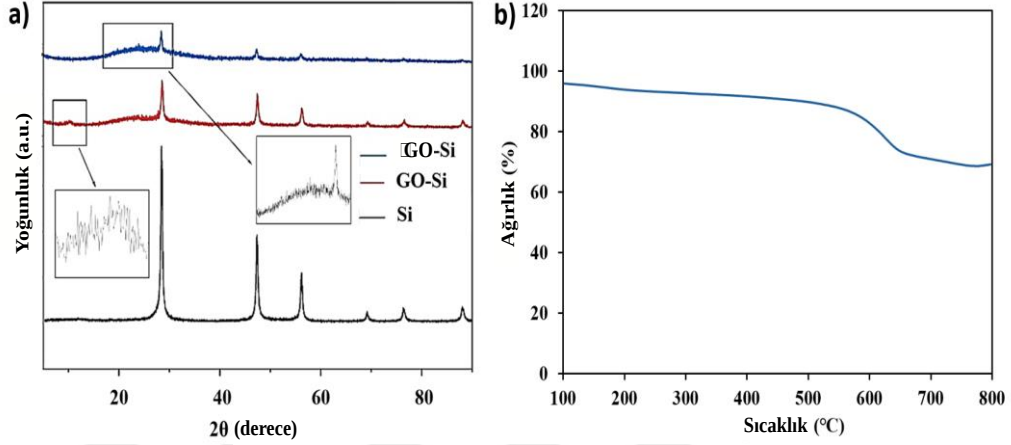
Ardından üretilen numuneler 120 saniye süresince dengelenmiş, hem kayıp (G'') modülleri hem de kesme depolaması (G'), %0,1'lik bir gerilim altında ve 1 Hz'de küçük genlikli salınımlı kesme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise 400 s süresince $0,1 \text{ s}^{-1}$ ile 100 s^{-1} (kayma hızlarının doğrusal dağılımı) aralığındaki değerler artırılmak suretiyle sabit kayma hızları elde edilmiştir. Ayrıca basılabilirlik özelliklerinin araştırılması amacıyla üç aralıklı tiksotropi testi (3ITT) uygulanmıştır. 3ITT testinin şematik gösterimi Şekil 4.3'te sunulmaktadır.



Şekil 5.3. 3 aralıklı tiksotropi testinin grafik üzerinde şematik gösterimi



6. DENEYSEL SONUÇLAR



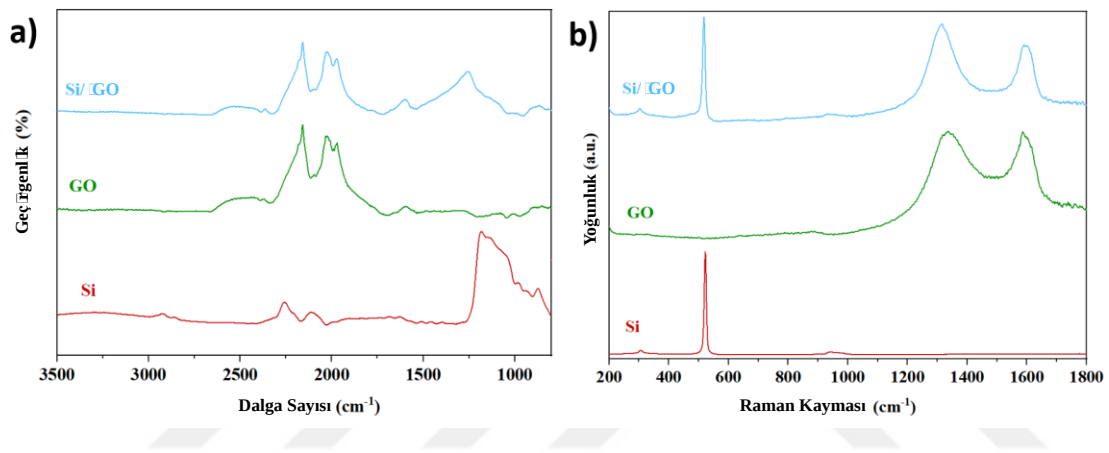
Şekil 6.1. (a) Si/iGO, Si/GO ve Si tozlarının XRD Grafiği (b) Si/iGO kompozitinin TGA eğrisi

Si, Si/GO ve Si/iGO kompozitlerinin yapısal bileşimini araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılmıştır. Şekil 5.1a'da gösterilen XRD desenleri belirgin özellikler ortaya koymaktadır. Özellikle, 28.53, 47.39, 56.21, 69.22, 76.45 ve 88.1 2θ değerlerinde gözlemlenen pikler, incelenen tüm örneklerde sırasıyla (111), (220), (311), (400), (331) ve (422) silisyum düzlemlerine karşılık gelmektedir [34]. Si/GO kompozit yapısının indirgenmesinin ardından, grafen oksit (GO) $2\theta \approx 10.42^\circ$ 'deki karakteristik yansıma pikinin kaybolması dikkat çekicidir. Buna karşılık, 18.74 ile 27.14 arasındaki 2θ aralığında yeni bir geniş pik ortaya çıkarmaktadır ve GO'nun indirgenmiş grafen okside (iGO) başarılı bir şekilde indirgendiğini göstermektedir.

Bu indirgeme işlemi silisyum nanopartiküllerin kristal yapısını değiştirmemektedir [93,94]. Ayrıca, (002) yapısıyla ilişkili 18.74 ve 27.14 aralığındaki pikin genişliği, iGO'nun nanokompozitler içinde minimum istiflenme veya yığılma ile düzgün bir şekilde dağıldığına dair kanıt sağlamaktadır [95]. Özetle, XRD analizi, Si/GO kompozitlerinin kompozit yapı içinde GO'nun indirgenmesi yoluyla Si/iGO kompozitlerine dönüşümünü doğrulamaktadır.

Hazırlanan Si-iGO kompozitinin tersinir kapasitesi ve döngü kararlılığı, bileşenlerinin göreceli içeriğinden önemli ölçüde etkilenmektedir [96]. Si nanopartiküllerinin ağırlık

oranını ölçmek için Şekil 7.1b'de gösterildiği gibi termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Si/iGO kompozit malzemesinde 500 °C ile 660 °C arasında bir ağırlık kaybı gözlenmiştir, bu da grafen yapısının bu sıcaklığa kadar termal kararlılığını göstermektedir. Gözlenen kararlılık, grafen oksidin (GO) indirgenmiş grafen okside (iGO) indirgenmesine bağlanabilir, bu da oksijen içeren grupların konsantrasyonunu azaltmaktadır. iGO'da kalan fonksiyonel gruplar daha karardır ve daha yüksek sıcaklıklarda daha yavaş bir oranda oksitlenerek termal kararlılığın artmasına neden olmaktadır [97]. Ağırlık kaybı verilerine dayanarak, kompozitteki Si içeriğinin yaklaşık ağırlıkça %70 olduğu tahmin edilmektedir.

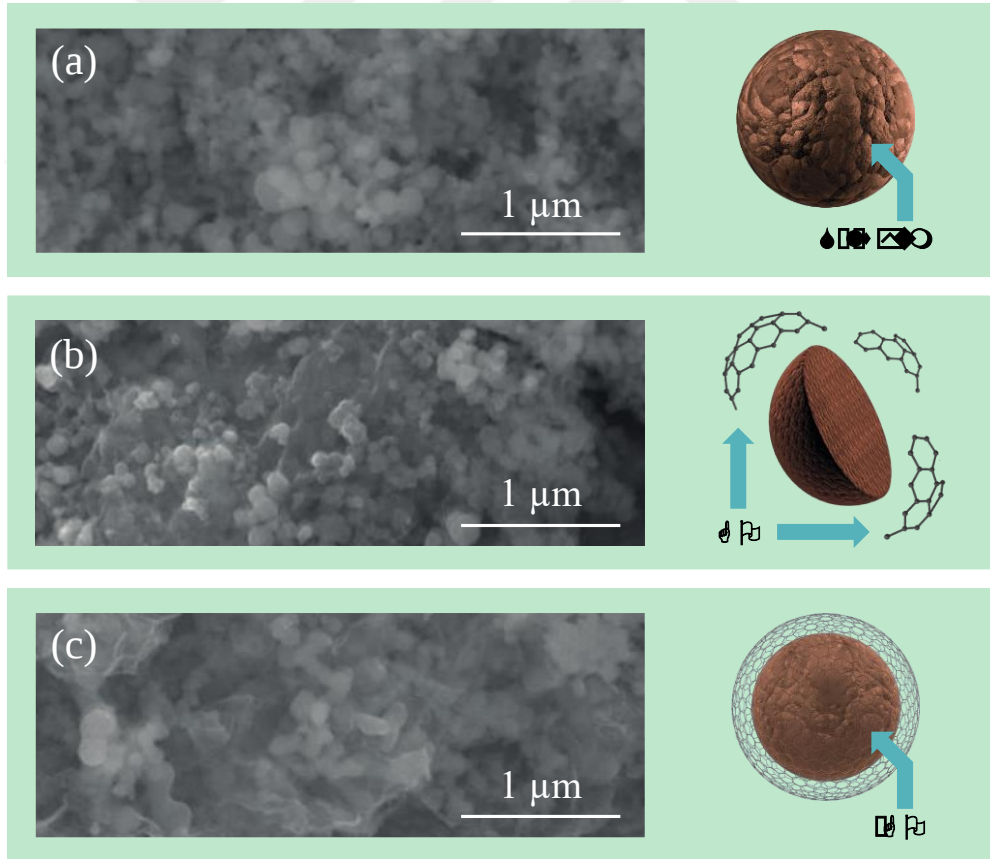


Şekil 6.2. Si nanopartikülleri, GO ve Si/iGO kompozitlerinin (a) FTIR Analizi (b) Raman analizi.

