



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



Yüksek Lisans Tezi

**NANOMALZEME KATKILI GÖZENEKLİ SİLİSYUM ÜRETİMİ ve
LİTYUM İYON PİLLERDE PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

Elanur KALKAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Melih Beşir ARVAS

Ocak, 2025

İSTANBUL

Bu çalışma, 23.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Melih Beşir ARVAS (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Songül EĞLENCE BAKIR
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Sibel YAZAR AYDOĞAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

İntihal Programı Beyanı

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Proje Destekleri

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2024-40780 numaralı projesi ile desteklenmiştir. |



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca bilgisini, tecrübesini ve değerli zamanı bana yardımcı olmak için paylaştığı için değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Melih Beşir Arvas'a en içten dileklerimle şükranlarımı sunarım. Kendimi eksik ve yetersiz hissettiğimde desteğiyle beni cesaretlendirdiği için ayrıca teşekkür ederim. Değerli tecrübesini paylaştığı ve laboratuvar ekipmanlarını kullanmama olanak sağladığı için İTÜ Enerji Enstitüsü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a teşekkür ederim. Çalışmama gösterdiği ilgi ve kattığı değerli bilgilerinden dolayı YTÜ Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Süreyya Aydın Yüksel'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2024-40780 numaralı proje ile desteklenmiştir, maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecim, TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında desteklenmiştir, maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez sürecimde sabrını ve desteğini esirgemeyen aileme en derin saygı ve hürmetlerimi sunarım.

Saygılarımla. |

Ocak 2025

|Elanur KALKAN|

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ	4
2.2. LİTYUM İYON BATARYA	7
2.2.1. Lityum İyon Batarya Terimleri	7
2.2.2. Lityum İyon Bataryanın Tarihsel Gelişimi.....	9
2.2.3. Lityum İyon Bataryanın Avantajları ve Sınırlamaları.....	11
2.2.4. Lityum İyon Batarya Uygulama Alanları.....	12
2.2.5. Lityum İyon Batarya Bileşenleri	14
2.2.6. Lityum İyon Batarya Çalışma Mekanizması	17
2.2.7. Lityum İyon Bataryada Kullanılan Elektrotlar	20
2.2.7.1. Katot Elektrotlar	21
2.2.7.2. Anot Elektrotlar	25
2.3. LİTYUM İYON BATARYADA SİLİSYUM	30
2.3.2. Lityum İyon Bataryada Silisyum Katkılı Karbon Nanomalzemeler	34
2.3.2.1. Silisyum/Grafit Katkılı Anot Malzemeler	34
2.3.2.2. Silisyum/Grafen Katkılı Anot Malzemeler.....	40
2.3.2.3. Silisyum/NGO Katkılı Anot Malzemeler	45
2.3.3. Lityum İyon Bataryada Gözenekli Silisyum	48
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	56
3.1. KARBON BAZLI ANOT MALZEME ÜRETİMİ.....	56
3.1.1. Grafen Oksit Sentezi.....	56
3.1.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	57

3.1.3. Azot Katkılı Grafen Oksit Sentezi.....	57
3.2. GÖZENEKLİ SİLİSYUM ÜRETİMİ.....	58
3.3. LİTYUM İYON PİL HAZIRLAMA SÜRECİ.....	59
3.3.1. Elektrotların Hazırlanması.....	59
3.3.2. Düğme Pillerin Hazırlanması	60
3.4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	61
3.4.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	61
3.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi.....	62
3.4.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı.....	63
3.4.4. Raman Spektroskopisi	63
3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi.....	63
3.4.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi.....	64
3.4.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	64
3.5. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	64
3.5.1. Dönüşümlü Voltametri	64
3.5.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testleri	65
3.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	66
4. BULGULAR.....	69
4.1. GRAFİT/HF:ETOH VE GRAFEN/HF:ETOH ANOT ELEKTROTLARININ VE ELEKTRODU OLUŞTURAN BİLEŞENLERİN KARAKTERİZASYONLARI VE ANOT ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSI	69
4.1.1. Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları	69
4.1.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	77
4.2. NGO/HF:METH:DH ₂ O, NGO/HF:ETOH:DH ₂ O VE NGO/HF:PROP:DH ₂ O ANOT ELEKTROTLARININ VE ELEKTRODU OLUŞTURAN BİLEŞENLERİN KARAKTERİZASYONLARI VE ANOT ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSI.....	103
4.2.1. Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları	103
4.2.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	111
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	131
KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ	153

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Ragon grafiği (Kötz ve Carlen, 2000).	4
Şekil 2.2: Farklı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Kumar ve Saravanan, 2017).	6
Şekil 2.3: Çeşitli lityum iyon pil batarya türlerinin gösterimi: a) Düğme pil, b) Silindirik pil, c) Prizmatik pil ve d) Kese tipi pil (Chen vd., 2020).	17
Şekil 2.4: Lityum iyon batarya çalışma mekanizması (Chen vd., 2020).	17
Şekil 2.5: Bazı katot elektrot malzemelerinin kristal formları (Manthiram, 2017).	21
Şekil 2.6: Katot aktif malzemelerin kıyaslanması (Miao vd., 2019).	24
Şekil 2.7: (a) Lityumlanmış grafitin ve (b) lityum titanatın (LTO) kristal yapıları (Kretschmer, 2018).	27
Şekil 2.8: Çeşitli anot elektrotlara ait kapasite ve potansiyel grafiği (Manthiram, 2017).	29
Şekil 2.9: Sıcaklıkla birlikte lityum silisyum alaşımlarının faz diyagramı (Nalci, 2017).	31
Şekil 2.10: Silisyum yüzeyinde meydana gelen bozulma (ÜÇTEPE, 2019).	33
Şekil 2.11: a) Grafit, b) Genişletilmiş grafit, c) Grafen, d) Karbon Nanotüp (CNT), d) Sert karbon ve f) Yumuşak karbonun tipik yapıları (Wang, Yu ve Feng, 2021).	36
Şekil 2.12: Azot katkılı bir grafenin şematik diyagramı (Vinayan, 2016).	46
Şekil 2.13: Lithasyon sırasındaki a) küre silisyumun büyük hacimli genişlemesi ve toz haline gelmesi, b) gözenekli silisyumun hacim değişikliğinin kısıtlanabilirliği (Tao vd., 2019).	49
Şekil 2.14: Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması (Körpeoğlu, 2017).	51
Şekil 3.1: Anodizasyon hücresi şematik gösterimi (Wan Ahmad Aziz vd., 2024).	58
Şekil 3.2: Düğme pil hazırlama sürecinin şematik gösterimi (Reynolds vd., 2024).	60
Şekil 3.3: Sırasıyla CR2032 düğme pil parçaları.	61
Şekil 3.4: Nyquist grafiği ve eşdeğer devre modeli (Herrera Hernández vd., 2020).	67
Şekil 4.1: Ticari grafit, GO, AArGO ve NGO' ya ait FT-IR spektrumu.	69

Şekil 4.2: HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun FT-IR spektrumu.	70
Şekil 4.3: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının XRD desenleri.	72
Şekil 4.4: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının Raman spekturumları.	73
Şekil 4.5: a) Ticari grafit, b) GO, c) AArGO ve d) HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının SEM görüntüleri.	75
Şekil 4.6: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının EDS sonuçları.....	77
Şekil 4.7: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 12,5, c) 15, d) 20, e) 25 ve f) 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların CV'leri.....	79
Şekil 4.8: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 12,5, c) 15, d) 20, e) 25 ve f) 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları.....	83
Şekil 4.9: Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafit ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite grafiği.	85
Şekil 4.10: Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.....	87
Şekil 4.11: Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait 100 döngü boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.	90
Şekil 4.12: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 5, c) 10, d) 15 ve e) 20 oranlarında grafen ile katkılanan elektrotların CV'leri.	92
Şekil 4.13: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 5, c) 10, d) 15 ve e) 20 oranlarında grafen ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları.	94
Şekil 4.14: Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafen ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite grafiği.....	96
Şekil 4.15: Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.	98

Şekil 4.16: Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait 100 döngü boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.	101
Şekil 4.17: HF:EtOH:dH ₂ O, HF:MetOH:dH ₂ O, HF:PropOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının FT-IR spektrumları.	104
Şekil 4.18: NGO, HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının XRD desenleri.	105
Şekil 4.19: NGO, HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının Raman spektrumları.	107
Şekil 4.20: a) NGO, b) HF:EtOH:dH ₂ O, c) HF:Prop:dH ₂ O ve d) HF:MetOH:dH ₂ O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş GSi tozlarının SEM görüntüleri.....	109
Şekil 4.21: NGO, HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının EDS sonuçları.....	111
Şekil 4.22: a) NGO ve HF:EtOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların CV'leri.....	113
Şekil 4.23: a) NGO ve HF:EtOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları.....	116
Şekil 4.24: NGO ve HF:EtOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda NGO ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifikdeşarj kapasite grafiği.	119
Şekil 4.25: NGO ile %30 oranında a) HF:MetOH:dH ₂ O ve b) HF:PropOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların CV'leri.	121
Şekil 4.26: NGO ile %30 oranında a) HF:MetOH:dH ₂ O ve b) HF:PropOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların EIS spektrumları.	122
Şekil 4.27: NGO ve NGO katkılı HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.	125
Şekil 4.28: NGO ve NGO katkılı HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O pillerine ait 100 döngü boyunca 0.5 A/g akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.	128

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Katot aktif malzemelerin kapasite, çalışma potansiyeli ve enerji yoğunlukları açısından kıyaslanması (Miao vd., 2019).	24
Tablo 2.2: Çeşitli anot elektrotların karşılaştırılması	30
Tablo 2.3: Bazı silisyum bazlı anot elektrotların literatür çalışmaları	53
Tablo 4.1: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla 12,5, 15, 20, 25 ve 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS verileri.	83
Tablo 4.2: Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafit ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite tablosu.	85
Tablo 4.3: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS verileri.....	95
Tablo 4.4: Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafen ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite tablosu.	96
Tablo 4.5: a) NGO ve HF:EtOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların EIS verileri.	117
Tablo 4.6: NGO ve HF:EtOH:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda NGO ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite tablosu.	119
Tablo 4.7: NGO ile %30 oranında HF:MetOH:dH ₂ O, HF:EtOH:dH ₂ O ve HF:Prop:dH ₂ O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların EIS verileri.	123

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

A	: Amper
Ar	: Argon
°C	: Santrigrat derece
C	: Coulomb
g	: Gram
e ⁻	: Elektron
h	: saat
H	: Hertz
kW	: Kilowatt
L	: Litre
Li	: Lityum
I	: Akım
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
V	: Volt
θ	: Kırınım açısı
Ω	: Ohm

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

3D	: Üç boyutlu
CV	: Dönüşümlü voltametri
CMC	: Karboksimetil selüloz
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GCD	: Galvanostatik Şarj Deşarj
GO	: Grafen oksit
HF	: Hidroflorik asit

dH₂O	: Saf su
H₂O	: Su
H₂SO₄	: Sülfürik asit
KOH	: Potasyum hidroksit
LCO	: Lityum kobalt oksit (LiCoO ₂)
LFP	: Lityum demir fosfat (LiFePO ₄)
LMO	: Lityum mangan oksit (LiMn ₂ O ₄)
LNO	: Lityum nikel oksit (LiNiO ₂)
LTO	: Lityum titanat (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)
N	: Azot
Ni-Cd	: Nikel-kadmiyum
Ni-MH	: Nikel-metal hidrür
NMC	: Nikel mangan kobalt oksit (LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂)
NMP	: N-metil pirolidinon (N-metil-2-pirolidon)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PVDF	: Poliviniliden florür
Pt	: Platin
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum karbür
SiO	: Silisyum monoksit
SiO₂	: Silisyum dioksit
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOMALZEME KATKILI GÖZENEKLİ SİLİSYUM ÜRETİMİ ve LİTYUM İYON PİLLERDE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Elanur KALKAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Melih Beşir ARVAS

Günümüzde enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla artmaktadır. Bu enerji talebini karşılamak için enerjinin uygun şekilde depolanması gerekmektedir. Bu sebeple enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu sistemlerin yüksek enerji yoğunluğuna ve depolama kapasitesine sahip olması beklenir. Enerji talebindeki hızlı artışı karşılayabilmek için yüksek enerji depolama, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrüne sahip lityum iyon bataryalara talep her geçen gün artmaktadır. Li-iyon bataryalar, uzun çevrim ömrüne, % 90'ın üzerinde yüksek enerji verimliliğine, yüksek enerji yoğunluğuna (>150 Wh/kg) ve yüksek çalışma potansiyeline sahiptir. Birçok avantaja sahip olmasına rağmen lityum iyon bataryalar, elektrikli araçlar başta olmak üzere gelişen teknoloji ile birlikte yüksek enerji yoğunluğu talebini ve kapasitesini karşılayamamaktadır. Lityum iyon bataryalarda, pil performansı büyük ölçüde kullanılan elektrot malzemesinin türüne bağlıdır. Çeşitli katot elektrot kullanılarak performansında iyileştirme yapılan çalışmalarda anot elektrot olarak ticari grafit kullanılmaktadır. Fakat grafit sınırlı teorik kapasiteye (372 mAh/g) sahiptir. Daha yüksek teorik kapasite ve yüksek şarj/deşarj oranına sahip alternatif anot elektrot malzemeler geliştirilmiştir. Yeni nesil anot elektrotlar arasından rezervinin bol ve çevre dostu olması ayrıca yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek teorik kapasiteye (4200 mAh/g) sahip olan silisyumun LİB'ler için umut vericidir. Silisyum yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen, şarj/deşarj sırasında anot yüzeyinde yüksek hacim değişimine sahiptir. Hacim değişimi yüksek iç strese, silisyumun parçalanmasına ve dengesiz bir katı elektrolit ara yüzeyi oluşmasına dolayısıyla ilk döngüden itibaren hızlı kapasite düşmesine neden olmaktadır.

Yüksek lisans tez çalışmasında, kristal silisyumdan gözenekli silisyum sentezlenmiş ve gözenekli silisyumu iki boyutlu malzemelerle katkılayarak kompozit anot malzemeler üretilmiştir. Yapılan çalışmada silisyumun bahsedilen problemlerini büyük ölçüde azaltmak hedeflenmiştir. Tez kapsamında farklı gözenek boyutlarında, gözenekli silisyum üretmek ve bu malzemeye çeşitli iki boyutlu nanomalzemeler katkılayarak silisyum taneciklerinin tabakalar arasına dağılması bu sayede hacim genişlemesi probleminin azaltılması ve lityum iyon batarya kapasitesini arttırmak amaçlanmıştır. |

Ocak 2025, |168| sayfa.

Anahtar kelimeler: | Lityum iyon pil, Gözenekli silisyum, Anodizasyon, İki boyutlu malzeme, Elektrokimya, Enerji depolama sistemleri |



SUMMARY

M.Sc. THESIS

**PRODUCTION of NANOMATERIAL-DOPED POROUS SILICON and
EXAMINATION of THEIR PERFORMANCE in LITHIUM-ION
BATTERIES**

Elanur KALKAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Melih Beşir ARVAS

Bir öge seçin.

Nowadays, the difference between energy production and consumption is increasing rapidly. To meet this energy demand, energy must be stored appropriately. For this reason, energy storage systems are needed. These systems are expected to have high energy density and high storage capacity. To meet the rapid increase in energy demand, the demand for lithium-ion batteries with high energy storage, high energy density, and long cycle life is increasing daily. Li-ion batteries have a long cycle life, high energy efficiency of over 90 %, high energy density (>150 Wh/kg), and high operating potential. Despite having many advantages, lithium-ion batteries cannot meet the high energy density demand and capacity with the developing technology, especially in electric vehicles. In lithium-ion batteries, battery performance largely depends on the type of electrode material used. Commercial graphite is used as the anode electrode in studies where performance improvements by using various cathode electrodes. However, graphite has a limited theoretical capacity (372 mAh/g). Alternative anode electrode materials with higher theoretical capacity and high charge/discharge rates have been developed. Among the new generation anode electrodes, silicon, which has abundant reserves and is environmentally friendly, has high energy density and theoretical capacity (4200 mAh/g) and is promising for LIBs. Although silicon has a high capacity, it has a high volume change on the anode surface during charge/discharge. Volume change causes high internal stress,

fragmentation of the silicon, and the formation of an unstable solid electrolyte interface, thus causing rapid capacity loss from the first cycle. In the master's thesis study, porous silicon was synthesized from crystalline silicon, and composite anode materials were produced by doping porous silicon with two-dimensional materials. The study aimed to significantly reduce the previously mentioned issues related to silicon. The thesis aimed to produce porous silicon with different pore sizes and doping this material with various two-dimensional nanomaterials, dispersing the silicon particles between the layers, thus reducing the volume expansion problem and increasing the lithium-ion battery capacity. |

January 2025, |168| pages.

Keywords: |Lithium-ion battery, Porous silicon, Anodization, Two-dimensional material, Electrochemistry, Energy storage systems |



1. GİRİŞ

Enerji talebinin karşılanabilmesi için çevreci ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından etkili bir şekilde faydalanmak gerekir. Enerjinin istenilen zamanda istenilen yerde kullanıma hazır olması için uygun bir şekilde depolanması ve ihtiyaca uygun olarak dönüştürülmesi gerekmektedir (Aneke ve Wang, 2016). Enerji depolama sistemlerinden biri olan bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür ve aynı zamanda yüksek verimliliğe ve yüksek özgül enerjiye sahiptir. Lityum iyon bataryalar, yüksek elektrokimyasal potansiyeli ve yüksek enerji-ağırlık oranına sahiptir, bu özelliği onu pil teknolojileri için en uygun malzeme yapmıştır. Li-iyon bataryalar uzun çevrim ömrüne, % 90'ın üzerinde yüksek enerji verimliliğine, yüksek enerji yoğunluğuna (150 Wh/kg), geniş çalışma sıcaklık aralığına ve yüksek voltaja sahiptir. Ayrıca bu bataryalar hızlı şarj olabilmektedir, kendi kendine deşarj olma hızı düşüktür dolayısıyla daha uzun raf ömrüne sahiptir ve bakımı azdır. Bu avantajlarından dolayı lityum iyon bataryalar çeşitli teknolojik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Diouf ve Pode, 2015; Muslimin vd., 2022).

Şarj edilebilir bir pilin çalışma prensibi, bir anot malzemesi (negatif elektrot) ile bir katot malzemesi (pozitif malzeme) arasındaki tersinir bir redoks reaksiyonuna dayanır. Şarj ve deşarj sırasında lityum iyonları, elektrotlara giriş ve çıkış yaparken elektrolit ve seperatör vasıtasıyla iki elektrot arasında ileri/geri göç ederler (Korthauer, 2018).

Yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip, yüksek döngü verimliliği olan, güvenilir piller üretmek için anot malzeme olan amorf karbonlara ilgi artmıştır. Ticari bataryalarda kullanılan en güvenli anot materyal grafitik karbondur. Grafit, potansiyelinin lityuma yakın olması ve lityum iyonlarının grafit içine difüzyonu ve grafitten ayrılması sırasında yapıda küçük miktarda hacim değişikliğine sahip olması sebebiyle lityum iyon bataryada tercih edilir. Ancak grafit, düşük enerji yoğunluğuna ve düşük teorik kapasiteye (372 mAh/g) sahiptir. Grafitin bu özelliği lityum iyon bataryaların performansını sınırlamaktadır. Yapılan çalışmalar daha yüksek teorik kapasiteye sahip anot malzemelerin geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir (Manthiram, 2017; Korthauer, 2018; Chen vd., 2020).

Daha yüksek teorik kapasite, yüksek şarj/deşarj oranı ve daha yüksek elektrot stabiliteyi sağlayabilmek için alternatif anot materyaller geliştirilmiştir. Yeni nesil anot elektrotlar

arasından malzeme rezervinin bol olması, çevre dostu olması ve enerji yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı silisyum umut verici bir malzemedir. Ayrıca silisyum, düşük deşarj voltajına (0,4 V), yüksek teorik gravimetrik kapasiteye (4200 mAh/g) ve 9786 mAh/cm³ hacimsel kapasiteye sahiptir bu avantajları nedeniyle yeni nesil lityum iyon bataryalar için tercih edilmektedir.

Silisyum yüksek teorik özgül kapasiteye sahip olmasına rağmen, pillerde pratik kullanımları için geliştirilmesi gerekmektedir. Silisyum şarj/deşarj sırasında yüksek hacim genişlemesi (% 400), sebebiyle ilk döngüden itibaren kapasitesinde hızlı bir azalma görülür. Silisyum yüzeyine lityum iyonlarının girmesi ve çıkması sırasında meydana gelen hacim genişlemesi; mekanik strese, aktif malzeme partiküllerinin toz haline gelmesine ve malzeme kaybına neden olur. Silisyumun yüzeyini değiştirmek ve yüzeyinde boşluklar oluşturmak hacim değişimi problemini çözmek için geliştirilen stratejilerden bazılarıdır (Casimir, 2016; Li, 2016; Nalci, 2017).

Gözenek boyutu değiştirilebilen gözenekli silisyum şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacim değişimini sınırlamaktadır dolayısıyla döngü sırasında meydana gelen malzeme kaybını ve mekanik iç stresi azaltmaktadır. Ayrıca ilk döngüden itibaren anot elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen karasız katı elektrolit arayüzeyi (SEI) tabakasını kararlı bir forma dönüştürerek kapasite kaybını azaltır. Hedeflenen yüksek pil performansını sağlar (Zhan, 2013; Sehwat vd., 2021).

Yüksek lisans tezim kapsamında anot elektrot olarak yüksek teorik kapasiteye ve geniş rezerve sahip olmasından dolayı gözenekli silisyum malzeme kullanılmıştır. Deneysel çalışmada, n-tipi tek kristal silisyumdan anodizasyon yöntemi ile gözenekli silisyum elde edilmiştir.

Silisyumun hacim genişlemesi problemini çözebilmek için kristal silisyum tabakadan anodizasyon yöntemi (Aydın Yüksel, 2010; Ağcabay, 2013) kullanarak gözenek boyutu kontrol edilebilen gözenekli silisyum tozlar üretilmiştir. Anodizasyon yönteminde, farklı alkoller kullanarak gözenek boyutu değiştirilen gözenekli silisyumun, pilin çalışması esnasında lityum iyonlarının akışını hızlandırması, gözenekli yapının şarj/deşarj sırasında silisyumun aşırı hacim genişlemesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Üretilen gözenekli silisyum çeşitli iki boyutlu malzemelerle katkılanarak, silisyum atomlarını iki boyutlu tabakalar arasına hapsetmek,

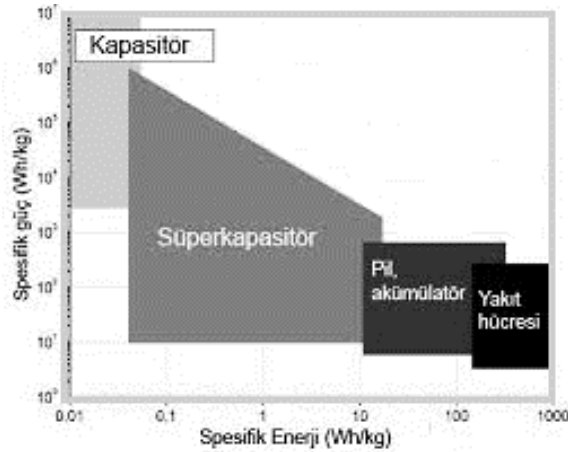
silisyum hacminin genişlemesinin önüne geçmek, iletkenliği arttırmak ve yapıda daha kararlı SEI tabakası oluşturmak hedeflenmiştir.

Tez kapsamında basit ve etkili bir yöntem olan anodizasyon yöntemiyle az kimyasal kullanarak, çevreci bir yaklaşımla hızlı ve ucuz bir şekilde kristal silisyumdan gözenekli silisyum elde edilmiştir. Anodizasyon yöntemi ile elde edilen gözenekli silisyum iki boyutlu malzemelerle katkılanarak, düğme pil şeklinde lityum iyon piller üretilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen malzemelerin morfolojik, spektroskopik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca, anot elektrot olan gözenekli silisyum katkılı iki boyutlu nanomalzeme kompozitinin lityum iyon batarya performansları; dönüşümlü voltametri, galvanostatik şarj-deşarj testleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelenmiştir. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Artan dünya nüfusu ile birlikte, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla artmaktadır. Bu enerji talebini karşılamak için çeşitli enerji kaynakları kullanılmaktadır. Enerji kaynakları arasında çok sık kullanılan fosil yakıtlar, taşınması ve acil durumlarda kullanılması kolaydır. Bununla birlikte, fosil yakıtların rezervi her geçen gün azalmakta ve yüksek karbon salınımı nedeniyle atmosfere zarar vermektedir. Sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunmak ve karbondioksit emisyonunu azaltmak için çevreci enerji depolama sistemleri giderek daha popüler hale gelmektedir (Apergis ve Payne, 2012). Enerjinin uygun bir şekilde depolanması ve ihtiyaca uygun olarak dönüştürülmesi, istenilen zamanda ve yerde kullanılabilmesi için gereklidir. Bu sistemlerin yüksek şarj/deşarj verimine ve yüksek depolama kapasitesine sahip olması, kendinden boşalmanın ve kapasite kaybının az olması, ucuz ve uzun ömürlü olması beklenir (IBRAHİM, ILINCA ve PERRON, 2008; Shafiee ve Topal, 2009; Apergis ve Payne, 2012; Aneke ve Wang, 2016; Owusu ve Asumadu-Sarkodie, 2016). Üretilen enerjiyi depolamak ve gerektiğinde yeniden kullanmak için çeşitli depolama yöntemi geliştirilmiştir (Kumar ve Saravanan, 2017).



Şekil 2.1: Ragon grafiği (Kötz ve Carlen, 2000).

Çeşitli enerji depolama sistemlerinin özgül enerjilerinin ve özgül güçlerinin kıyaslandığı ‘Ragone grafiği’ Şekil 2.1’de gösterilmektedir (Kötz ve Carlen, 2000).

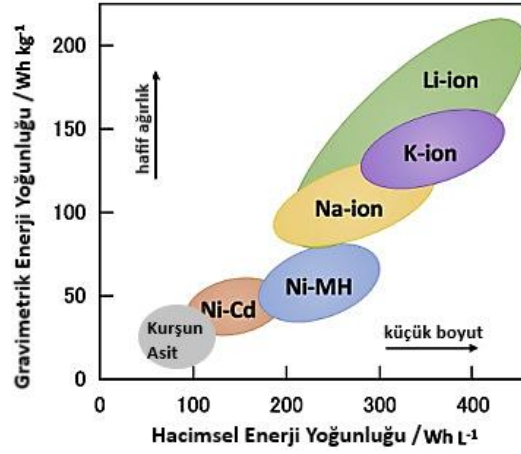
Günümüzde enerji depolama sistemlerinden piller ve elektrokimyasal kapasitörler ya da süperkapasitörler sıklıkla tercih edilmektedir. Bataryalar enerjiyi kimyasal olarak, süperkapasitör ise enerjiyi şarj yoluyla yüzeyde depolar (Conway, 1999).

Süperkapasitörler uzun çevrim ömrüne, uzun şarj-deşarj çevrimlerinden sonra yüksek kapasitans tutma özelliğine ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir (Vangari, Pryor ve Jiang, 2013). Süperkapasitörler, güç tamponları, alternatif akım filtreleri gibi küçük cihazlarda ve ayrıca otomotiv sektöründe kısa sürede yüksek güce ihtiyaç duyan araç fren sistemlerinde kullanılmaktadır (Roy ve Srivastava, 2019; Simon ve Gogotsi, 2020).

Yüksek akım ve güçlerde çalışabilen enerji depolama sistemlerinin kullanımı son zamanlarda popüler hale gelmiştir. Bataryalar, depolama verimlilikleri ve yüksek enerji kapasiteleri nedeniyle enerji depolama sistemlerinde tercih edilmektedir (Meena vd., 2014). Birçok farklı bileşimde ve türde üretilen bataryalar kullanılan kimyasala göre çeşitlilik kazanmakta ve adlandırılmaktadır (Zhu, Zhu ve Tatarchuk, 2014). Enerji depolama sistemlerinin bir parçası olan bataryalar, yüksek özgül enerjiye sahiptir. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan piller, çalışma prensibine ve mekanizmasına göre birincil ve ikincil olarak sınıflandırılmaktadır.

Birincil bataryalar tipik olarak bir kez kullanılır ve elektrokimyasal reaksiyonları tersine çeviremedikleri için tekrar şarj edilemezler. Sonuç olarak, piller tükendiğinde yenileriyle değiştirilirler. Gümüş oksit piller, çinko karbon piller ve alkalın piller bunlara örnektir (Meena vd., 2014).

İkincil piller ise tekrar şarj edilerek kullanılan böylece şarj-deşarj reaksiyonları devam eden pillerdir. Bu pillerde depolanan enerji tekrar kullanılabilir. Bu tür enerji depolama sistemleri, elektrikli araçlar ve taşınabilir cihazlarda yaygın olarak kullanılır. İkincil bataryalar enerji depolama kapasiteleri, enerji depolama süreleri ve verimlilikleri açısından çeşitlilik göstermektedir (İBRAHİM, İLINCA ve PERRON, 2008). Kurşun-asit piller, nikel-kadmiyum piller, nikel-metal hidrit piller ve lityum iyon piller bunlara örnektir (Armand ve Tarascon, 2008; Nair ve Garimella, 2010; Meena vd., 2014; Zhu, Zhu ve Tatarchuk, 2014).



Şekil 2.2: Farklı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Kumar ve Saravanan, 2017).

Şekil 2.2’de farklı enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması gösterilmektedir (Kumar ve Saravanan, 2017). Kurşun-asit piller, en yaygın ve en eski ikincil pil türlerinden biridir. Kurşun-asit pillerin en bilinen örneği, araba akümülatörü pilidir. Bu tür piller, kurşun oksit ve sülfürik asitten oluşur. Kurşunun, elektrotlarda reaksiyon ürünü olarak oluşan ve elektriksel olarak iletken olmayan kurşun sülfata ($PbSO_4$) dönüşmesi, iç direnci artırır. Bu durum akünün bozulmasına yol açar. Kurşun-asit akü kısa süreli yüksek akımlarla şarj edilebilir, kendinden deşarj özelliği diğer bataryalara göre düşüktür ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle yaygın olarak otomobillerde marş aküsü olarak kullanılırlar. Ancak, enerji yoğunlukları ve döngü stabilitesi düşüktür, ağırdırlar ve çevresel olarak zararlı bileşenlere sahiptir (Nair ve Garimella, 2010; Meena vd., 2014; Zhu, Zhu ve Tatarchuk, 2014).

Nikel kadmiyum (Ni-Cd) piller, kurşun-asit bataryalara kıyasla yüksek kapasiteye, uzun çevrim ömrüne ve düşük iç dirence sahiptirler. Bakım gereksinimi azdır bu sebeple taşınabilir cihazlar için kullanışlı bir alternatif pildir. Ancak, içeriğinde bulunan zararlı kadmiyum bu bataryaların kullanımını sınırlamıştır (Of ve Sources, 2015; Morimoto vd., 2018).

Nikel-metal hidrür (Ni-MH) piller, kurşun asit ve nikel kadmiyum bataryalara kıyasla yüksek kapasiteye sahiptir ve çevre dostu bileşenler içerir. Ancak sınırlı enerji yoğunluğuna ve kendinden deşarj problemine sahiptir (Winter ve Brodd, 2004; Zhu, Zhu ve Tatarchuk, 2014; Morimoto vd., 2018).

Lityum-iyon bataryalar (LİB'ler), yüksek enerji yoğunluğu, uzun kullanım süresi, hızlı şarj olabilmesi ve yüksek güç performansı nedeniyle enerji depolama çalışmalarında en çok tercih edilen batarya türüdür (Winter ve Brodd, 2004; Of ve Sources, 2015). Sony şirketi tarafından 1991 yılında üretilen ilk ticari lityum iyon batarya günümüze kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek verimliliğe, uzun çevrim ömrüne ve düşük ağırlığa sahiptir ayrıca kendi kendine deşarj seviyesi oldukça düşüktür. Bu avantajlarından dolayı son yıllarda popüler hale gelmektedir. Bu bataryalar taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılırlar (Meena vd., 2014; Of ve Sources, 2015; Di Lecce, Verrelli ve Hassoun, 2017).

2.2. LİTYUM İYON BATARYA

2.2.1. Lityum İyon Batarya Terimleri

Açık devre voltajı: Bir pilin yüksüz durumdayken yani net akım akışı olmadığı durumda ölçülen voltajdır.

Akım yoğunluğu: Birim elektrot alanına uygulanan akım miktarıdır. Birimi A/m^2 'dir. Akım yoğunluğu $J = I / S$ eşitliği ile bulunur.

Aktif madde: Elektrotlarda bulunan ve elektrik enerjisini depolayan ve ileten, elektrokimyasal reaksiyonlarda yer alan maddedir.

Anot: Deşarj sırasında elektronları serbest bırakan, oksidasyon işlemi meydana gelen elektrottur.

C-oranı: Bir pilin kapasitesinin bir saate bölünmesi ile elde edilen şarj veya deşarj oranını gösterir. Şarj/deşarj hızını ifade etmek için kullanılır. $1C=1$ saat, $2C=30$ dakikayı ifade eder.

Döngü: Bir pilin tek bir şarj-deşarjına denir.

Döngü ömrü: Bir pilin enerjisinin tüketene kadar elde edilebildiği döngülerin sayısıdır.

Elektrot: Elektrokimyasal reaksiyona giren, elektron kaynağı olarak kullanılan, pozitif (katot) veya negatif (anot) olarak adlandırılan iletken bir malzemedir.

Enerji verimliliği: Yüzde cinsinden şarj enerjisinin deşarj enerjisine oranıdır.

Enerji yoğunluğu veya özgül enerji: Bir pilin birim kütle veya hacim başına düşen enerji miktarıdır.

Gravimetrik enerji yoğunluğu, kilogram başına depolayabildiği enerji miktarıdır. Wh/Kg birimi ile gösterilir.

Volumetrik enerji yoğunluğu ise litre başına depolayabildiği enerji miktarıdır. Wh/L olarak gösterilir.

Galvanik hücre: Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü hücreye denir.

Güç yoğunluğu veya özgül güç: Bir pilin birim kütle veya hacim başına düşen güç miktarıdır, genellikle W/dm veya W/L olarak ifade edilir.

İç direnç: Pilin içeresindeki farklı elektronik ve iyonik dirençler nedeniyle akım akışına karşı gösterdiği dirençtir.

Kapalı devre voltaj testi: Pilin sabit bir akımda kısa bir süre boşaltılması ve ardından voltajın ölçüldüğü bir test yöntemidir.

Kapasite: Belirtilen koşullar altında tam şarj halindeki bir pilden çekilebilecek şarj miktarını ifade eder. Bir pilin depolayabileceği toplam yük miktarıdır. Birimi Amper-saat (Ah) veya miliamper-saat (mAh) olarak gösterilir.

Katot: Batarya sisteminde indirgeme işleminin meydana geldiği, elektron kazandığı elektrottur.

Kendi kendine deşarj: Bir pilin kullanılmadığı durumlarda kendiliğinden meydana gelen kapasite kaybıdır.

Kesme gerilimi: Şarj veya deşarjı sonlandıran gerilimdir.

Pil yönetimi: Pili korumak ve ömrünü uzatmak için şarj ve deşarj koşullarının ayarlanmasını, pil parçalarının bakımını ve çalışma sıcaklığının uygun aralıkta tutulmasını sağlar.

Seperatör: Elektronların geçişine izin vermeyen ancak iyon geçişine izin veren, elektrotlar arasında yer alan pil bileşenidir.

Sağlık Durumu-State of health (SoH): Pilin kapasitesini, akım dağıtımını, voltajı ve kendi kendine deşarjını yüzde olarak gösterir.

Şarj: Bir pile kimyasal enerji depolamak için elektrik enerjisinin verilmesidir.