Grafen tabakası üzerindeki artık fonksiyonel grupların modifikasyonunu incelemek için Si nanopartikülleri, iGO ve Si/iGO kompoziti dahil olmak üzere çeşitli malzemeler üzerinde FTIR analizi yapılmıştır. Bu analiz belirgin Si, nanopartiküllerin yüzeyinde SiOx türlerinin varlığına işaret etmektedir. Si nanopartiküllerinin FTIR spektrumundaki O-Si sinyalleri, 1000-1200 cm⁻¹ aralığındaki gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [98,99]. iGO numunesinin spektrumundaki 1598 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ ve 2156 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla sp² hibrit C-C, C=C ve C≡N bağlarının titreşimlerine karşılık gelmektedir [98,100]. Bu gruplamalar, hazırlama işleminin kalıntı işlevselliklerinin devam ettiğini göstermektedir. Ayrıca, Si/iGO kompozitinin FTIR spektrumu, Si-O-Si bandının yoğunluğunda önemli bir azalma göstererek doğal oksit konsantrasyonunda bir düşüşe işaret etmektedir.

Malzemelerin yapısal özelliklerini daha fazla araştırmak için Raman spektroskopisi yapılmıştır. Raman analizi, GO ve Si/iGO kompozitindeki D ve G bantlarına özellikle

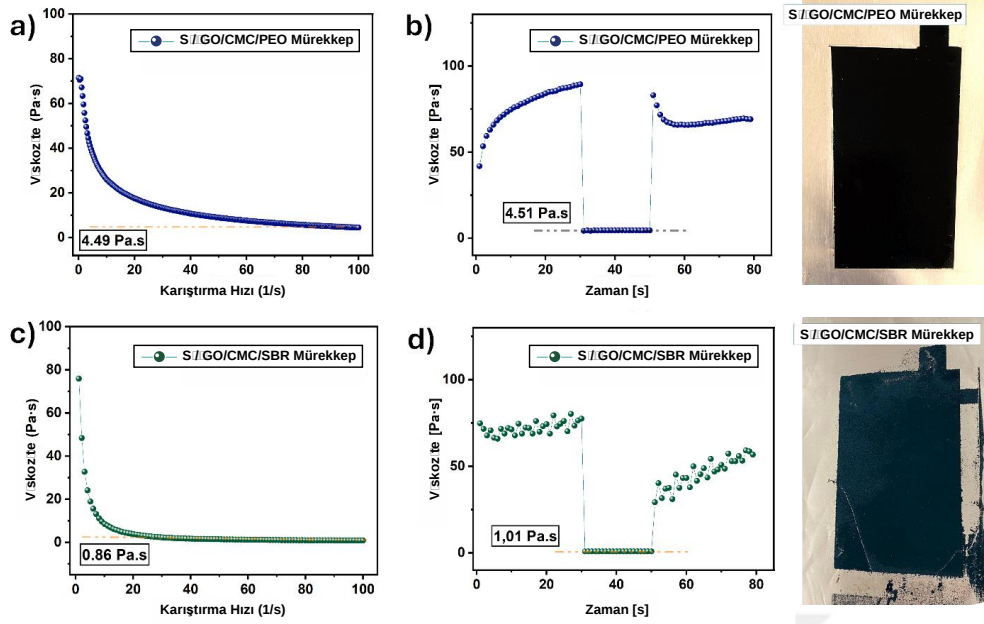
vurgu yaparak hem grafitik hem de silisyum yapılar hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Yaklaşık 1316 cm^{-1} 'de gözlenen D bandı, grafen yapısındaki düzensizlik veya kusurlarla ilişkilendirilirken, 1597 cm^{-1} civarında bulunan G bandı, sp^2 -hibritleştirilmiş karbonda C-C bağının gerilmesine karşılık gelmektedir. Her iki bant da GO spektrumunda açıkça görülmektedir [101]. (ID/IG) olarak gösterilen D ve G bantlarının yoğunluk oranı, düzensizlik derecesinin bir göstergesi olarak hizmet etmektedir ve saçılma alanlarının yanal boyutuyla bağlantılıdır [102,103]. GO için ID/IG oranı yaklaşık 1,01 iken, Si/iGO için bu oran yaklaşık 1,19'a çıkmakta ve grafen katmanları arasında Si nanopartiküllerinin interkalasyonuna ve grafenin yapısal bütünlüğünde potansiyel değişikliklere işaret etmektedir. Ek olarak, tipik olarak 518 cm^{-1} civarında gözlemlenen Si ile ilişkili pik, hem Si hem de Si/iGO spektrumlarında ortaya çıkarak kristal silisyumun varlığını doğrulamaktadır [101]. Raman analizi, FTIR verileriyle birlikte, kompozit içindeki hem Si hem de GO bileşenlerindeki yapısal değişikliklerin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamaktadır.



Şekil 6.3. FESEM Görüntüleri (a) Silisyum Partikülleri, (b) Si/GO Kompoziti, (c) Si/iGO Kompoziti

Şekil 5.3'te silisyum nanoparçacıkların morfolojik analizi ve bunların Si/GO ve ardından Si/iGO elde etmek için indirgenmesi de dahil olmak üzere kompozit malzemelere entegrasyonu gösterilmektedir. Şekil 5.3a'da gösterilen SEM analizi, ortalama boyutu yaklaşık 100 nm olan küresel Si Nanopartiküllerin varlığını göstermekte ve minimum yığılma ile düzgün bir boyut dağılımı sergilemektedir. Pürüzsüz ve düzenli yüzey morfolojisi, silisyum nanoparçacıklarının görülmeyi beklenen özellikleriyle uyumlu olduğu gözlenmektedir. Şekil 5.3b incelendiğinde ise, Si/GO kompozitinin SEM görüntüsü silisyum nanopartiküllerin grafen oksit (GO) tabakalarına başarılı bir şekilde dahil edildiği görülebilmektedir. Önemli bir şekilde, tüm silisyum nanoparçacıkları düzgün bir şekilde dağılmış ve GO nanotabakalarına sıkıca bağlanarak kimyasal reaksiyonlara girmeden dolaşık yapılar oluşturmuştur [104,105]. Şekil 5.3c'de görülebileceği gibi GO'nun indirgenmesi, silisyum nanopartiküllerinin buruşuk iGO tabakaları içine önemli ölçüde gömülmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu indirgeme işlemi, karbon-karbon (C-C) bağlarının restorasyonunu ve oksijen içeren fonksiyonel grupların çıkarılmasını içermektedir. Bu da GO ve iGO arasında kusur yoğunluğu ve kırıklılık oluşumunda farklılıklara yol açmaktadır.

Silisyum nanopartiküllerin iGO nanotabakalar üzerinde homojen bir şekilde dağılması, silisyum partiküllerinin lityum iyonları ile reaktivitesini artıran ek iç alan yaratmaktadır. Ek olarak, iGO tabakaları üzerindeki nano boşluklar entegre bir iletken ağ ve çok sayıda kanal oluşturarak etkin Li^+ difüzyonunu ve aktif malzemeye taşınmasını kolaylaştırmaktadır [106–109].



Şekil 6.4. (a) Si/iGO/CMC/PEO mürekkeplerinin reolojik davranışları ve viskoziteye karşı kayma hızları (b) Si/iGO/CMC/PEO mürekkeplerinin 3ITT testi (c) Si/iGO/CMC/SBR mürekkeplerinin reolojik davranışları ve viskoziteye karşı kayma hızları (d) Si/iGO/CMC/SBR mürekkeplerinin 3ITT testi.

Reolojik testler, üretilen Si/iGO/CMC/PEO elektrot mürekkebinin ve Si/iGO/CMC/SBR geleneksel anot mürekkebinin basılabilirliğini değerlendirmek için paralel plakalı reometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen mürekkeplerin kesme inceltme davranışları, kesme hızı rampa testi sırasında ($0,1 \text{ s}^{-1}$ ile 100 s^{-1} arasında) alınan viskozite ölçümleri ile gösterilmektedir.

Şekil 5.4.a ve 5.4.c'de gösterildiği gibi Si/iGO/CMC/PEO mürekkebi ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkebinin viskoziteleri artan kayma hızının etkisiyle sırasıyla 76,4 Pa.s'den 4,49 Pa.s'ye ve 88,6 Pa.s'den 0,86 Pa.s'ye düşmüştür.

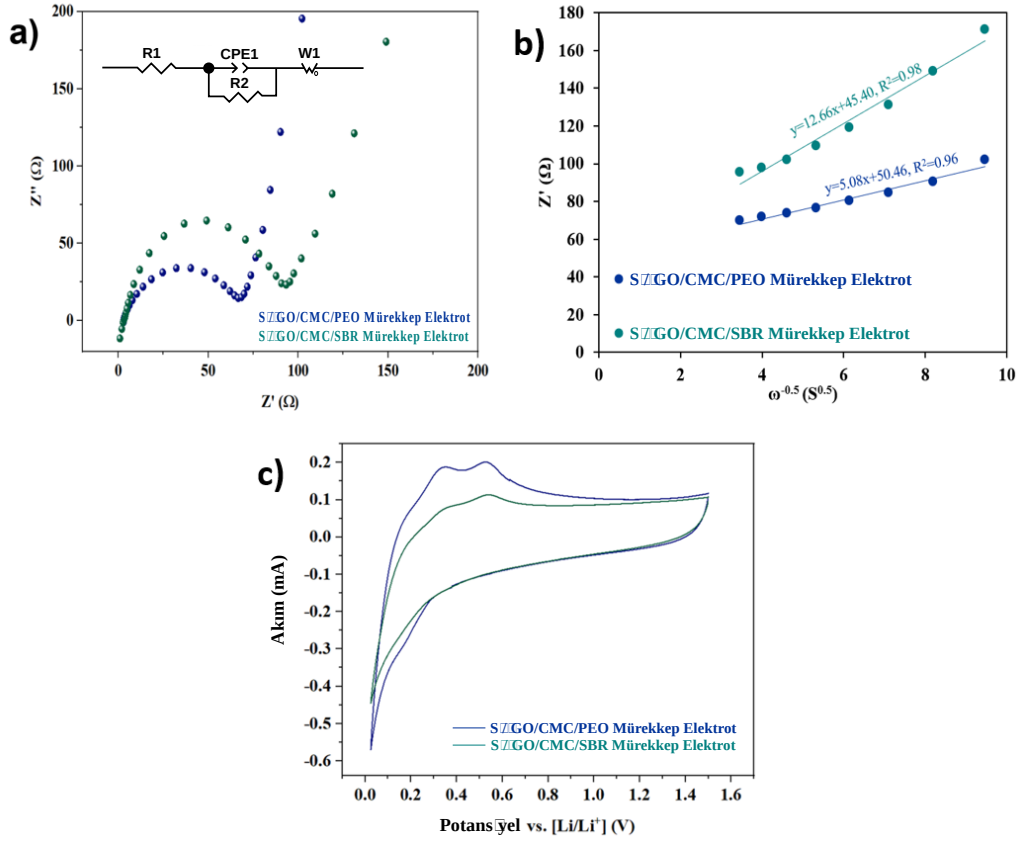
Her iki numune de sergiledikleri Newtonyen olmayan akışkan özellikleri sayesinde serigrafi baskı prosedüründe kullanım için uygun görünse de Si/iGO/CMC/SBR mürekkebinin daha hızlı bir kayma inceltmesi davranışına sahip olduğu gözlenmiştir, bu da baskı sonrası sızıntı sorunları nedeniyle düşük çözünürlüğe neden olabilmektedir. Bu düşük çözünürlük, elektrot aktif malzemeleri arasında zayıf bir iletken ağı neden olabilmektedir [110]. Her iki numunenin basılabilirliğini ayrıntılı olarak değerlendirmek için üç aralıklı tiksotropi testleri (3ITT) de gerçekleştirilmiştir.

3ITT, mürekkebin baskı performansını değerlendirmek ve baskıdan önce baskı hızı ve sileceğin alt tabakaya uyguladığı basınç gibi baskı parametrelerini belirlemek için yararlı bir araç olarak bilinmektedir. Öte yandan, bu baskı simülasyon testi yardımıyla,

doku kalitesi ve sızıntı sorunları olasılığı, 3ITT'nin üçüncü adımında meydana gelen “geri kazanım süreleri” ile anlaşılabilir.

Numuneler daha sonra serigrafi baskı sürecini simüle etmek için üç farklı aralıkta değişen kesme hızlarına tabi tutularak değerlendirilmiştir. Şekil 5.4.b ve 5.4.d'de gösterildiği gibi referans aralık (0-30 s), yüksek kesme aralığı (30-50 s) ve rejenerasyon aralığı (50-80 s) şeklindedir. Bulgular, sileceğin mekanik basıncı altında tipik tiksotropik akış davranışını göstermektedir ve serigrafi baskının sıkma prosedürü sırasında kullanılan gibi farklı hızların yapısal bir değişikliğe neden olduğu gözlenmektedir [110]. Seviyelendirme süresi olarak da adlandırılan toparlanma süresi, basılabilirlik için çok önemlidir. Baskıdan sonra kısa bir toparlanma süresi, ayırma sürecinde başarısızlıklara (elek ağ dokularının alt tabakaya aktarılması gibi) neden olabilmekte veya kuruma esnasında boşluklar bırakabilmektedir. Öte yandan, aşırı uzun bir toparlanma süresi, sıvıya benzeyen ve gerekli boyutları ve dokuları karşılayan bir desen oluşturmayan bir mürekkeple sonuçlanabilmektedir.

Şekil 5.4.d'de gösterildiği gibi, Si/iGO/CMC/SBR, Si/iGO/CMC/PEO mürekkebinden daha fazla kayma incelmesi davranışı sergilemektedir, bu da başarılı baskı elde etmek için silecek basıncı ve baskı hızı gibi baskı parametrelerini kontrol etmek adına dar bir aralık olduğu anlamına gelmektedir. Öte yandan, reolojik özellik karşılaştırma testleri Si/iGO/CMC/PEO mürekkebinin toparlanma süresinin Si/iGO/CMC/SBR mürekkebinden daha kısa olduğunu göstermektedir. Bu durum, Si/iGO/CMC/SBR mürekkebine kıyasla Si/iGO/CMC/PEO mürekkebinin kontrol edilebilir kesme incelmesi davranışı ve daha kısa toparlanma süresi sayesinde baskı yöntemlerine daha uygun olduğunu ve nihai elektrotta iletken bir ağ sağlamak için gerekli olan yüksek çözünürlüklü dokuların elde edilmesini mümkün kıldığını göstermektedir.



Şekil 6.5. Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotları (a) Elektrokimyasal testlerden önce Nyquist eğrileri (b) Z' vs. $\omega^{-0.5}$ arasındaki doğrusal ilişki (c) 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında 0,05 ila 1,5 V arasında döngüsel voltametri eğrileri.

Si/iGO/CMC/PEO baskılı elektrodun elektrokimyasal performansını araştırmak için, Şekil 5.5.a'da gösterildiği gibi CV ve şarj-deşarj testinden önce empedans ölçümleri yapılmıştır. Özellikle, empedans spektrumu, yüksek frekans bölgesinde sıkıştırılmış bir yarım daire ve düşük frekans aralığında eğimli bir çizgi ile karakterize edilen ayırt edici bir model sergilemektedir.

Bu empedans profili Şekil 5.5.a'nın sol üst köşesindeki eşdeğer devre şeması kullanılarak açıklanabilmektedir. Bu devrede R_1 , elektrolit ve elektrodu (R_s) kapsayan omik direnç karşılık gelmektedir. R_2 elektrokimyasal reaksiyonları yöneten yük transfer direncini temsil etmektedir (R_{ct}). CPE çift katmanlı kapasitansı ifade etmektedir. W ise difüzyon kontrollü Warburg empedansını temsil etmektedir. R_1 direnci her iki elektrot tipi için benzer olsa da R_{ct} yük transfer direncinde dikkate değer bir fark gözlenmektedir. Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR elektrotlarının R_{ct} dirençleri Gamry Software'in Echem Analysis aracı ile sırasıyla 65,7 ohm ve 92,5 ohm olarak hesaplanmıştır. 25 °C'deki Li⁺ difüzyon katsayıları Si/iGO/CMC/PEO elektrot

için $7.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrot için $1.26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. (Elektrot malzemesinin Li^+ difüzyon katsayısı, düşük frekans bölgesinde Z_{real} 'e karşı $\omega^{-0.5}$ grafiğinin eğiminden türetilen Warburg faktörü (σ) kullanılarak hesaplanabilir (Şekil 5.5b). Bu ilişki Denklem 5.1 ve 5.2 ile açıklanmaktadır;

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

$$Z_{\text{real}} = R_o + R_{ct} + \sigma \omega^{-0.5} \quad (6.2)$$

Burada R, T, A, n, F, C ve σ sırasıyla gaz sabiti, mutlak sıcaklık, elektrot yüzey alanı, elektron sayısı, Faraday sabiti, lityum iyon konsantrasyonu ve Warburg faktörüdür [111,112]).