Şarj Durumu-State of charge (SoC): Bir pilin belirli bir süre boyunca kullanılabilir kapasitesi olarak tanımlanır.

Şarj tutma: Sıfır akım koşullarında pilin şarjını koruyabilme yeteneğidir.

Teorik kapasite: Bir pilin aktif malzemelerinin tamamen kullanıldığı varsayılarak ölçülen enerji çıkışıdır (Pistoia, 2014; Warner, 2015; Korthauer, 2018).

2.2.2. Lityum İyon Bataryanın Tarihsel Gelişimi

Piller genellikle yeni bir buluş olarak algılanmasına rağmen son iki bin yıldır pillerin kullanıldığına dair kanıtlar mevcuttur. 1930 yılında kazı sırasında bulunan ve Bağdat pili olarak bilinen en eski bataryanın keşfi, 1-2 V elektrik üretebilen bir bataryanın yaratılabileceğinin önünü açmıştır (Gaines, 2014).

Pil tarihinin önemli bir keşfi, 1700'lerin sonlarında, Alessandro Volta tarafından yapıldı. Volta pili olarak bilinen batarya ilk elektrokimyasal enerji depolama hücresidir (Scrosati, 2011; Reddy vd., 2020). Volta pili, sülfürik asit veya tuzlu su içeren bir elektrolit ve biri bakırdan, diğeri çinkodan yapılmış iki metal plakadan oluşan elektrotları içermektedir. Volta, pil tarihinin değişimini hızlandırarak bataryaların gelişimini etkiledi (Reddy vd., 2020; Šimić vd., 2021).

Danielle pili, deşarj tamamlandığında, çinko elektrodun çözündüğü ve bakırın pozitif elektroda biriktiği ve hücreye 1,1 voltluk bir voltaj sağladığı görüldü. Böylelikle, bu batarya sürekli bir akım üreten ilk galvanik hücre oldu. Danielle pilinin ardından, 1866'da kendi adını taşıyan birincil hücreyi icat eden Georges Leclanché, bu konuda önemli bir ilerleme kaydetti. Bir çinko çubuğu negatif elektrot ve bir karbon çubuğu pozitif elektrot olarak kullandı ve her ikisi de bir cam kavanozda bulunan amonyum klorür çözeltisine daldırıldı, geliştirdiği hücrenin 1,5 V'luk bir voltaj verdiği kaydedildi. Leclanché pilinin hücre yapısı, birincil pil olarak bilinen karbon-çinko ve alkalın hücrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şarj edilebilir pillerden kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pilinin keşfi, pil dünyasında önemli bir dönüm noktası oldu (Aurbach, 2002; Scrosati, 2011; Šimić vd., 2021).

Plante, kurşun levha elektrotlardan oluşan ve aralarında gözenekli bir ayırıcı bulunan spiral bir yapıya sarılmış, ilk şarj edilebilir pili icat etti. Deşarj sırasında sülfürik asidin tükendiğini ve elektrolitin daha seyreltik hale geldiğini gözlemledi. Böylece elektrolitin özgül ağırlığını ölçerek akünün şarj durumunu belirledi (Armand ve Tarascon, 2008; Heth, 2019; Zhao, Wang ve Negnevitsky, 2022).

Nikel-kadmiyum pilinin pozitif elektrodu nikel hidroksit, negatif elektrodu ise kadmiyum ve demir tozlarının bir karışımıdır ve elektrotlar potasyum hidroksit çözeltisine daldırılır. Jungner'in tasarladığı nikel-kadmiyum pili 1,2 V enerji verdiği kaydedildi (Team, 2008; Heth, 2019; Reddy vd., 2020).

Bir süre sonra geleneksel pillerin ağır ve büyük olmasından dolayı hızla gelişen teknolojiye uyum sağlayamadığı ve enerji talebini karşılayamadığı anlaşıldı. Daha yüksek enerji-ağırlık ve enerji-hacim oranlarına ve daha uzun çalışma ömrüne sahip yeni pillere ihtiyaç vardı. Yeni pil türlerinin üretimi, bu girişimin bir sonucu olarak ortaya çıktı. Bu gelişme tüm metaller arasında çok daha yüksek teorik özgül kapasiteye sahip olan lityumun elektrot malzemesi olarak kullanılması ile gerçekleşti.

1970'lerin sonu ile 1980'lerin başında, ilk şarj edilebilir lityum piller, Exxon şirketi tarafından üretildi. Titanyum disülfür katot malzemesi ve lityum metali anot malzemesi olarak kullanıldı. Ancak anot malzeme olarak lityum metalinin kullanılması, lityum pillerde güvenlik riski ve uzun süreli çalışmasını engelleyen bazı sorunların olduğu ortaya çıktı (Warner, 2015; Šimić vd., 2021).

Çevrim ömrünü iyileştirmek ve güvenlik problemini ortadan kaldırmak için iyi bir lityum birikimini sağlayan lityum metali yerine lityum içeren veya lityum hareketine izin veren alternatif malzeme geliştirilmesi gerekiyordu. Böylelikle, lityum iyonlarını kabul eden ve lityum iyonlarını serbest bırakan iki elektrottan oluşan pil tasarlama fikri ortaya çıktı. Ancak bu fikrin kullanılabilirliği Japon Sony firmasının 1991 yılında piyasaya sürdüğü bir pil ile gerçekleşti. 1980 yılında, Profesör John B. Goodenough LiCoO_2 'i katot olarak kullanmış ve Dr. Rachid Yazami ise grafit anodu keşfetmesiyle birlikte Sony şirketi pillerinde, lityum emici, anot elektrot olarak grafit ve lityum kaynağı, katot elektrot olarak lityum kobalt oksit kullandı. Böylelikle ilk ticari lityum iyon batarya üretilmiş oldu (Armand ve Tarascon, 2008; Pistoia, 2014; Schipper ve Aurbach, 2016; Goodenough ve Gao, 2019; Reddy vd., 2020).

Lityum iyon pillerin gelişimine yaptıkları önemli katkılardan dolayı John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino 2019 Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Pistoia, 2014; Of ve Sources, 2015; Goodenough ve Gao, 2019).

Li-iyon piller, düşük kendi kendine deşarj oranı, uzun çevrim ömrü, hafifliği ve esnekliği nedeniyle enerji depolama sistemleri arasında öne çıkmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle, mobil uygulamalar ve elektrikli araçlar için yaygın güç kaynağı olarak kullanılırlar. Bu piller ticari ürünler olsa da, enerji gereksinimlerini karşılamak için performanslarının iyileştirilmesi, daha fazla araştırılması ve geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Özellikle, güvenlik, maliyet ve enerji yoğunluğu konusunda iyileştirilmeye ihtiyaç duyulur. Yüksek termal kararlılığa sahip inert elektrolitin veya daha ucuz, çevreci ve enerji kapasitesinin yüksek olduğu elektrot malzemelerinin geliştirilmesi konusunda araştırmalar her geçen gün artmaktadır (Gaines, 2014; Korthauer, 2018; Li vd., 2018; Baum vd., 2022)

2.2.3. Lityum İyon Bataryanın Avantajları ve Sınırlamaları

Gelişen teknoloji ile birlikte enerji tüketimi hızla artmaktadır. Mevcut enerji kaynakları ise bir o kadar hızla tükenmektedir. Gelecekte enerji talebini karşılayamayacağı düşünülen bu kaynaklar için alternatif enerji kaynakları araştırılmıştır. Enerjiyi depolamak ve tekrar kullanmak için batarya sistemleri geliştirilmiştir. Bataryanın tekrar kullanılabilir olması için zamanla ikincil yani tekrar şarj edilebilir bataryalar keşfedilmiştir. Günümüzde elektronik cihazların küçülmesi ve yaygınlaşması daha küçük ve hafif batarya ihtiyacını doğurmuştur. Bu bataryaların yüksek enerji kapasitesine sahip olması ve çevreci olması araştırma konularını oluşturmaktadır.

Lityum iyon piller, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, güvenilirlik ve kararlılık gibi avantajları sebebiyle uzun zamandır önemli bir enerji depolama sistemi olarak kabul edilmiş ve çeşitli elektrikli ev aletlerinde ve elektrikli araçlarda kullanımı giderek artmıştır.

Lityum iyon piller diğer ikincil bataryalara göre birçok avantaja sahiptir. Li-iyon bataryalar uzun çevrim ömrüne (~ 5000), %90'ın üzerinde yüksek enerji verimine, yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğuna (>150 Wh/kg, 300 Wh/L), geniş çalışma sıcaklık aralığına (10 °C ile +55 °C) ve yüksek voltaja (~ 4 V) sahiptir. Ayrıca hızlı şarj olabilmektedir, kendi kendine deşarj olma hızı düşüktür dolayısıyla daha uzun raf ömrüne sahiptir ve bakımı azdır. Pilin hafızası yoktur dolayısıyla pili şarj durumunda tutmak için kasıtlı olarak tamamen

boşaltılmasına gerek duyulamaz. Dahası bu piller çeşitli formlarda üretilebilir böylece tüketicinin talebine göre farklı uygulama alanları için üretilen bu bataryaların kullanım alanı artmaktadır. Bu avantajlarından dolayı lityum iyon bataryalar, pil teknolojileri için en uygun pil konumundadır (Thackeray, Wolverton ve Isaacs, 2012; Örnek ve Özacar, 2013; Pistoia, 2014; Diouf ve Pode, 2015; Berckmans vd., 2017; Muslimin vd., 2022; Tokur Mahmud, 2022).

Lityum iyon bataryaların yukarıda bahsedilen avantajlarına rağmen yetersiz kaldığı durumlar vardır. Bu bataryaların maliyeti Ni-MH bataryalara göre yaklaşık 4 kat fazladır (Schneider vd., 2014). Düşük sıcaklıklarda ($< 0^{\circ}\text{C}$, $< 32^{\circ}\text{F}$) performansı düşüktür, yüksek sıcaklıklarda ise bozulur. Ayrıca lityum iyon bataryalar hassastır, yanması veya patlaması gibi güvenlik endişeleri vardır bu sebeple kapalı batarya sistemi kullanılmalıdır. Lityum iyon bataryaların, enerji depolama sistemleri için daha yüksek kapasiteye, aşırı koşullarda, yüksek sıcaklıklarda veya düşük sıcaklıklarda, enerji depolama yeteneğine veya elektrikli araçlar için tamamen şarj olması için daha kısa sürede şarj etme özelliği gibi geliştirilmesi gereken yönleri vardır (Thackeray, Wolverton ve Isaacs, 2012; Of ve Sources, 2015; Berckmans vd., 2017; Goodenough ve Gao, 2019).

Lityum iyon batarya keşfedildiği günden beri çeşitli elektrikli el aletlerinden elektrikli araçlara ve enerji depolama sistemleri gibi geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte farklı uygulama alanları için enerji talebini karşılayan, daha yüksek enerji yoğunluğuna ve daha kısa şarj süresine sahip, uzun ömürlü lityum iyon bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, tüketici doğrultusunda ihtiyaçların giderilmesi için maliyeti düşük ve kimyasal olarak daha kararlı lityum iyon pil bileşenlerini araştırmak ve yüksek teorik kapasiteye sahip elektrotlar üretmek gerekmektedir (Örnek ve Özacar, 2013; Diouf ve Pode, 2015; Xu vd., 2023).

2.2.4. Lityum İyon Batarya Uygulama Alanları

Çeşitli pil teknolojileri arasında, lityum iyon piller, daha yüksek enerji yoğunluğu (200 Wh/kg), yüksek enerji verimi ($> \%95$) ve uzun çevrim ömrü (yaklaşık 3000 çevrim) gibi önemli avantajları nedeniyle akıllı telefonlarda, dizüstü bilgisayarlarda ve diğer taşınabilir elektronik cihazlarda ulaşım, havacılık, uzay ve enerji depolama sektörlerinde lider teknoloji olarak kullanılmaktadır. Lityum iyon bataryaların dayanıklı olması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, diğer bataryalara kıyasla daha hafif ve hızlı şarj olması bu bataryaların kullanım alanını genişletmektedir. İlk olarak taşınabilir elektronik cihazlar için geliştirilen bu piller zamanla

elektrikli araçlar, elektrikli aletler, tıbbi cihazlar, uydular ve enerji depolama sektörü gibi alanlarda da yer bulmuştur (Chen *vd.*, 2020; Grey ve Hall, 2020; Wulandari *vd.*, 2023; Xu *vd.*, 2023).

Çeşitli kimyasal bileşene sahip olan lityum iyon bataryalar tüketicinin talebine göre pilin tasarımı ve boyutu farklılık göstermektedir. Bu çeşitlilik bataryanın kullanım alanını her geçen gün arttırmaktadır.

Karbon emisyonunu azaltmak, çevreci ve sürdürülebilirliğe katkı sağlamak için otomotiv sektörü alternatif yakıtlı araçlar için çalışmalar yapmaktadır. Hafif, bakımı kolay ve uygun fiyatlı lityum iyon bataryalar günümüzde tercih edilen teknoloji haline gelmiştir. Elektrikli araçlar ve hibrit araçlar gibi çeşitli araç türlerinde kullanımı giderek artmaktadır. 2015 yılından itibaren farklı araba markalarının piyasaya sürdüğü elektrikli araçlar bu alanda rağbeti arttırmaktadır. Elektrikli otomobillerin satışı 2017 yılında %60 artarak otomotiv sektöründe rekor büyüme sağlamıştır. Volkswagen, Almanya'daki fabrikasında elektrikli otomobil üretmek için yaklaşık 11 milyar dolarlık yatırım yapmıştır (Berckmans *vd.*, 2017; Zeng *vd.*, 2019). Elektrikli araçların artışıyla birlikte elektrikli şarj istasyonları da yaygınlaşmıştır. Türkiye'nin yerli otomobil firması TOGG elektrikli araçlar için SİRO ve Farasis ortaklığında bir batarya üretim fabrikası kurulmuştur (*wikipedia*, 2024).

Günümüz dünyasında ekonomik büyüme ve sosyal refahla birlikte enerjiye olan bağımlılıkta artmaktadır. Enerji talebini karşılamak için şebeke düzeyinde bir enerji depolama sistemine ihtiyaç vardır. Lityum iyon bataryalar yüksek enerji yoğunlukları, yüksek enerji verimliliği ve uzun çevrim ömürleri nedeniyle enerjinin sürdürülebilirliğine katkı sağlama konusunda önemli bir bileşendir.

ABD'de elektrik enerji depolama sistemlerinin %75'inde lityum iyon bataryalar kullanılmaktadır (Uddin *vd.*, 2017). Çeşitli enerji depolama sektörlerinde lityum iyon batarya kullanılmaktadır. Mitsubishi Heavy Industries, rüzgar çiftliklerinde ve güneş enerjisine bağlı enerji depolama sistemlerinde NMC kombinasyonuna dayalı 1 MW ve 400 kWh'lik bir pil batarya sistemi kurmuştur. Rüzgar çiftliklerinde üretilen enerji, ihtiyaç anında kullanılması için depolanması gerekmektedir. Lityum iyon bataryalar bu konuda talebi yerine getirmekte başarılıdır. Toshiba, 2013 yılında Japonya'da 40 MW ve 20 MWh'lik bir LIB sistemi kuran bir proje başlatmıştır. Bu gelişmeler lityum iyon pillerin pazar payının hızla artmasını sağlamıştır.

Elektrikli araçlarla ilgili yapılan bir araştırmada lityum iyon pil paketlerindeki satışın 2015 yılında 4 milyon iken 2020 yılında bu satışların 7 milyon olduğu ve 2045 yılında ise 180 milyona çıkacağı düşünülmüştür (Diouf ve Pode, 2015; Grimaud, 2017; Zeng vd., 2019; Wulandari vd., 2023). Pillere olan talep aynı zamanda lityum madencilik faaliyetlerini de arttırmaktadır. British Petroleum İstatistiksel Dünya Enerji İncelemesi istatistiklerine göre (2021) göre, küresel lityum üretimi 2016'dan bu yana yaklaşık 3 kat arttığı görülmüştür (Grey ve Hall, 2020).

Çeşitli hükümetlerin ARGE alanında sağladığı teşvikler ile pil teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik yoğun çabaları bulunmaktadır. Özellikle Amerika, Çin ve Japonya arasındaki rekabet, ARGE ve üretim tesislerine yatırımları arttırmış ve çalışmalarını hızlandırmıştır (Wulandari vd., 2023).

2.2.5. Lityum İyon Batarya Bileşenleri

Lityum iyon pillerin mekanizmasında, elektrotlar Li^+ iyonları için konak hücrelerdir. Şarj ve deşarj reaksiyonları sırasında lityum iyonları iki elektrot arasında gidip gelerek bir salınım gerçekleştirirler. Bu mekanizma için gerekli olan temel bileşenler şunlardır: Katot elektrot, anot elektrot, seperatör ve elektrolittir.

Katot aktif malzemeler lityum kaynağı olarak görev alır. İlk ticari lityum iyon pilde kullanılan katot malzeme lityum kobalt oksit olmuştur. Lityum iyon bataryalarda pil performansını belirleyen ve lityum kaynağı olarak görev alan katot malzemeler aynı zamanda yapısında bulunana pile ismini vermektedir. Pil, kullanılan katot malzemesine göre adlandırılmaktadır. Genel olarak, katot elektrot LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ve birkaç lityum metal oksit malzemesinin bir araya gelmesiyle oluşan türlerdir. Katot malzemelerin çeşitliliği pil performansını önemli ölçüde etkilemektedir.

İlk ticari bataryada katot malzemesi olarak kullanılan lityum kobalt oksidin (LiCoO_2), pillerde kullanımı güvenli değildir. Li^+ iyonları elektrolit ile yavaş reaksiyona girerek performansta azalışa ve aşırı şarj durumunda termal kaçağa ve yangına neden olur. Ayrıca kobalt oksidin rezervi az, pahalı ve zararlı bir malzemedir. Bu sebeple, alternatif katot malzemeler araştırılmış ve problemlerin çözümüne odaklanılmıştır. Bir diğer katot malzemesi olan, lityum metal oksit bileşikler daha ucuz ve güvenlidir ancak çevrim ömrünün sınırlı olduğu bulunmuştur. Birçok metal oksidin bir araya gelerek oluşturduğu nikel mangan oksit (NMC) malzemeler güvenli

ve ucuz olduğu ancak kapasitesinin düşük olduğu görülmüştür. LiFePO_4 (LFP) bataryaların ise güvenli ve ucuz olduğu fakat düşük bir voltaja sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Katot malzemelerin çeşitliliği uygulama alanlarını genişletmiştir. Örneğin LFP bataryalar daha büyük piller için kullanılmaktadır (Pistoia, 2014; Korthauer, 2018; Goodenough ve Gao, 2019; Vetter ve Lux, 2022; Wulandari vd., 2023).

En yaygın anot elektrot malzemesi olarak düşük maliyete sahip olması ve yaygın bulunabilirliği sebebiyle grafit elektrot kullanılır. Grafit düşük termal genişlemesi ve uzun çevrim ömrüne sahiptir ayrıca kapasitesini büyük ölçüde korur. Avantajlarına rağmen grafit düşük bir teorik kapasiteye (372 mAh/g) sahip olmasından dolayı çeşitli anot malzemeler araştırılmıştır. Örneğin lityum titanat, uzun bir çevrim ömrüne sahip çok güvenli bir malzemedir ancak hücre voltajı düşüktür bu sebeple kullanımı sınırlıdır. Bir diğer popülerliği artan malzeme ise silisyumdur. Silisyum yüksek bir teorik kapasiteye (4000 mAh/g) sahiptir. Ancak hacim genişlemesi problemi nedeniyle hızlı bir kapasite düşüşüne neden olur (Of ve Sources, 2015; Li vd., 2018; Zeng vd., 2019).

Katot ve anot elektrot malzemeleri akım toplayıcıları üzerine kaplanan bulamaçlardır. Pozitif akım toplayıcı alüminyum folyodur. Alüminyum, yüksek iletkenliğe sahiptir ve kararlıdır. Negatif akım toplayıcı ise bakır folyodur. Alüminyum bakıra göre ucuz ve hafif olmasına rağmen düşük potansiyellerde negatif elektrot ile alaşım meydana getirdiğinden anot elektrotlar için akım toplayıcı olarak kullanılmaz.

Kaplama işlemi için bir bulamaç (slurry) hazırlanır. İçeriğinde aktif malzeme (örneğin, katot elektrot için LiCO_2 gibi, anot elektrot için grafit gibi), bağlayıcı, iletken katkı maddesi ve çözücü karışımı hazırlanır.

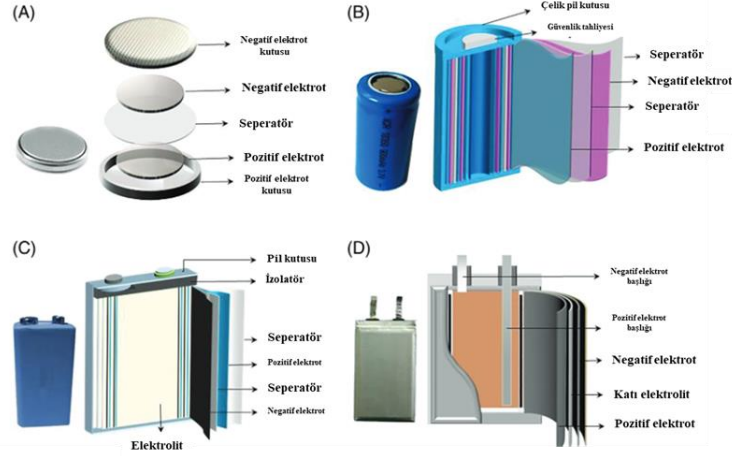
Bağlayıcı olarak genellikle polivinilidin diflorür (PVDF) kullanılır. Bağlayıcı karışımı bir arada tutar aynı zamanda elektrodun folyo yüzeyine iyi bir şekilde tutunmasını sağlar. PVDF suda çözünmez bu sebeple çözücü olarak N-metil pirolidon (NMP) kullanılır. Ayrıca poli(akrilik asit) (PAA) ve karboksimetil selülozun (CMC) kullanımı yaygındır. Çözücü olarak su ve etanol gibi organik çözücüler kullanılır. İletken katkı malzemesi olarak karbon siyahı (süper P) kullanılır. Katkı maddesinin amacı iletkenliği arttırmaktır. Bünyesinde enerji depolamaz (Zubi vd., 2018; Chen vd., 2020).

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolit, lityum tuzunun organik çözücüler içerisinde çözünmesi ile oluşan bir karışımdır. Elektrolit iyon taşınımını sağlar. Ticari pillerde lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6), lityum tuzu olarak kullanılır. En yaygın kullanılan organik çözücüler şunlardır; Etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC) ve dietil karbonat (DEC). Ticari elektrolit lityum tuzu (1.0 M LiPF_6) ve organik çözücü karışımından (EC/EMC 1:1) oluşur, Li/Li^+ ya kıyasla voltaj aralığı 4.0 ile 5.2 V arasındadır. Bir elektrolit, geniş sıcaklık aralığına ve yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır. Döngü karalılığını muhafaza etmelidir. Elektrot malzemelerle uyumlu olmalıdır. Güvenli, ucuz ve çevreci olmalıdır. LiPF_6 , organik karbonat karışımlarıyla yüksek iletkenliğe sahip elektrolitlerden oluşur. Ayrıca LiPF_6 , alüminyum akım toplayıcının yüksek potansiyellerde korozyon olmasını engelleyen bir elektrolittir (Xu, 2004; Yang, Ravdel ve Lucht, 2010; Wulandari vd., 2023).

Pil ayırıcıları veya seperatörler, bir pil hücresinin pozitif ve negatif elektrotları arasındaki malzemedir. Seperatörler, elektrotların fiziksel temasını ve kısa devreyi önlemektir. Aynı zamanda, iyonların elektrolit içinde serbestçe taşınmasını sağlamaktır (Lee vd., 2014). Seperatörler, gözenekli yapıya sahip olup iyon geçişine izin verir ancak elektron geçişine izin vermez. Lityum iyon pillerde kullanım alanlarına göre farklı seperatörler kullanılır. Örneğin direnci azaltmak için ince, güvenlik için ise kalın seperatörler kullanılır. Ticari pillerde polietilen ve polipropilen seperatörler sıklıkla tercih edilir (Deimede ve Elmasides, 2015; Wulandari vd., 2023).

Pil hücresinin herhangi bir dış etmenden korumak için reaksiyon bir kapalı devre içerisinde yürütülür. Hafif alüminyum kapaklar tercih edilir.

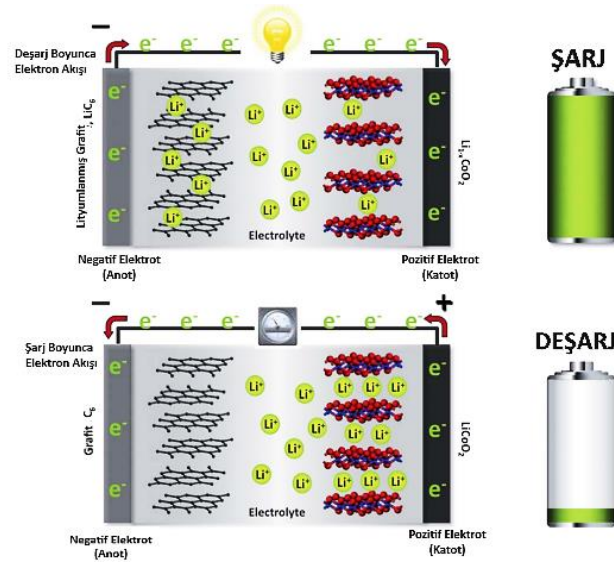
Dış şekli ve iç yapı türlerine göre çeşitli pil türleri bulunmaktadır. Bunlar düğme (coin cell), silindirik, prizmatik ve kese tipi pillerdir. Farklı hücre tasarımlar pilin kullanım alanına göre değişiklik göstermektedir. Şekil 2.3’de çeşitli lityum iyon batarya türleri gösterilmektedir (Chen vd., 2020).



Şekil 2.3: Çeşitli lityum iyon pil batarya türlerinin gösterimi: a) Düğme pil, b) Silindirik pil, c) Prizmatik pil ve d) Kese tipi pil (Chen vd., 2020).

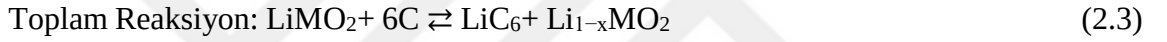
2.2.6. Lityum İyon Batarya Çalışma Mekanizması

Bataryalarda kimyasal enerji termodinamik olarak uygun bir kimyasal reaksiyonla elektrik enerjisine dönüştürülür. Li-iyon pil hücreleri; anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), seperatör ve lityum iyon akışını sağlayan elektrolitten oluşur. Lityum iyonları, pilin şarj-deşarjı sırasında elektrolit aracılığıyla elektrotlar arasında ileri geri hareket ederek akım oluştururlar. Şekil 2.4’de lityum iyon bataryanın çalışma mekanizması gösterilmiştir (Chen vd., 2020).



Şekil 2.4: Lityum iyon batarya çalışma mekanizması (Chen vd., 2020).

Şarj reaksiyonu sırasında, pil elektrolitik hücre gibi davranış gösterir ve dışarıdan voltaj uygulanır. Şarj sırasında Li^+ iyonları katot elektrottan ayrılır ve elektrolit ortamında anot elektroda doğru hareket ederek anot elektrotta depolanır. Elektrotlar ise akım iletici bir kablo vasıtasıyla anoda iletilirler. Deşarj sırasında, bu süreç tersine döner. Lityum iyonları, elektrolit ortamında katot elektrotta doğru göç eder. Bu, redoks reaksiyonu sallanan sandalye modeli ile açıklanmaktadır. Lityum iyonlarının elektrot yüzeyine nüfuz etmesi veya elektrottan ayrılması lithasyon veya delithasyon olarak adlandırılır. Bir lityum iyon pilin şarj sırasında meydana gelen redoks reaksiyonu aşağıdaki denklemlerde (2.1, 2.2 ve 2.3) gösterilmiştir (Armand ve Tarascon, 2008; Kang ve Ceder, 2009; Luo *vd.*, 2015; Silva *vd.*, 2016; BİLİCİ, 2017; Wulandari *vd.*, 2023)



LiMO_2 pozitif elektrodu, M bir metali temsil eder (örneğin, LiCoO_2 gibi). C bir karbon yapılı bir negatif malzemeyi temsil eder (örneğin grafit gibi).

Li-iyon pillerin performansı, teorik kapasite, kulombik verimlilik, enerji yoğunluğu, gravimetrik enerji yoğunluğu (mWh/g), gravimetrik kapasite (mAh/g), volumetrik kapasite (mAh/cm^3) gibi faktörlerle doğrudan ilişkilidir.

Gravimetrik enerji yoğunluğu (GEY), denklem (2.4) ile ifade edilir.

$$GEY = V \times GK \quad (2.4)$$

Denklemden; V, çalışma voltajını (volt); GK, gravimetrik kapasiteyi (mAh/g) göstermektedir. GK, pil reaksiyonlarında kazanılan toplam şarj miktarını gösterir (Fransson, 2002; ÜÇTEPE, 2019).

Bir hücrenin enerji yoğunluğunu (E_{cell}) belirleyen parametreler, anot ve katot malzemelerinin özgül veya hacimsel kapasiteleri (C_{anot} ve C_{katot}) ve hücre voltajıdır (U_{cell}). Aşağıdaki denklemlerle (2.5 ve 2.6) ifade edilir (Cheng *vd.*, 2017; Walter, Kovalenko ve Kravchyk, 2020).

$$E_{\text{cell}} = C_{\text{cell}} \times U_{\text{cell}} \quad (2.5)$$

$$C_{cell} = \frac{C_{anot} \times C_{katot}}{(C_{anot} + C_{katot})} \quad (2.6)$$

Canot ve Ckatot, elektrotlardan kütle veya hacim birimi başına çıkarılabilecek yük miktarını ifade eder. Ucell, şarj voltajı ile deşarj voltajı arasındaki farkla belirlenir (Walter, Kovalenko ve Kravchyk, 2020).

Kapasite, deşarj ve şarj akımına bağlıdır. Kapasite, mAh biriminde verilir. Teorik kapasite, aktif malzemenin hacmi veya kütlesi cinsinden, elektrokimyasal reaksiyon sırasında oluşan toplam elektrik akımını temsil eder. Farklı elektrot malzemeleri arasındaki kapasiteleri karşılaştırmak için bileşenin kütlesi hesaba katılarak özgül kapasite (mAh/g) hesaplanır. Spesifik kapasite, bir elektrodun birim kütlesi başına iletilen elektron sayısı olarak tanımlanır. Denklemden (2.7) kapasite hesabı gösterilmektedir (Teki vd., 2009; Ge, 2015).

$$Q = xnF \quad (2.7)$$

Q, kapasiteyi; x, reaksiyonda yer alan bileşenin mol sayısıdır, n, reaksiyon molü başına transfer edilen elektron sayısıdır ve F, Faraday sabitidir ($F = 96485 \text{ C/mol}$) (Teki vd., 2009; Ge, 2015).

Pilin şarj edilme hızı C-oranı (C-rate) olarak adlandırılır ve elektrodun teorik kapasitesinin elektrodun aktif malzeme yüklemesiyle çarpılması ve her döngü için istenen zamana bölünmesiyle hesaplanır (2.8) (RYNEARSON, 2024).

$$1C \text{ (mAh)} = (\text{yükleme miktarı (mg)} \times \text{teorik kapasite}(\frac{\text{mAh}}{\text{g}})) \div 1000 \quad (2.8)$$

1C=1 saat

2C=30 dakika

Kulombik verimlilik (Coulombic Efficiency, CE), her şarj veya deşarj döngüsü başına lityum iyonlarının oranı olarak tanımlanır ve denklemden (2.9) verilmiştir: (RYNEARSON, 2024)

$$\%CE = (\frac{Q_D}{Q_C}) \times 100 \quad (2.9)$$

QD, deşarj sırasındaki toplam kapasiteyi ve QC, şarj sırasındaki toplam kapasiteyi temsil eder (Reddy, 2010).

İdeal bir bataryada, CE %100'e yakın olması istenir fakat ilk döngü sırasında SEI oluşumu nedeniyle çok sayıda Li^+ iyonu tükenir ve düşük bir ilk döngü kulombik verimliliğe yol açar (RYNEARSON, 2024).

Katı elektrolit arayüzeyi (SEI), lityum iyon pil performansını etkileyen önemli bir faktördür. Pilin ilk çevrimi sırasında anot elektrot yüzeyinde elektrolitin ayrışmasıyla kendiliğinden oluşur. SEI, elektriksel olarak yalıtkan ancak iyonik olarak iletken bir yüzeydir. Bu tabaka tersinmezdir ve kapasite kaybına sebep olur. Bu tabakalar, bataryanın direncini artırarak batarya verimliliğini azaltır (Fransson, 2002; ÜÇTEPE, 2019).

2.2.7. Lityum İyon Bataryada Kullanılan Elektrotlar

Lityum iyon piller dört temel bileşende oluşur. Bunlar negatif elektrot (anot), pozitif elektrot (katot), elektrolit ve seperatördür.

Ticari bataryalarda en yaygın kullanılan anot malzemesi grafitir. Düşük maliyete ve düşük bir deşarj potansiyeline sahip olan grafit ayrıca düşük teorik kapasiteye sahiptir. Onun bu davranışı lityum iyon bataryanın enerji yoğunluğunu sınırlamaktadır. Lityum iyon bataryayı geliştirme çalışmaları kapsamında, grafitin kapasitesinden yaklaşık 11 kat daha yüksek teorik kapasiteye sahip olan silisyum, gelecek nesil bataryalar için umut vericidir. Ancak silisyum kendine özgü dezavantaja sahiptir. Şarj-deşarj sırasında meydana gelen hacim değişikliği ve buna bağlı olarak hızlı kapasite azalması problemini çözmek için bilim insanları araştırmalarına devam etmektedir (Korthauer, 2018; HATİPOĞLU, 2019).

Katot elektrolar genellikle LMO formülü ile kısaltılmıştır. Bu elektrolar lityumlanmış geçiş metal oksitlerinden oluşur. L = lityum, M = geçiş metali (nikel (Ni), manganez (Mn) ve/veya kobalt (Co) vb.) ve O = oksijeni temsil eder. İlk ticari lityum iyon bataryada kullanılan lityum kobalt oksit (LiCoO_2) kolay sentezlenir ve yüksek çevrim ömrüne sahiptir (Manthiram, 2017; RYNEARSON, 2024). Ancak rezervinin az olmasına bağlı olarak maliyetli bir elektrot malzemesidir. Bu sebeple alternatif katot malzemeleri araştırılmıştır. NMC, nikel manganez kobalt oksit, üç geçiş metalinin kombinasyonunu içerir. Yüksek enerji yoğunluğuna ve hız performansına sahiptir. Her bir geçiş metalinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin bileşenlerden biri olan nikel, yüksek özgül kapasiteye sahip olmasına rağmen yapısal kararlılığı düşüktür (Manthiram, 2017; HATİPOĞLU, 2019; RYNEARSON, 2024).

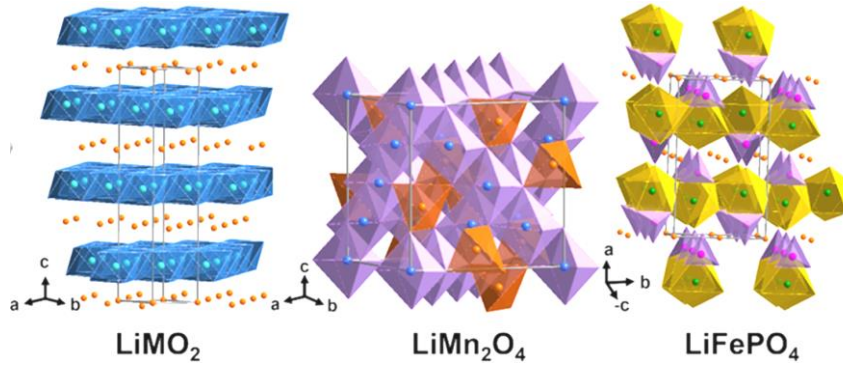
Bilim insanları yaptığı çalışmalarla, farklı metal kombinasyonlarını birleştirerek yüksek kapasiteye sahip, çevreci, ucuz ve karalı bir elektrot malzemesi geliştirmeyi amaçlamaktadırlar.