Bu bulgular Si/iGO/CMC/PEO nanokompozitinin daha düşük yük transfer direnci ve daha yüksek Li^+ difüzyon katsayısı sergilediğini ve bunların hızlı şarj ve deşarj süreçleri için avantajlı olduğunu göstermektedir.

Bunlar SBR ve PEO'nun farklı moleküler yapılarına bağlanmaktadır. SBR, tekrarlanan döngü stresi altında batarya elektrotlarının dayanıklılığını sağlamak için kritik olan gelişmiş esneklik ve tokluk dahil olmak üzere avantajlı mekanik özellikleriyle bilinmektedir.

Bununla birlikte, SBR'nin elektrot matrisi içindeki iyonik iletme katkısı minimumdur, çünkü birincil rolü mekanik bütünlüğü ve elektrot kohezyonunu arttırmaktır. Bunun tersine, PEO elektrot yapısına mekanik destek sağlamakta ve elektrotun iyonik iletkenliğini geliştirmede çok önemli bir rol oynamaktadır. PEO'daki eter oksijen grupları lityum iyonları için güçlü bir afiniteye sahiptir ve bu da elektrot matrisi boyunca iyonik iletimi önemli ölçüde kolaylaştırmaktadır [76,113]. PEO'nun iyon transfer mekanizması, segmental hareketi (Zincir içi ve zincirler arası hareketlilikler) olarak açıklanabilmektedir. PEO'nun zincir hareketliliği nedeniyle oda sıcaklığında bile hızlı iyon transferi sağlayabildiği de bilinmektedir [114]. Şekil 5.5.a ile örneklendirilen EIS analizi, CV analizinden elde edilen gözlemlerle uyumlu, destekleyici ve tamamlayıcı kanıtlar sunmaktadır. Bu durum, Si/iGO kompozit

elektrotların elektrokimyasal performansının belirlenmesinde, özellikle elektrot direnci ve iyonik taşınım açısından bağlayıcı seçiminin kritik rolünü vurgulamaktadır.

Basılı elektrotların yarım hücrelerdeki elektrokimyasal performanslarını değerlendirmek için CV testleri yapılmıştır (Li/Li⁺'a karşı). Bu, Şekil 6.5.c'de gösterildiği gibi, döngü süreci sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları hakkında kapsamlı bilgi edinmek için gerçekleştirilmiştir. İncelenen voltaj aralığı 0,05 ila 1,5 V arasında değişmekte olup, tarama hızı 0,1 mV s⁻¹'dir. İlk katodik taramada, yaklaşık 0,05 ila 1 V (vs. Li/Li⁺) voltaj aralığında belirgin ve geniş bir indirgeyici pik gözlenmektedir. Bu pik elektrolitin ayrışmasına ve katı elektrolit arayüzey (SEI) filminin oluşumuna atfedilmektedir. Bu pikin sonraki taramalarda azaldığı gözden kaçmamalıdır [115].

Katodik taramalar sırasında gözlemlenen indirgeme pikleri iki temel elektrokimyasal süreçle ilişkilidir: Li-Si alaşımlama reaksiyonu ($\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}$) ve lityumun indirgenmiş grafen oksit (iGO) katmanlarına interkalasyonu [116]. Şarj işlemi sırasında, Li/Li⁺'ya karşı yaklaşık 0,32 ve 0,55 V'ta iki kayda değer anodik pik tespit edilmiştir. Bu pikler, lityum-iyon çıkarma işlemi sırasında kristalin Li₁₅Si₄ ve amorf Li_xSi türlerinin bir arada bulunduğunu göstermektedir [117].

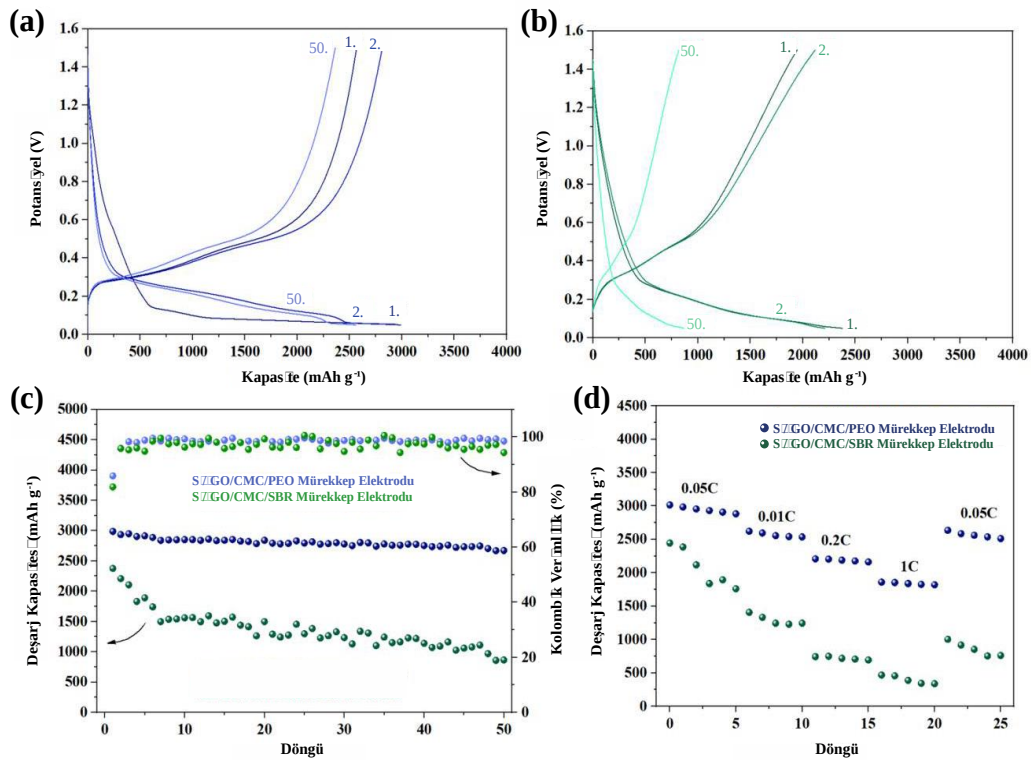
Anodik pikler, sonraki döngüler boyunca ilerledikten sonra kademeli olarak daha geniş ve daha belirgin hale gelmektedir. Bu gözlem, hızlı döngüsel voltammetri ölçümleri sırasında silisyum (Si) partiküllerinin kademeli olarak aktive olduğunu ve buna lithasyon/delithasyon süreçleri sırasında Si kristalliğinin bozulmasının eşlik ettiğini göstermektedir [118].

Her iki mürekkep elektrodu için CV profilleri karşılaştırıldığında, Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrodu için gözlemlenen anodik pik yoğunluklarının Si/iGO/CMC/PEO mürekkep elektroduna göre önemli ölçüde daha düşük olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, katodik pikler söz konusu olduğunda, Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrodu, iki bağlayıcı sistem arasında elektrokimyasal aktivitede belirgin bir fark olduğunu gösteren fark edilebilir bir pik sergilememektedir. Daha önce empedans ölçümleri bölümünde bahsedilen farklı yük transfer dirençleriyle de ilgili olan bu gözlemlenen farklılık, elektrotların reaksiyon mekanizmalarını doğrudan etkilemektedir.

Dikkat çekici bir şekilde, iGO'nun sisteme entegrasyonu, elektrot/elektrolit arayüzündeki yük aktarım direncinde kayda değer bir azalmaya neden olarak elektrik iletkenliğini artırmaktadır [119]. Yük aktarım direncindeki bu azalma, lityum ekleme

ve çıkarma ile ilişkili elektrokimyasal süreçlerin kinetik performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir [118].

Ayrıca, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı gibi iGO'nun doğasında bulunan istisnai özellikler, elektrolit infiltrasyonunu kolaylaştırmada çok önemli bir rol üstlenmektedir. Ek olarak, bu özellikler önemli hacim değişikliklerinden kaynaklanan zorlukları hafifletmekte [104] ve sonuç olarak genel sistemin iç direncini azaltmaktadır [109]. Şekil 5.6.a'da gösterildiği gibi EIS analizinin, CV analizinde gözlemlenen olgularla uyumlu doğrulayıcı ve tamamlayıcı bilgiler sağladığı görülebilmektedir.



Şekil 6.6. a) Si/iGO/CMC/PEO ve (b) Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının 0,05 C'de 0,05V ile 1,5V arasında 1., 2. ve 50. döngüler için deşarj/şarj eğrileri V. (c) Döngü performansı ve Kolombik verimliliği ile döngü numarası (d) Hazırlanan mürekkep elektrotlarının hız kapasitesi.

Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının elektrokimyasal performansları galvanostatik şarj-deşarj deneyleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Şekil 5.6.a ve 5.6.b, Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının bir Lityum hücre düzeneği kullanılarak birinci, ikinci ve elli döngü boyunca şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir. Bu testler, 0,05 V ile 1,5 V arasında verilen 0,05C akım yoğunluğu kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Si/iGO/CMC/PEO mürekkep elektrotlarının ilk ve sonraki döngüleri arasındaki deşarj modellerindeki farklılıklar, indirgenmiş grafen oksit (iGO) tabakalarının geniş yüzey alanına ve silisyum (Si) yüzeyinde elektrolit ayrışmasının başlamasına bağlanabilir, bu da görülebildiği edildiği gibi bir katı elektrolit arayüzey (SEI) tabakasının oluşumunu işaret etmektedir [101,116]. Deşarj profilindeki büyük voltaj genişliği, lityumun iGO boyunca iletilmesini ve elektrot üzerinde Li-Si fazları oluşturmak için iGO/Si yapısına karıştığını göstermektedir.

Temel mekanizmalar öncelikle Li-Si fazlarının üretimi ve deformasyonunu içermesine rağmen, elektrot yüzeyindeki Li^+ iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu da tersinir kapasiteye katkıda bulunmaktadır [101,118]. İlk döngü sırasında Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarında belirgin deşarj profilinin olmaması, Şekil 6.6.b, yardımcı bağlayıcı malzemelerin, PEO ve SBR'nin elektrolit ile farklı etkileşimlerine bağlanabilir. PEO'nun eter oksijen grupları hızlı iyon taşınımı ve interkalasyonu sağlar, SBR iyon taşınımını etkili bir şekilde kolaylaştırmayabilir. Ayrıca, PEO'nun film oluşturma özellikleri elektrot-elektrolit temasını iyileştirerek, SBR'de o kadar belirgin olmayabilecek etkili lityum-iyon difüzyonuna yardımcı olmaktadır [71,113].

Spesifik deşarj kapasiteleri açısından, Si/iGO/CMC/PEO mürekkep elektrodu ilk döngü sırasında 2988 mAh g^{-1} deşarj kapasitesi göstermektedir. Buna karşılık, Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrodu 2375 mAh g^{-1} ile daha düşük bir deşarj kapasitesi göstermektedir.

Deşarj kapasiteleri 50 döngüden sonra sırasıyla 2671 mAh g^{-1} ve 866 mAh g^{-1} 'e düşerek, ilgili başlangıç döngüsü kapasitelerinden %89 ve %36'lık kapasite tutma oranları göstermektedir. Bu kapasite değerleri, mürekkep elektrotlarının içindeki toplam Si/iGO kütlesine göre hesaplanmıştır.

Grafen doğrudan kapasiteyi artırabilse de, Si/Grafen kompozit elektrotlardaki ana işlevi çevrim kararlılığını artırmak, iletkenliği güçlendirmek ve mekanik destek sunmaktır. Silisyum yaklaşık 4200 mAh g^{-1} gibi oldukça yüksek bir teorik kapasiteye sahip olduğundan, bu tür kompozitlerde kapasitenin çoğunu sağlamaktadır. Yine de iGO'nun tüm lityum depolama sürecine katkısını göz ardı edilmemelidir. Teorik kapasitesi $\sim 744 \text{ mAh g}^{-1}$ olan iGO, lityum-iyon adsorpsiyonu ve interkalasyonu için ek aktif bölgeler sağlamaktadır. Ayrıca, güçlü yapısı ve mükemmel elektrik iletkenliği, silisyumun hacimsel genişlemesini tamponlayarak ve iletken bir ağ oluşturarak genel

elektrokimyasal performansı iyileştirmektedir. Sonuç olarak, gözlenen performans Si ve iGO'nun sinerjik etkisinden, özellikle de döngü sırasında stabilite ve kapasite tutma açısından etkilenmektedir [101,111,120].

Şekil 5.6.c, her iki mürekkep elektrot konfigürasyonu için sağlam kapasite tutma ve döngü stabilitesini temsil etmektedir. 50 döngüden sonra, Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının Kolombik verimlilikleri başlangıçta %86 ve %82 iken sırasıyla %99 ve %96'ya yükselmiştir. Bu sonuçlar, Si/iGO/CMC/PEO mürekkep elektrotlarının uygun elektrokimyasal özelliklerini ve döngü kararlılığını vurgulayarak gelişmiş enerji depolama uygulamaları için vaat ettiklerini doğrulamaktadır.

Şekil 5.6.d, Si/iGO/CMC/PEO hız kapasitesi ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının akım hızlarını 0,05C'den 1C'ye ve tekrar 0,05C'ye ayarlayarak değerlendirilmesini göstermektedir. 0,05C, 0,01C, 0,2C ve 1C'deki ortalama deşarj özgül kapasiteleri Si/iGO/CMC/PEO için sırasıyla 2938, 2285, 2178 ve 1828 mAh g⁻¹ ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotları için 2073, 1291, 722 ve mAh g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

1C'den 0,05C'ye dönüldüğünde, Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının tersinir kapasitesi sırasıyla 2566 mAh g⁻¹ ve 858 mAh g⁻¹ değerlerine ulaşmaktadır.

Silisyum nanopartikül aglomerasyonunu önleyerek ve lithasyon ve delithasyon işlemleri sırasında mekanik stresi en aza indirerek, 3 boyutlu iGO yapısı içinde silisyumun homojen dağılımı, mürekkep elektrodunun üstün çevrim performansına, tersinir kapasitesine ve hız kabiliyetine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Ayrıca iGO, Si/iGO kompozitinin gelişmiş elektrokimyasal performansını koruyarak verimli elektron ve iyon transfer kinetiğini ve sürekli elektrik temasını teşvik etmektedir [65,101].

Bağlayıcıların farklı moleküler yapıları nedeniyle, etkilenen iyon transfer mekanizmaları ve döngüsellikler Si/iGO/CMC/PEO ve Si/iGO/CMC/SBR mürekkep elektrotlarının farklı deşarj spesifik kapasitelere sahip olmasına neden olmaktadır. Sonuçlar, PEO'nun lityum iyonları için güçlü afinitesi ve film oluşturma yetenekleri gibi gözlenebilen özellikleri nedeniyle SBR'ye kıyasla üstün iyon taşıma mekanizması ve elektrot stabilitesi ile öne çıktığını göstermektedir [71,113]. Ayrıca PEO,

elektrodun kohezyonunu ve yapışkanlığını artırarak kapasitenin korunmasını iyileştirmektedir [71].

Bu farklılıklar, PEO bazlı elektrotların SBR bazlı elektrotlardan sürekli olarak daha iyi performans gösterdiği farklı akım yoğunluklarında ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, Si/iGO/CMC/SBR ile karşılaştırıldığında, yüksek akım hızlarından düşük akım hızlarına dönüldüğünde Si/iGO/CMC/PEO'da gösterilen daha yüksek tersinir kapasite, üstün kararlılık ve performansın korunmasına işaret etmektedir.





7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kabuk yapılı Si/iGO nanokompozit anot malzemeleri, silisyum bazlı negatif elektrotlarla ilişkili zorlukların üstesinden gelmek için başarıyla sentezlenmiştir: hacim genişlemesi sorununun üstesinden gelmek için Si partikülleri iGO ile sarılmış, düşük iletkenlik ve zayıf çevrim kararlılığının üstesinden gelmek için Si partikülleri arasında iGO katmanları ile iletken bir ağ sağlanmıştır. Sentezlenen anot aktif malzemeleri, uygun reolojik özelliklere sahip elektrot mürekkebi formlarında başarıyla hazırlanmış ve serigrafi ile basılmıştır. Si/iGO/CMC/PEO mürekkebinin reolojik özellikleri, Si/iGO/CMC/SBR elektrot mürekkebine kıyasla daha uygun viskozite sergilemiş ve bu da onu serigrafi yoluyla işlemeye uygun hale getirmiştir. Si/iGO/CMC/PEO mürekkep tabanlı baskılı elektrotlar, hem nanokompozit sentez yönteminin hem de serigrafi baskıya dayalı geliştirilen üretim yönteminin iyi kombinasyonu sayesinde, Si/iGO/CMC/SBR elektroduna ($92,5 \text{ ohm}$ ve $1,26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) kıyasla daha düşük bir yük aktarım direnci ($65,7 \text{ ohm}$) ve daha yüksek bir Li^+ difüzyon katsayısı ($7,83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sergilemiştir. Bu özellikler Si/iGO/CMC/PEO nanokompozitini hızlı şarj ve deşarj işlemleri için daha elverişli hale getirmektedir. CMC/PEO bazlı baskılı elektrot $0,05\text{C}$ 'de 50 döngüden sonra 2988 mAh g^{-1} kapasite sergilemektedir. Ayrıca, deşarj kapasitesinin korunması %89'dur. 50 şarj-deşarj döngüsü boyunca tatmin edici bir döngü kararlılığı sergileyerek anot için umut verici kapasiteler göstermiştir. Bu nedenle, elektrot üretiminin baskı yöntemlerine başarılı bir şekilde entegre edilmesi, daha verimli ve çevre dostu enerji depolama çözümlerinin önünü açarak basılı pil teknolojisini ilerletme potansiyeli sunmaktadır. Ayrıca, geliştirilen yeni elektrot baskı yöntemi, pahalı ve karmaşık elektrot üretim hatlarının yerini alabilecek basitleştirilmiş üretim süreci nedeniyle stratejik öneme sahiptir.