2.2.7.1. Katot Elektrotlar

Bir bataryanın, yüksek enerji yoğunluğuna, uzun bir çevrim ömrüne ve düşük maliyete sahip olması ayrıca çevreci olması beklenmektedir. Katot elektrot malzemeleri pilin performansını etkileyen en önemli bileşenlerden biridir.

Katod elektrodun, düşük kapasite kaybına ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, iyonik iletkenliğinin yüksek olması, maliyetinin düşük ve çevreci bir malzeme olması beklenmektedir. Elektrotta kullanılan geçiş metallerinin redoks potansiyeline sahip olması gerekmektedir. Şarj esnasında yükseltgenip deşarj sırasında indirgenmelidir. Aynı zamanda katodun yapısı lityum giriş çıkışına izin verebilir formda olması gerekir. Katodun iskelet yapısı karalı olmalı ve reaksiyon boyunca mevcut yapısını korumalıdır (Örnek ve Özacar, 2013).

Yapılan araştırmalar sonucunda katot malzemeleri temel olarak: Olivin (LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$)), katmanlı (LMO_2 , $M = \text{Mn, Co ve Ni}$) ve spinel (LiM_2O_4 , LiNiMnO) tipi elektrotlar olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Bu üç yapının kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Katod elektrodun bu çeşitliliği kullanım alanlarını da arttırmaktadır. Spinel ve olivin tipi elektrotlar genellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip oldukları için, katmanlı tipi elektrotlar ise yüksek kapasiteye ve uzun çevrim ömrüne sahip oldukları için tercih edilmektedirler (BİLİCİ, 2017; RYNEARSON, 2024). Şekil 2.5’de elektrot malzemelerinin kristal formları gösterilmiştir (Manthiram, 2017).



Şekil 2.5: Bazı katot elektrot malzemelerinin kristal formları (Manthiram, 2017).

Tabakalı katot aktif materyaller

Katmanlı ya da tabakalı forma sahip olan elektrotlar, LMO₂ kısaltması ile gösterilmektedir. En yaygın formu ise lityum kobalt oksittir (LiCoO₂, LCO). LCO yapısından lityum deinterkalasyonu sonucunda yani lityum iyonlarının çıkışı sırasında, Co⁴⁺/Co³⁺ redoks çifti oluşur ve Li/Li⁺ karşısında yaklaşık 150 mAh/g'lik kapasiteye sahiptir 3.6 V'lık geniş bir potansiyel çalışma aralığına sahiptir bu da onu yüksek enerji yoğunluklu pillerde kullanıma uygun hale getirmektedir. LiCoO₂, Li⁺ iyon difüzyonunu ve elektriksel iletkenliği arttıran bir yapıya ayrıca yapısal kararlılığa sahiptir. Ancak kobalt doğada sınırlı miktarda bulunmaktadır ve toksik bir malzemedir. Dahası yüksek voltajlarda ve yüksek sıcaklıklarda performansı düşmekte ve malzeme kararlılığı bozulmaktadır ayrıca yüksek akımlarda kapasitesi hızla azalmaktadır. Pilde ilk çevrim sonrasında meydana gelen kararsız katı elektrolit yüzeyi katodun bozulmasına neden olur (Chebiam vd., 2001; Örnek ve Özacar, 2013; Manthiram, 2017).

Yapılan çalışmalarla lityum nikel oksit (LiNiO₂) ve lityum mangan oksit (LiMnO₂) gibi katmanlı yapıya sahip katot bileşenler geliştirilmiştir. Lityum nikel oksit (LiNiO₂), LiCoO₂'ye göre rezervi genişler dolayısıyla maliyeti düşük bir katot malzemesidir ayrıca yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek kapasiteye (240 mAh/g) sahiptir. Ancak sentez sırasında Ni iyonları Li⁺ iyonlarının yerini alarak Li⁺ iyonlarının hareketini kısıtlar. Böylece kapasite kaybına neden olur ve pilin şarj deşarj sırasında yapısında değişiklikler meydana gelir. Ayrıca termal ve elektrokimyasal olarak kararsız bir katot malzemedir.

LiMnO₂ (LMO) ise, Mn'nin, diğer iki geçiş metal bileşiğinden (Ni ve Co) daha az toksik ve daha ucuz olması nedeniyle tercih edilir. Bu katot formu daha çevreci ve yüksek bir kapasiteye sahiptir yaklaşık 200 mAh/g'dir. Ancak pilin çevrimiyle birlikte kapasitesinde hızla azalma meydana gelir. Sınırlı bir çevrim ömrü vardır. Ayrıca yapısı kararsızdır. Döngü sırasında mangan çözünür ve hem elektrolitte hem de SEI tabakasında birikir. Böylece pilin direncinde artma ve kapasitesinde düşüş görülür (Zhang vd., 2004; Örnek ve Özacar, 2013; RYNEARSON, 2024).

Yüksek performanslı ve ucuz batarya üretmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu araştırmalardan biri de geçiş metali kombinasyonudur. Bilim insanları genel formülü Li (Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)O₂ olan yapıyı keşfettiler. Bu katmanlı yapı üçlü metal oksit birleşiminden oluşur. NMC olarak kısaca gösterilir. NMC katotlar, 160 mAh/g'ye kadar bir gravimetrik

kapasiteye sahiptir Bu kombinasyona Co eklenmesi ile hız kapasitesinde iyileşme, nikel eklenmesi ile enerji kapasitesinde artış ve Mn eklenmesi ile yapıda stabiliteyi arttırmak amaçlanmıştır. Mn diğer iki geçiş meteline göre en ucuz ve toksikliği az olan malzemedir. Kobalt ise diğer ikisine göre en pahalı ve en toksik olan maddedir. Nikel ise kobalt ve manganın arasında bir katot bileşenidir. Kapasiteyi arttırmak için daha düşük konsantrasyonlarda kobalt ve mangan kullanmak ayrıca nikel içeriğini arttırmak gerekir. Düşük kobalt içeriğine sahip NMC yapısı ile daha kolay, daha ucuz ve çevreci bir katot malzemesi sentezlenmektedir. Bu sebeple bu üçlü kombinasyonda nikel miktarını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Katot kombinasyonu tipik olarak NMC111, NMC622, NMC532 ve NMC811'dir. NMC Pil teknolojisinde en çok kullanılan katmanlı yapıya sahip elektrot malzemedir (Schipper ve Aurbach, 2016; Manthiram, 2017; Zheng vd., 2017; Miao vd., 2019).

Spinel katot aktif materyaller

Lityum mangan oksit (LiMn_2O_4), üç boyutlu spinel yapıya sahip bir katottur. Spinel form sebebiyle lityum iyon difüzyonu kolaylıkla gerçekleşir. Lityum mangan oksit, diğer katot malzemelerine kıyasla yüksek enerji yoğunluğuna, düşük maliyete ve yapısal kararlılığa sahiptir. Düşük maliyetli ve çevre dostu bir malzemedir. Yüksek güç gerektiren uygulamalar için tercih edilen katot malzemedir. Ancak LiMn_2O_4 sınırlı, 140 mAh/g teorik kapasiteye sahiptir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda daha düşük kararlılığa, kapasite kaybına ve daha kısa çevrim ömrüne sahiptir (Örnek ve Özacar, 2013; Manthiram, 2017).

Olivin katot aktif materyaller

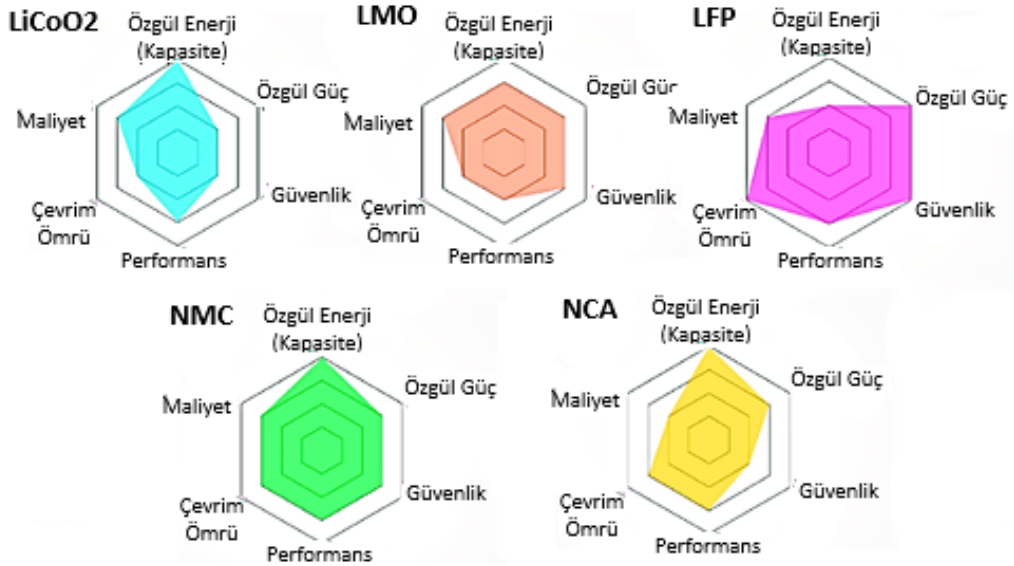
Olivin yapılı katot bileşikler çevre dostu, güvenli ve doğada bol miktarda bulunurlar. Maliyeti düşüktür ve iyi bir yapısal kararlılığa sahiptir. LiFePO_4 'ün teorik kapasitesi yaklaşık 160 mAh/g ve deşarj voltajı yaklaşık 3.4 V'dir. Uzun çevrim ömrüne sahip olması ve güvenliği dikkat çektiği için büyük piller için tercih edilmektedir. Termal kaçak göstermez ve kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahiptir ayrıca şarj süresi kısadır. Ancak LiFePO_4 , elektriksel ve iyonik iletkenliği düşüktür. Düşük sıcaklıklarda pilin kapasitesi azalmaktadır (HATİPOĞLU, 2019).

Lityum iyon bataryalarının katot yapısı katmanlı, spinel veya olivin kristallerinden oluşabilir. Bu elektrotlarda, çeşitli metal kombinasyonlar kullanılarak 4.3 V'ye kadar potansiyel voltaj genişletilebilir. Tablo 2.1'de lityum iyon bataryalarda kullanılan katot aktif malzemelerin kapasite, çalışma potansiyeli ve enerji yoğunlukları açısından kıyaslaması gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Katot aktif malzemelerin kapasite, çalışma potansiyeli ve enerji yoğunlukları açısından kıyaslanması (Miao vd., 2019).

Katot Malzeme	Kapasite (mAh/g)	Çalışma Potansiyeli (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
LCO	160	3.9	624
LMO	100	4.1	410
LFP	160	3.4	544
NMC	160	3.7	592
NCA	200	3.7	740

Şekil 2.6’da katot aktif malzemelerin spesifik enerji, spesifik güç, performans, maliyet, güvenlik ve yaşam ömrü açısından kıyaslaması şematik olarak gösterilmiştir (Miao vd., 2019).



Şekil 2.6: Katot aktif malzemelerin kıyaslanması (Miao vd., 2019).

Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek voltaj, düşük iç direnç ve uzun ömür özellikleri nedeniyle lityum kobalt oksit en yaygın kullanılan katot malzemedir. Bununla birlikte, kobaltın yüksek maliyeti ve çevresel sorunları nedeniyle diğer alternatif malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir.

Lityum demir fosfat, kobalta göre daha ucuz ve çevreci bir malzeme olduğu için çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, düşük enerji yoğunluğu ve ısı yayma probleminden dolayı bazı uygulamalarda tercih edilmez.

Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güç çıkışı nedeniyle lityum nikel mangan oksit (NMC) katot elektrodu, lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum kobalt oksidin aksine, NMC katotları genellikle daha ucuzdur ve çevreye daha az zarar verir (Manthiram, 2017; Korthauer, 2018).

2.2.7.2. Anot Elektrotlar

Lityum pillerin keşfiyle birlikte, lityum metali ilk anot malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak lityum metalinin hava ve suya karşı hassas olması ve aşırı yanıcı özelliğe sahip olması nedeniyle lityum pillere alternatif anot malzemeler araştırılmıştır. Doğada bol bulunan ve ucuz olan grafit lityum piller için önemli bir anot materyali olmuştur (BİLİCİ, 2017; Zeng vd., 2019). Grafit, tamamen lityumlanmış halinde iken 372 mAh/g'lik bir teorik kapasiteye sahiptir ve Li/Li^{+} 'ya yakın bir çalışma potansiyeline (~ 0.1 V'ye karşı Li/Li^{+}) sahiptir. Ayrıca grafit, lityum giriş ve çıkışı sırasında sınırlı bir hacim genişlemesine (%10) ve iyi bir elektronik iletkenliğe ve termal kararlılığa sahiptir. Ancak teknolojik gelişmelerle birlikte daha yüksek depolama kapasitesine duyulan ihtiyaç artmıştır, sınırlı kapasiteye sahip olan grafit lityum iyon piller için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, Li^{+} ile alaşım oluşturabilen ve grafitten daha yüksek teorik kapasiteye sahip yeni anot malzemeler araştırılmıştır (BİLİCİ, 2017; Lu vd., 2018; Chen vd., 2020).

Lityum iyon bataryalar için ideal bir anot malzemenin, düşük atom ağırlığına sahip elementler içermesi, bünyesinde yüksek miktarda lityum barındırması, lityum giriş çıkışına izin veren bir morfolojiye sahip olması ve bu süreçte hacmini koruyabilmesi ayrıca yüzeyinin kararlı olması beklenir. Dahası anot malzemenin gravimetrik ve hacimsel kapasitenin yüksek olması, iyi bir elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olması, Li metalinin potansiyeline yakın bir potansiyel göstermesi ve Li içeriğinin değişmesiyle potansiyelinde büyük bir değişiklik göstermemesi beklenir (Yuca, 2017; Wulandari vd., 2023).

Bir pilin performansı, sadece anot malzemenin fiziksel, kimyasal ve enerji depolama kapasitesi gibi özelliklerine bağlı değildir. Aynı zamanda kristallliği veya amorf yapısı, boyutu, şekli ve bileşen durumu da pil performansını etkiler (BALAKRISHNAN ve PRASANTH, 2021).

Elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarına göre, anot malzemeler genel olarak dönüşüm tipi, alaşım tipi ve interkalasyon tipi anot malzemeler olarak sınıflandırılır (HE, 2019).

İnterkalasyon tipi anot malzemeler

İnterkalasyon, konak olarak bilinen özel boş bölgelere sahip malzemenin kristal düzlemleri arasına Li^+ iyonlarının eklenip çıkarılmasıyla gerçekleşen bir süreçtir. Lityum giriş çıkışı esnasında yapıda hacim değişikliği meydana gelmez ve yapı kararlılığını korur.

Karbon ve titanyum temelli malzemeler interkalasyon tipi anot malzemelere örnek olarak verilebilir.

Yumuşak karbon, grafitten daha az kristalliğe sahip ancak yüksek miktarda yönlendirilmiş karbondur, sert karbon ise organik polimerlerden veya reçinelerden hazırlanan bazı karbon lifleridir, yüksek oranda düzensiz karbon içerir. İlk ticari lityum iyon bataryada sert karbon kullanılmasına rağmen günümüzde grafit ve yumuşak karbon sıklıkla kullanılmaktadır. Sert karbon yüksek başlangıç kapasitesine sahiptir, şarj sonrasında lityumca zengin bir faza sahiptir ancak lityumca zengin olan bu faz çokça reaktiftir ve çevrim sırasında yüksek kapasite kaybına neden olur. Grafit ve yumuşak karbon ise belirgin düzenli bir yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı kapasiteyi korur düzenli bir lityum giriş - çıkışı sağlar (Zhao, 2001; Li, 2012).

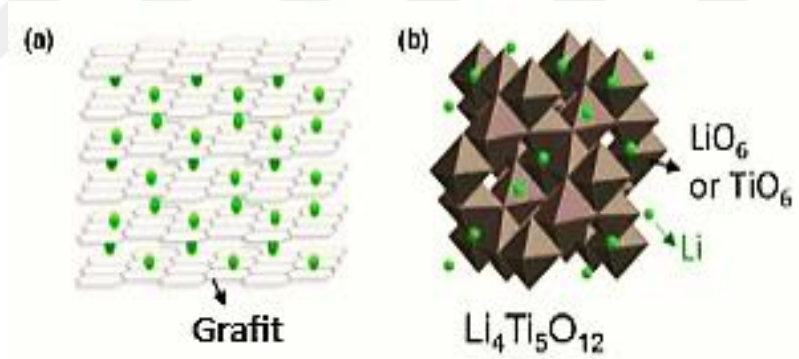
1980'lerin başında, grafit bazlı bir karbon malzeme, Li-metal anotların yerini aldı. Grafit yapı, düzenli olarak iki boyutlu, istiflenmiş tek katmanlı petek benzeri tabakalardan oluşur. Grafit 372 mAh/g teorik kapasiteye ve 840 mAh/mL hacimsel teorik kapasiteye sahiptir. Grafitin katmanlı yapısı lityum atomlarını depolamak için alan sağlar. Bu özellik grafitte iyi bir Li^+ taşıma ve çevrim kararlılığı sunar. Pil reaksiyonu sırasında yapıda hacminin $\sim 10\%$ 'u kadar hacim değişikliği meydana gelir (Li, 2012; HE, 2019). Hücre içerisinde düşük stres görülür. Bu avantajlarından dolayı pile uzun bir çevrim ve kararlı bir kapasite özelliği sunar. Grafit son 30 yıldır ticari lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Grafen, etkileyici fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle 1987'de keşfedildiği günden bu güne büyük ilgi görmektedir. Grafen 740 mAh/g teorik kapasiteye sahiptir ayrıca yüksek elektriksel ve iyonik iletkenlik, iyi bir kimyasal kararlılık gibi avantajlarından dolayı pil uygulamalarında kullanılan anot malzemesidir. Ancak yüksek akım yoğunluklarında düşük performans ve düşük çevrim ömrü gibi dezavantajları vardır.

Bir başka karbon esaslı malzeme olan karbon nanotüpler genellikle grafen tabakalarının birkaç nanometre çapında uzun silindirik tüplere sarılması ile oluşur. Karbon nanotüpler yüksek termal

kararlılığa ve iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ancak maliyeti yüksek anot malzemelerdir (Brownson, Kampouris ve Banks, 2011; Lu vd., 2018; Wulandari vd., 2023).

Spinel yapıya sahip lityum titanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), ekleme (interkalasyon) mekanizmasına sahip bir anot malzemedir. LTO, Pil reaksiyonu sırasında, lithasyon ve delithasyon, yapısında ihmal edilebilir bir hacim değişikliğine (%0.2) sahiptir. Bu özellik ona üstün yapısal kararlılık kazandırır. Reaksiyon sırasında çok az ısı açığa çıkması onu diğer anot elektrolara göre güvenli bir malzeme yapmaktadır. LTO yüzeyinde SEI tabakası oluşturmada elektrolit ile kararlılık sağlar. Uzun bir çevrim ömrüne sahiptir. Düşük sıcaklarda kapasitesinin büyük bir bölümünü korur. Bu avantajlarından dolayı uzun ömürlü ve yüksek güç gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Ancak, düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir. Düşük bir çalışma voltajı (1.5 V) ve $\sim 160 \text{ mAh/g}$ 'lik sınırlı bir kapasiteye sahiptir. Ayrıca organik elektrolitle şiddetli gazlar üretir. Dahası bu bataryaların maliyeti diğer bataryalara göre çok yüksektir (Li, 2012; Manthiram, 2017; Lu vd., 2018; Zeng vd., 2019). Şekil 2.7'de grafit ve LTO'ya ait kristal yapıları gösterilmektedir (Kretschmer, 2018).



Şekil 2.7: (a) Lityumlanmış grafitin ve (b) lityum titanatın (LTO) kristal yapıları (Kretschmer, 2018).

Alaşım tipi anot malzemeler

Elektrikli araçların gereksinimlerini karşılamak, yenilenebilir enerji tesislerinden üretilen enerjinin büyük ölçekli depolanmasına olan talebi karşılamak ve enerji kapasitelerini arttırmak için Li-iyon pillerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, kapasiteyi ve performansı önemli ölçüde arttırabilen katkı maddeleri içeren yeni alaşım bazlı anodik malzemeler geliştirilmiştir. Lityum ile elektrokimyasal olarak alaşımlama meydana getiren bileşikler araştırılmıştır.

Silisyum, kalay ve germanyum yüksek kapasiteye sahip alaşım katkı malzemelerinden bazılarıdır. Bu alaşım malzemeleri grafitte göre yaklaşık 10 kat fazla teorik kapasiteye sahiptir ancak bu malzemelerde son derece büyük hacim değişikliği meydana gelmektedir. Hacim değişikliği sonucunda anot yüzeyinde kararsız elektrolit arayüzeyi zarar görür, aktif malzeme kaybı gerçekleşir ve sonuç olarak hızlı bir kapasite düşmesi ile sonuçlanır. Bu bataryaların çevrim ömrü kısadır.

Silisyum, yüksek özgül kapasiteye (4200 mAh/g), yüksek hacimsel kapasiteye (9786 mAhcm⁻³) sahip olması ve rezervinin bol miktarda bulunması nedeniyle, LİB'ler için umut verici anot malzemesi olmaktadır. Silisyumun kapasitesi grafitin yaklaşık 10 katıdır. Ayrıca deşarj potansiyeli grafitte yakındır (0.4 V'ye karşı Li/Li⁺), kimyasal olarak kararlıdır ve çevre dostu bir anot malzemedir. Ancak çevrim sırasında silisyumun hacminde meydana gelen genişleme ve büzüşme, hacminin yaklaşık %400'ü kadar hacim genişlemesine neden olur. Her çevrim sırasında meydana gelen hacim değişikliği ile birlikte katı elektrolit arayüzeyi (SEI) sürekli olarak oluşur ve bozulur. Hücre içinde meydana gelen bu olay elektrodun parçalanmasına ve malzeme kaybına neden olur. Ayrıca hücre içinde büyük bir iç stres meydana gelir. Bu olay hızlı bir şekilde kapasite kaybı ile sonuçlanır (Li, 2012; Lu vd., 2018; HE, 2019; Wulandari vd., 2023).

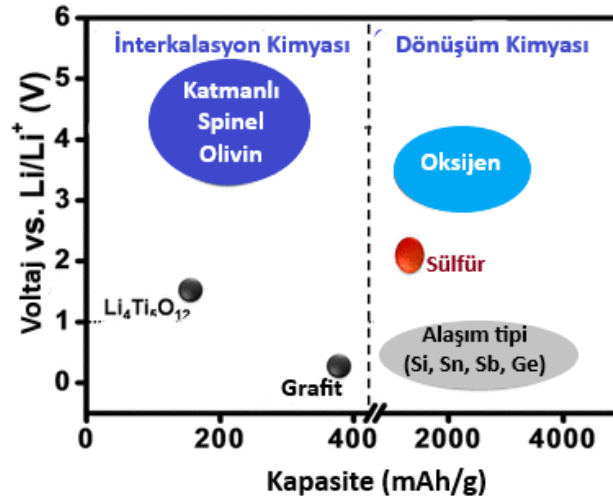
Kalay ve germanyum, tam lityumlanma sırasında, sırasıyla 992 mAh/g ve 1623 mAhg⁻¹'lik özgül kapasiteye sahiptirler. Ancak silisyuma benzer şekilde, büyük hacim genişlemesi problemi vardır (Li, 2012).

Dönüşüm tipi anot malzemeler

Dönüşüm reaksiyonuna dayalı olan bu süreç, lityumun geçiş metali bileşikleriyle reaksiyona girmesiyle meydana gelir.

Dönüşüm tipi anot malzemeler için geçiş metal elementi olarak kalay, kobalt, demir gibi pil malzemesindeki potansiyelleri araştırılmıştır. Dönüşüm tipi anot malzemeler 500 – 1000 mAh/g'lik yüksek özgül kapasiteye ve 3000 – 5000 mAh/cm³'lük hacimsel kapasiteye sahiptir. Ayrıca çalışma potansiyeli 0.5 V (Li/Li⁺'ya karşı)'den daha büyük olduğundan diğer pillere göre daha güvenilirdir. Ancak bu anot malzemeleri alaşım malzemelerine benzer şekilde lithasyon ve delithasyon sırasında büyük hacim genişlemesine sahiptir. Bu problem kapasitesinde hızla düşmeye ve kısa çevrim ömrüne neden olur.

Lityum metali yukarıda bahsedilen gruplara dahil edilmemiştir bunun sebebi lityum metali lityum iyonları için konak görevi görmez, lityum iyonlarının kaynağıdır. Lityum metali, 3860 mAh/g'lik yüksek kapasiteye sahiptir ve pratik uygulamalar için sınırlı ve tehlikeli bir anot malzemedir. Şarj ve deşarj sırasında kontrolsüz bir şekilde lityum dendritlerinin büyümesi meydana gelir. Bu büyüme lityum iyonlarının tükenmesine, kısa devre olmasına ve çevrim ömrünün kısılmasına neden olur. Güvenlik problemi vardır. Ayrıca kulombik verimliliği düşüktür (Lu vd., 2018; Wulandari vd., 2023). Şekil 2.8'de çeşitli anot elektrotlarının karşılaştırılması grafik üzerinde gösterilmiştir (Manthiram, 2017).



Şekil 2.8: Çeşitli anot elektrotlarına ait kapasite ve potansiyel grafiği (Manthiram, 2017).

Sonuç olarak alaşım anot malzemeler, genellikle daha yüksek teorik kapasiteye ve düşük lityumlama potansiyeline ancak büyük hacim genişlemesine sahiptirler. Alaşım malzemeleri yüksek kapasite ve enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen kararlı bir yapıya sahip değildir. Lityum oksit ve metal oksit malzemeleri yani dönüşüm tipi malzemeler genellikle daha düşük kapasiteye ve yüksek lityumlama potansiyellerine sahiptir ancak alaşım tipi anot malzemelere göre hacim değişikliği daha azdır. Dönüşüm tipi anot malzemeleri kararlı bir yapıya ve uzun bir çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen enerji yoğunluğu düşüktür (Yuca, 2017; Lu vd., 2018).

Günümüzde mevcut lityum iyon batarya pazar payını yaklaşık olarak yaklaşık %44'ünü sentetik grafit, %45'ini doğal grafit ve %6'sını amorf karbon oluşturmaktadır. LTO ve Si bazlı anot malzemeler ise sadece yaklaşık % 5'ini oluşturmaktadır.

Anot malzemelerin hacim genişlemesi ve kapasite kaybı gibi problemlerini çözmek için birçok yöntem uygulanmış ve uygulanmaya devam etmektedir. Aktif maddelerin boyutlarını küçültme, inert veya başka aktif bileşenlerle kompozit yapma, farklı bağlayıcılar kullanma ya da elektrot yüzey modifikasyonunu değiştirmek gibi öneriler sunulmuştur. Yüksek performanslı anot malzemelerinin geliştirilmesinde kayda değer ilerlemeler kaydedilmiştir (Li, 2012; Zeng vd., 2019).

2.3. LİTYUM İYON BATARYADA SİLİSYUM

Ticari lityum iyon pillerde grafit yaygın olarak kullanılan anot malzemesidir. Grafit deşarj sırasında yaklaşık 0.1V'lık düşük bir potansiyele ve yüksek kararlılığa sahip ucuz bir anot malzemedir. Ancak 372 mAh/g'lik sınırlı bir kapasiteye sahip olması grafiti yüksek enerji gerektiren uygulamalar için yetersiz kılmaktadır. Bu sebeple daha düşük voltaj potansiyeline sahip yüksek kapasiteli yeni anot malzemeleri geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır (Nalci, 2017; Sehrawat vd., 2021). Tablo 2.2'de çeşitli anot malzemelerinin kıyaslaması verilmiştir (Nalci, 2017; Yuca, 2017).

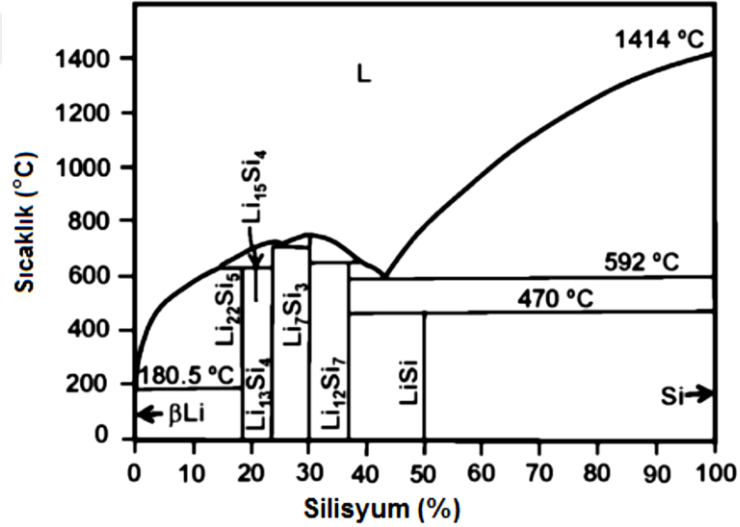
Tablo 2.2: Çeşitli anot elektrotların karşılaştırılması

Malzeme	<u>Li</u>	C	<u>Li₄Ti₅O₁₂</u>	Si	<u>Sn</u>	Sb
Yoğunluk (g/cm ³)	0.53	2.25	3.5	2.3	7.2	6.5
Teorik Spesifik Kapasite (mAh/g)	3862	372	170	4200	990	660
Hacimsel Değişiklik(%)	100	10	1	420	260	200
<u>Li/Li⁺</u> 'ya Karşılık Potansiyel(V)	0	0.05	1.6	0.5	0.6	0.9
Oluşan faz	<u>Li</u>	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₃ Sb

Alaşıım tipi malzemelerinden olan silisyum 4200 mAh/g'lik yüksek bir teorik kapasiteye ve 9785 mAh/cm³'lük yüksek hacimsel kapasiteye sahiptir. Silisyum, grafit anodun yerini alacak en umut verici yeni nesil bir malzeme olma özelliği taşımaktadır. Silisyum ~ 0.2 V'lık uygun lityumlama potansiyeline ve daha yüksek çalışma potansiyeline sahiptir. Ayrıca Li-Si alaşıımı yüksek erime sıcaklığına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda hücrenin güvenliğine katkı sağlamaktadır. Silisyum bol miktarda bulunarak, doğada oksijenden sonra en fazla rezervi

(yaklaşık %27) olan elementtir (Casimir, 2016; Nalci, 2017; ÜÇTEPE, 2019; Chae vd., 2020). Çevre dostu ve düşük maliyete sahiptir. Silisyum doğada serbest halde bulunmaz SiO_2 , çeşitli silikat ve alüminosilikat mineralleri şeklinde bulunur (KAYACIOĞLU, 2023).

Dey ve arkadaşları, lityumun alaşım metalleri ile yaptığı etkileşimi incelemiş ve silisyumun lityum ile alaşım oluşturabildiğini keşfetmişlerdir (Dey, 1971). Ardından Sharma ve Seefurth, tarafından yapılan başka bir çalışmada yüksek sıcaklıklarda lityum-silisyum alaşımlarının oluşumu incelenmiş ve dört farklı Li_xSi alaşımı olduğu bildirilmiştir (Seefurth ve Sharma, 1977). Lityum ve silisyum alaşımı, ısıtılma işlem uygulandığında LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gibi kristal faz oluşturabildiği ve lityum açısından en zengin silisyum alaşımının $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ olduğu kaydedilmiştir. Bu formda her bir silisyum atomunun 4.4 tane lityum atomu barındırdığı bildirilmiştir. $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ alaşımının 4200 mAh/g'lık teorik kapasiteye sahiptir (Zhan, 2013; Nalci, 2017; ÜÇTEPE, 2019; Sehrawat vd., 2021; Tokur Mahmud, 2022). Şekil 2.9'da sıcaklığa bağlı lityum silisyum alaşımlarının faz diyagramı gösterilmiştir (Nalci, 2017).



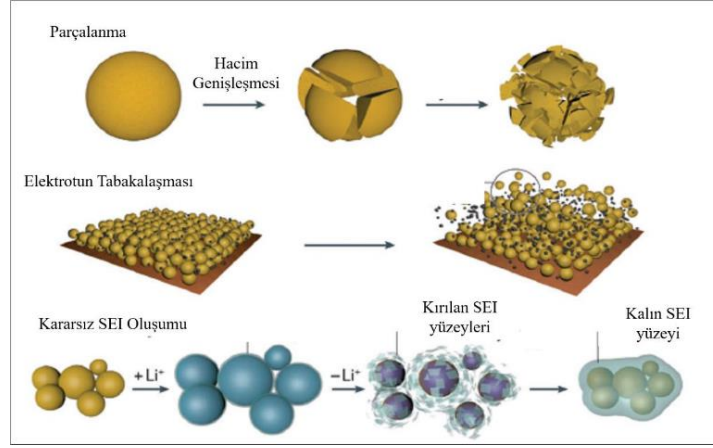
Şekil 2.9: Sıcaklıkla birlikte lityum silisyum alaşımlarının faz diyagramı (Nalci, 2017).

Lithasyon sırasında kristal $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, Li^+ iyonlarını serbest bırakır ve amorf silisyum oluşur. Silisyumun yüksek kapasiteye sahip olmasının nedeni bir silisyum atomunun yaklaşık dört lityum iyonu ile bağ kurabilmesidir. Denklemde (2.10), silisyumun şarj-deşarj sırasında lityum ile alaşımlaması gösterilmiştir.



Si atomunun fazla miktarda lityum barındırması yüksek kapasite sağladığı gibi lithasyon sırasında önemli miktarda hacim değişikliğine neden olmaktadır. Silisyum lityumlama sırasında hacminin %400'ü kadar genişlemesine ve bununla birlikte hızlı kapasite kaybına sahiptir. Hacim değişikliği silisyumun şarj-deşarj sırasında çatlamasına ve kırılmasına neden olarak elektrodun madde miktarında azalması ile sonuçlanır. Silisyumun tozlaşması elektriksel yalıtkanlığa ve diğer hücre bileşenleri ile temassızlığa neden olur. Akım toplayıcıyla temasının azalması silisyumun elektriksel iletkenliğinin azalmasını sağlar. Dolayısıyla hacim değişikliği pil performansını düşürür, düşük kapasite karalılığına ve hızlı kapasite kaybına neden olur.

İlk çevrim sırasında meydana gelen katı elektrolit arayüzeyi, elektrot yüzeyinde, elektrot ve elektrolit arasında bir yalıtkan madde görevi görür. Elektrolit içindeki çözücü ve tuzunun ayrışması ile oluşur. SEI, lityum iyonlarının iletimini sağlar ancak elektron akışına izin vermez. Katı elektrolit arayüzeyi bu özelliğinden dolayı bataryanın performansını korur. SEI'nin miktarı ve kalitesi elektrot ve elektrolite bağlıdır. Anodun yüzey alanı arttığında SEI tabakası aynı miktarda artmaktadır. Her çevrim boyunca silisyumda meydana gelen hacim değişikliği katı elektrolit arayüzeyinin bozulmasına, parçalanmasına ve çevrim boyunca tekrar oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca silisyumun parçalanması, elektrot yüzeyini arttıracığından daha fazla lityum tüketmesine ve daha kalın SEI tabakası oluşmasına neden olur. Bu oluşumlar pil performansını etkilemektedir, hızlı kapasite azalmasına, direncin artmasına ve mekanik strese sebep olmaktadır (Ge, 2015; Casimir, 2016; Nalci, 2017; HATIPOĞLU, 2019; HE, 2019; ÜÇTEPE, 2019; Chae vd., 2020; Sehwat vd., 2021). Şekil 2.10'da silisyumun hacim değişimine bağlı olarak yüzeyinde meydana gelen bozulma görselleştirilmiştir (ÜÇTEPE, 2019).



Şekil 2.10: Silisyum yüzeyinde meydana gelen bozulma (ÜÇTEPE, 2019).

Silisyumun lityum iyon bataryalarda pratik olarak uygulanabilirliğini arttırmak için şarj-deşarj sırasına meydana gelen hacim değişikliğini azaltmak ve elektrot yüzeyinde kararlı bir katı elektrolit arayüzeyi oluşmasını sağlamak gerekmektedir.

Silisyumun hacim değişikliği problemini önlemek için parçacık yani nanometre ölçekli yapılar, gözenekli silisyum yapıları ve silisyum bazlı kompozitler gibi çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Sıfır boyutlu nanomalzeme olan silisyum nanopartiküller, hacim etkisini azaltmak için ideal yapılardır ancak nano boyutta yüzey alanını arttırdığı için çevrim sırasında kalın bir SEI tabakasının oluşmasını sağlar ve böylece şarj-deşarj verimliliğini azaltır. Bir başka yapı ise silisyumun merkezde olduğu ve etrafının sarıldığı çekirdek/kabuk yapılarıdır. Bu yapı çeşitli formlara ve isimlere sahiptir. Silisyumun etrafındaki karbon kabuk yapısı, silisyumun hacminin genişlemesini kısıtlamakta ve direnci azaltmaktadır. Fakat dış kabuk kırılmaya eğilimlidir ve kapasite kaybına neden olur. Silisyumun parçalanmasını azaltmak için tel veya tüp şeklinde silisyum üretilir. Nanoteller, nanofiberler ve nanotüpler tek boyutlu malzemelerdir. Bu yapılar elektriksel iletkenliği artırır, çevrim kararlılığı sağlar. Ancak silisyum nanotüplerin sentezlenmesi sırasında oksidasyon süreci kontrol edilebilir değildir. Ayrıca bu tüp benzeri yapıları üretmek diğer yapılara göre çok daha maliyetlidir (HATİPOĞLU, 2019; HE, 2019; ÜÇTEPE, 2019; Sehwat vd., 2021).

Gözenekli silisyum yapılar ise, sentez sırasında silisyumun yüzeyinde meydana getirilen boşluklar, silisyumun lithasyon sırasında hacim değişikliğini bastırmak için oluşturulmuştur.

Hacim değişikliğinin azaltılması silisyumun parçalanmasını önleyecek ve karalı bir elektrolit arayüzeyi oluşturacaktır. Bu şekilde yüksek iletkenliğe sahip, yüksek performanslı bataryalar üretmek amaçlanmıştır. Ayrıca Gözenekli Si anodunun parçacık boyutu kontrol edilebilir olması onun bir diğer avantajıdır (Zhan, 2013; HATİPOĞLU, 2019; Sehrawat vd., 2021).

Bir sonraki bölümde çalışmamızda kullanılan karbon kompozitlerinin silisyum üzerindeki avantajlarına değinilmiştir.

2.3.2. Lityum İyon Bataryada Silisyum Katkılı Karbon Nanomalzemeler

Mevcut ticari lityum iyon bataryalarda, sınırlı enerji ve güç yoğunluğuna sahip grafit anot elektrot kullanılır. Silisyum yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteye sahip olması, rezervinin bol olması, düşük maliyetli ve çevre dostu olmasından dolayı umut verici yeni nesil anot malzemedir. Ancak silisyumda şarj-deşarj sırasında meydana gelen ciddi hacim değişikliği ve bununla birlikte silisyumun parçalanarak madde kaybı meydana getirmesi, hızlı bir şekilde kapasite kaybına neden olmaktadır. Bu problemleri azaltmak için silisyumu karbon bazlı malzemeler ile bir araya getirerek lityum iyon pil performansını iyileştirmek amaçlanmıştır. Karbon bazlı malzemeler silisyum ile birlikte kullanıldığında, silisyum hacim genişlemesi problemini azalttığı ve birbiriyle iyi temas halinde olduğu için elektriksel iletkenliği arttırdığı bildirilmiştir. Her iki malzemenin bir araya getirilmesi ile oluşturulan anot elektrot, hibrit yapıdaki malzemelerin mevcut problemlerini azalttığı ve birbirlerine destek olduğu kaydedilmiştir (Lu vd., 2018; Sehrawat vd., 2021).

2.3.2.1. Silisyum/Grafit Katkılı Anot Malzemeler

Grafit, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, toksik olmaması, rezervini bol olması ve lityum iyon bataryada dendrit oluşumunu önlemesi nedeniyle ticari lityum iyon bataryalarda en yaygın kullanılan anot malzemesidir.

Grafit, karbonun bir allotropudur ve hekzagonal kristal yapıya sahiptir. Karbon atomları iki boyutlu bir düzlemde birbirlerine bağlanarak üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturur. Grafitteki karbon atomlarının oluşturduğu düzlem, güçlü bağlar (kovalent bağ) içerir. Bununla birlikte, tabakalar arasındaki bağ (Van der Waals) ise zayıftır. Grafit yüksek erime sıcaklığına (3927 °C), yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe ve yüksek mukavemete sahiptir. Kimyasal ve korozyona karşı direnci yüksektir. Termal genleşme katsayısı ve yoğunluğu düşüktür.

Grafit iki kategoriye ayrılır: doğal grafit ve sentetik grafit.

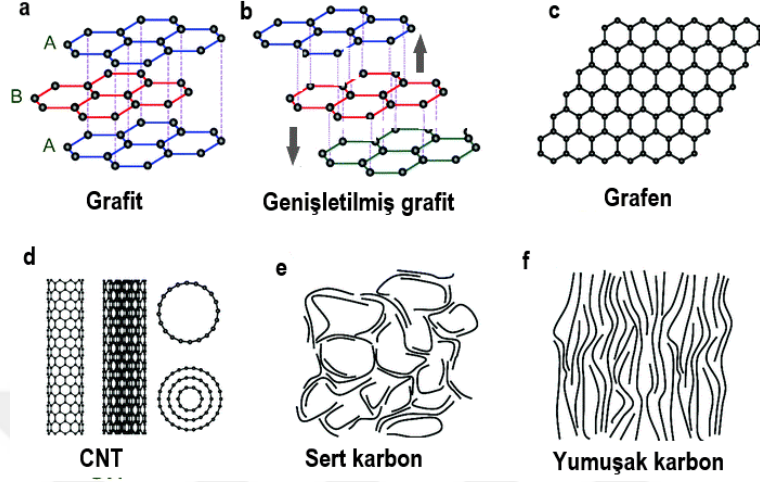
Doğal grafit saflık ve morfoloji bakımından üçe ayrılır; amorf, pulsu ve damar veya kristal grafit. Amor grafit, en düşük saflığa sahiptir. Pulsu grafit, izole edilmiş düz, levha benzeri parçacıklarla yüksek derecede kristalleşmiştir. Damar grafit en yüksek saflığa ve kristallığe sahip doğal grafitir.

Batarya uygulamaları için grafitin yüksek saflıkta ve büyük boyutlarda kristal yapıda olması beklenir. Pulsu ve damar grafitin bu özelliklerinden dolayı lityum iyon bataryalarda anot malzeme olarak kullanılabilir. Ancak damar grafitin lityum iyon bataryalarda ham madde olarak kullanılabilecek miktarda bir rezervi yoktur. Dolayısıyla maliyeti yüksektir. Pulsu grafit ise doğrudan LİB için kullanılmaz. Bu grafit türü yeterince saf değildir. Pulsu grafitin taban düzlemi yüzeyi, akım akışı yönünde ve kenar düzlemi yüzeyi, akım akışına dik olacak şekilde akım toplayıcıya yapışma eğilimindedir. Lityum iyonlarının grafit yüzeyine yerleşmesi kenar düzleminden gerçekleştiği için pulsu grafitin bu yönlendirilmesi lityum iyonlarının grafit düzlemine yerleşmesini kısıtlamaktadır. Dolayısıyla LİB performansında düşük kapasite gösterir. Doğal grafitin elektrot maddesi olarak kullanılması için saflaştırılması ve öğütülmesi gerekmektedir.

Sentetik grafit, petrol, kok kömürü gibi yapılandırılmamış karbonun yüksek sıcaklıklarda işlem uygulanmasıyla elde edilir. Yüksek sıcaklıklarda karbon kaynağının düzensiz katmanları grafit katmanlarına benzer şekilde yönlendirilir. Yüksek sıcaklık sonucunda sentetik grafitin saflığı %99.9'un üzerindedir. Sentetik grafit doğal grafite göre daha az gözeneğe sahiptir. Ancak sentetik grafitin maliyete pulsu doğal grafite göre daha yüksektir. Bu özellik sentetik grafitin LİB için uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

Bir diğer grafit türü ise genişletilmiş grafitir. Hammadde olarak pulsu grafit kullanılır. Genişletilmiş grafit, grafen tabakaları arasındaki mesafenin büyük miktarda artırılması ile oluşur. Genişletilmiş grafit, sülfürik asit ile pulsu grafit kafes yapısına sülfat iyonları yerleştirilerek üretilir. Daha sonra yüksek sıcaklık uygulanarak grafen tabakalarının parçalanması sağlanır bu şekilde grafit en az 400 kat genişler ve grafitin yüzey alanı 1000 kat artar. Genişletilmiş grafit, lityum pil uygulamalarında elektriksel iletkenliği artırarak yüksek kapasite sergiler ve döngü sayısının iyileşmesini sağlar (Aurbach vd., 2003; Wissler, 2006; Bai

vd., 2013; Moradi ve Botte, 2016; Chae vd., 2020). Şekil 2.11’de grafitte ait türler gösterilmektedir.



Şekil 2.11: a) Grafit, b) Genişletilmiş grafit, c) Grafen, d) Karbon Nanotüp (CNT), e) Sert karbon ve f) Yumuşak karbonun tipik yapıları (Wang, Yu ve Feng, 2021).

Sony firmasının 1991 yılında ticari bir Li-iyon pil piyasaya sürmesinden bu yana grafit en yaygın anot malzemesidir. Grafit, bol miktarda bulunması, kullanımı kolay ve ucuz olması, çevrim kararlılığına sahip olması ve güvenlik özellikleri nedeniyle anot malzemesi olarak kullanılır. Lityum, grafit ile zayıf bir şekilde etkileşime girmektedir bu sayede lityum dendritlerinin oluşumunu engeller. Grafitin bu özelliği hücre içindeki kısa devreyi önleyerek güvenlik endişelerini giderir. Grafit, 372 mAh/g gravimetrik ve 830 Ah/L hacimsel teorik kapasiteye sahiptir. Hücrenin şarj-deşarjı sırasında lityum iyonları, grafit içerisine girer ve grafitten ayrılır bununla birlikte lityum, grafen tabakaları arasını genişletir dolayısıyla grafitte sınırlı bir hacimsel değişikliğe (%10) neden olur. Ayrıca lityumlanmış grafitin potansiyeli lityum metalinin potansiyeline (0.0 V – 0.5 V) çok benzerdir bu özellik grafitin aktif malzeme olarak kullanılmasının ana nedenidir (Zhao, 2001; ÜÇTEPE, 2019).

Lityum iyon bataryalarda ticari olarak kullanılan grafit 372 mAh/g teorik gravimetrik kapasiteye sahiptir. Grafit kararlı bir potansiyel davranışına ve yüksek kapasite tutma özelliğine sahiptir. Ayrıca maliyeti düşük ve kolay işlenebilir bir malzemedir. Grafit üstün özelliklerinin yanı sıra bazı dezavantajları vardır. Grafit, aşırı koşullar altında çalıştırıldığında organik elektrolit ile arasında hassasiyet oluşmakta böylece grafitin yüzeyinde kusurlar meydana

gelmektedir. Grafitte meydana gelen bu kusur hücre performansını olumsuz etkiler. Ayrıca düşük özgül kapasiteye sahiptir. Son yıllarda daha yüksek teorik kapasiteye, yüksek elektrot stabilitesine sahip anot malzemeler araştırılmıştır.

Silisyum 4200 mAh/g'lik yüksek teorik kapasiteye sahip olması ve rezervinin bol olmasından dolayı umut verici bir anot malzemesi olmuştur. Fakat ciddi miktarda hacim değişikliğine sahiptir. Yapısında meydana gelen bu değişiklik hücre içinde mekanik strese ve anodun parçalanarak azalmasına neden olur. Hacim değişikliği, yüzeyde meydana gelen kararsız elektrolit arayüzeyinin deforme olmasına neden olur. Sonuç olarak hücrenin verimliliğini düşürür. Hızlı bir şekilde kapasite kaybına neden olur. Bu problemlerin önüne geçmek için birkaç yöntem önerilmiştir. Karbon bazlı bir anoda düşük miktarda silisyum ekleyerek bir kompozit malzeme oluşturulması fikri ortaya çıkmıştır (Casimir, 2016; David *vd.*, 2018; Zeng *vd.*, 2019; Chae *vd.*, 2020; He *vd.*, 2021; KAYACIOĞLU, 2023).

C. S. Wang ve diğerleri tarafından silisyumun hacim değişikliği problemini azaltmak için ilk defa silisyum /grafit kompozit anot elektrodu lityum iyon bataryalarda denendi. Kompozit anot malzeme ile enerji yoğunluğunu arttırmak ve hacim değişikliği sebebiyle meydana gelen hızlı kapasite kaybının önüne geçmek hedeflenmektedir. Grafit ve silisyumun ortak kullanımı, mevcut ticari lityum iyon batarya uygulamalarında yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmanın en iyi yolu olduğu düşünülmektedir (Wang *vd.*, 1998; He *vd.*, 2021).

Grafitin sınırlı hacim genişlemesi, kararlı çevrim ömrü ve yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliği gibi özellikleriyle silisyumun yüksek teorik kapasitesi birleşerek yeni nesil lityum iyon batarya anot malzemesi üretmek amaçlanmıştır. Si/grafit elektrodunda grafit silisyuma bağlı hacim değişikliğini azaltmakta, hücrenin elektrokimyasal performansını arttırmakta ayrıca grafitin ucuz olması bu elektrodu avantajlı hale getirmektedir. Kaygan ve değiştirilebilir yüzeye sahip olan grafit, silisyum ile kolay bir şekilde bir araya getirilir. Silisyum/grafit yapısı teorik kapasiteyi ve hacimsel enerji yoğunluğunu etkili bir şekilde arttırmaktadır (Wetjen *vd.*, 2018; Son *vd.*, 2019; Chae *vd.*, 2020; He *vd.*, 2021).

Si/grafit kompozitini üretmek için çeşitli stratejiler önerilmiştir. Kompozit elektrot, sentetik üretim yöntemine göre bilyalı öğütme, püskürtmeli kurutma, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve sıvı katılaştırma olarak sınıflandırılır (KAYACIOĞLU, 2023).

Bilyalı değirmenler yüksek enerji ile dönen toplar içerisindeki malzemeyi ince toz haline getirmektedir. Bu yöntem diğer sentetik yöntemlere göre basittir, kullanımı kolay ve büyük ölçeklerde malzeme üretebilme gibi avantajları vardır (He vd., 2021).

C. S. Wang ve diğerleri ilk olarak Si/grafit kompozitini bilyalı öğütme yöntemi ile üretti. Argon atmosferinde yaklaşık 150 saat boyunca öğütme işlemi gerçekleştirdi. Öğütme sonrasında grafitte düzensiz karbon yapıları ve katmanlar arasındaki boşluğun düzensiz olduğu gözlemlendi. Elektrokimyasal test sonucunda ise yaklaşık 800 mAh/g kapasite gösterdiği kaydedilmiştir. Ancak öğütmeden dolayı silisyumda kırılmalar ve silisyumun grafit yüzeyine yetersiz yapışmaya veya grafit yüzeyine çok yapışmadan kaynaklı kararsızlıklar meydana gelmiştir. İlk çevrimde yüksek kapasiteye sahip olan hücre, uzun çevrimler sonucunda kapasitesinde önemli düşüşler olduğunu göstermiştir (Wang vd., 1998).

Endüstriyel açıdan bilyalı öğütme silisyum/grafit kompozitlerini üretmek için avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemle maliyeti düşük, seri üretime uygun ve kolay bir şekilde sentez gerçekleştirilir. Ancak hızla dönen bu toplar grafit ve silisyumun yapısında tahribata neden olur. Silisyum ve grafitin yüzey alanlarını kontrolsüz olarak arttırmak ticari uygulamalar için kısıtlı olmaktadır. Bu nedenle bilyalı değirmenle yapılan sentezde hassas olmak gerekir (Liu ve Jiang, 2014; Qian vd., 2017; He vd., 2021).

Sprey kurutma yöntemi, sıvı bir çözeltiyi hızlıca kuru bir toza dönüştürme yöntemidir. Sprey kurutma işlemi, tek bir adımda sıvı bir çözeltiden hızla kurutulmuş bir ürün üretilme sürecidir. Ayrıca toz malzeme sürekli olarak sentezlenebilir, üretimi kolaydır. Seri üretime olanak sağlar (Jung vd., 2013; He vd., 2021)

Lei Gan ve diğerleri grafit/Si/grafen (grafit/Si@rGO) kompozitlerini püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretti. Araştırmalarının sonucunda lityum iyon bataryanın 575 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine ve 50 çevrimden sonra yaklaşık %73 çevrim kararlılığına sahip olduğunu kaydettiler (Gan vd., 2013).

Başka bir çalışmada ise, sprej kurutma yöntemini kullanarak çeşitli karbon katkı maddeleri ile Si/grafit ürettir. Çalışmada Si/C kompoziti, yaklaşık 720 mAh/g'lik yüksek başlangıç kapasitesine, 100 çevrim boyunca % 82'lik iyi çevrim tutma özelliğine sahip olduğu gösterildi (Li vd., 2014).

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen Si/C kompozitlerinde, silisyumun hacim değişikliği problemi düşüğe olsa bastırılmış olduğu elektrokimyasal sonuçlarda belirtilmiştir. Bu yöntem hızlı ve kolay toz üretme kabiliyetinden dolayı avantajlıdır.

Buhar biriktirme yöntemi, CVD, uçucu maddelerin ayrıştırılmasıyla yüksek saflıkta katı maddeler sentezlemek için kullanılan kimyasal bir yöntemdir. Kontrol edilebilir nanometre kalınlığında malzemeler üretilmesine olanak sağlar (He vd., 2021).

In-Chul Kim ve diğerleri çalışmasında silisit kaplı grafit kompoziti üretti. Bakırın üzerine kaplanan silisit/grafit, sadece silisyum kaplı malzemeye göre daha az direnç gösterdiği anlaşıldı (Kim vd., 2006).

Başka bir çalışmada ise, Si-nanokatman gömülü grafit/karbon kompoziti araştırıldı. Grafitin yüzeyine silisyum homojen bir şekilde CVD yöntemiyle dağıtıldı. Sonuç olarak, iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve 100 döngüden sonra kapasite tutma yeteneğinin yaklaşık %95 olduğu görüldü (Ko vd., 2016).

Buhar biriktirme yöntemi, yüksek performanslı kompozit maddeler sentezlemek için uygun bir yöntemdir. Nano boyuttaki silisyum, grafit yüzeyine homojen bir şekilde dağılır ve grafitte güçlü bir şekilde tutunur (Zhang vd., 2015; He vd., 2021).

Sıvı katılaştırma yöntemi, farklı katı malzemelerin homojen bir süspansiyon oluşturmak için kuvvetlice karıştırılarak bir çözücüde dağıtılması yöntemine dayanır. Genellikle iletken maddelerden oluşan çözücü veya bağlayıcı kullanılır. Karıştırma sırasında çözücü buharlaşır ve katı maddeler kalır. Basit ve kolay yöntemdir (He vd., 2021).

Hiroyuki ve arkadaşları, farklı yöntemler kullanarak Si/karbon/grafit kompozitini sentezledi. Sıvı katılaştırma yönteminde çözücü içerisinde farklı zamanlarda aynı anda ya da ayrı olarak silisyum, grafit ya da zift ekledi. Silisyum ve ziftin grafit eklenmeden önce birlikte harmanlanması, hücrenin çevrim ömrünü arttırdığı ve mekanik stresi azalttığı kaydedildi. Sonuç olarak sıvı katılaştırma yöntemi ile kompozit malzemelerin karıştırmaya ve çözücüye bağlı olarak morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir. Ancak bu yöntem, yüksek elektrokimyasal performans için optimize edilmesi gereken birçok parametreyi barındırır (Jeong vd., 2016).

Lityum iyon batarya uygulamaları için silisyum/grafit kompoziti kullanılarak yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

S.-S. Suh ve ark. SiOx parçacığıyla ürettiği silisyum/grafit kompozitinin 200 çevrim sonrasında %75 kapasite tutma özelliğine sahip olduğunu gördü. Yüksek başlangıç özgül kapasitesine sahip olmamasına rağmen (397 mAh/g), grafitin teorik kapasitesine göre yüksek bir elektrot malzemesi sentezlediler (Suh vd., 2014).

M. N. Obrovac ve arkadaşları, kompozit içerisindeki grafit miktarını araştırmıştır. Grafit içeriğinin artması çevrim ömrünü arttırdığını kaydettirler (Obrovac ve Chevrier, 2014).

Başka bir çalışmada karbon nanotüp ve grafit kullanarak silisyum kompoziti üretildi. Silisyumun karbon nanotüp yapısına hapsolma ve karbon malzemelere bor katkılayarak hücrenin iletkenliğini arttırmak amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda B-Si/CNTs@G'nin iyi bir çevrim kararlılığına ve 450 mAh/g'lik özgül kapasiteye sahip olduğu kaydedilmiştir (Ryu vd., 2016).

Özetle, Silisyumun grafit ile kompozit yapması silisyumda meydana gelen hacim değişikliğini bastırması olsa da pratik uygulamalar için yeterli değildir. Hibrit yapıdaki silisyum ve grafit miktarı ve silisyumun küçük boyutta sentezlenmesi pil performansını etkileyen unsurlardan bazılarıdır. Örneğin Si/grafit kompozitlerindeki Si içeriğini azaltmak, pilin çevrim kararlılığını artırırken malzemenin özgül kapasitesini azaltmaktadır. Ticari lityum iyon bataryalarda yüksek enerji yoğunluğuna sahip anot elektrotları geliştirmek için silisyum/grafit kompozitini iyi araştırmak, her bir faktör üzerinde çalışmaları yoğunlaştırmak gerekir (Park vd., 2015; Casimir, 2016; Zeng vd., 2019; Chae vd., 2020; He vd., 2021).

2.3.2.2. Silisyum/Grafen Katkılı Anot Malzemeler

Tek katmanlı karbon yapıya sahip olan grafen yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe ve mekanik mukavemete sahiptir. Grafen olağanüstü elektronik özelliklere sahip olduğu için enerji depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılır. Hekzagonal yapıya sahip olan grafen, tek bir grafit tabakasıdır. Her bir karbon atomu komşu karbon atomuna kovalent bağ ile bağlıdır. Her düzlemsel tabaka ise kendi içlerinde Van der Waals baği ile bağlıdır. Tabakalar arasındaki bağın zayıf olması grafitte kayganlık özelliği kazandırarak, grafit yapısının bozulmasına ve kolaylıkla grafene dönüşmesini sağlar (Singh vd., 2011; Nalci, 2017; Sehrawat vd., 2021).

Grafen, karbonun diğer allotroplarına göre daha sert ama esnek ve hafif yapıdadır. Kendine özgü yapısından dolayı grafenin yüzey alanı ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) oldukça geniştir. Oda sıcaklığında termal iletkenliği $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve yaklaşık $\sim 40 \text{ N/m}$ kopma mukavemeti gösterir (Geim, 2009). Grafen yüksek elektriksel iletkenliğe ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Bokhari vd., 2020) ve yüksek optik geçirgenliğe (%97.7) (Xu vd., 2013) sahiptir. Bu özellikler ona iyi mekanik, elektriksel ve morfolojik özellikler kazandırır. Bu nedenle grafenin uygulama alanı çok geniştir.

Grafen, grafitten mekanik ve kimyasal yollarla kolayca elde edilebilir. Katman ayırma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve kimyasal indirgeme yöntemi en önemli grafen üretim yöntemleridir.

Katman ayırma yöntemi ya da Scotch-tape yöntemi grafenin grafitten mekanik olarak ayrılmasına dayanır. Yapışkan bir bant kullanarak, grafit tabakalarını tek tek ayırma işlemi gerçekleştirilir. Grafit tabakalar arasındaki zayıf bağdan dolayı tabakalar bant ile ayrılmaktadır. Bu yöntem zaman alıcı ve büyük emek gerektiren bir işlemdir. Dolayısıyla seri üretim için uygun değildir. Bu yöntem ile elde edilen tabakaların kalınlığının fazla ve yüzey alanının düşük olmasından dolayı farklı üretim yöntemleri araştırılmıştır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, CVD, metal tabakalar üzerinde grafit tabakalarının ayrıştırılmasına dayanır. Bu yöntem ile tabaka kalınlığı ve yüzey alanı gibi parametreler ayarlanabilir ve yüksek saflıkta malzemeler üretilebilir. Büyük ölçekli sentez için uygundur. Ancak cihaz ekipmanları maliyetlidir (Choi vd., 2010; Nalci, 2017; KAYACIOĞLU, 2023).

Kimyasal indirgeme yöntemi ya da Hummers yöntemi olarak bilinen bu yöntem büyük ölçekli grafen oksit tozu sentezlemek için yaygın olarak kullanılır. Staudenmaier ve Hummer, sülfürik asit ve potasyum permanganat karışımıyla grafitten grafen oksit sentezledi (Wang ve Shi, 2015). Kimyasal indirgeme yöntemi, kolay ve ucuz olduğu için sıklıkla tercih edilir. Bu yöntemle, katmanlar arasındaki Van der Waals bağları oksitleyici kimyasallar kullanılarak gevşetilir. Sonuç olarak, grafitte oksijen içeren gruplar oluşur böylelikle grafen oksit (GO) elde edilir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ise GO'nun indirgenmesiyle elde edilir (Xu vd., 2013; Georgakilas, 2014). Kimyasal indirgeme yöntemi ile karbon atomlarına hidroksit grupları (alkol, karboksilik asit ve epoksi grupları) bağlanarak grafen oksit tabakaları elde edilir. Bu yöntem ile grafen tabakalarının yüzeylerinde ve kenarlarında oksijen içeren gruplar kontrollü bir şekilde bağlanır. Bu şekilde, kararlı GO ve indirgenmiş grafen oksit oluşur ayrıca bu yapılar,

organik ve sulu çözücülerde kolay bir şekilde fonksiyonelleşebilir. Bu yöntemin en büyük avantajı ise üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit bileşiklerinin farklı heteroatomlarla katkılı grafene kolaylıkla dönüşüyor olmasıdır (Choi *vd.*, 2010; Casimir, 2016; Nalci, 2017; KAYACIOĞLU, 2023).

Grafenin işlevselleştirilmiş formu olan grafen oksit, oksijeni taban düzlemlerinde ve kenarlarında taşır. GO, oksidasyon, soyulma ve indirgeme yöntemleriyle düşük maliyetle kolayca hazırlanabilir (Xu *vd.*, 2011; Brownson ve Banks, 2014). Elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı, elektriksel iletkenliğe, yüzey alanına, elektrodun gözenek boyutuna, elektrodun ıslatılmasına ve elektrolit çözeltisinin geçirgenliğine bağlıdır. Grafen oksit, hidrofiliktir ve elektriksel olarak yalıtkandır. Grafenle karşılaştırıldığında düşük iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle, fonksiyonelleştirilir ve çeşitli enerji depolama sistemlerinde kullanılabilir. Grafen oksit, elektrokimyasal özelliklerini arttırmak için indirgenir. İndirgeme işleminde oksijenli grupların azaltılması ile iletkenliği artırılmış rGO elde edilir (Toh *vd.*, 2014).

Grafen oksit üç temel yöntemle indirgenebilir. Termal tavlama yöntemi kimyasal indirgeme yöntemi ve çok adımlı indirgeme yöntemi ile grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit elde edilir.

Termal indirgeme yöntemi, yüksek sıcaklık uygulanarak gerçekleştirilen indirgeme türüdür. Ani yüksek ısı uygulanarak grafen oksit tabakasında yer alan oksijenli grupların parçalanması ve gaz fazında, tabakadan uzaklaştırılması sağlanır. Bu yöntem büyük ölçekli üretim için uygun değildir ayrıca yüksek ısı grafen tabaklarına zarar vermektedir (Kuruçam, 2019).

Kimyasal indirgeme yöntemi, grafen oksit tabaklarındaki oksijenleri çeşitli kimyasallar kullanarak uzaklaştırma yöntemidir. Bu yöntemde sülfür içeren indirgeyici ajanlar, askorbik asit, borhidritler, alüminyumhidritler ve hidrazinler gibi birçok indirgeyici ajan kullanılmaktadır. Guo ve arkadaşları askorbik asit kullanarak grafenin iletkenliğini arttırdığını kaydettiler (Zhang *vd.*, 2010). Deneysel çalışmamızda çevreci bir yaklaşım ve kolay sentezlenebilir olması sebebiyle askorbik asit ajanı kullanarak Hummers metodu ile üretilen grafen oksitten indirgenmiş grafen oksit sentezlendi.

Çok adımlı indirgeme yöntemi, farklı adımlarda farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme yöntemidir. Bu indirgeme yöntemi optimize etmek için birçok parametreyi bünyesinde barındırır. Uzun ve karışık bir yöntemdir.

Grafen iyi elektriksel iletkenliğe, mekanik mukavemete, yüksek yük hareketliliğine ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle lityum iyon piller için uygun bir anot malzemesi olarak kabul edilir. Grafen tabakasında çeşitli lityum iyonu depolama alanları bulunur dolayısıyla lityum depolama mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Lityum iyonları grafenin boşluklarında, grafen tabakalar arasında veya birkaç tabakanın arasında depolanabilir. Grafen tabakasındaki karbonun her iki yüzeyinde de lityum depolanabilir. Fazla miktarda bir depolama alanına sahip olan grafen lityum iyon bataryalar için avantajlı bir üründür. Grafenin bu yeteneğinden dolayı kapasitesi grafitten yüksektir, grafen yaklaşık olarak 740 mAh/g özgül kapasiteye sahiptir.

Silisyumun mevcut problemlerini gidermek için çeşitli kompozit malzemeler önerilmiştir. Bu malzemelerin şarj-deşarj sırasında silisyumun hacim değişikliğini bastırabilecek esnekliğe ve mekanik mukavemete sahip olması ayrıca kararsız katı elektrolit arayüzeyi tabakasının büyümesini sınırlaması ve yüksek iletkenliğe sahip olması beklenmektedir (Toh vd., 2014; HATİPOĞLU, 2019; Sehwat vd., 2021).

Grafenin yüksek yüzey alanı, mekanik mukavemeti ve iyi elektriksel iletkenliğinden yararlanarak silisyum ile hibrit bir anot malzeme üretilmesi lityum iyon batarya uygulamalarında umut vericidir. Aktif geniş yüzey alanına sahip olan grafen, lityum iyonlarının daha fazla depolanmasına olanak sağlar ve elektron taşınımını kolaylaştırır böylece pilin enerji depolama kapasitesini arttırmada yardımcı olur. Ayrıca grafenin yüksek mekanik mukavemeti, lityumlama sırasında mekanik strese karşı bataryayı korur. Şarj-deşarj sırasında silisyumun hacim genişlemesine izin vererek, silisyumun hacim değişimi sırasında meydana gelen elektrot tozlaşması veya bozulması gibi olumsuz etkiler hafifletilmiş olur. Sonuç olarak silisyum/grafen kompozitinde ki grafen, silisyumun hacim genişlemesini sınırlar bu sayede kararlı SEI tabakası oluşturarak iyonik iletkenliği artırır ve çevrim kararlılığı sunar (Zhao vd., 2011; Sehwat vd., 2021; Reslan, Saadaoui ve Djenizian, 2024). Lityum iyon bataryada anot elektrot olarak kullanılan kompozit elektrot ile yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

Sun ve arkadaşları hücrenin çevrim kararlılığını ve elektronik iletkenliğini arttırmak için silisyum nanopartiküllerine karbon kaplamıştır. Silisyum@karbon/grafen (Si@C/G) anot elektrot üreterek ilk çevrimde, 0.2 A/g akım yoğunluğunda 1259 mAh/g kapasiteye sahip pil çalışması ortaya koymuştur (Sun vd., 2016).

Wang ve diğerleri, indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanotabakalarının lityum iyon bataryadaki performansını incelediler. Anodun, 100 çevrim boyunca 460 mAh/g'lik kararlı bir kapasite gösterdiği kaydedilmiştir (Wang vd., 2009).

Cai ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada Si/karbonnanotüp/grafen anot elektrot üretilmiş ve elektrodun 200 mA/g akım yoğunluğunda 1100 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğu kaydedilmiştir. %99 kulombik verimlilik sunarak 100 çevrimden sonra yaklaşık 1100 mAh/g kapasite sergilemiştir (Cai vd., 2017).

Kong ve diğerleri, Si-grafen kompozitini lityum iyon bataryadaki performansını incelemek için çalışmalar yapmış ve 1170 mAh/g kapasiteye sahip anot elektrot üretmiştir. Bu çalışmasıyla silisyum hacim genişlemesini %0.4 olduğunu kaydetmiştir (Kong, 2016).

Başka bir çalışmada ise püskürterek kurutma yöntemi ile üretilen grafitten indirgeme işlemiyle grafen elde edilmiş ve silisyum@karbon@grafen (Si@C@rGO) kompozitleri hazırlanmıştır. Anodun 100 mA/g akım yoğunluğunda, 1500 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Pan vd., 2017).

Chou ve diğerleri, Si/grafen kompoziti hazırlamışlar ve yapılan çalışmada anodun, 30 çevrim boyunca kapasitesinin %90'nını koruduğu ve 100 mA/g akım yoğunluğunda yaklaşık 1170 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduğu kaydedilmiştir (Chou vd., 2010).

Başka bir çalışmada ise kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen grafenin silisyum nanopartikülleri ile bir araya gelmesi sağlanmış ve kompozitin, 2500 mAh/cm³ hacimsel kapasiteye sahip olduğu sergilenmiştir (Xiao vd., 2011).

Zhu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, silisyum nanopartikülleri ve grafeni ultrasonik işleme tabi tutmuştur ardından Mg ile indirgeme işleminin ardından silisyum nanopartikül/grafen kompoziti elde etmiştir. Elde edilen piller, 100 mA/g akım yoğunluğunda 1350 mAh/g teorik kapasiteye ulaşmışlardır (Zhu vd., 2013).

Yapılan çalışmalar sonucunda kompozit malzemede, grafenin lityum iyonları giriş-çıkışı sırasında silisyum hacmini baskıladığı ve bir tampon görevi gördüğü sonucuna varılmıştır. Kompozit, bünyesinde barındırdığı her iki malzemenin eksikliklerini azaltarak, hücrenin performansını ve kapasitesini önemli miktarda arttırmaktadır ve çevrim kararlılığı sağlamaktadır. Grafen termal iletkenliğe sahip olduğu için pilin aşırı ısınmasını önlemektedir. Ayrıca grafenin iyi elektronik iletkenliğinden dolayı pilin kulombik verimliliği arttırmaktadır (Sehrawat vd., 2021).