Üretimi gerçekleştirilen anot formülasyonları, çeşitli katotlarla beraber kullanılarak anot-katot optimizasyonu incelenebilir. Ayrıca kullanılan formüllerin torba bataryalar için de uygun hale getirilmesi, tartışılabilir.

Ayrıca araştırmanın derinliğini arttırmak açısından, testi gerçekleştirilen hücreler çevrim sonrasında açılmak suretiyle içerisindeki anotlar, FESEM aracılığı ya da daha

net görüntü sağlayan ve gelişmiş TEM altında incelenerek gösterdiği yapısal bozunmalar ve değişimler daha net şekilde analiz edilebilir ve sebepleri araştırılabilir.

Baskı (serigrafi) aşaması, daha profesyonel sistemlerle gerçekleştirilerek sonuçlar gözlemlenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Q. Dong, M. Wang, X. Huang, B. Hong, Y. Lai, Gradient design for constructing artificial SEI layer towards high-performance Lithium metal batteries, *Electrochim. Acta* 442 (2023) 141914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141914>.
- [2] C.H. Jung, H. Shim, D. Eum, S.H. Hong, Challenges and recent progress in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) cathodes for lithium ion batteries, *J. Korean Ceram. Soc.* 58 (n.d.) 1–27.
- [3] F.J. Dian, R. Vahidnia, A. Rahmati, Wearables and the Internet of Things (IoT), applications, opportunities, and challenges: A Survey, *IEEE Access* 8 (n.d.) 69200–69211.
- [4] S. Nižetić, P. Šolić, D. López-de-Ipiña González-de-Artaza, L. Patrono, Internet of Things (IoT): Opportunities, issues and challenges towards a smart and sustainable future, *J. Clean. Prod.* 274 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122877>.
- [5] P. Wu, C. Guo, J. Han, K. Yu, X. Dong, G. Yue, H. Yue, Y. Guan, A. Liu, Fabrication of double core-shell Si-based anode materials with nanostructure for lithium-ion battery, *RSC Adv.* 8 (2018) 9094–9102. <https://doi.org/10.1039/c7ra13606d>.
- [6] M. Tokur, M. Jin, ... B.S.-A. applied materials &, undefined 2020, Stress bearing mechanism of reduced graphene oxide in silicon-based composite anodes for lithium ion batteries, *ACS Publ. Tokur, MY Jin, BW Sheldon, H AkbulutACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020•ACS Publ. 12 (2020) 33869. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10064>.
- [7] K. Feng, M. Li, W. Liu, A. Ghorbani Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen, K. Feng, M. Li, W. Liu, A.G. Kashkooli, Z. Chen, X. Xiao, M. Cai, Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: from fundamentals to practical applications, *Wiley Online Libr.* Feng, M Li, W Liu, AG Kashkooli, X Xiao, M Cai, Z ChenSmall, 2018•Wiley Online Libr. 14 (1613). <https://doi.org/10.1002/sml.201702737>.
- [8] R.E. Sousa, C.M. Costa, S. Lanceros-Méndez, Advances and Future Challenges in Printed Batteries, *ChemSusChem* 8 (2015) 3539–3555. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201500657>.
- [9] A. Gören, J. Mendes, H. Rodrigues, ... R.S.-J. of P., undefined 2016, High performance screen-printed electrodes prepared by a green solvent approach for lithium-ion batteries, *ElsevierA Gören, J Mendes, HM Rodrigues, RE Sousa, J Oliveira, L Hilliou, C. Costa, MM SilvaJournal Power Sources*, 2016•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531631401X> (accessed January 29, 2025).

- [10] F. Tunca, A. Sevinç, S. Usta, T. Çetinkaya, ... H.A.-E., undefined 2024, Optimization of NMC cathode inks for cost-effective and eco-friendly screen-printed lithium-ion batteries, ElsevierFS Tunca, Sevinç, S Usta, T Çetinkaya, H Akbulut, M TokurElectrochimica Acta, 2024•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468624006704> (accessed January 29, 2025).
- [11] R. Søndergaard, ... M.H.-J. of P., undefined 2013, Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials, Wiley Online Libr. Søndergaard, M Hösel, FC KrebsJournal Polym. Sci. Part B Polym. Physics, 2013•Wiley Online Libr. 51 (2012) 16–34. <https://doi.org/10.1002/polb.23192>.
- [12] H.W. Choi, T. Zhou, M. Singh, G.E. Jabbour, Recent developments and directions in printed nanomaterials, Nanoscale 7 (n.d.) 3338–3355.
- [13] W. Bauer, D.N.-C. International, undefined 2014, Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries, ElsevierW Bauer, D NötzelCeramics Int. 2014•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213010961> (accessed January 29, 2025).
- [14] M. Park, S. Hyun, S.N.-J. of power sources, undefined 2006, Characterization of a LiCoO₂ thick film by screen-printing for a lithium ion micro-battery, ElsevierMS Park. SH Hyun, SC NamJournal Power Sources, 2006•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530501623X> (accessed January 29, 2025).
- [15] M. Park, S. Hyun, S.N.-E. Acta, undefined 2007, Mechanical and electrical properties of a LiCoO₂ cathode prepared by screen-printing for a lithium-ion micro-battery, ElsevierMS Park. SH Hyun, SC NamElectrochimica Acta, 2007•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607008171> (accessed January 29, 2025).
- [16] M. Tokur, Çok bileşenli hibrit nanomimarili silisyum/grafen/karbon nanofiber negatif elektrotların geliştirilmesi, Acikbilim.Yok.Gov.TrM Tokuracikbilim.Yok.Gov.Tr (n.d.). <https://acikbilim.yok.gov.tr/handle/20.500.12812/452060> (accessed January 29, 2025).
- [17] B. JOHANSSON, Abroad and typology of energy and securit, Energy 53 (n.d.) 199–205,.
- [18] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, Energy Sci. Eng. 3 (n.d.) 385–418.
- [19] G.E. Blomgren, The development and future of lithium ion batteries, J. Electrochem. Soc. 164 (n.d.) 5019.
- [20] A. Esmanski, Silicon inverse opal-based materials as electrodes for lithium-ion batteries: synthesis, characterisation and electrochemical performance, (2008). https://www.collectionscanada.gc.ca/obj/thesescanada/vol2/002/NR57985.PDF?is_thesis=1&oclc_number=755208611 (accessed January 29, 2025).
- [21] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, J. Power Sources 162 (n.d.) 1379–1394.

- [22] M.F. Lagadec, R. Zahn, V. Wood, Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators, *Nat. Energy* 4 (n.d.) 16–25.
- [23] F.S. Tunca, Lityum iyon piller için yazdırılabilir NMC katot mürekkeplerinin sentezi, (n.d.).
- [24] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* 22 (n.d.) 587–603.
- [25] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today* 18 (n.d.) 252–264.
- [26] P.A. Nelson, S. Ahmed, K.G. Gallagher, D.W. Dees, Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles, (n.d.).
- [27] B.K. Sovacool, A. Hook, M. Martiskainen, A. Brock, B. Turnheim, The decarbonisation divide: contextualizing landscapes of low-carbon exploitation and toxicity in Africa, *Glob. Environ. Chang.* 60 (n.d.) 102028.
- [28] K. Akhmetova, F. Sultanov, ... A.M.-J. of P., undefined 2024, Advances in multi-element doping of LiFePO₄ cathode material for capacity enhancement in Li-ion batteries, ElsevierK Akhmetova, F Sultanov, A Mentbayeva, N Umirov, Z Bakenov, B TatykayevJournal Power Sources, 2024•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775324014836> (accessed January 29, 2025).
- [29] R. Fang, K. Chen, L. Yin, Z. Sun, F. Li, H.M. Cheng, The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithiumsulfur batteries, *Adv Mater* 31:e180086 (n.d.).
- [30] S. Kim, D. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries, *Adv Energy Mater* 2 (n.d.) 710–21.
- [31] J. Tirado, R. Santamaría, G. Ortiz, R.M.- Carbon, undefined 2007, Tin–carbon composites as anodic material in Li-ion batteries obtained by copyrolysis of petroleum vacuum residue and SnO₂, ElsevierJL Tirado, R Santamaría, GF Ortiz, R Menéndez, P Lavela, JM Jiménez-Mateos, FJG GarcíaCarbon, 2007•Elsevier (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307001315> (accessed January 29, 2025).
- [32] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (n.d.) 2930–2946.
- [33] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (n.d.) 547.
- [34] J. Tarascon, M.A.- nature, undefined 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.Com*JM Tarascon, M Arman. 2001•nature.Com (2001). <https://www.nature.com/articles/35104644> (accessed January 29, 2025).