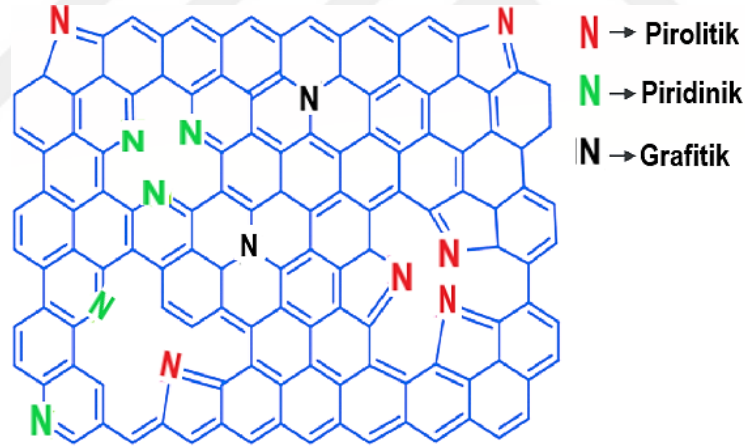
2.3.2.3. Silisyum/NGO Katkılı Anot Malzemeler

Lityum iyon bataryalarda yaygın olarak kullanılan grafit anot elektrot sınırlı bir kapasiteye sahiptir; daha yüksek kapasiteye ve yüksek performansa sahip bataryalar elde etme için grafen elektrotlar kullanılmıştır. Uzun çevrim ömrü ve grafitten 2 kat daha yüksek spesifik kapasiteye sahip olan grafen enerji depolama uygulamalarında verimliliği arttırmak için önemli bir elektrottur. Hummers metodu ile üretilen grafen oksit yapısı grafenle neredeyse aynı katman yapısına sahiptir ancak yapısında hidroksil ve epoksi grupları bulunabilmektedir. Grafen okside tekrar indirgeme işlemi uygulandığında ise bu oksijenli grupların azaldığı veya yapıdan uzaklaştığı kabul edilir. İndirgeme sonucunda grafen oksit yapısında oksijenli grupların düşük miktarda varlığı sebebiyle yeni yapıya indirgenmiş grafen oksit ya da grafen denmektedir. Grafen ya da grafen oksit geniş yüzey alanı, iyi kimyasal ve termal kararlılığı, geniş çalışma aralığı ve iyi termal ve mekanik özellikleri nedeniyle olası enerji depolama uygulamalarında tercih edilir. Grafenin yüksek enerjili lityum iyon bataryalarda uygulanabilirliğini arttırmak için dopinglenmesi/katkılanması gerekmektedir. Grafene heteroatom katkılanması, grafenin yapısını değiştirmek ve elektriksel özelliklerini arttırmak için iyi bir yöntemdir. N, S ve P atomları gibi heteroatomlar, grafenin yapısında düzensizliklere neden olur ve kapasiteyi arttırmakta rol alır böylece yüksek performanslı bataryalar elde etmek için umut vericidir (Du vd., 2014; Pan vd., 2014; Gursu vd., 2021; Yasa vd., 2024).

Heteroatom katkılanması, grafen bazlı malzemelerin elektronik özelliklerinin ve performansını önemli ölçüde değiştirir. Grafen azot ile zenginleştirilerek, elektrodun iletkenliğini iyileştirmek ve elektron difüzyonunu hızlandırmak amaçlanmıştır. Saf grafene kıyasla, azot katkılı grafen daha fazla aktif bölgeye sahiptir ve lityum atomlarının grafen yapısına giriş çıkışını kolaylaştırır. Grafen okside azot katkılanmasıyla birlikte grafen tabakasında piridinik, pirolitik ve grafitik olmak üzere üç tür bağlanma konfigürasyonu oluşur. Altıgen yapısında bulunan iki

C-N bağı piridinik; beşgen yapısında bulunan iki C-N bağı pirolitiktir ve grafitik-N ise eşleşmemiş elektronu yoktur. Bu sebeple grafitik-N manyetik moment oluşturmaz. Piridinik ve grafitik azot bağı uzunlukları nedeniyle grafen yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Pirolitik-N spin polarizasyonuna neden olur. Dolayısıyla güçlü manyetik momente sahiptir. Bu tür yapılar grafen tabakasına bağlanarak grafenin aktif yüzey alanını ve lityum iyonu tutma özelliğini geliştirerek, enerji depolama kapasitesini artırır. Ayrıca bu bağlar, grafen yüzeyinde iyon taşınımını kolaylaştıran ve lityum iyonları tutan alanlar yani gözenekler oluştururlar böylece yüksek iyon difüzyonuna neden olarak enerji transferini hızlandırırlar.

İyi esnekliğe ve yüksek mekanik mukavemete sahip olan grafen, silisyumun hacim genişlemesini baskılayarak elektrodun parçalanmasını ve malzeme kaybının önüne geçmesini hedeflemektedir. İlgili çekici yapıları ve özellikleri nedeniyle, N-katkılı grafen, enerji depolama sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılır (Lu vd., 2018; Xu, Ma ve Jin, 2018; Sehwat vd., 2021). Şekil 2.12’de N-katkılı grafene ait şematik diyagram gösterilmektedir (Vinayan, 2016).



Şekil 2.12: Azot katkıları olan grafenin şematik diyagramı (Vinayan, 2016).

Aşağıda lityum iyon bataryada kullanılan bazı silisyum/azot katkıları olan grafen elektrotların çalışmaları verilmiştir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi ile silisyum azot katkıları olan grafen mikroküreleri üretilen bir çalışmada silisyumun, azot katkıları olan grafen içine homojen olarak dağıldığı ve nar yapısına benzer bir yapı oluşturduğu rapor edilmiştir. Bu kompozitin lithasyon ve delithasyon sırasında hacim

değişikliği üzerinde etkili olduğu, kapasiteyi %96 oranında koruduğu bildirilmiştir (Lin vd., 2016).

Zhou ve ark., azot katkılı grafen hibritlerine sarılmış Si kümelerinin pil performanslarını incelemiştir. N katkılı piridinik grafen kompozitinin lityum iyonu depolamak için umut verici bir malzeme olduğunu kaydetmiştir. Grafene azot katkılanarak, silisyumun hacim genişlemesini bastırmakla birlikte, Li^+ iyonları için depolama alanları sağladığını göstermiştir (Hu ve Zhou, 2018).

N-katkılı grafenin kusurlu bölgeleri (piridinik ve pirolitik bölgeler) silisyum için güçlü bir konak görevi görerek silisyumun hacim genişlemesini sınırlandırmaktadır. Piridinik-N yapısı silisyum için en uygun adsorpsiyon yüzeyi sağladığı bulunmuştur. Bu bölgede silisyum ve karbon atomları arasında sıkı bir bağlanma olduğu böylece silisyumun hacim genişlemesi sırasında yüzeyden kopmasını engelleyerek silisyumun stabilitesinin arttırdığı keşfedilmiştir. Böylelikle silisyum/N-katkılı grafen bileşimi silisyumun hacim genişlemesini sınırlandırarak batarya kapasitesini arttırdığı sonucuna varılmıştır (Hu ve Zhou, 2018).

Başka bir çalışmada silisyum nanopartiküller kullanarak azot katkılı grafen kompoziti (SiUP@N-GNS) elde edilmiştir. Parçacık boyutu ve N-katkılanması, çevrim sonrasında silisyumun hacim değişikliğini önemli ölçüde baskıladığı ve yaklaşık 1200 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine sahip olduğu görüldü. Ayrıca çevrim boyunca kapasite kaybını %0.08'den az olduğu kaydedildi (Huang vd., 2016).

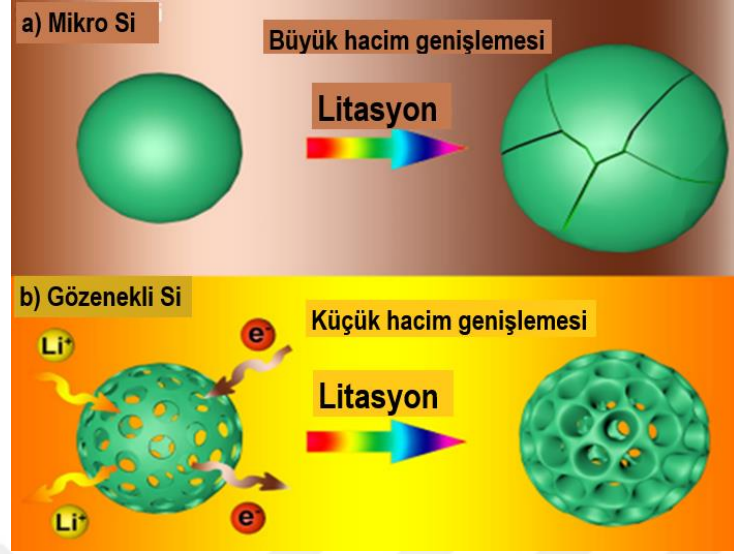
Tian ve diğerlerinin yaptığı çalışmada piridinik-pirolitik azot oranının silisyum/grafen kompozitine etkisini incelediler. Pirolitik-N yapısının Li^+ iyonlarını depolama özellikleri sunduğu ve 100 döngüden sonra 950 mAh/g'lik özgül bir kapasite gösterdiği belirtildi (Na vd., 2019).

Yapılan çalışmada, pirolitik-N, diğer türlere göre daha düşük enerji bariyeri sağladığı (pirolitik 0.02 eV, piridinik 0.04 eV ve grafitik tür ise 0.25 eV) bu sayede lityum iyon difüzyonunu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Pirolitik-N, piridinik-N'den daha negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu böylece silisyum ile daha güçlü elektrostatik etkileşim oluşturarak silisyumun hacim genişlemesi sırasında yüzeyden kopmasını önlediği ve mekanik stabiliteyi arttırdığı sonucuna varılmıştır (Na vd., 2019).

Yapılan çalışmalar grafen okside azot katkılanmanın elektriksel iletkenliği arttırdığını gösterir. Silisyum ile bir araya gelen N-katkılı grafen, silisyumun hacim değişikliği problemini baskıladığı, katkılı grafenin lityum iyonları için daha fazla depolama alanı sağladığı ve lityum iyon pil performansını önemli miktarda arttırdığı kaydedilmiştir.

2.3.3. Lityum İyon Bataryada Gözenekli Silisyum

Silisyum, lityum iyon pil anotları arasında en yüksek teorik kapasiteye (4200 mAh/g) sahip anot elektrottur. Silisyum, yeni nesil bataryalar için umut verici bir malzeme olmasına rağmen şarj-deşarj sırasında, yüksek hacim değişikliğiyle birlikte silisyumun parçalanarak toz haline gelmesi, elektrik temasının azalması ve hızlı bir kapasite kaybı gibi dezavantajlara sahiptir. Silisyumun mevcut problemleri azaltmak ve daha yüksek performansta lityum iyon batarya piyasaya sürmek için birçok çalışmalar yapılmıştır. Nanoyapılı malzemeler, silisyum/karbon kompozitleri ve gözenekli silisyum yapıları üzerinde çalışılmış ve bu yapıların silisyumun problemlerini azaltabileceği sonucuna varılmıştır. Nano yapılı Si anot malzemeler ile yapılan çalışmalarda kararlı bir çevrim performansı elde edildiği kaydedilmiştir. Ancak bu nanoyapıların üretiminin zor ve maliyetli olması lityum iyon batarya uygulamalarını sınırlamaktadır (Ge vd., 2012, 2013; Xiaolin Liu vd., 2016; Sehwat vd., 2021). Diğer bir yöntem olan gözenekli silisyum, hacim genişlemesini bastırarak boşluklara sahip olması ve ölçeklendirilebilir boyutu ile lityum iyon bataryalar için dikkat çekicidir. Lityum iyonlarının silisyumun yüzeyine girmesi ve çıkması sonucunda meydana gelen hacim değişikliği, gözenekli yapılar sayesinde hafifletilir ve yapısal bütünlük sağlanmış olur. Yapıdaki boşluklar, lityum-silisyum alaşımlama sırasında meydana gelen hacim değişikliği için yeterli alan sağlar. Bu sayede silisyumun parçalanarak toz haline gelmesi, malzeme kaybı ve mekanik stres azaltılmış olur. Gözenek ile yüzey alanı arttırılan silisyumun, lityum iyon difüzyonunu arttırdığı, difüzyon yolunun kısalttığı kaydedildi. Böylece yüksek akımlarda şarj vedeşarjı kolaylaştırmaktadır (Ge vd., 2013; Thakur vd., 2013; Zhan, 2013; Li, 2016; Xiaolin Liu vd., 2016; HATİPOĞLU, 2019). Şekil 2.13’de mikro silisyum ve gözenekli silisyuma ait anot malzemelerinin lityumlaması şematik olarak gösterilmiştir (Tao vd., 2019).



Şekil 2.13: Lithasyon sırasındaki a) küre silisyumun büyük hacimli genişlemesi ve toz haline gelmesi, b) gözenekli silisyumun hacim değişikliğinin kısıtlanabilirliği (Tao vd., 2019).

Gözenekli silisyum üretmek için çeşitli yöntemler vardır bunlardan asit ile aşındırma yöntemi ve magnezyum ile indirgeme yöntemi sıklıkla kullanılır.

Asit ile aşındırma yöntemi ikiye ayrılır; elektroliz aşındırma ve elektrokimyasal olarak aşındırma. Elektroliz aşındırma yöntemi, genellikle metaller ile silisyumun yer değiştirmesine dayanan bir aşındırma yöntemidir. HF ve gümüş nitrat (AgNO_3) varlığında gözenekli silisyum elde edilmesine dayanır. Elektrokimyasal aşındırma yöntemi, hidroflorik asit (HF) içerisinde silisyum levha kullanarak sabit akım yoğunluğunda gözenekli silisyum tozlarının elde edilmesine dayanır (Elia vd., 2016; Ikonen vd., 2017).

Magnezyum ile indirgeme yöntemi ise silika ve magnezyum kullanarak yüksek sıcaklıklarda gözenekli yapılar elde edilmesidir. Magnezyumun hammaddesi kolay bulunabilir ve kontrol edilebilir bir hızda reaksiyonu gerçekleştirmesi nedeniyle tercih edilen indirgeyici ajandır. Magnezyotermik indirgeme işlemi 500 - 900 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Başlangıç maddesi silisyum dioksit kullanılır ve bir dizi reaksiyon sonrasında gözenekli silisyum üretilmiş olur (Thakur vd., 2013; Li, 2016; Entwistle, Rennie ve Patwardhan, 2018; Deguchi vd., 2024).

Silisyum ilk olarak Czochralski'nin kendi adını verdiği teknikle ürettiği silisyum, CZ tek kristal olarak piyasaya çıkmıştır. Tek kristal silisyum gri renkte, parlak, sert ve kırılğan bir

malzemedir. Yüzeyinde üretilen gözenekli toz ise parlak sarı renktedir. Gözenekli silisyum, ilk kez Uhlir tarafından tek kristal silisyumun elektrokimyasal aşındırma yöntemiyle üretilmiştir.

Silisyum 4A grubunda, yarıiletken özelliğe sahip bir elementtir ve bazı elementlerle katkılanarak iletkenliği arttırılmaktadır. Silisyum atomuna 5A grubu elementlerden (N, As, P, Sb, gibi) biri katkıldığında bu elementlerin dördü silisyumla kovalent bağ yapar, bağ yapmayan atom ise zayıf bağ ile katkı atomuna bağlıdır ve kolaylıkla iyonlaşır böylece yapıda boşluklar oluşur. Silisyum örgü içerisinde bağımsız hareket eder. Bu tür katkılı kristal silisyuma n-tipi silisyum denir.

Silisyum 3A grup elementlerinden (In, Al, B, Ga) biriyle katkıldığında ise bu elementlerin üçü silisyumla kovalent bağ yapar ve silisyumun bağa katılmayan bir elektronu olur böylece elektron bakımından fakir bir yapı oluşur. Bu tür katkılı kristal silisyuma p-tipi silisyum denir.

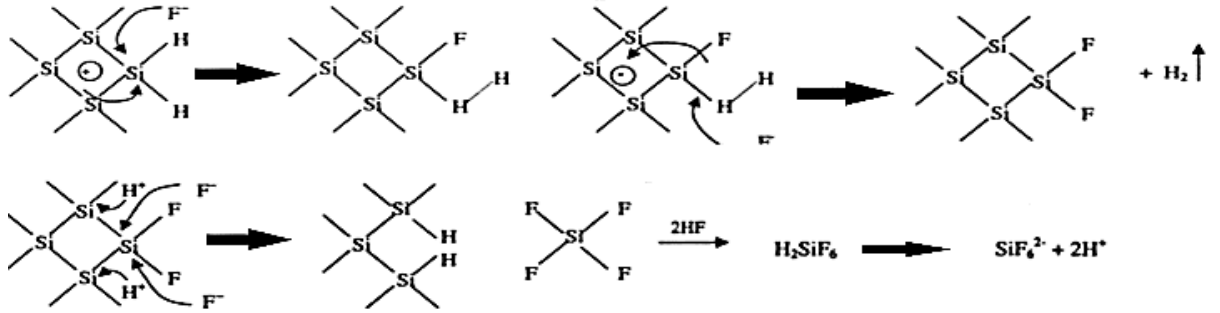
P-tipi silisyumda, boşluklar kolaylıkla oluşur ancak n-tipi silisyumda gözenek oluşturmak için reaksiyonda ayrıca aydınlatma gereklidir. Bu sayede yüzeyde düzensiz boşluklar ve bozulmalar meydana gelir böylece gözeneklerin büyümesi sağlanır (Aydin Yüksel, 2010; Ağcabay, 2013; Körpeoğlu, 2017; Başak, 2022; ŞARLI, 2022).

Silisyumun gözenek çapı lityum iyon bataryalarda önemli bir parametredir. N-tipi kristalden üretilen gözenekli silisyumun gözenek çapı p-tipi kristalden üretilen gözenekli silisyumun gözenek çapından daha büyüktür. Geniş gözenekler, lityum iyonlarının elektrot içinden hızlı bir şekilde difüzyon olmasına olanak sağlar. Bu sayede iyonlar direnç göstermeden kolaylıkla hareket edebilir. Küçük gözenekler ise yüzey alanını attırır bu sayede daha fazla lityum iyonu depolanabilir. Ancak küçük gözenekler, elektrolitin dolmasını kısıtlayabilir böylece hızlı bir kapasite kaybına neden olabilir. Geniş gözenekler, silisyumun hacim genişlemesini bastırarak silisyumun çatlamasını ve elektrodun yapı bütünlüğünün korunmasını sağlar. Sonuç olarak n-tipi kristal ile üretilen gözenekli silisyumun geniş gözenek çapı, lityum iyon difüzyonunu arttırır ve hacim genişlemesini önleyerek pil performansını iyileştirmekte aktif rol alır (Aydin Yüksel, 2010; Ge vd., 2013; Feyzi vd., 2024).

Yukarıda bahsedilen avantajlar nedeniyle, çalışmamızda n-tipi silisyum kullanılmıştır. Çalışmamızda gözenekli silisyum, tek kristal silisyumun HF içerisinde elektrokimyasal olarak aşınması ile sentezlenmiştir. Bu yöntem anodizasyon yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal aşındırma yönteminde gözenekli silisyum elde etmek için elektroda potansiyel

uygulamak gerekir. HF içerisindeki kristal silisyuma potansiyel fark uygulandığında aşınma gerçekleşir. Bu yöntemde silisyum kristali anot, platin tel ise katot olarak görev yapar. Anot ve katot arasında akım uygulandığında silisyum yüzeyinde mikrometre kalınlığında tozlar oluşmaktadır. Kristal yüzeyde meydana gelen gözenekli tozun kalınlığı elektrolite (HF gibi), uygulanan potansiyel farka, kristal türüne, anodizasyon süresine bağlıdır. Çözeltiye etanol gibi çözücüler eklenerek hidrofobik yüzeye sahip olan kristal silisyumun ıslanabilirliği artırılır ve yüzey gerilimi azaltılmış olur. Anodizasyon sırasında etanol gibi polar alkoller gözeneklere dolmadığı için homojen gözenekler elde edilir (Aydin Yüksel, 2010; Ağcabay, 2013; Körpeoğlu, 2017; Başak, 2022; ŞARLI, 2022).

Şekil 2.14’de elektrokimyasal aşındırma sırasında gözenekli silisyumda meydana gelen oluşum mekanizması verilmiştir. Anodizasyon sonrasında gözenekli silisyumun yüzeyi Si-H ile bağlıdır. Sonuç olarak gözenekli silisyumda silisyum hidrit ve silisyum oksit bileşikleri bulunur (Körpeoğlu, 2017).



Şekil 2.14: Gözenekli silisyumun oluşum mekanizması (Körpeoğlu, 2017).

Gözenekli silisyum yapıları, hacim değişimine bağlı olarak elektrodun parçalanması ve mekanik stresini önlemek için uygun yapılardır. Gözenekli yapı içerisindeki boşluklar, silisyumun genişlemesi için alan sağlar. Bu şekilde mekanik stresi önler ve gerginliği azaltır. Böylece silisyumun parçalanıp toz haline gelmesini engeller. Geniş yüzey alanına sahip olan gözenekli silisyum yapısı, lityum difüzyonunu kolaylaştırarak iyonik iletkenliği artırır ve difüzyon yolunu kısaltır ve yüksek hızlı şarj/deşarj kapasitesi sağlar. Böylece gözenekli silisyum/karbon kompozit malzemeleri, yeni nesil lityum iyon bataryalar için yüksek hız, yüksek kapasite ve iyi bir çevrim kararlılığı sunar (Ge vd., 2013; Thakur vd., 2013). Aşağıda literatürde karbon katkılı gözenekli silisyum malzemeler ile yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

Metal destekli aşındırma yöntemi kullanılarak elde edilen gözenekli silisyum ile yapılan bir çalışmada anodun, 1800 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (Bang vd., 2011).

Wang ve ark., magneziyotermik indirgeme yöntemini kullanarak elde ettiği gözenekli Si/C kompozitlerinin 1600 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine sahip olduğunu kaydetmiştir (Wang vd., 2012).

Xu ve ark. magneziyometrik yöntem ve buhar biriktirme yöntemi kullanarak gözenekli Si/C mikro küreleri sentezlenmişlerdir. Ürettikleri anot malzemenin, 0.1 A/g akım yoğunluğunda 1400 mAh/g'lik kapasiteye sahip olduğunu bildirdiler (Xu vd., 2016).

Bir diğer çalışmada gözenekli Si@C nanotüpler üretilmiştir. Gözenekli nanotüp yapılarının hacim genişlemesini azalttığı ve karbon kaplayarak elektrodun iletkenliğinin arttığı bildirildi. Anodun elektrokimyasal sonuçları ise şu şekildedir: 200 mA/g akım yoğunluğunda özgül kapasitesi yaklaşık olarak 1300 mAh/g'dir (Y. Chen vd., 2017) .

Zhu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada yüksek enerjili bilyalı öğütme yöntemini kullanarak grafen kaplı gözenekli silisyumun ve gözenekli kalayın elektrokimyasal performanslarını incelediler. Kimyasal aşındırma yöntemi kullanarak gözenekli alaşımlar elde ettiler. Çalışma sonucunda alaşımlardaki gözenekler hacim değişikliğini hafiflettiği ve stresi azalttığı yorumu yapıldı. Gözenekli Si/grafen elektrodunun 600 çevrim boyunca 0.5 C'de 910 mAh/g ve gözenekli kalay/ grafen anodunun ise 300 döngü boyunca 0.2 C'de 750 mAh/g'lik döngüsel kararlılığa sahip olduğu kaydedildi (Jin vd., 2017).

Bir diğer çalışmada, ticari silisyum nanopartikülleri kullanarak elektroliz aşındırma yöntemi ile gözenekli silisyum tozu elde edildi. İlk olarak borik asit kullanarak ticari silisyuma bor katkılıandı ardından AgNO_3 ve HF içerisinde aşındırma işlemi gerçekleştirildi bu sayede bor katkılı gözenekli silisyum elde edildi. Grafenle katkılanan bu anot elektrodun, 50 döngü boyunca 1500 mAh/g'lik özgül kapasiteye sahip olduğu bildirildi (Zhao vd., 2012).

Gözenekli silisyum nanoteller ile yapılan bir çalışmada bor katkılı silisyum kristalinin elektrokimyasal aşındırma ile gözenekli silisyum yapısı elde edilmiştir. Bağlayıcı olarak aljinat kullanılan çalışmada farklı akım yoğunluklarında kapasiteleri incelenmiş ve anodun 18 A/g'de 1000 mAh/g kapasiteye sahip olduğu kaydedilmiştir (Ge vd., 2012).

Silisyum, lityum iyon pil anotları arasında en yüksek teorik kapasiteye sahip elektrottur. Ancak, pratik uygulamalar için kullanılabilir değildir. Silisyumun ticari bataryalarda performansını arttırmak ve uygulama alanını genişletmek için döngü sırasında silisyumda meydana gelen büyük hacim genişlemesi ve buna bağlı olarak hücre içerisinde meydana gelen kararsız katı elektrolit arayüzeyi ve düşük elektrik iletkenliği problemlerinin giderilmesi gerekmektedir. Bu problemleri azaltmak için birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar arasında silisyumun parçacık boyutunu küçültmek, iletken maddeler ile kaplamak, hacim genişlemesini bastırmak için silisyum yüzeyinde boş alanlar oluşturmak veya hacim değişimine bağlı olarak meydana gelen direnci azaltmak için esnek malzemelerle bir kombinasyon oluşturmak, silisyumun problemlerini azaltmak için geliştiren stratejilerden bazılarıdır.

Yapılan çalışmalarda, nanoölçekli silisyum malzeme kullanmanın lityum iyon pil performansını arttırdığı ve çevrim sırasında hacim değişimini azalttığı kabul edilmiştir. Silisyumun elektriksel iletkenliğini iyileştirmek ve hacim genişlemesini azaltmak için yapılan bir diğer çalışma ise iletken malzemeler ile silisyumu kaplamak ve sentez sırasında silisyumun yapısında gözenekler oluşturmaktır (Wetjen *vd.*, 2018; Chae *vd.*, 2020; He *vd.*, 2021; Sehwat *vd.*, 2021). En iyi performansa, yüksek özgül kapasiteye ve uzun çevrim ömrüne sahip silisyum anot malzemeler üretmek için nanoboyutlu yapıya sahip, iletken malzemelerle katkılanmış ve silisyum yüzeyinde boşlukların olduğu birden fazla stratejiyi birleştiren bir tasarım oluşturma fikri ile deneysel çalışmalarımız yapılmıştır. Çalışmamızda, mikrobeyutta gözenekli silisyum üreterek ve silisyuma farklı karbon malzemeler katkılarak silisyumun problemlerini bastırmak ve performansını iyileştirmek amaçlanmıştır. Tablo 2.3'de bazı silisyum bazlı anot elektrotların çalışmaları özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Bazı silisyum bazlı anot elektrotların literatür çalışmaları

Silikon Bazlı Anot Malzemeler	Akım Yoğunluğu	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh/g)	Referans
Mezogözenekli Si/C mikroküreler	0.1 A/g	1400	(Xu <i>vd.</i> , 2016)
Si/C	100 mA/g	723	(Wang <i>vd.</i> , 2016)
Gözenekli Si@C nanotüpler	200 mA/g	1300	(Y. Chen <i>vd.</i> , 2017)

Si/rGO	0.2 A/g	1610	(Bian <i>vd.</i> , 2020)
Gözenekli Si/rGO	0.2 A/g	1849	(Wang <i>vd.</i> , 2018)
Si/rGO core-shell	0.05 A/g	2353	(Yu <i>vd.</i> , 2017)
Gözenekli 3D G/Si/G	0.5 A/g	420	(Feng <i>vd.</i> , 2020)
3D gözenekli G@Si@C	0.14 A/g	4400	(Alkarmo <i>vd.</i> , 2017)
Si/grafen	0.5 C	910	(Jin <i>vd.</i> , 2017)
Si@C/rGO	0.3 A/g	1630	(Lin <i>vd.</i> , 2015)
Si/gözenekli-rGO	0.05 A/g	2250	(Tang <i>vd.</i> , 2015)
C/Si-rGO-Si/C	0.2 A/g	1553	(Yao <i>vd.</i> , 2017)
Si@C@rGO	0.1 A/g	1599	(Pan <i>vd.</i> , 2017)
Nano-Si/N-katkılı-G	0.1 A/g	1712	(Na <i>vd.</i> , 2019)
Si/N-katkılı-rGO	0.2 A/g	1790	(Li <i>vd.</i> , 2019)
3D gözenekli Si-katkılı kompozit	0.1C	1600	(Lee <i>vd.</i> , 2012)
Gözenekli silisyum nanoteller	18 A/g	1000	(Ge <i>vd.</i> , 2012)
Si nanotüp	0.5C	1000	(Wen <i>vd.</i> , 2013)
3D makrogözenekli Si	1C	1058	(Wu <i>vd.</i> , 2016)

Si/karbonnanotüp/grafen	200 mAh/g	1100	(Cai <i>vd.</i> , 2017)
Gözenekli Si/C	180 mA/g	660	(Liu <i>vd.</i> , 2009)
Si/rGO	50 mA/g	786	(Tao <i>vd.</i> , 2011)
Si@C/G	0.2 A/g	1259	(Sun <i>vd.</i> , 2016)
Nanogözenekli Si/C/rGO	2000 mA/g	1100	(Ge <i>vd.</i> , 2014)
Si/mesogözenekli-C	2000 mA/g	1480	(Zhang <i>vd.</i> , 2014)
3D gözenekli Si/C	200 mA/g	1552	(Li, Yin ve Gao, 2015)
Grafit/HF:EtOH (%20)	0.1 C	1098	Bu çalışma
Grafen/ HF:EtOH (%10)	0.1 C	1388	Bu çalışma
NGO/ HF:Prop:dH ₂ O (%30)	50 mAh/g	1700	Bu çalışma

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KARBON BAZLI ANOT MALZEME ÜRETİMİ

3.1.1. Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksidin (GO) sentezi, Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Marcano *vd.*, 2010). Grafit (Sigma-Aldrich, < 20µm) kullanılarak iki oksidasyon işleminin ardından grafen oksit elde edilmiştir.

Grafitin ön oksidasyon aşamasında, sülfürik asit (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, %99), fosfor pentaoksit (P_2O_5 , Sigma-Aldrich, %99) ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich) gibi güçlü oksitleyici maddeler kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcıda 90 °C'ye kadar ısıtılan 12,5 ml H_2SO_4 içerisine 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 ilave edilmiştir. Ardından sıcaklık 80 °C'ye düşülmüş ve 3 g grafit tozu, homojen karışıma eklenmiştir. Bu aşamada gaz çıkışı ve karışımda kabarmalar meydana geldiği için grafit tozunun dikkatli ve yavaşça karışıma eklenmesi gerekmektedir. Karışım, 80 °C'de yaklaşık 4,5 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışıma, 230 ml ultrasaf su eklenerek 1 gece beklemeye bırakılmıştır. Bir sonraki gün, çökelti vakum filtrasyonu ile filtre edilmiş ve elde edilen katı numunenin asitliğini giderene kadar ultrasaf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön-oksidasyon işlemi tamamlanan grafit, oda sıcaklığında 1 gece boyunca kurumaya bırakılmıştır.

İkinci oksidasyon işlemi için buz banyosunda 0 °C'ye kadar soğutulan 115 ml derişik H_2SO_4 çözeltisine, ön oksidasyon işleminde hazırlanan grafit eklenerek karıştırılmıştır. Sıcaklığın 10 °C altında olacak şekilde, asit içerisine 15 g $KMnO_4$ yavaşça eklenmiştir. Bu işlemin ardından karışımın sıcaklığı 35 °C'ye çıkarılmış ve 2 saat boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklığın 10 °C altında olacak şekilde, karışıma 230 ml ultrasaf su eklenmiştir. Ardından 45 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırılmış ve süre sonunda karışıma 700 ml ultrasaf su ve 12,5 mL %35'lik hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmiştir. H_2O_2 eklenmesi sırasında karışımın rengi sarıya dönüşmüştür. 1 gece boyunca çökmeye bırakılan karışımın sıvı kısım dekante edilerek çökeltinin pH değeri nötr oluncaya kadar santrifüj ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından katı kısım, 1,25 L %10'luk HCl çözeltisi içerisine eklenerek 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Sentezlenen malzemedeki metal

iyonlarını arındırmak amacıyla bu işlem gerçekleştirilmiştir. Bir gece bekletilen karışıma tekrar santrifüj işlemi uygulanarak pH değeri nötr oluncaya kadar yıkama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen grafen oksit 50° C’de etüvde kurumaya bırakılmıştır.

3.1.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Doğal indirgeyici ajan olan askorbik asit (Zhang vd., 2010) (Sigma-Aldrich, %99), kullanılarak, Hummers metodu ile üretilen grafen oksidin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksidin (rGO) sentezi için 100 mg grafen oksit (GO) 1 L ultasaf su içerisine eklenerek, ultrasonik prob ile yaklaşık 15 dakika boyunca homojen bir karışım elde edilmiştir. Grafen oksidin su içerisinde parçalanması ile kahverengi-yeşil renkte bulanık bir çözelti oluşmuştur. Ardından indirgeyici ajan olarak 1 g askorbik asit karışıma eklenmiş ve pH değeri 10 oluncaya kadar amonyak (NH₃) (Sigma-Aldrich, ≥ %99), karışıma ilave edilmiştir. Daha sonra, karışım 1 saat boyunca sabit sıcaklıkta (65 °C) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma süresi boyunca çözeltinin rengi siyaha dönmüştür. Ardından, gözenek boyutu 125 nm olan süzgeç kağıdı (SH-Mavi Bant) kullanılarak vakumlu süzme düzeneği kullanılmış ve NH₃’den arındırmak için ultasaf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işleminin ardından indirgenmiş grafen oksit, 50 °C’de etüvde kurutulmuştur.

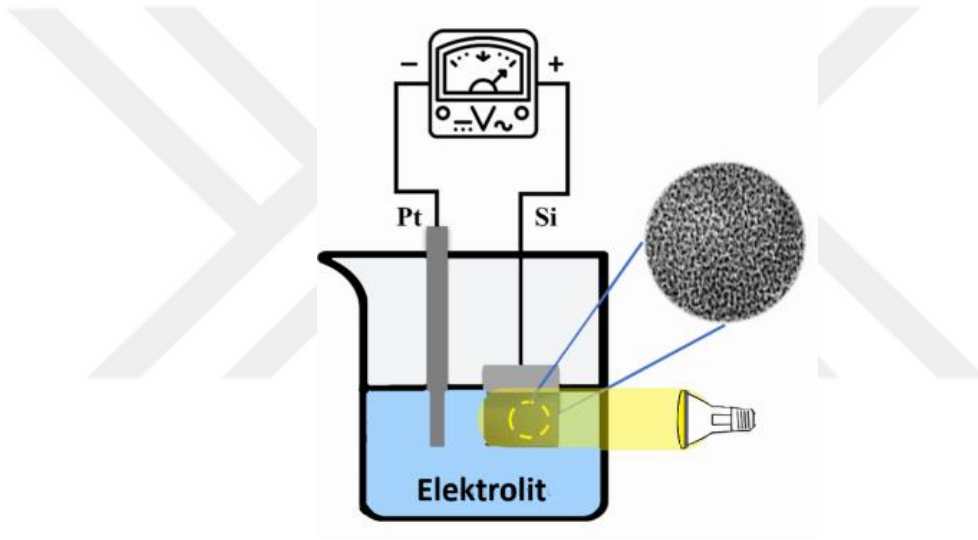
3.1.3. Azot Katkılı Grafen Oksit Sentezi

Azot katkılı grafen oksit, kronoamperometri yöntemi ile grafit çubuktan üretilmiştir. Üç elektrotlu sistem kullanılarak kronoamperometri yöntemi ile tek adımda grafit çubuktan N- katkılı grafen oksit tozları üretilmiştir. Üç elektrotlu sistemde Pt tel, karşıt elektrot; Ag/AgCl (3M KCl), referans elektrot ve grafit çubuk (Ø6X200E, > %99.9, 0.5 cm çapında) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında, zararlı kimyasal indirgeyiciler kullanmadan ve birçok basamaktan oluşan karmaşık prosedürler uygulanmadan, tek bir adımda N- katkılı grafen tozları elde etmek için kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca yaygın ve ucuz olan grafit çubukların kullanılması, deneysel çalışmayı endüstriyel açıdan değerli kılmaktadır. (Gürsu vd., 2019). Grafit çubuk, 5.0 M nitrik asit (HNO₃) (Sigma-Aldrich, saflık ≥ %99), elektroliti içerisine daldırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Kronoamperometri işleminde, grafit çubuk nitrik asit içerisinde çözünerek N- katkılı grafen oksit tozlarına dönüşmüştür. Ardından N- katkılı grafen tozları süzölmüş ve asitten arındırmak için nötr pH değerine gelene kadar

ultrasaf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozlar, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

3.2. GÖZENEKLİ SİLİSYUM ÜRETİMİ

Gözenekli silisyum tozları elektrokimyasal aşındırma (anodizasyon) yöntemi ile tek kristal silisyumdan üretilmiştir. Gözenekli silisyum tozlarının hazırlanması için n-tipi tek kristal silisyum (Nanografi) kullanılmıştır. N-tipi kristal silisyumun özellikleri şu şekildedir: 111 yönelime sahiptir, kalınlığı $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 'dir, 0.01-0.02 (ohm. cm) özdirençlidir ve antimon (Sb) katkıdır.



Şekil 3.1: Anodizasyon hücresi şematik gösterimi (Wan Ahmad Aziz vd., 2024).

Anodizasyon yöntemi ile üretilen gözenekli silisyumun deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmektedir (Wan Ahmad Aziz vd., 2024). Tez çalışması kapsamında, elektrolit çözeltisi için çeşitli alkoller kullanarak gözenekli silisyumun gözenekliliği araştırılmış ve yapıdaki gözenekli durumun lityum iyon bataryadaki performansı incelenmiştir. Hidroflorik asit (HF) (Sigma-Aldrich, %48 reaktif) içerisinde gerçekleşen reaksiyon işleminde kristalin yüzeyini ıslatmak ve gözenek sağlamak amacıyla etanol (EtOH), metanol (MetOH) ve propanol (Prop) kullanılmıştır (Ağcabay, 2013; Körpeoğlu, 2017). Bu sebeple çalışmanın ilk bölümünde elektrolit olarak HF:EtOH (1:1) elektroliti ve ikinci bölümünde ise HF:EtOH:dH₂O (1:1:1), HF:MetOH:dH₂O (1:1:1) ve HF:Prop:dH₂O (1:1:1) elektrolitleri kullanılmıştır. Farklı alkoller denenerek kristal yüzeyde meydana gelen gözenekli yapının morfolojisi çeşitli spektroskopik

ve morfolojik analizlerle test edilmiştir. Deney düzeneğinde HF'e dayanıklı bir malzeme olması nedeniyle platin tel kullanılmıştır. Pt katot ve n-tipi kristal silisyum ise anot olarak görev yapmaktadır. Kristal ve Pt, aralarında 1 cm olacak şekilde elektrolit içerisinde daldırılmıştır. Sarı ışık kaynağı (50 W, 12 V halojen lamba) kullanarak kristal yüzeyin aydınlatılması sağlanmıştır. Elektrotlara akım uygulayarak reaksiyonun başlaması sağlanmıştır. 30 dakika sabit anodizasyon süresi boyunca elektrolite daldırılan kristal silisyumun alanı esas alınarak güç kaynağından akım uygulanmıştır (30 mA/cm^2). Deney başlatılmadan önce kristalin yüzeyi, elektroliti oluşturan alkol ile temizlenmiş bu sayede hidrofobik yüzeye sahip olan kristal silisyumun hidrofilik hale gelmesi sağlanmıştır (Aydin Yüksel, 2010; ŞARLI, 2022).

3.3. LİTYUM İYON PİL HAZIRLAMA SÜRECİ

3.3.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrotlar bulamaç (slurry) formda hazırlanır ve bakır folyo üzerine dökümü gerçekleştirilerek kurutmaya bırakılır.

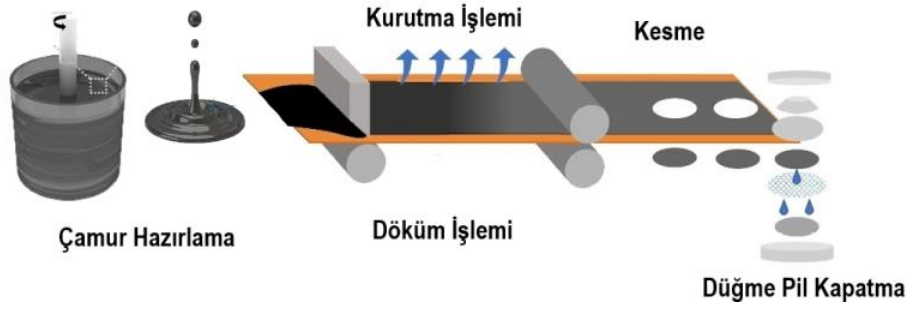
Elektrotlar, %66 oranında aktif malzeme (ticari grafit, grafen (rGO) veya azot katkılı grafen oksit (NGO)), %17 oranında iletken madde olan karbon siyahı (MTI, SUPER C45) ve %17 oranında bağlayıcı olarak kullanılan poliviniliden florür (PVDF) (Nanografi, ≥ 99.5) ve 1 ml N-Metil-2-Pirolidon (NMP) (Nanografi, 99.9) ile bulamaç hazırlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında anodizasyon yönteminde çeşitli alkoller kullanarak gözenekli silisyum tozları üretilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde HF:EtOH (1:1) elektroliti kullanılarak üretilen gözenekli silisyum tozları, slurry hazırlama sürecinde grafit ve grafen ile farklı oranlarda katkılanarak lityum iyon batarya performansları incelenmiştir. Aktif madde miktarının 100 mg olacak şekilde farklı oranlarda karbon bazlı malzeme ve gözenekli silisyum tozu bulamaca eklenmiştir. Örneğin grafit elektrot için 100 mg grafit, 0.025 g süper P ve 0.025 g PVDF eklenmiştir. Grafit/HF:EtOH_%10 elektrot için 90 mg grafit, 10 mg HF:EtOH ile üretilen gözenekli silisyum tozu, 0.025 g süper P ve 0.025 g PVDF eklenmiştir.

Benzer şekilde, tez çalışmasının ikinci bölümünde HF:EtOH:dH₂O (1:1:1), HF:MetOH:dH₂O (1:1:1) ve HF:Prop:dH₂O (1:1:1) elektrolitleri kullanılarak üretilen gözenekli silisyum tozları, bulamaç hazırlama sürecinde azot katkılı grafen oksit (NGO) ile farklı oranlarda katkılanarak lityum iyon pil performansları incelenmiştir. Aktif madde miktarının 100 mg olacak şekilde

farklı oranlarda N-katkılı grafen oksit ve gözenekli silisyum tozu bulamaca eklenmiştir. Örneğin NGO elektrot için 100 mg NGO, 0.025 g süper P ve 0.025 g PVDF eklenmiştir. NGO/HF:EtOH:dH₂O_%10 elektrot için 90 mg NGO, 10 mg HF:EtOH:dH₂O ile üretilen gözenekli silisyum tozu, 0.025 g süper P ve 0.025 g PVDF eklenmiştir.

Hazırlanan bulamaç yaklaşık 2 saat 1400 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ardından 1 saat boyunca ultrasonik prob ile homojen hale getirilmiştir. Karıştırmanın sonunda bulamaç, ıslak film kalınlığının 200 µm olacak şekilde ayarlanan Dr. Blade aparatı ile Cu folyo (Nanografi, > %99, kalınlık 10 µm) üzerine homojen bir şekilde kaplanması sağlanmıştır. Dökümü gerçekleştirilen elektrotlar kuruması için 90 °C’de vakum etüvünde 1 gece kurutulmuştur. Ardından düğme pil boyutunda kesmek için çapı 15 mm olan kesme cihazı ile elektrotların kesimi yapılmıştır. Şekil 3.2’de düğme pil hazırlama sürecinin şematik gösterimi verilmiştir (Reynolds vd., 2024).



Şekil 3.2: Düğme pil hazırlama sürecinin şematik gösterimi (Reynolds vd., 2024).

3.3.2. Düğme Pillerin Hazırlanması

Tez çalışmasında, CR2032 düğme piller, eldivenli kutu (glove box) içerisinde hazırlanmıştır. Glove box sistemi (INERT LAB marka, IL-2-GB model); 1,7 mbar basınca, < 1 ppm nem ve oksijen içeren ayrıca nemi ve oksitlemeyi önlemek için inert bir gaz olan argon atmosferine sahiptir. Şekil 3.3’de düğme pil yapımında kullanılan parçalar sırasıyla gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Sırasıyla CR2032 düğme pil parçaları.

Glove box içerisinde CR2032 düğme pili kapatma aşaması sırasıyla şu şekildedir: ilk olarak üst kapak şeklindeki gibi yerleştirilir ardından sırasıyla üzerine yay, ara halka ve 10 mm çapında kesilmiş saf lityum chips (Nanografi, > %99.9, kalınlık 0,6 mm) yerleştirilir. Lityum metalinin üzerine, iyon akışına izin veren ancak elektron akışını engelleyen ve gözenekli yapıya sahip olan Whatman seperatörü (Merck, 1PS Phase) konulur. 1.0 M lityum hekzaflorofosfat tuzu (LiPF_6) içeren ticari elektrolit ((Nanografi, EC+DMC+DEC; 4:3:3 (hacim)), ile seperatörün ıslatılması sağlanır. Islatılan seperatörün üzerine hazırlanan elektrot yerleştirilir. Son olarak alt kapak yerleştirilir ve hidrolik pres (MTI Cell Assembling Machine) yardımıyla yaklaşık 500 psi basınç uygulayarak düğme pilin tam olarak kapanması sağlanır.

3.4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.4.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

X-ışını elektromanyetik bir dalgadır. Ultraviyole ve gama ışınları arasındadır. X-ışını ultraviyole ışıktan daha yüksek enerjiye, daha yüksek frekansa ve daha küçük dalga boyuna sahiptir. X-ışınının dalga boyu 0,1 Å ile 100 Å arasındadır.

X-ışını fotonları atomları iyonize etmek ve moleküler bağları kırmak için gerekli enerjiye sahiptir. Atomların uyarılmasıyla atomlar iç katmandan ayrılarak üst katmana geçer, tekrar kararlı hale gelmek isteyen atomlar radyasyon yayar ve bu şekilde büyük bir enerji farkı oluşturur. X-ışını difraktometresi, X-ışınlarını bir numuneye yönlendirir ve yansıyan ve kırılan ışınları tespit eder. XRD, tepe yoğunluğuna ve şekline bağlı olarak atomun kristal yapısı, konumu ve kapladığı alan hakkında ayrıntılı bilgi verir. Kristal içindeki atomik düzenlemeler bu yöntemle belirlenir (Ermrich ve Oppen, 2013; Epp, 2016; Talaie vd., 2017).

Tez çalışması kapsamında Malvern PANalytical marka EMPYREAN model XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri $\lambda=0,154$ nm dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Bragg Yasası, X-ışınlarının bir kristal yapıdan saçılması durumunda oluşan saçılma açısını (θ) belirtir. Ayrıca bir kristalin düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplamak için kullanılır. Yasa Denk. 3.1’de gösterilmiştir.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

λ , X-ışını dalga boyunu; d , iki bitişik düzlem arasındaki düzenli atomik aralığı; θ , X-ışınlarının kristal yapı üzerindeki saçılma açısını ifade eder. n bir tamsayıdır ve kırınım sabitini temsil eder.

3.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesini kullanır. Emilim ve emisyon yoluyla molekülleri titreştirir. Atomların türüne ve kimyasal bağların türüne bağlı olarak, belirli dalga boylarında tepe noktaları oluşturur. Dalga boylarına karşılık gelen fonksiyonel gruplar, kızılötesi emilim bantlarında görünür. IR bölgesinin $700 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı tamamen moleküle özgüdür ve moleküler yapıdan etkilenir, bu nedenle bu aralığa parmak izi bölgesi denir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, küçük moleküllerin analizinden makro boyutlu moleküllerin analizine kadar kapsamlı bir uygulama alanına sahiptir (Ismail, van de Voort ve Sedman, 1997).

3.4.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı

Brunauer-Emmett-Teller teorisi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu açıklar ve malzemelerin özgül yüzey alanlarının belirlenmesi için önemli bir yöntemdir. BET analizi, katı malzemelerin belirli yüzey alanlarını ve gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek için kullanılan analiz yöntemidir. BET analizi, azot ve argon gibi tepkimeye girmeyen gaz moleküllerinin bir basınç aralığında adsorpsiyonuna dayanır. BET, sert inorganik malzemelerin ve kristal malzemelerin analizi için iyi çalışır (Sinha vd., 2019).

3.4.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, ışının frekansı ve saçılan ışının frekansı sonucu molekülün dalga boyundaki kaymayı açıklayan bir teoridir. Bu kayma, saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değişir. Raman spektroskopisi, moleküllerin kimyasal bağ titreşimlerini inceleyerek molekülün yapısı, elektronik ortamı, simetrisi ve bağı hakkında bilgi verir. Raman spektroskopisi iki tepe ortaya çıkarır. Bunlardan ilki karbon-karbon bağ stresini gösteren G tepesidir. İkincisi yapısal kusuru gösteren D tepesidir. D ve G tepelerinin (ID/IG) yoğunluk oranı bize yapısal kusur hakkında bilgi verir (Das ve Agrawal, 2011). Tez kapsamında Raman spektroskopisi analizi, 532 nm lazerle donatılmış bir Witec Alpha300R cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikroyapılı bileşiklerin morfolojisini ve karakterizasyonunu belirler. Malzemenin yüzeyini yüksek çözünürlükte detaylı görüntülenmesini sağlar. Gelişmiş SEM sistemleri, yüksek akım, küçük nokta boyutu, düzenlenebilir enerji ve küçük enerji dağılımına sahip kararlı bir elektron ışını üretmek için elektron tabancasını kullanır. Ancak, kullanılan elektron ışını bir numunenin yüzeyinde veya toplu yapısında geçici veya kalıcı bir değişikliğe neden olabilir. Bu yüzden Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS), nitel ve yarı nicel sonuçları garantilemek için SEM ile birlikte çalışır. X-ışını, tabancadan yayılan elektron demeti numune yüzeyinin altındaki alana nüfuz edip etkileşime girdiğinde üretilir. Bu yöntemle, iç kabuk elektronları dışarı atılır ve dış kabuk elektronları saçılan elektronların deliklerini doldurur ve enerji seviyelerindeki farka eşit enerjiye sahip bir foton yayar. Bu sayede analizin görüntüleri meydana gelir (Zhou vd., 2006; Abdullah ve Mohammed, 2019). Tez çalışmasında üretilen malzemelerin morfolojik

karakterizasyonu, ZEISS SUPRA 50VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), numunenin yapısını incelemek ve kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. TEM, numunenin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmeyi sağlar. TEM analizinde yüksek voltajlar uygulanarak hızlandırılmış elektronlar numunenin üzerine gönderilerek numunenin içinden geçmesi sağlanır. Gelişmiş kameralar ile örneğin atom ölçeğine kadar daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir (Li vd., 2023).

Tez çalışmasında numuneler, JEOLJEM2100F model 200 keV alan emisyonlu transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) numunelerin yüzeyleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılan bir tekniktir. XPS analizinde, bir X-ışın demeti ile örnek uyarılarak fotoelektronların saçılması sağlanır. Bu sayede çekirdek seviyesinde atomların kimyasal durumu hakkında bilgi verir ayrıca değerlik seviyesinde molekülün bant yapısını ve yörüngesi hakkında bilgi sunar. XPS analizi, numune yüzeyinde bulunan elementler ve değerlik seviyeleri ve molekülün dağılımı hakkında kapsamlı bilgi vermektedir (Krishna ve Philip, 2022).

Tez kapsamında numuneler, Thermo Scientific Al K-alfa model cihaz (Al anot $K\alpha=1468,3$ eV) kullanılarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.5. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.5.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) numunenin kinetiği ve termodinamiği hakkında detaylı bilgiler sağlar. Homojen veya heterojen elektron transferinin kimyasal süreçlerini, tepe potansiyelini ve tepe akımı verilerini tarama hızına bağlı olarak gösteren bir elektrokimyasal tekniktir. Uygulama alanı geniştir; çözeltileri, elektrolit ortamlarını, katıları, polimerleri, sıvı sistemleri veya biyolojik sistemleri analiz eder.

Dönüşümlü voltametri, elektrot üzerindeki geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarının difüzyonuna veya adsorpsiyonuna dayanır. CV yönteminde, redoksun meydana geldiği voltaj belirlenir, bu sayede yabancı maddelerin varlığı tespit etmek mümkündür CV analizinde, sabit bir tarama hızında (deneysel çalışmalarda 0.1 mV/s tarama hızı kullanılmıştır) belirli bir çalışma potansiyeli aralığında (deneysel çalışmalarda 0.02-3.4 V çalışma potansiyel aralığı kullanılmıştır) bir potansiyel uygulanır. Bir elektrokimyasal hücreden geçen akım tespit edilir ve voltaja veya zamana karşı voltamogram grafiği çizilir. İki potansiyel arasında devam eden analiz sonucunda meydana gelen redoks pikleri malzemenin kristallliği hakkında bilgi verir. Kristal malzemeler, keskin tepe noktasına sahip pikler oluştururken amorf malzemeler, daha geniş pikler göstermektedir (Lubert ve Kalcher, 2010).

Tez çalışmasında, hazırlana düğme pillerin CV analizleri Gamry marka Interface 1010E model potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testleri

Galvanostatik şarj deşarj testi, düğme pil analizleri için önemli bir test yöntemidir. Pil bileşenlerinden elektrot aktif malzemelerinin enerji depolama performansını inceler. Bir pilin spesifik şarj-deşarj kapasitesi, döngü kararlılığı ve enerji verimliliği gibi elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yöntemdir. Elektroda iki farklı potansiyel arasında sabit bir akım uygulanır ve pilin şarj ve deşarj edilmesi sağlanır. Pil, sabit akımda belirlenen potansiyel aralıklarda şarj ve deşarj etmesine bir çevrim denmektedir. Pil performanslarını birbiri içerisinde değerlendirmek için C-oranı (C-rate) kullanılır. 1 saate karşılık gelen akım 1C, 2 saate karşılık gelen akım ise 0.5 C olarak belirtilir (Noori vd., 2019). Aşağıdaki denklemlerde (Denk. 3.2, 3.3 ve 3.4) grafit bazlı elektroda ait 1C akım yoğunluğunda test cihazına girilmesi gereken akım değerinin hesaplaması gösterilmiştir. 0.66 ifadesi, çamur hazırlanırken aktif madde miktarının yüzdesidir. Kullanılan aktif malzemenin farklılığına göre teorik kapasite değeri değişmektedir. Bu değer grafit için 372 mAh/g iken grafen için 740 mAh/g'dir.

$$\text{Elektrodun ağırlığı (g)} - \text{Bakır folyonun ağırlığı(g)} = \text{Çamurun ağırlığı (g)} \quad (3.2)$$

$$\text{Çamurun ağırlığı (g)} \times 0.66 = \text{Aktifmadde miktarı (g)} \quad (3.3)$$

$$\text{Aktif madde miktarı (g)} \times 372 \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \text{Akım değeri (mA)} \quad (3.4)$$

Tez çalışması kapsamında üretilen elektrotların şarj ve deşarj testi performansları NEWARE-BTS8-MA (5 V, 10 mA) cihazı ile analiz edilmiştir. İki elektrotlu sistem kullanılan düğme pil sisteminde, referans elektrot ve karşı elektrot olarak lityum metali, çalışan elektrot olarak da üretilen elektrolar üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Bu şekilde pil hücrelerine yarı hücre denmektedir. Düğme pillerin çalışma potansiyel aralığı 0.02 - 3.4 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj/deşarj testlerinde uygulanan akım değeri, hazırlanan çamur üzerindeki aktif malzeme miktarına göre belirlenmiştir.

3.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

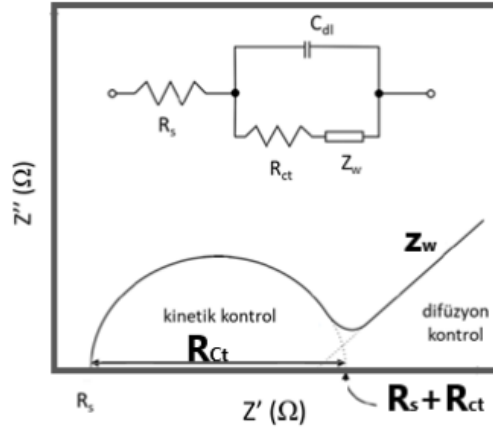
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sabit koşullarda çalışan elektrokimyasal sistemlerin indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları, malzeme viskozitesi, korozyon hızı ve mekanik sistemlerdeki stres gibi fiziksel özelliklerini analiz etmede oldukça etkili bir tekniktir. EIS, Elektrokimyasal sistemlerde elektrot yüzey özelliklerini, elektrolit içindeki iletkenliği, malzemelerin dielektrik ve taşıma özelliklerini ve gözenekli elektrotların özelliklerini incelemek için etkili bir araçtır. Bu nedenle, EIS, malzeme bilimi ve mühendisliğinden enerji sistemlerine kadar çok çeşitli alanlarda önemli bir analiz yöntemi sunmaktadır.

Empedans spektroskopisi yöntemi, iletken malzemelerin elektriksel özelliklerini inceler. Empedans olarak bilinen karakteristik bir elektriksel tepki (Z), iletken elektrotlara potansiyel veya akım uygulanarak elde edilir. Bir devrenin elektrik akımına karşı direnme kapasitesinin bir ölçüsü empedans olarak adlandırılır. Elektrokimya empedansı, sulu bir ortamda uygulanan dalga sinyali ile muhtemel bir enerji değişikliği arasındaki ilişkiyi tanımlar. Malzemelerin sulu çözeltiler içerisinde maruz kalma süreci boyunca elektrokimyasal özelliklerini incelemek için EIS yöntemi kullanılır. Bu yöntem, malzemenin davranışını incelemek için bir devre modeli kullanarak modellenmesini sağlar. Malzeme arayüzeyindeki iyon adsorpsiyonu nedeniyle meydana gelen yüzey değişiklikleri ve kinetik reaksiyonlar gözlemlenir. Ayrıca EIS, farklı frekans aralığında çok küçük genlikli bir sinyal kullanarak ölçüm yapma yeteneğine sahiptir bu sayede malzemeye zarar vermez.

Nyquist grafiği, EIS sonuçlarını görselleştirmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal sistemlerin dinamik davranışlarını ve elektron transfer süreçlerini anlamak için oldukça faydalıdır. Sistemin frekans empedansının gerçek kısmı ($-Z$) ve negatif sanal kısmı ($-$

Z'') bu grafikte gösterilir. Nyquist grafiği, elde edilen verilerin analizini kolaylaştırır ve elektrokimyasal süreçlerin kinetiği ve arayüzey özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar.

Çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (W) bir araya getirilerek Nyquist grafiklerinde gösterilir. Elektrolit-arayüz ve redoks reaksiyonlarıyla ilgili elektrokimyasal süreçler, dirençler, kapasitörler veya indüktörler gibi elektrik bileşenleri içeren bir eşdeğer elektrik devresi aracılığıyla modellenir ve hesaplanır. Çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), elektrot yüzeyindeki çift katman kapasitansı (C_{dl}) ve Warburg direnci (W) bu devrenin bileşenleridir. Şekil 3.4'de basit eşdeğer devre modeli ve Nyquist grafiği gösterilmiştir. Elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen difüzyon işlemleri, Warburg direncini oluşturur. Bu parçaların analizi, elektrokimyasal sistemlerin dinamiklerini anlamaya yardımcı olur.



Şekil 3.4: Nyquist grafiği ve eşdeğer devre modeli (Herrera Hernández vd., 2020).

Elektrodun iç direncine karşılık gelen eşdeğer seri direnç, R_s direnci olarak bilinir. Kinetik olarak kontrol edilen elektrokimyasal reaksiyonlar, çemberin çapı ile R_{ct} direncini oluşturur. R_{ct} direnci, çift tabaka kondansatörü (C_{dl}) ile her zaman paralel konumdadır. C_{dl} , elektrot ve elektrolit arayüzündeki zıt yükler nedeniyle oluşan çift katmanın kapasitansıdır. Ek olarak, elektrot üzerindeki difüzyon süreçlerini modellemek için Warburg elemanı (W) kullanılır. Bu, sistemin dinamik davranışını daha iyi anlamamıza yardımcı olur. Bu parçaların her biri, elektrokimyasal sistemlerin analizi ve tasarımı için çok önemlidir (Herrera Hernández vd., 2020; Magar, Hassan ve Mulchandani, 2021).

Tez çalışmaları kapsamında elektrokimyasal empedans spektroskopik (EIS) analizleri, Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. |

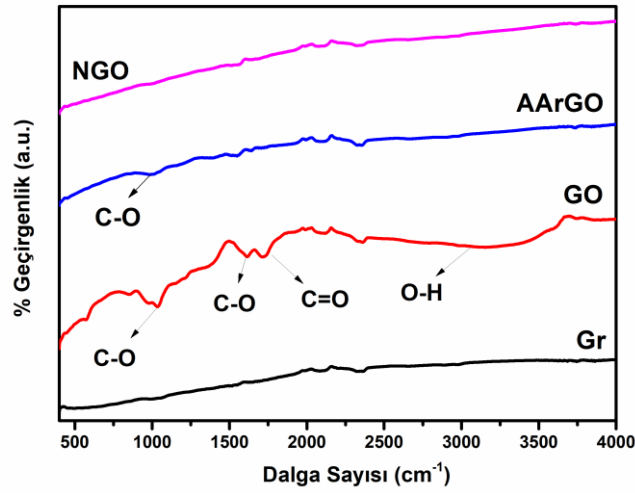


4. BULGULAR

4.1. GRAFİT/HF:ETOH VE GRAFEN/HF:ETOH ANOT ELEKTROTLARININ VE ELEKTRODU OLUŞTURAN BİLEŞENLERİN KARAKTERİZASYONLARI VE ANOT ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSI

4.1.1. Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.1’de ticari grafitin (Gr), Hummers metodu ile üretilen grafen oksitin (GO), askorbik asit indirgeyici ajanı kullanılarak elde edilen indirgenmiş grafen oksitin (AArGO) ve deneysel çalışmanın 2. Bölümünde yer alan tek basamakta kronoamperometri ile üretilen azot katkılı grafen oksidin (NGO) FT-IR spektrumları gösterilmiştir.

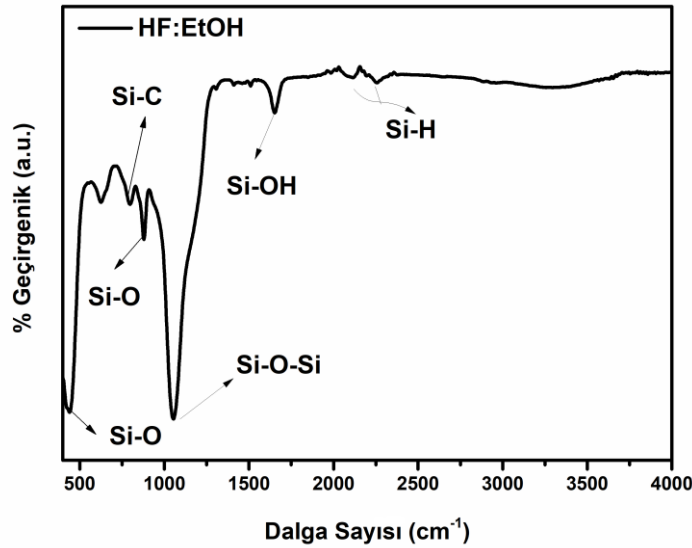


Şekil 4.1: Ticari grafit, GO, AArGO ve NGO’ ya ait FT-IR spektrumu.

Ticari grafit ve grafen oksit spektrumları karşılaştırıldığında, grafit tabaklarının Hummers yöntemi ile ayrıldığı ve grafen tabaklarında belirgin şekilde oksijen gruplarının varlığı görülmektedir. Grafen oksit yüzeyinde 3250 cm^{-1} ’de karboksil ve hidroksil gruplarına ait geniş ve güçlü bir O-H gerilme titreşim bandının varlığı görülmektedir. 1730 cm^{-1} ’de karboksil grubuna ait C=O gerilme bandının, 1600 cm^{-1} ’de ve 1030 cm^{-1} ’de epoksi ve alkoksi gruplarına ait C-O gerilme titreşim bantlarına ait pikler spektrumda yer almaktadır. Spektrumda belirtilen tüm titreşim bantları Hummers metodu ile ticari grafitten grafen oksidin sentezlendiğini ortaya koymaktadır (Yazıcı vd., 2016; Smith vd., 2019; LAÇİN ve DÖNMEZ, 2021).

Hummers metodu ile üretilen grafen oksidin askorbik asit indirgeyici ajanı kullanarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit ait FT-IR spektrum pikleri gösterilmiştir. AArGO'ya ait spektrum incelendiğinde, grafen okside ait oksijen gruplarının belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Grafen oksit yapısındaki geniş bir gerilme titreşim bandı olan O-H grubunun, C=O gerilme titreşim pikinin ve deformasyon piklerinin (C-O) önemli ölçüde azaldığı ve bazılarının ortadan kalktığı görülmektedir. Sonuç olarak askorbik asit ile gerçekleştirilen indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği FT-IR analizi ile doğrulanmıştır (Zhang *vd.*, 2010; Smith *vd.*, 2019; Palomba, Carotenuto ve Longo, 2022).

Sekil 4.2'de kristal silisyumdan anodizasyon yöntemi ile üretilen gözenekli silisyuma ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir.

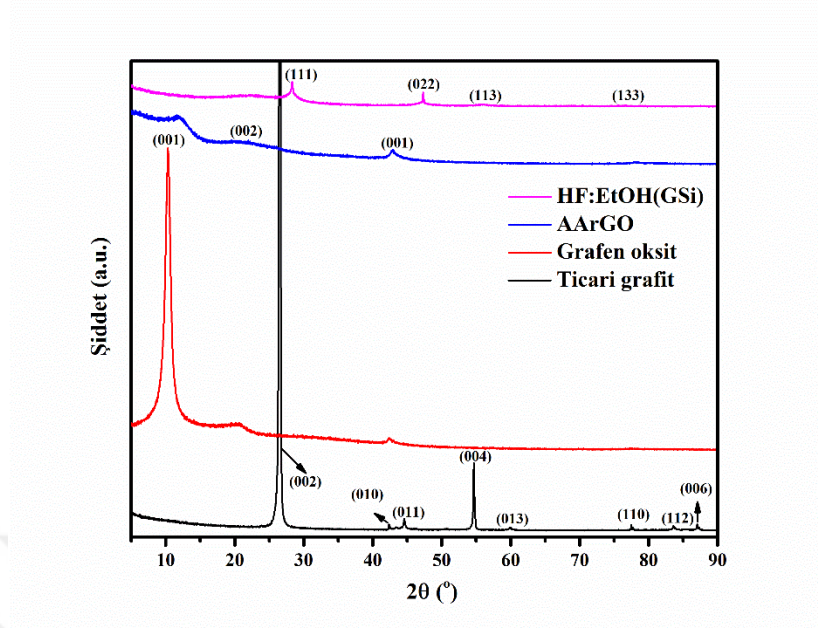


Şekil 4.2: HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun FT-IR spektrumu.

Anodizasyon yöntemi ile HF:EtOH elektroliti içerisinde n-tipi tek kristal silisyumdan üretilen gözenekli silisyumun 445 cm^{-1} 'de Si-O bağına ait sallanma piki görülmektedir. 660 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} dalga sayısı bölgeleri arasında Si-C ve Si-O gruplarına ait pikler spektrumda görülmektedir. 800 cm^{-1} 'de Si-C bağına ait gerilme titreşim piki ve 870 cm^{-1} 'de Si-O bağına ait bükülme piki görülmektedir. 1050 cm^{-1} 'de görülen keskin pik ise Si-O-Si gerilme bandına aittir. 1650 cm^{-1} 'de Si-OH ve 2000 ve 2300 cm^{-1} aralığında bulunan pikler ise Si-H bağlarına ait gerilme titreşim pikleridir (Hamm *vd.*, 2002; OH ve Choi, 2010; Herth *vd.*, 2016; ŞARLI,

2022). Anodizasyon yöntemi ile düzenli kristal yapıya sahip silisyum-silisyum bağlarının HF:EtOH elektroliti içerisinde silisyum bağlarının parçalandığı ve bu sayede gözenekli yapıya sahip silisyum tozlarının üretildiği FT-IR analizi ile doğrulanmıştır.

Malzemelerin kristal yapılarını ve d-aralık değerlerini belirlemek için XRD analizi kullanılmıştır. Şekil 4.3’de ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si için XRD desenleri gösterilmiştir. Ticari grafitin XRD deseni, 3.35 Å, 2.13 Å, 2.03 Å, 1.67 Å, 1.54 Å, 1.23 Å, 1.15 Å ve 1.11 Å d-aralık değerlerine karşılık gelen sırasıyla, 26.56°, 42.36°, 44.56°, 54.66°, 59.85°, 77.49°, 83.62° ve 87.05°’de pikler görülmüştür. Grafitin 26.56°’da gösterilen piki, oksidasyon işlemi ile grafit tabakaları arasına oksijen fonksiyonel gruplarının ve su moleküllerinin girmesi nedeniyle 8.59 Å’luk d-aralığı değerine karşılık gelen 10.29°’ya kaymıştır. Bu pik, kristal yapıdaki deformasyon nedeniyle grafitteki kadar keskin değildir. Ayrıca GO’nun XRD deseninde 4.31 Å, 2.13 Å ve 1.23 Å d-sapma değerlerine karşılık gelen 20.58°, 42.38° ve 77.46°’de pikler görülmüştür. GO’nun askorbik asit ile indirgenmesinden sonra 10.30° ve 20.62°’deki piklerin yoğunluğunun azaldığı ve 7.44 Å ve 4.04 Å d-aralığı değerlerine karşılık gelen 11.89° ve 21.97°’deki daha geniş açılı bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma, oksijen atomlarının yapıdan uzaklaştırıldığı ve daha sıkı bir şekilde paketlenildiği anlamına gelmektedir. HF:EtOH çözeltisi içerisinde elde edilen gözenekli Si tozunun XRD deseninde, kübik kristal yapıya sahip silisyum fazı ile eşleşen 3.14 Å, 1.92 Å, 1.63 Å ve 1.24 Å d-aralığı değerlerine karşılık gelen sırasıyla, 28.34°, 47.29°, 56.8° ve 76.55°’de pikler gözlenmiştir. Elde edilen desende Si’nin yarı kristal yapıda olduğu görülmüş ve herhangi bir safsızlığa ait pikler gözlenmemiştir.



Şekil 4.3: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının XRD desenleri.

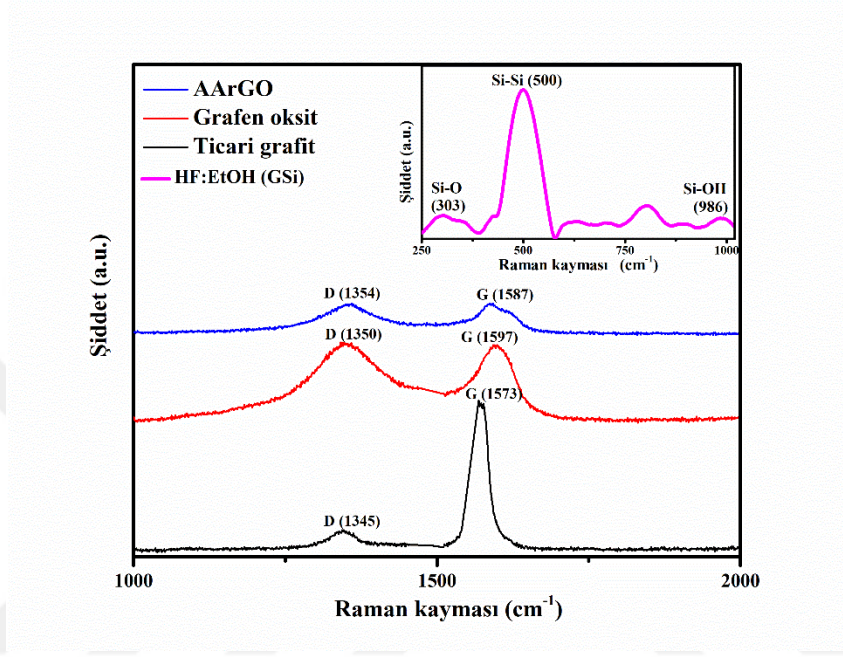
Çalışmada kullanılan ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilen gözenekli Si tozlarının ortalama kristalit boyutları, XRD desenlerinde en yüksek yoğunluğa sahip kırınım piki kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama kristalit boyutlarının hesaplanmasında Denklem (4.1)'de verilen Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır (Kocyigit vd., 2024).

$$D = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (4.1)$$

Burada D kristalit boyutunu, θ Bragg açısını, λ kullanılan X-ışınının dalga boyutunu (CuK α radyasyonu için 1.54056 Å) ve β yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) olarak ifade edilir. Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli silisyum tozlarının hesaplanan kristalit boyutları sırasıyla 74.13, 130.27, 13.60 ve 83.72 nm olduğu görülmüş ve bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır (Gurunathan vd., 2015; Harb ve Mutlak, 2021).