- [35] U. Kasavajjula, C. Wang, A.A.-J. of power sources, undefined 2007, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, ElsevierU Kasavajjula, C Wang, AJ ApplebyJournal Power Sources, 2007•Elsevier 163 (2007) 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- [36] Z.L. Xu, X. Liu, Y. Luo, L. Zhou, J.K. Kim, Nanosilicon anodes for high performance rechargeable batteries, *Prog. Mater. Sci.* 90 (n.d.) 1–44,.
- [37] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004). <https://doi.org/10.1149/1.1652421/META>.
- [38] M.W. Verbrugge, D.R. Baker, X. Xiao, Q. Zhang, Y.T. Cheng, Experimental and theoretical characterization of electrode materials that undergo large volume changes and application to the lithium-silicon system, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 5341–5349. <https://doi.org/10.1021/JP512585Z>.
- [39] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *J. Power Sources* 267 (2014) 469–490. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.05.096>.
- [40] W. Luo, X. Chen, Y. Xia, M. Chen, L. Wang, Q. Wang, W. Li, J. Yang, Surface and Interface Engineering of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/AENM.201701083>.
- [41] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13403–13412. <https://doi.org/10.1021/JP404155Y>.
- [42] N. Dupré, P. Moreau, E. Vito, L. Quazuguel, M. Boniface, A. Bordes, D. Guyomard, Multiprobe study of the solid electrolyte interphase on silicon-based electrodes in full-cell configuration, *Chem. Mater.* 28 (n.d.) 2557–2572.
- [43] Q. Zhang, X. Xiao, W. Zhou, Y.T. Cheng, M.W. Verbrugge, Toward High Cycle Efficiency of Silicon-Based Negative Electrodes by Designing the Solid Electrolyte Interphase, *Adv. Energy Mater.* 5 (n.d.).
- [44] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale* 8 (n.d.) 74–103.
- [45] R. Teki, M.K. Datta, R. Krishnan, T.C. Parker, T.M. Lu, P.N. Kumta, N. Koratkar, Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries, *Small* 5 (n.d.) 2236–2242.
- [46] H. Wang, H. Man, J. Yang, J. Zang, R. Che, F. Wang, F. Fang, Self-adapting electrochemical grinding strategy for stable silicon anode, *Adv. Funct. Mater.* 32 (n.d.) 2109887.
- [47] Q. Wang, M. Zhu, G. Chen, N. Dudko, Y. Li, H. Liu, D. Zhang, High-performance micro-sized Si anodes for lithium-ion batteries: insights into the polymer configuration conversion mechanism, *Adv. Mater.* 34 (n.d.) 2109658.

- [48] M. Jiang, J. Chen, Y. Zhang, N. Song, W. Jiang, J. Yang, Assembly: A Key Enabler for the Construction of Superior Silicon-Based Anodes, *Adv. Sci.* 9 (n.d.) 2203162.
- [49] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R.A. DiLeo, R.P. Raffaele, Carbon nanotubes for lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 2 (n.d.) 638–654.
- [50] Z. Zhang, J. Peng, H. Zhang, Low-temperature resistance of individual single-walled carbon nanotubes: a theoretical estimation, *Appl. Phys. Lett.* 79 (n.d.) 3515–3517.
- [51] J. Zhu, R. Duan, S. Zhang, N. Jiang, Y. Zhang, J. Zhu, The application of graphene in lithium ion battery electrode materials, *Springerplus* 3 (n.d.) 1–8.
- [52] J. Sun, L. Ye, X. Zhao, P. Zhang, J. Yang, Electronic modulation and structural engineering of carbon-based anodes for low-temperature lithium-ion batteries: a review, *Molecules* 28 (n.d.) 2108.
- [53] M. Mazar Atabaki, R.J.E.M.L. Kovacevic, Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries, *Electron. Mater. Lett.* 9 (n.d.) 133–153.
- [54] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D.E. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). 306 (n.d.) 666–669.
- [55] A.K. Geim, Nobel Lecture: Random walk to graphene, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 851–862.
<https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.83.851/FIGURES/4/MEDIUM>.
- [56] K.S. Novoselov, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K.A.J.N. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (n.d.) 192–200.
- [57] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, *Science* (80-.). 347 (n.d.) 1246501.
- [58] N. Liu, Q. Tang, B. Huang, Y. Wang, Graphene Synthesis: Method, Exfoliation Mechanism and Large-Scale Production, *Cryst.* 2022, Vol. 12, Page 25 12 (2021) 25. <https://doi.org/10.3390/CRYST12010025>.
- [59] (PDF) Graphene, (n.d.).
https://www.researchgate.net/publication/323858855_Graphene (accessed January 31, 2025).
- [60] Y. Cen, R.D. Sisson, Q. Qin, J. Liang, Current progress of Si/graphene nanocomposites for lithium-ion batteries, *C* 4 (n.d.) 18.
- [61] F. Luo, B. Liu, J. Zheng, G. Chu, K. Zhong, H. Li, L. Chen, Nano-silicon/carbon composite anode materials towards practical application for next generation Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (n.d.) 2509.
- [62] K.T. Lee, J. Cho, Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today* 6 (n.d.) 28–41.
- [63] X. Xin, X. Zhou, F. Wang, X. Yao, X. Xu, Y. Zhu, Z. Liu, A 3D porous architecture of Si/graphene nanocomposite as high-performance anode materials for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 22 (n.d.) 7724–7730.

- [64] J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung, Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.* 46 (n.d.) 2025–2027.
- [65] J.Z. Wang, C. Zhong, S.L. Chou, H.K. Liu, Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 12 (n.d.) 1467–1470.
- [66] Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (n.d.) 1339–1339.
- [67] X. Zhao, C.M. Hayner, M.C. Kung, H.H. Kung, In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 1 (n.d.).
- [68] X. Zhou, Y.X. Yin, L.J. Wan, Y.G. Guo, Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Commun.* 48 (n.d.) 2198–2200.
- [69] Y. Li, K. Yan, H.W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes, *Nat. Energy* 1 (n.d.) 1–9.
- [70] Y. Katsuyama, Z. Yang, M. Thiel, X. Zhang, X. Chang, C.W. Lin, A. Huang, C. Wang, Y. Li, R.B. Kaner, A Rapid, Scalable Laser-Scribing Process to Prepare Si/Graphene Composites for Lithium-Ion Batteries, *Small* (2024) 2305921. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202305921>.
- [71] R. Demiryürek, N. Gürbüz, G. Hatipoglu, M. Er, H. Malkoc, O. Guleryuz, M.N. Ateş, Roll-to-roll manufacturing method of aqueous-processed thick LiNiO, *Int. J. Energy Res.* 5Mn0 (n.d.) 3 0.
- [72] W.J. Lee, J.H. Lee, U. Gangopadhyay, I.O. Parm, K. Chakrabarty, K. Kim, J. Yi, High-density hollow cathode plasma etching for large area multicrystalline silicon solar cells, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (2002) 296–299. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190517>.
- [73] A. Paoella, A. Vijh, A. Guerfi, K. Zaghib, C. Faure, Li-ion photo-batteries: challenges and opportunities, *J. Electrochem. Soc.* 167 (n.d.) 120545.
- [74] Y.L. Huang, S.W. Bian, Vacuum-filtration assisted layer-by-layer strategy to design MXene/carbon nanotube@MnO₂ all-in-one supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 21347–21356. <https://doi.org/10.1039/D1TA06089A>.
- [75] Q. Huang, Y. Zhu, Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1800546. <https://doi.org/10.1002/ADMT.201800546>.
- [76] Y. Zhang, Y. Zhu, S. Zheng, L. Zhang, X. Shi, J. He, X. Chou, Z.S. Wu, Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics, *J. Energy Chem.* 63 (2021) 498–513. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.08.011>.
- [77] H.R.K.M. Emani, X. Zhang, G. Wang, D. Maddipatla, T. Saeed, Q. Wu, W. Lu, M.Z. Atashbar, Development of a Screen-Printed Flexible Porous Graphite Electrode for Li-Ion Battery, in: *FLEPS 2021 - IEEE Int. Conf. Flex. Printable Sensors Syst.*, 2021. <https://doi.org/10.1109/FLEPS51544.2021.9469794>.