Elde edilen sonuçlara göre, en düşük kristalit boyutu AArGO tozunda elde edilmiştir. Bu sonuç, indirgeme yoluyla oksijen fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Dao ve Jeong, 2015).

Raman analizi, karbon malzemelerin yapısal özellikleri üzerindeki oksidasyon ve indirgeme işlemlerinin etkilerini belirlemek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Şekil 4.4'de ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli Si tozlarının Raman spektrumları gösterilmektedir.



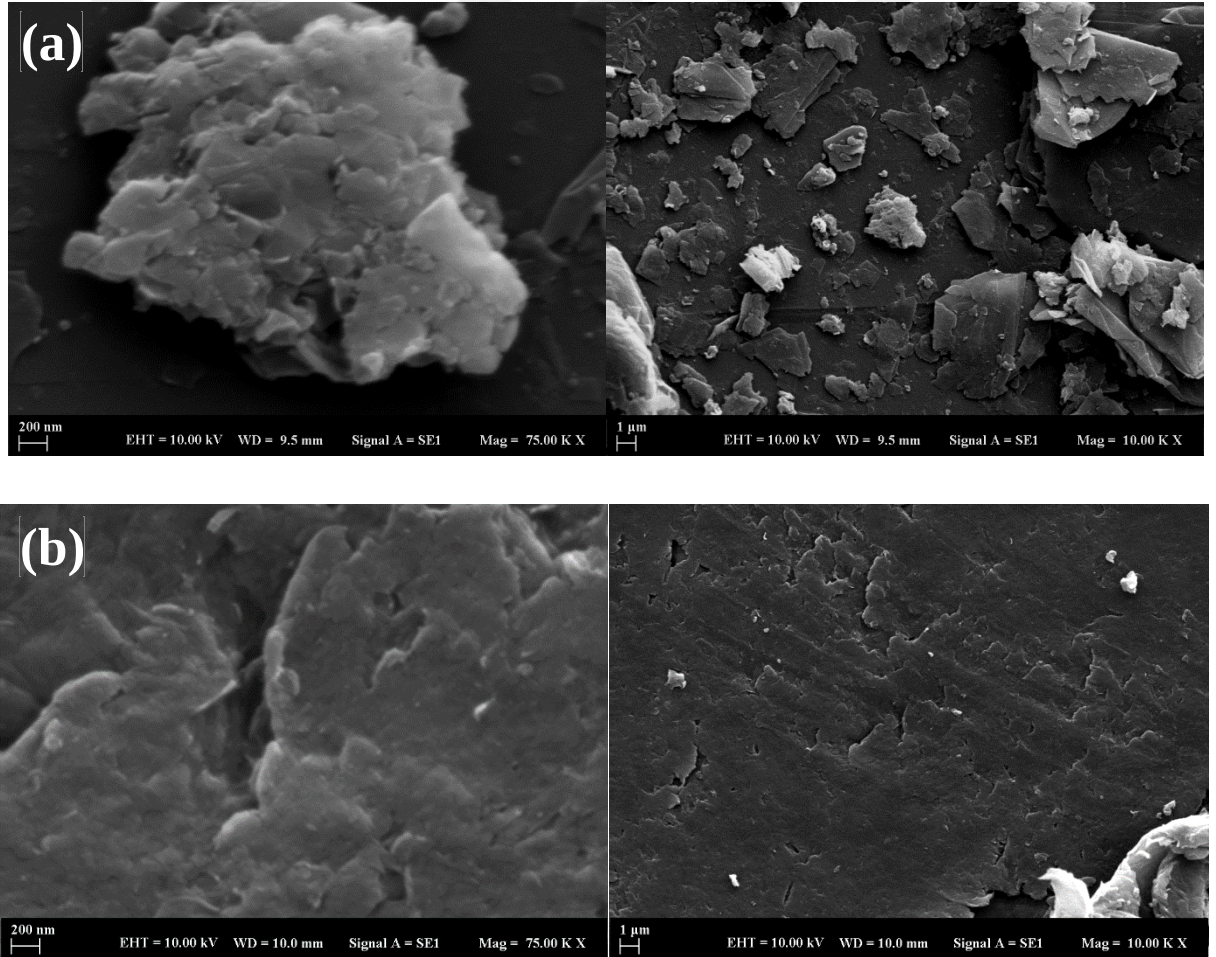
Şekil 4.4: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının Raman spektrumları.

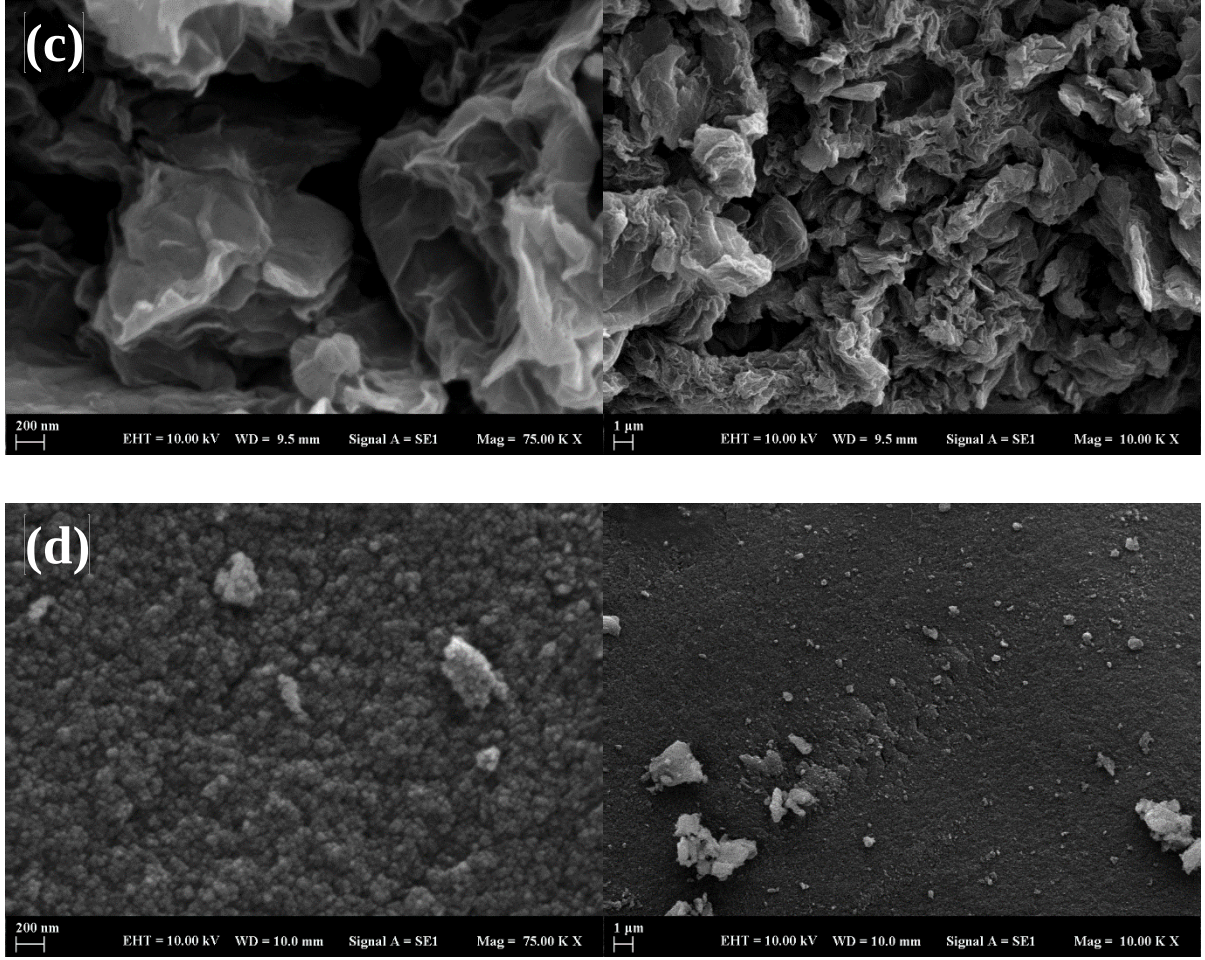
Karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumları, numunedeki düzensizlik ve kusurların derecesine karşılık gelen D bandını ve sp² karbon atomlarının bağ gerilmesinden kaynaklanan G bandını gösterir. Grafitin Raman spektrumu, 1345 cm⁻¹'de zayıf bir pik (D bandı) ve 1573 cm⁻¹'de belirgin bir pik (G bandı) göstermiştir. GO'nun Raman spektrumunda, oksidasyon sırasında grafitte oluşan kusur bölgelerini temsil eden oksijen işlevselliklerinin oluşumuna bağlı olarak 1350 cm⁻¹'de daha yoğun bir D bandı ve daha yüksek dalga sayısı bölgesine doğru kayan 1597 cm⁻¹'de bir G bandı gözlenmiştir. GO'nun askorbik asit ile indirgenmesinden sonra, D ve G bantları sırasıyla 1354 cm⁻¹ ve 1587 cm⁻¹'e kaymıştır. GO ve AArGO'nun D ve G bantları grafitten daha geniş olduğu bulunmuştur, bu da artan düzensizliğe atfedilebilir. Grafitin karbon yapısındaki kusurların derecesini belirlemek için D-bandının G-bandına yoğunluk oranı (ID/IG) kullanılabilir. Bu değer grafit, GO ve AArGO için sırasıyla 0.10, 1.03 ve 0.98 olarak değişmiştir. Grafit ile karşılaştırıldığında, GO'daki ID/IG oranındaki artış, oksijen içeren

fonksiyonel grupların yapıya dahil edildiği anlamına gelmektedir. Askorbik asit ile indirgmeden sonra ID/IG oranındaki hafif düşüş, oksijen içeren fonksiyonel grupların azalmasına atfedilebilir (Perumbilavil *vd.*, 2015; Le *vd.*, 2020).

HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli Si tozunun Raman spektrumunda, 303 cm^{-1} 'de Si-O kaymasına, 450 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasında amorf fazdaki Si-Si titreşimine ve 986 cm^{-1} 'de Si-OH titreşimine karşılık gelen pikler gözlenmiştir (Lee ve Chang, 2018; Fatima *vd.*, 2023).

Şekil 4.5 (a-d) ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının SEM görüntüleri gösterilmiştir.

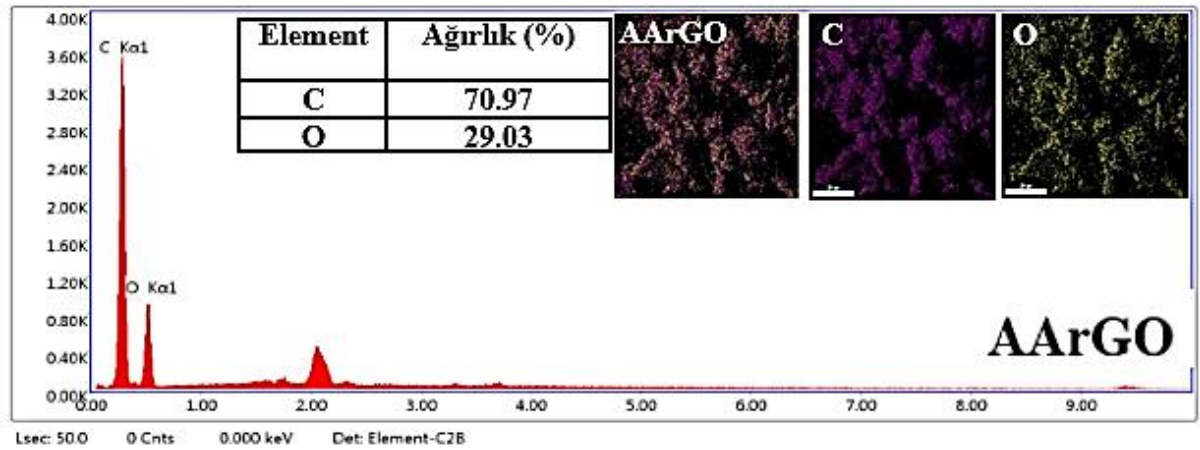
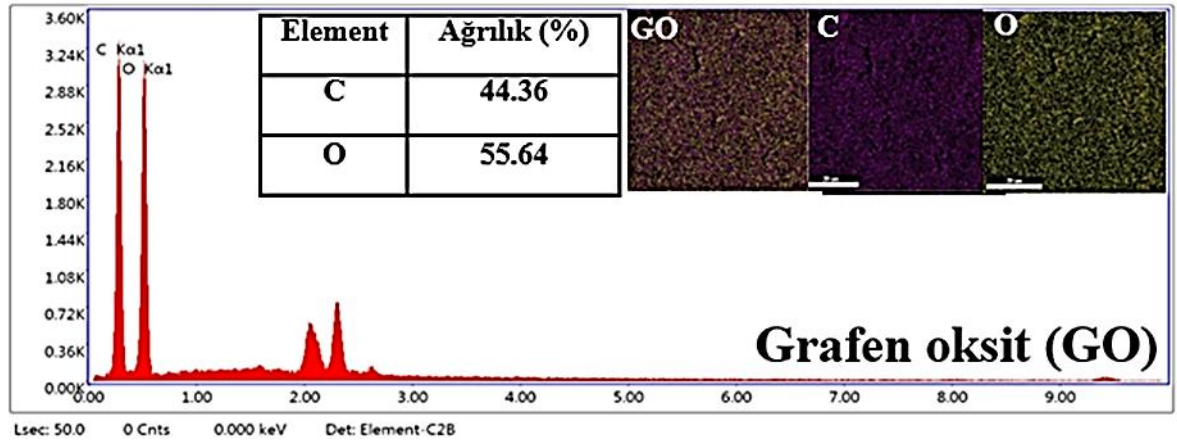
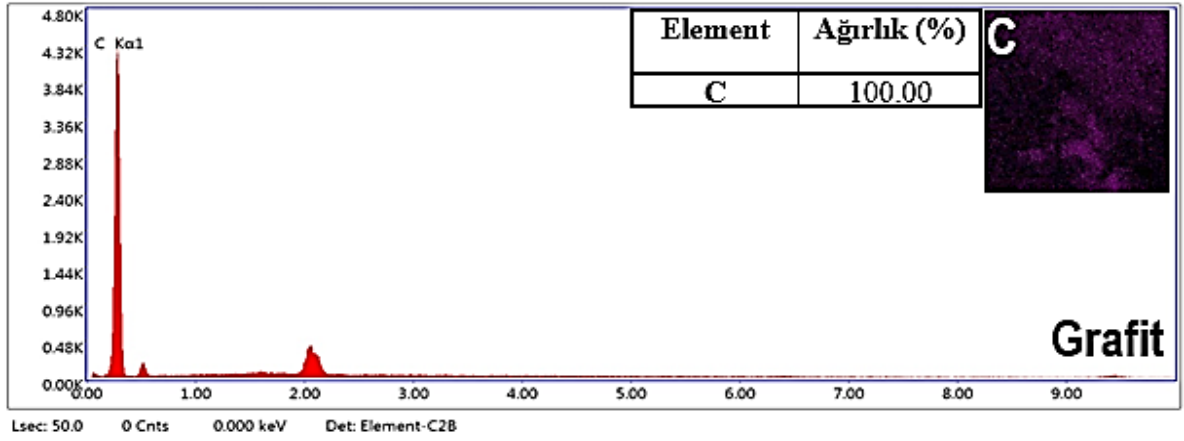


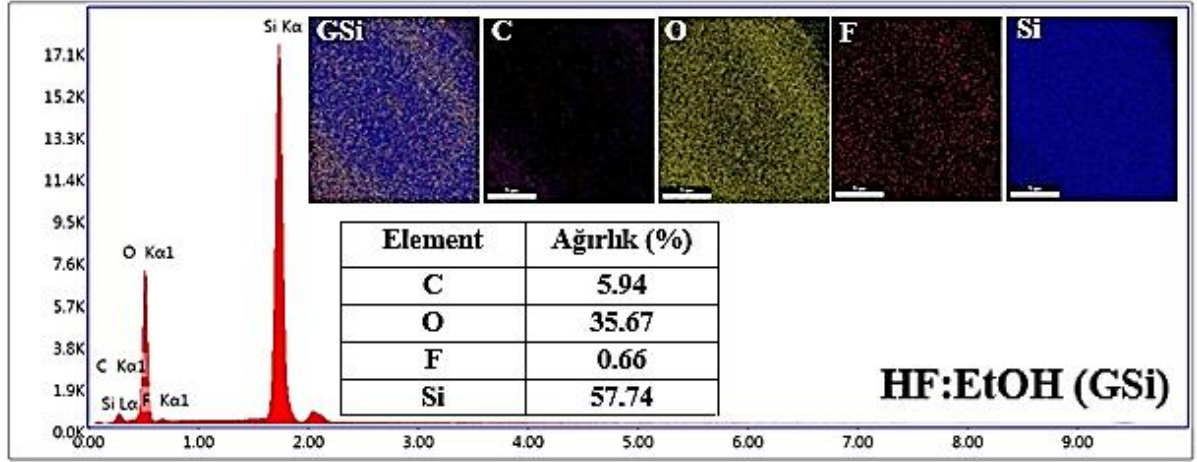


Şekil 4.5: a) Ticari grafit, b) GO, c) AArGO ve d) HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının SEM görüntüleri.

Şekil 4.5 a)'da grafit pul benzeri bir yapı göstermiştir (Patel *vd.*, 2020). Şekil 4.5 b)'de, GO'nun SEM görüntüsü, oksijen içeren fonksiyonel grupların etkileşimi nedeniyle oluşan amorf parçacıklar olmadan pürüzsüz, katmanlı mikro yapıda bir pul dokusu göstermiştir. Şekil 4.5 c)'de, AArGO'nun SEM görüntüsü, buruşuk yüzeyli ve katlanmış katmanlı dokular göstermiştir. Bunun nedeni oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan ayrılmasından kaynaklanır (Avar ve Panigrahi, 2022). Gözenekli silisyum tozunun SEM görüntüsünde ise küçük taneli yapılar ve gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. SEM analizi, silisyum tozların doğası ile tutarlıdır (Loni *vd.*, 2011).

Şekil 4.6'da, hazırlanan numunelerin element haritaları ve EDS sonuçları gösterilmiştir.





Şekil 4.6: Ticari grafit, GO, AArGO ve HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilmiş GSi tozlarının EDS sonuçları.

Grafitin EDS sonucunda sadece C elementi görülmüş ve element haritası, EDS sonuçları ve morfoloji ile uyumlu çıkmıştır. GO'nun EDS sonucunda %44.36 C ve %55.64 O elementleri görülmüştür. Bu sonuç oksidasyonun başarılı olduğunu ve grafitten grafen okside dönüşümün başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Element haritasında elde edilen sinyaller, EDS sonuçları ile tutarlıdır. Askorbik asit ile indirgeme işlemi sonrasında üretilen AArGO'nun EDS sonucunda %70.97 C ve %29.03 O elementleri görülmüştür. Grafen oksit ile kıyaslandığında AArGO'nun EDS sonucundaki O elementi oranında %52.17'lik bir azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç, indirgeme işleminin başarılı bir şekilde tamamlandığını ve yapısal ve morfolojik analiz sonuçlarını desteklediğini göstermektedir. İndirgeme sonucunda oksijen miktarının azalması, iletkenlikte artış ve elektrokimyasal özelliklerde iyileşme sağlamaktadır. AArGO'nun element haritasının ve morfoloji sonucunun tutarlı olduğu görülmüştür. HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun EDS sonucunda %5.94 C, %35.67 O, %0.66 F ve %57.74 Si elementleri görülmüştür. Yapısal analiz ve haritalama sonucu ile uyumlu olan bu sonuç, aşındırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini gösterir.

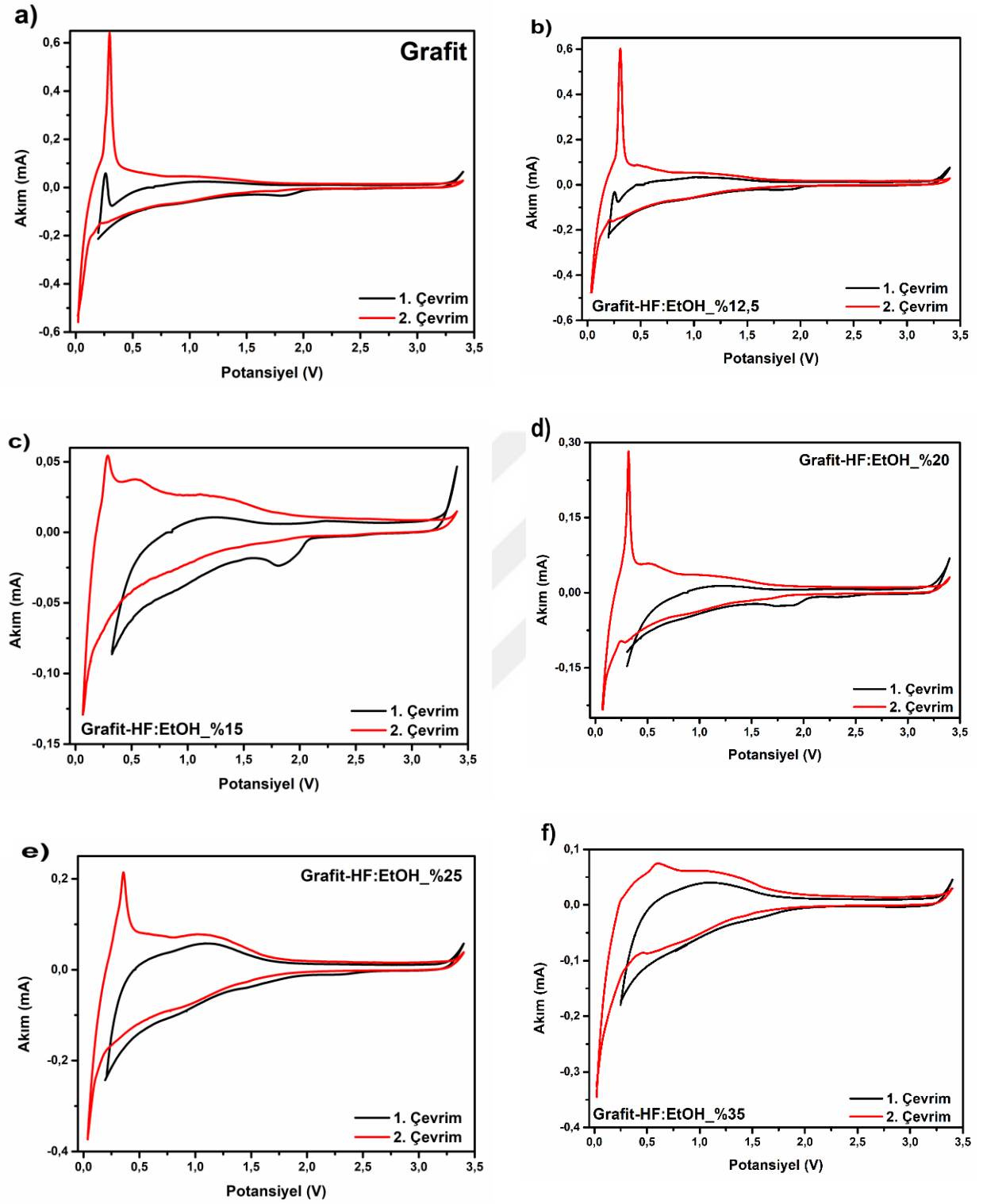
4.1.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Tez çalışmasının birinci bölümünde n-tipi kristal silisyum kullanarak HF:EtOH (1:1) elektroliti içerisinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile gözenekli silisyum elde edilmiştir. Anot

elektrot hazırlamak için temel aktif madde olarak ticari grafit ve askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksit aktif malzemeler seçilmiştir. Bahsedilen aktif malzemelere farklı oranlarda gözenekli silisyum tozları katkılanmıştır. Deney çalışması kapsamında ticari grafitte sırasıyla kütlece %12,5, %15, %20, %25 ve %35 HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilen gözenekli silisyum tozu eklenmiştir. Üretilen anot elektrotların elektrokimyasal testleri yapılmış, birbirleri arasında karşılaştırılmış ve en yüksek deşarj kapasitesine sahip katkılı gözenekli silisyum anot elektrodu ile uzun döngü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Bu bölümün ikinci deney çalışmasında ise Hummers yöntemi ile üretilen grafen okside askorbik asit indirgeyici ajanı kullanarak indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve indirgenmiş grafen okside (rGO) sırasıyla kütlece %10, %15, %20, %25 ve %30 HF:EtOH elektroliti içerisinde üretilen gözenekli silisyum tozu katkılanmıştır. Üretilen anot elektrotların elektrokimyasal testleri yapılmış, birbirleri arasında karşılaştırılmış ve en yüksek deşarj kapasitesine sahip katkılı gözenekli silisyum anot elektrodu ile uzun döngü şarj deşarj testleri yapılmıştır.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal pil performansını incelemek için anot elektrot olarak gözenekli silisyum katkılı grafit ve grafen ve karşıt elektrot olarak lityum metali kullanılmıştır. Hazırlanan düğme pilin 0,02-3.4 V potansiyel çalışma aralığında, farklı akımlarda galvanostatik şarj ve deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. 0.1 mV/s tarama hızında 0.02 ile 3.4V potansiyel aralığında lityum depolama mekanizması incelemek için dönüşümlü voltametri testi ve 100 kHz ile 10mHz arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7’de ticari grafit elektrodu ve farklı oranlarda gözenekli silisyum katkılanmış grafit elektrotları ile hazırlanmış yarım hücre düğme pil hücrelerine ait dönüşümlü voltametri eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.7: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 12,5, c) 15, d) 20, e) 25 ve f) 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların CV'leri.

Yukarıda belirtilen elektrotlar 0.1 mV/s tarama hızında 0,02 - 3.4 V potansiyel aralığında iki çevrimli CV analizi yapılmıştır. Voltamogramı doğru analiz etmek için şunların bilinmesi gerekmektedir. Analizde 0.02 V'den 3.4 V'ye doğru şarj reaksiyonu yani katot elektrottan lityum iyonlarını çıkışı gerçekleşir. Tersi durumda ise 3.4 V'den 0.02 V'ye doğru gidildikçe deşarj reaksiyonu yani anot elektroda lityum iyonlarının girişi gerçekleşmektedir. Eğride yukarı yönlü pikler oksidasyon sonucu meydana gelen anodik piklerdir, aşağı yönlü pikler ise indirgeme sonucu meydana gelen katodik piklerdir.

Katkılı gözenekli silisyuma ait elektrotların CV'de ikinci çevriminde 0.1 V potansiyel değerinin altında oldukça keskin olan katodik pik, kristalize silisyumun lityumlama sürecini temsil eder. Katodik taramasında 0.06 V ve 0.27 V potansiyel değerindeki katodik pikler silisyumun kristal fazdan amorf faza geçişini, lityum ve silisyumun alaşım oluşturma piklerini göstermektedir. Amorf silisyumun, LixSi alaşımının oluşumuna bağlı bir indirgeme pikidir. Lityum iyonlarının silisyum ve grafit içine yerleştiğini gösteren karakteristik bir piktir. Şarj işlemi sırasında 0.25 V potansiyel değerindeki anodik pik ise lityum ile silisyumun 2 basamak halinde gerçekleşen, amorf LixSi alaşımından amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir.

Grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 elektrotlarında lityumlama yani deşarj reaksiyonu sırasında ilk döngüde gerçekleşip sonraki çevrimde gerçekleşmeyen yaklaşık 1.5 V ve 2 V arasında geniş indirgeme piki elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen tersinmez katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumunu ifade eder.

Grafite farklı oranlarda katılanmış gözenekli silisyuma ait elektrotların ikinci döngü CV eğrileri incelendiğinde yaklaşık 1 V'de geniş, zayıf bir anodik pik olduğu görülür bu pikin SiO₂'nin lityum ile oluşturduğu reaksiyon sonucu gerçekleşir. Lityum çıkışı (delithasyon) sırasında yaklaşık 0.5 V'de meydana gelen geniş ve şiddetli pik, Li-Si alaşımlama reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. İki geniş anodik pikinin oluşmasının nedeni, küçük boyuttaki gözenekli silisyum partiküllerde Li⁺ iyon transferinin sınırlı olmasıdır. Bu durum, iki keskin ve net pik yerine kademeli bir delithasyon mekanizmasına neden olur.

Özetle, Grafit/HF:EtOH_%20 elektrodunun ikinci döngü CV'de delithasyon sürecine ait 0.3 V ve 0.5 V'deki oksidasyon tepe noktalarının, Li₁₅Si₄ ve Li₂Si'ne karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Deşarj işlemi sırasında ise 0.07 V ve 0.2 V civarındaki iki tepe, karbon tabakasına Li⁺ eklenmesi

ile lityum alaşımlama oluşumuna atfedilmektedir (Ge vd., 2012; BİLİCİ, 2017; Yuca, 2017; Bai vd., 2020; Gursu vd., 2021).

Şekil 3.4’de Lityum-iyon batarya yarım hücre sisteminin Nyquist grafiği ve eşdeğer devre modeli gösterilmektedir.

Nyquist grafiğinde, X eksenine kesişim noktasında yer alan (R_s), hücrenin toplu direncini temsil eder. Bu parametre, bataryanın akım toplayıcısı, elektrolit ve ayırıcı (seperatör) gibi bileşenlerinin iç direnç özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar.

Nyquist grafiğinde, yüksek frekans bölgesinde görülen ilk yarım çember, elektrolitik direnci (ohmik direnç) temsil eder ve elektrot, elektrolit ve ayırıcı gibi bileşenlerin hacimsel direncini yansıtır. Bu bölgedeki yük transfer direnci, elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşimlerin yanı sıra elektrolitin, akım toplayıcısının ve elektrot malzemelerinin direnci hakkında bilgi sağlar. Yük transfer direnci aynı zamanda, lityum iyonlarının elektrot ve elektrolit arasındaki katı elektrolit arayüzeyi (SEI) boyunca göç ederken karşılaştığı dirence karşılık gelir ve bu direnç genellikle (R_{SEI}) olarak ifade edilir. (R_{SEI}), elektrolitin bozunması sonucunda anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının varlığını ve lityum iyonlarının bu yapı içerisindeki difüzyon sırasında gösterdiği direnci temsil eder. Bu nedenle, SEI tabakasının oluşumu ve yapısal özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar. Ayrıca, R_{SEI} , akım toplayıcısı ile karbon yapılar ve silisyum partikülleri arasındaki bağlanma direnci hakkında da bilgi verir. Bu direnç, akım toplayıcı ile elektrot malzemeleri arasındaki bağlanmanın gücünü ölçen bir parametre olarak değerlendirilir.

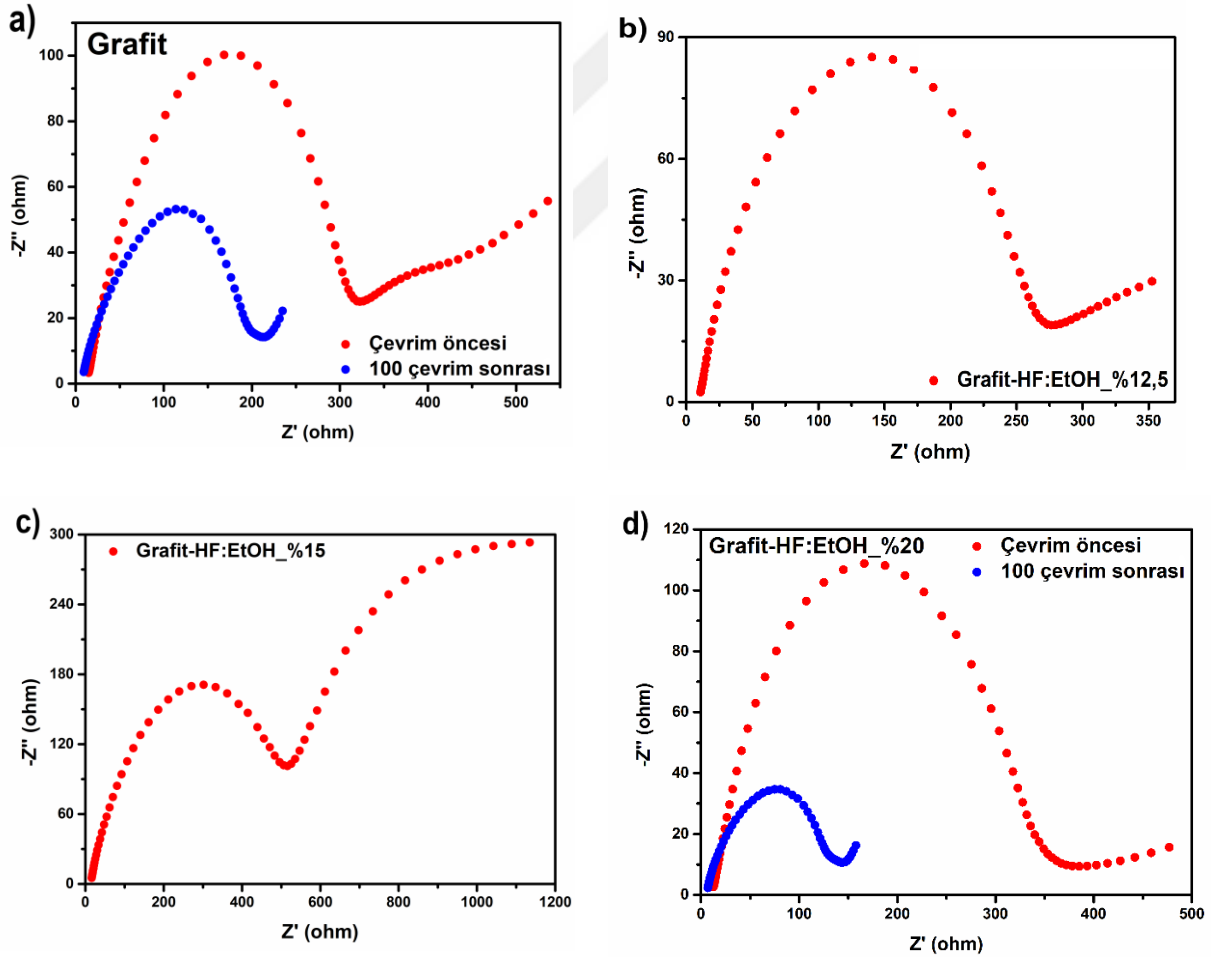
Orta frekans bölgesinde görülen ikinci yarım daire, yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder ve lityum iyonlarının elektrokimyasal reaksiyon kinetiği ile doğrudan ilişkilidir. R_{ct} , elektrodun aktif malzeme bileşimi, parçacık boyutu, yüzey kaplama özellikleri ve işlem sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir.