- [78] A. Cushing, T. Zheng, K. Higa, G. Liu, Viscosity Analysis of Battery Electrode Slurry, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 4033 13 (2021) 4033. <https://doi.org/10.3390/POLYM13224033>.
- [79] S. Lim, S. Kim, K.H. Ahn, S.J. Lee, The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries, *J. Power Sources* 299 (2015) 221–230. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.09.009>.
- [80] T. Yim, S.J. Choi, Y.N. Jo, T.H. Kim, K.J. Kim, G. Jeong, Y.J. Kim, Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: Method and application of binder screening, *Electrochim. Acta* 136 (2014) 112–120. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.05.062>.
- [81] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage, *Angew. Chemie* 45 (n.d.) 8586–8589.
- [82] J.S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Mater.* 22 (n.d.) 1229–1241.
- [83] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 734–749. <https://doi.org/10.1039/C3EE24086J>.
- [84] S. Ramesh, K. Ramesh, A.K. Arof, Fumed Silica–Doped Poly(Vinyl Chloride)–Poly(Ethylene Oxide) (PVC/PEO)–Based Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 8348–8355. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)12893-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12893-8).
- [85] B.C. SMITH, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Taylor and Francis Group, LLC, n.d.
- [86] G. Hatipoğlu, Lityum iyon piller için metalurjik silisyum / KNT / grafen çok fonksiyonlu anotların geliştirilmesi, (n.d.).
- [87] Ö. Cevher, Lityum iyon piller için fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile metaloksit-karbon kompozit anotların geliştirilmesi, (n.d.).
- [88] X. Zhan, Nanostructure Silicon Anodes Prepared by Chemical Reduction Method Method for Lithium Ion Batteries, RICE UNIVERSITY, n.d.
- [89] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions, *Minerals* 12 (n.d.) 205.
- [90] J. PAWLEY, The Development of Field-Emission Scanning Electron Microscopy for Imaging Biological Surfaces, *Scanning* 19 (n.d.) 324–336.
- [91] J. D.C., P. J.B, High resolution scanning electron microscopy, *Ultra microscopy*, 47 (n.d.) 80– 100.
- [92] R.S. Prabhu, R. Priyanka, M. Vijay, G.K. Vikashini, Field emission scanning electron microscopy (fesem) with a very big future in pharmaceutical research, *Res. Artic. Sci. Journal—MCI Approv. Copernicus* 11 (n.d.) 2321–3272.

- [93] V. Chabot, K. Feng, H.W. Park, F.M. Hassan, A.R. Elsayed, A. Yu, Z. Chen, Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 130 (n.d.) 127–134.
- [94] M.S. Wang, W.L. Song, L.Z. Fan, Three-Dimensional Interconnected Network of Graphene-Wrapped Silicon/Carbon Nanofiber Hybrids for Binder-Free Anodes in Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem* 2 (n.d.) 1699–1706.
- [95] D. Chen, R. Yi, S. Chen, T. Xu, M.L. Gordin, D. Wang, Facile synthesis of graphene–silicon nanocomposites with an advanced binder for high-performance lithium-ion battery anodes, *Solid State Ionics* 254 (n.d.) 65–71.
- [96] B. Hu, X. Kuang, S. Xu, X. Wang, A Novel Anode with Superior Cycling Stability Based on Silicon Encapsulated in Shell-Like rGO/CNT Architecture for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technol.* 7 (n.d.) 1801047.
- [97] S. Azizighannad, S. Mitra, Stepwise reduction of graphene oxide (GO) and its effects on chemical and colloidal properties, *Sci. Rep.* 8 (n.d.) 1–8.
- [98] Y. Miroshnikov, G. Grinbom, G. Gershinsky, G.D. Nessim, D. Zitoun, Do we need covalent bonding of Si nanoparticles on graphene oxide for Li-ion batteries?, *Faraday Discuss.* 173 (n.d.) 391–402.
- [99] H. Yang, J. Li, R. Jia, L. Yang, L. Li, Catalyst-free and selective growth of hierarchical GaN nanostructure on the graphene nanosheet, *RSC Adv.* 6 (n.d.) 43874–43880.
- [100] E. Lokcu, N. Kacar, R.C. Ozden, M. Anık, Synthesis of rGO/g-C₃N₄ Composite Cathodes for Li–Ion–Oxygen Battery, *Eurasia Proc. Sci. Technol. Eng. Math.* 16 (n.d.) 47–51.
- [101] M. Tokur, H. Algul, S. Ozcan, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, Closing to scaling-up high reversible Si/rGO nanocomposite anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 216 (n.d.) 312–319.
- [102] D. Goers, M.C. Baertsch, A. Wuersig, L. Hardwick, P. Novak, In situ Raman studies of phenolic resin based hard carbon, Springer, n.d.
- [103] H.D. Asfaw, C.W. Tai, M. Valvo, R. Younesi, Facile synthesis of hard carbon microspheres from polyphenols for sodium-ion batteries: insight into local structure and interfacial kinetics, *Mater. Today Energy* 18 (n.d.) 100505.
- [104] S.L. Chou, J.Z. Wang, M. Choucair, H.K. Liu, J.A. Stride, S.X. Dou, Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite, *Electrochem. Commun.* 12 (n.d.) 303–306.
- [105] W. Sun, R. Hu, H. Liu, M. Zeng, L. Yang, H. Wang, M. Zhu, Embedding nano-silicon in graphene nanosheets by plasma assisted milling for high capacity anode materials in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 268 (n.d.) 610–618.
- [106] H. Tang, Y.J. Zhang, Q.Q. Xiong, J.D. Cheng, Q.C. Zhang, X.L. Wang, J.P. Tu, Self-assembly silicon/porous reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 156 (n.d.) 86–93.
- [107] H. Li, C. Lu, B. Zhang, A straightforward approach towards Si@ C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance, *Electrochim. Acta* 120 (n.d.) 96–101.

- [108] F. Zhang, X. Yang, Y. Xie, N. Yi, Y. Huang, Y. Chen, Pyrolytic carbon-coated Si nanoparticles on elastic graphene framework as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Carbon N. Y.* 82 (n.d.) 161–167.
- [109] H. Tang, J. Zhang, Y.J. Zhang, Q.Q. Xiong, Y.Y. Tong, Y. Li, J.P. Tu, Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite fabricated by steam etching for lithium-ion battery application, *J. Power Sources* 286 (n.d.) 431–437.
- [110] X. Qi, H. Ha, B. Hwang, S. Lim, Printability of the screen-printed strain sensor with carbon black/silver paste for sensitive wearable electronics, *Appl. Sci.* 10 (n.d.) 6983.
- [111] S. Gohari, M. Tokur, M.R. Yaftian, H. Akbulut, Improving aqueous lithium-sulfur battery efficiency through tuned sulfur@ hydroxyl functionalized graphene nanocomposites, *Diam. Relat. Mater.* 148 (n.d.) 111512.
- [112] S. Gohari, M. Tokur, M.R. Yaftian, H. Shayani-Jam, H. Akbulut, M.R. Sovizi, Advancements in the long-term performance of aqueous lithium-sulfur batteries, *Diam. Relat. Mater.* 141 (n.d.) 110615.
- [113] F. Zou, A. Manthiram, A review of the design of advanced binders for high-performance batteries, *Adv. Energy Mater.* 10 (n.d.) 2002508.
- [114] S. Usta, M. Çelik, T. Çetinkaya, Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources* 580 (n.d.) 233404.
- [115] H. Yue, S. Wang, Z. Yang, Q. Li, S. Lin, D. He, Ultra-thick porous films of graphene-encapsulated silicon nanoparticles as flexible anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 174 (n.d.) 688–695.
- [116] N. Li, S. Jin, Q. Liao, H. Cui, C.X. Wang, Encapsulated within graphene shell silicon nanoparticles anchored on vertically aligned graphene trees as lithium ion battery anodes, *Nano Energy* 5 (n.d.) 105–115.
- [117] F. Li, H. Yue, Z. Yang, X. Li, Y. Qin, D. He, Flexible free-standing graphene foam supported silicon films as high capacity anodes for lithium ion batteries, *Mater. Lett.* 128 (n.d.) 132–135.
- [118] J. Feng, Z. Zhang, L. Ci, W. Zhai, Q. Ai, S. Xiong, Chemical dealloying synthesis of porous silicon anchored by in situ generated graphene sheets as anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 287 (n.d.) 177–183.
- [119] F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, F. Nobili, Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications, *J. Power Sources* 269 (n.d.) 873–882.
- [120] S. Gohari, M. Tokur, M.R. Yaftian, H. Akbulut, Sulfur-infused multi-layer graphene elevating aqueous lithium-sulfur battery lifespan, *Diam. Relat. Mater.* 146 (n.d.) 111206.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahmet Talha SEVİNÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Sevinç, A. T., Usta, S., Akbulut, H., & Tokur, M. (2023, 3-8, Eylül). Electrochemical Properties of New Generation Si/rGO Anodes Suitable for Printable Technologies for Lithium Ion Batteries. *International Congress - 74. Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry*, Lyon, France.
- Sevinç, A. T., Tunca, F. S., Usta, S., Gohari, S., Sevinç, F. S., Cetinkaya, T., ... & Tokur, M. (2025). Development of Si/rGO Negative Electrode ink Suitable for Screen Printed Lithium Ion Batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 130391.