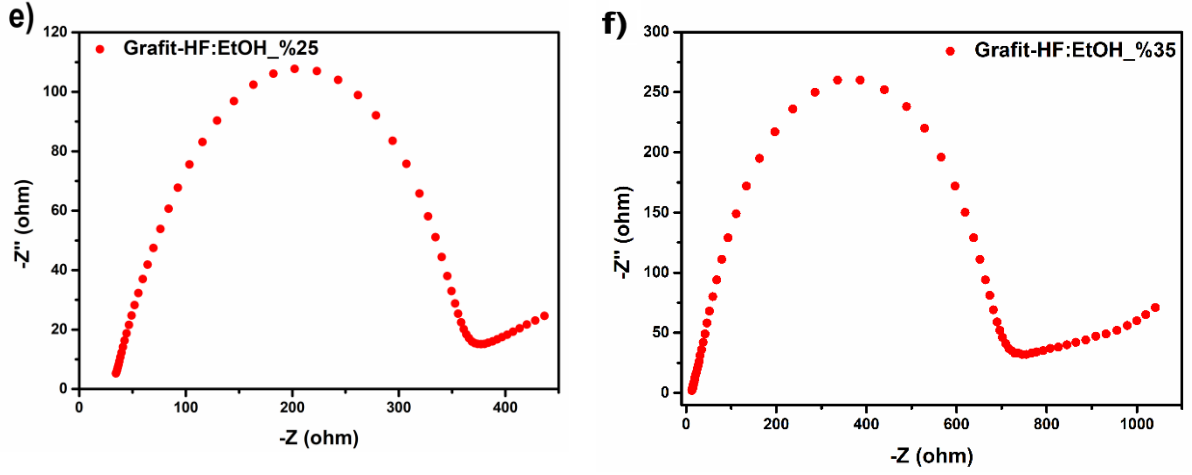
CPE (sabit faz elemanı), çift katmanlı kapasitansı temsil eder ve ideal olmayan kapasitans davranışını yansıtır. Bu eleman, elektrokimyasal sistemlerde kapasitansın gerçekçi bir şekilde modellenmesi için kullanılır.

Düşük frekans bölgesinde gözlemlenen eğimli düz çizgi, Warburg empedansını (W) temsil eder. Bu empedans, elektrot malzemesi içerisinde lityum iyonlarının difüzyon süreci hakkında

önemli bilgiler sunar (Osaka, Mukoyama ve Nara, 2015; Steinhauer *vd.*, 2017; Choi *vd.*, 2020; Herrera Hernández *vd.*, 2020).

Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti kullanılarak sentezlenen gözenekli silisyum katkılı grafit elektrotların elektrokimyasal kinetik ve direnç özelliklerini incelemek amacıyla, 1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrim öncesi ve 100 şarj-deşarj döngüsü sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, 1 MHz ile 10 mHz frekans aralığında, 10,0 mV genlikte bir sinüs dalgası uygulanarak yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. En iyi kapasite sonucunu veren oran ile 100 döngü öncesine ve sonrasında ait Nyquist eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Spektrumlar, eşdeğer devre modeli kullanılarak fitleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de detaylandırılmıştır.





Şekil 4.8: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerişinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 12,5, c) 15, d) 20, e) 25 ve f) 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları

Tabloda, farklı oranlarda gözenekli silisyum katkılı grafit malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. R_s , elektrolit direnci, iyi iyonik iletkenliği; R_{SEI} ara yüzey filmi direnci, kararlı bir SEI tabakası; CPE, kapasitans davranışı, malzeme yüzeyinin pürüzsüzlüğünü ve W , Warburg empedansı, iyon difüzyonunu temsil eder.

Tablo 4.1: a) Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerişinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla 12,5, 15, 20, 25 ve 35 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS verileri.

Aktif Malzeme	R_s	R_{SEI}	CPE	W
Ticari grafit	7,389	316	2,20E-01	1,62E-04
Ticari grafit-100 döngü sonrası	3,801	216	9,68E-02	2,05E-04
Grafit/HF:EtOH_%12,5	3,888	279	1,04E-01	1,91E-04
Grafit/HF:EtOH_%15	3,298	600	3,21E+00	9,26E-05
Grafit/HF:EtOH_%20	4,992	367,9	6,65E+01	1,70E-04
Grafit/HF:EtOH_%20-100 döngü sonrası	2,851	148	1,14E-01	2,90E-04
Grafit/HF:EtOH_%25	22,11	370	1,52E-01	1,05E-04
Grafit/HF:EtOH_%35	5,466	746	7,44E-01	1,73E-04

Ticari grafit elektrot, çevrim öncesi EIS verilerine dayanarak dengeli bir performans sergilerken, 100 döngü sonrasında R_s ve R_{SEI} değerlerinin azalması, yüzeyde kararlı bir yapı oluştuğunu göstermektedir. HF:EtOH %12,5 ve %15 oranlarında gözenekli silisyum katkılanan grafit elektrot, ticari grafitte benzer performans gösterirken, %15 oranındaki elektrodun CPE kapasitansının artması yüzey alanının genişlediğine işaret eder.

Bununla birlikte, HF:EtOH %20 oranı, hem çevrim öncesi EIS performansı hem de 100 döngü sonrası kararlılığıyla öne çıkmaktadır; R_s ve R_{SEI} değerleri düşerken CPE değerinin yüksek olması, gözenekli silisyum miktarının artmasıyla yüzey alanının arttığı ve yüzeyin aktif bir elektrokimyasal davranış sergilediğini gösterir. Direncin azalması elektrot performansını olumlu etkilediğini ve malzemenin kararlı olduğunu göstermektedir.

HF:EtOH %25 oranlarda GSi eklenmesiyle birlikte R_s ve Warburg empedansındaki belirgin artış iyonik iletkenliğinin azaldığını gösterir dolayısıyla iyon difüzyonunu ve elektrot performansını olumsuz etkilemiştir. HF:EtOH %35 oranında ise R_s ve R_{SEI} değerleri artmış, CPE ve Warburg empedansı düşmüştür. Bu, yüzeyin iyon difüzyonuna uygun olmadığını ve kapasite kayıplarına yol açabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, yüksek miktarda eklenen gözenekli silisyumun elektrokimyasal performansını olumsuz etkilediği, iyon difüzyonunun azaldığı gözlenmektedir bununla birlikte düşük oranda GSi katkılanmasının ise ticari grafitte yakın performans gösterdiği ve kapasitif davranışta belirgin bir artış göstermediği görülmektedir. En iyi performansın grafitte katkılanacak gözenekli silisyum oranının %20 civarında tutulması, hem yüksek hem de kararlı bir performans için iyi bir seçenek olarak görünmektedir (Steinhauer vd., 2017; Nara vd., 2019; Choi vd., 2020; Beheshti vd., 2022).

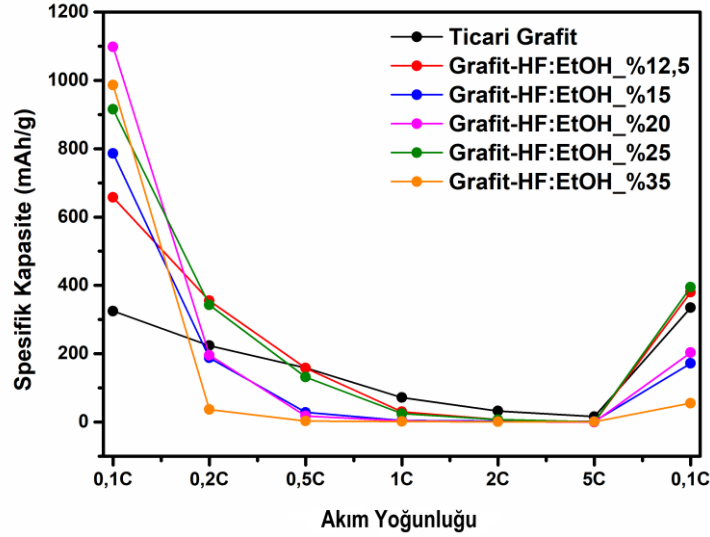
Elektrotlalar 0.02 - 3.4 V arasında farklı akım yoğunluklarında (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 ve 0.1 C) tek döngü şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal şarj-deşarj işlemelerinde 0.1C akım yoğunluğunda en yüksek spesifikdeşarj kapasitesini sunan elektrot malzemesi ile 1 C akım yoğunluğunda 100 döngü ve farklı akım yoğunluklarında uzun döngü şarj-deşarj testleri yapılmıştır.

Elektrokimyasal testler başlamadan önce ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen ve ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ile kapasite karşılaştırılması yapılmıştır. Ön

lithasyonlama işleminde en düşük akım yoğunluğunda (0.01 A/g) sırasıyla deşarj ve şarj işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile elektrodun elektrokimyasal olarak aktifleşmesi ve kararlı bir katı elektrolit arayüzeyi oluşmasını sağlamak amaçlanmıştır. Ön lithasyon uygulanan ve ön lithasyon uygulanmayan hücrelere 0.02 - 3.4V arasında 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 ve 0.1 C akım yoğunluklarında 6 döngü şarj-deşarj ve 1 C akım yoğunluğunda 100 döngü şarj-deşarj testleri uygulanmıştır.

Şekil 4.9'de ve Tablo 4.2'de ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafit ile katkılanması sonucu elde edilen elektrotların 0.02 - 3.4 V arasında 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 ve 0.1 C akım yoğunluklarında tek döngü şarj-deşarj testlerine ait spesifik deşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.9: Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafit ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite grafiği.

Tablo 4.2: Ticari grafit ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafit ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite tablosu.

Aktif malzeme	SPESİFİK DEŞARJ KAPASİTESİ (mAh/g)						
	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	0.1C
Ticari grafit	324,766	223,734	158,551	72,104	32,665	16,029	334,937
Grafit/HF:EtOH_%12,5	657,344	355,396	158,094	30,397	7,218	0,515	380,018

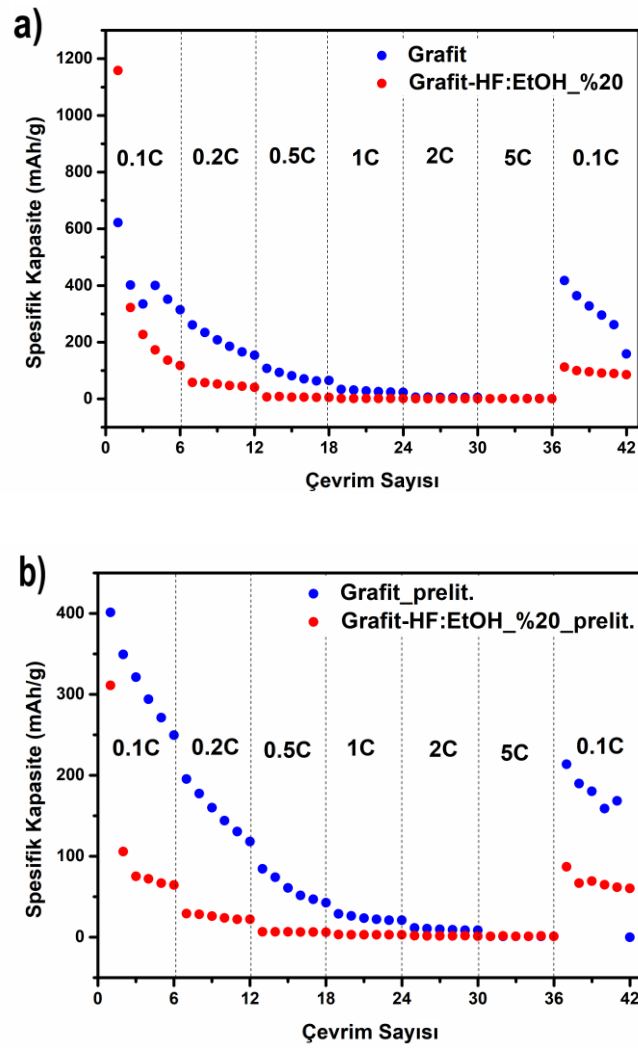
Grafit/HF:EtOH_%15	786,199	188,143	28,500	4,716	3,087	2,055	172,136
Grafit/HF:EtOH_%20	1,098,119	195,586	17,978	3,837	1,033	0,517	203,454
Grafit/HF:EtOH_%25	915,349	342,867	131,854	24,930	7,335	1,046	394,784
Grafit/HF:EtOH_%35	986,254	37,012	3,163	1,964	1,241	1,035	55,574

Ticari grafit elektrodun farklı akım yoğunluklarında yapılan şarj-deşarj işleminde 0.1 C akım yoğunluğunda yaklaşık 325 mAh/g spesifikdeşarj kapasitesi gösterirken yüksek akım yoğunluğunda yani 5 C’de kapasitesi 16 mAh/g’ye düşmektedir. Bu durum ticari grafitin yüksek akım yoğunluklarında kapasitesini koruyamamasını ve lityum iyon difüzyonunun kısıtlı olduğunu göstermektedir. Grafite farklı oranlarda gözenekli silisyum eklenerek hazırlanan elektrotların GCD testleri incelendiğinde başlangıç, geri dönüştürülemez kapasiteleri ticari grafitte göre daha yüksektir. Grafite kütlece %12,5 oranında eklenen gözenekli silisyum tozu ile elde edilen elektrodun başlangıç kapasitesi grafitten yüksektir ve akım yoğunluğu arttıkça kapasitedeki azalış makul düzeydedir. Grafite benzer sonuçlar vermiştir. Bu oranda eklenen gözenekli silisyum kapasiteyi önemli miktarda arttırmada yeterli olmamıştır. EIS verileri bu sonuçları doğrulamaktadır. Gözenekli silisyum miktarı %20’ye doğru gidildikçe pillerin başlangıç kapasiteleri artmıştır ancak %20’den sonra GSi miktarı arttıkça 0.1 C akım yoğunluğunda başlangıç kapasiteleri azalmış ve tekrar %35’de başlangıç kapasitesi artmıştır. Tüm oranların 0.1 C akım yoğunluğundaki spesifik kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek başlangıç kapasitesine (yaklaşık 1100 mAh/g) sahip olan oranın %20 olduğu görülmektedir. Uzun döngü şarj-deşarj testleri bu oran üzerinden yapılmıştır.

Gözenekli silisyum yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Silisyumun hacim genişlemesi problemini azaltmak için tasarlanmıştır. Gözenekli yapılar şarj-deşarj sırasına silisyumda meydana gelen hacim değişikliğini azaltmak ve tampon görevi görmektedir. %20 oranında eklenen gözenekli silisyum yüksek başlangıç kapasitesine sahiptir. Başlangıç kapasitesini yüksek olması silisyumun yüksek teorik kapasiteye sahip olmasından kaynaklanır. Gözenekli silisyumun yapısı grafitin yüzey alanını arttırmış ve hacim genişlemesini tolere ederek yüksek miktarda lityum iyonlarını yapıya kabul etmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında kapasite kaybının fazla olmasının sebebi iyon difüzyonunu kısıtlayan SEI tabakası olduğu düşünülmektedir. Gözenekli yapılar teorik olarak hacim genişlemesini bastırmak için görev alsa da yüksek akım yoğunluklarında yapı içerisinde daha fazla stres meydana gelir ve kapasite

kaybına neden olur (Yoshio, Tsumura ve Dimov, 2006; C. Chen vd., 2017; Yuca, 2017; Fan vd., 2019). Bahsedilen bu sonuçlara daha iyi yorum yapabilmek ve döngü ömrü karalılığının belirlenmesi için uzun döngü şarj-deşarj testleri yapılmıştır.

Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testlere başlamadan önce ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen ve ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ile kapasite karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 4.10).



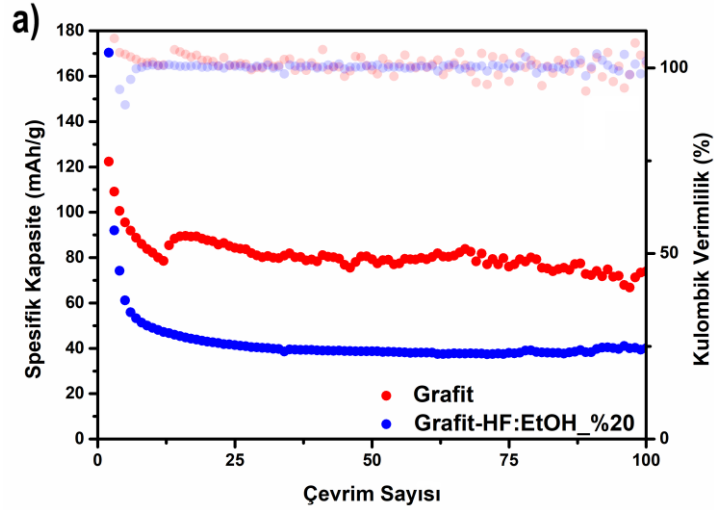
Şekil 4.10: Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

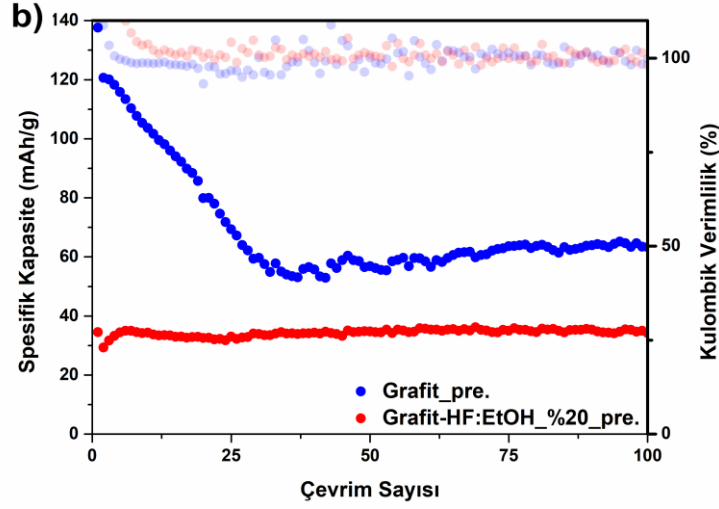
Grafik incelendiğinde gözenekli silisyum katkılı grafit elektrodun 0.1 C akım yoğunluğunda yüksek geri dönüştürülemez başlangıç kapasitesi grafit elektroda göre oldukça yüksektir. Her iki elektrotta da ikinci döngü itibari ile kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Silisyumun hacim genişlemesi probleminden kaynaklanan ve elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen kararsız katı elektrolit arayüzeyinin oluşması bu duruma neden olmaktadır. Çevrim sayısı arttıkça kapasite kademeli olarak azalmaktadır. SEI tabakasının oluşmaya devam ettiği ve bu da kapasitenin azalmasına neden olduğu açıklanabilir. Gözenekli silisyum eklenen elektrodun yüksek başlangıç kapasitesine sahip olması yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve şarj-deşarj işlemlerinde lityum difüzyonunu olumlu etkilediğini göstermektedir. Fakat çevrim sayısının artmasıyla birlikte kapasitedeki düşüş gözeneklerin dolması ve silisyumun mekanik stabilitesini koruyamaması yani hacim değişmesi problemiyle açıklanabilir. Ancak akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte kapasite azalması sınırlı kalmıştır bu durum kararlı bir SEI tabakası oluştuğunu gösterir. Grafitteki kapasite ise çevrim boyunca azalmaya devam etmiştir. Ön lithasyon işlemi uygulanmaması ilk çevrimden sonra ciddi bir kapasite kaybına ve çevrim sayısının artmasıyla düzensiz kapasite kayıplarına neden olabilir bu sebeple her iki elektroda ön lithasyon işlemi uygulandıktan sonra farklı akım yoğunluklarında 6 döngü şarj-deşarj testi yapılmıştır.

Şekil 4.10 b)'de ön lithasyon işlemi uygulanmış elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasite stabilitesini değerlendirmek için karşılaştırılmıştır. Ön lithasyon işleminde düşük akım yoğunluğunda (0.01 A/g)deşarj ve şarj işlemi gerçekleştirilerek katı elektrolit arayüzeyi oluşumunu homojen ve kararlı bir şekilde oluşması amaçlanmıştır. Ön lithasyon sonrasında gerçekleştirilen elektrokimyasal test sonucu incelendiğinde elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin lityum ile etkili bir şekilde etkileşim girmesi sonucunda başlangıç kapasitelerinde ciddi bir kaybın olmadığı görülmektedir. Her iki elektrot için çevrim boyunca kapasite kaybında belirgin bir yavaşlama olduğu ve çevrim stabilitesini arttırdığını göstermektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte lityum iyonlarının elektrot yüzeyine yerleşmesi daha hızlı olmaktadır ancak bu durum elektrot malzemesine zarar verebilir. Lityum iyonlarının verimli bir şekilde elektroda bağlanmaması kapasite kaybına neden olmaktadır. Gözenekli silisyumun hacim genişlemesi sonucunda yapısında bozulmalar meydana getirilebilir ayrıca lityumun elektrot malzemesine düzgün şekilde yüklenmesi ve boşalmasını engelleyebilir ve düşük kapasite ile sonuçlanabilir. Ön lithasyon işlemi ile başlangıçtaki kapasite kayıplarını azaltmak ve SEI tabakasının kararlı bir formda oluşması amaçlanmıştır (Thakur vd., 2013; Bai

vd., 2020; Krüger vd., 2020; Luo vd., 2022; Ozen, Eroglu ve Karatepe, 2023). Ön lithasyon uygulanan gözenekli silisyum katkılı elektrot başlangıç kapasitesinin ve çevrim stabilitesini daha iyi koruduğu görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğunda elektrot yüzeyinde bozulmaya neden olan hızlı iyon akışı sonrasında gözenekli silisyum katkılı elektrodun tekrar düşük akım yoğunluğunda çalıştırılmasıyla başlangıç kapasitesine ulaştığı, yapısını koruduğu görülmektedir. Grafit elektrotta ise ön lithasyon işlemi kapasite azalmasında etkili olmamış ve çevrim boyunca kapasitesindeki düşüş devam etmiştir. Yüksek akım yoğunluğunda yüzeyinde meydana gelen bozulmalar sonrasında tekrar düşük akım yoğunluğunda yapılan test sonrasında başlangıçtaki kapasiteye ulaşamadığı görülmektedir.

Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait 100 çevrim boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testlere başlamadan önce ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen ve ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ile kapasite karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 4.11).





Şekil 4.11: Ticari grafit ve Grafit/HF:EtOH_%20 pillerine ait 100 döngü boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

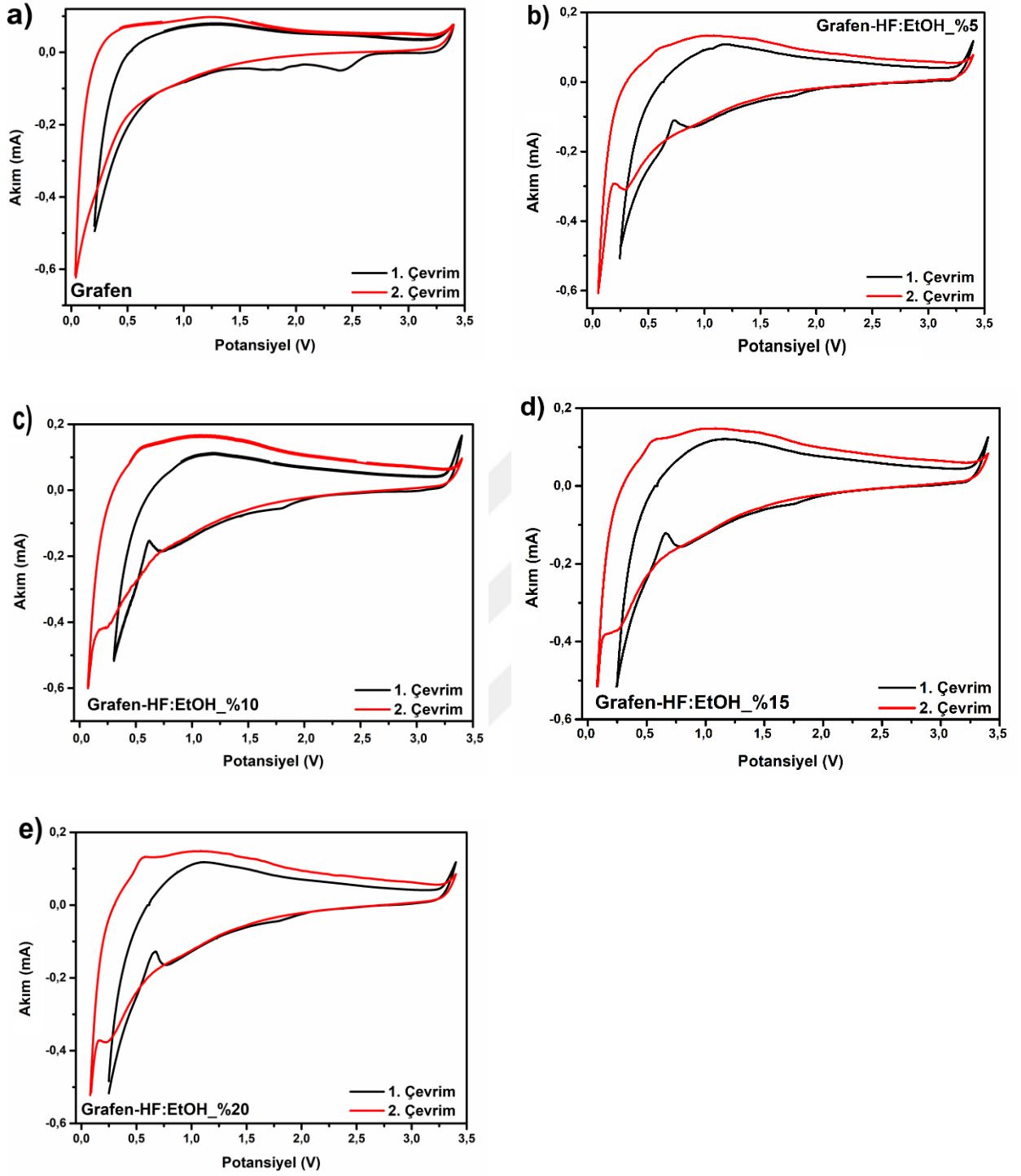
Ön lithasyon işlemi uygulanmadan 1 C akım yoğunluğunda 100 döngü şarj-deşarj testleri uygulanan grafit ve gözenekli silisyum katkıli kompozit elektrodun başlangıç kapasiteleri sırasıyla, 122.37 mAh/g ve 170.35 mAh/g'dır. Silisyum katkıli elektrot yüksek geri dönüştürülemez başlangıç kapasitesine sahiptir. Ancak döngü ilerledikçe gözenekli silisyumun kapasitesinde ciddi miktarda düşüş görülmektedir. İlk döngüden sonra her iki elektrotta kapasite kaybının yüksek olmasının sebebi elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen SEI tabakasından kaynaklanmaktadır. 12. Döngüden sonra her iki elektrodun kapasite kaybı azalmıştır. Ancak grafit elektrodun kapasitesindeki düzensizlikler dikkat çekmektedir. Silisyum elektrot ise 12. Döngüden sonra daha kararlı bir yapı sergilemektedir.

Grafit lityum iyon bataryada yaygın olarak kullanılan anot materyalidir. Sabit bir kapasite sergileme eğilimindedir ancak ön lithasyon uygulamasından sonra yüksek akım yoğunluğunda döngü sayısı arttıkça kapasitede değişiklikler gözlenmiştir. Kapasite kademeli olarak azalmış ve yaklaşık 40. Döngüden sonra sabit bir kapasite göstermiştir. Grafit yaklaşık 137mAh/g yüksek başlangıç kapasitesine sahipken 100. Döngü sonunda kapasitesi 63 mAh/g'ye düşmektedir. Bu azalmanın sebebi lityum iyonlarının difüzyon sırasında karşılaştığı zorluk ve katı elektrolit arayüzeyi tabakasının büyümesi sonucunda meydana gelebileceği düşünülmektedir (Beheshti vd., 2022). Yaklaşık 40. Döngüye kadar hızlı bir kapasite azalması görülen grafit elektrotta SEI tabakasının düzensiz oluşu, hücre içerisindeki direncin sebep

olduğu tahmin edilmektedir. Sonraki çevrimlerde sabit kapasite sonucu, SEI tabakasının yapısal stabilitesini koruduğuna işaret etmektedir.

Grafite %20 oranında gözenekli silisyum tozu eklenerek hazırlanan elektrotta ön lithasyon işlemi sonrasında 1 C akım yoğunluğunda başlangıç kapasitesi grafite kıyasla oldukça düşüktür. Ancak 100 döngü boyunca kapasite stabilitesini koruduğu görülmektedir. Başlangıç kapasitesi 34.54 mAh/g iken 100. Döngü sonrasında kapasitesi 34.21 mAh/g'dir böylece kapasitesini %99 oranında koruduğu gözlemlenmektedir. Bu durum gözenekli silisyumun yapısal kararlılığını göstermektedir. Ön lithasyon işlemi sonrasında SEI tabakasının kararlı bir formda olduğu anlaşılmaktadır. Gözenekli yapı hacim genişlemesi problemini kısmen bastırmada etkili olduğu ve lityum iyon akışının sürekli olarak gerçekleşmesine olanak sağladığı görülmektedir. Ön lithasyon işlemi silisyum elektrotların uzun döngü testlerinde kapasite tutma kararlılığını artırma konusunda etkili olmuştur (Thakur vd., 2013; Bai vd., 2020; Krüger vd., 2020; Luo vd., 2022; Ozen, Eroglu ve Karatepe, 2023).

Şekil 4.12'de rGO elektrodu ve farklı oranlarda gözenekli silisyum katkılanmış rGO elektrotları ile hazırlanmış yarım hücre düğme pil hücrelerine ait dönüşümlü voltametri eğrileri gösterilmiştir.



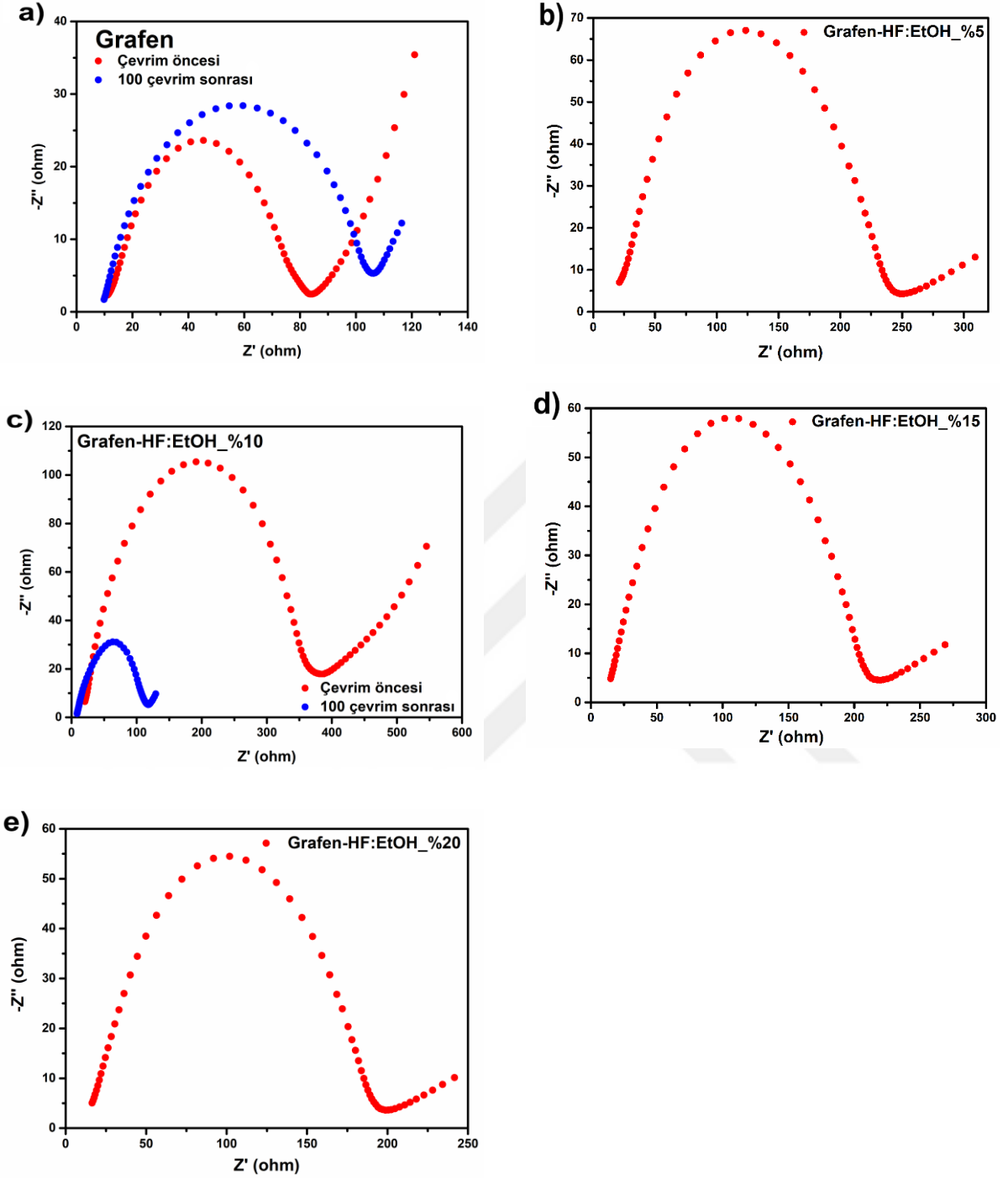
Şekil 4.12: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 5, c) 10, d) 15 ve e) 20 oranlarında grafen ile katkılanan elektrotların CV'leri.

Grafen elektrotlara ait dönüşümlü votamogram görüntüleri incelendiğinde farklı miktarlarda katkılanan gözenekli silisyum elektrotlarının benzer piklere sahip olduğu görülmektedir.

Katkılı gözenekli silisyuma ait elektrotların CV'lerinde ikinci çevriminde 0.1 V potansiyel değerinin altında oldukça keskin olan katodik pik kristalize silisyumun lityumlama sürecini temsil eder. Katodik yönde taramasında 0.06 V ve 0.25 V potansiyel değerindeki katodik pikler silisyumun kristal fazdan amorf faza geçişini, lityum ve silisyumun alaşım oluşturma piklerini göstermektedir. Amorf silisyumun, LixSi alaşımının oluşumuna bağlı bir indirgeme pikidir. Lityum iyonlarının silisyum ve grafit içine yerleştiğini gösteren karakteristik bir piktir. Şarj işlemi sırasında 0.54 V potansiyel değerindeki anodik pik ise lityum ile silisyumun 2 basamak halinde gerçekleşen, amorf LixSi alaşımından amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir (Ge vd., 2012; BİLİCİ, 2017; Yuca, 2017; Bai vd., 2020; Gursu vd., 2021).

Grafen ve Grafen/HF₄EtOH_%10 elektrotlarında lityumlama yani deşarj reaksiyonu sırasında ilk döngüde gerçekleşip sonraki çevrimde gerçekleşmeyen yaklaşık 1.7 V potansiyel değerinde geniş indirgeme piki elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen tersinmez katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumunu ifade eder. Ayrıca grafen elektroduna ait CV'nin ilk çevriminde 1.3 V potansiyel değerinde görülen ve sonraki çevrimde görülmeyen katodik pik SEI tabakasının kademeli olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Du vd., 2014; Toçoğlu vd., 2016; Xianghong Liu vd., 2016).

Grafen ve HF:EtOH elektroliti kullanılarak sentezlenen gözenekli silisyum katkılı grafen elektrotların elektrokimyasal kinetik ve direnç özelliklerini incelemek amacıyla, 1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrim öncesi ve 100 şarj-deşarj döngüsü sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, 1 MHz ile 10 mHz frekans aralığında, 10,0 mV genlikte bir sinüs dalgası uygulanarak yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. En iyi kapasite sonucunu veren oran ile 100 döngü öncesine ve sonrasına ait Nyquist eğrileri Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Spektrumlar, eşdeğer devre modeli kullanılarak fitleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de detaylandırılmıştır.



Şekil 4.13: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içerişinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 5, c) 10, d) 15 ve e) 20 oranlarında grafen ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları.

Tabloda, farklı oranlarda gözenekli silisyum katkıli grafen malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. R_s , elektrolit direnci, iyi iyonik iletkenliği; R_{SEI} ara yüzey filmi direnci, kararlı bir SEI tabakası;

CPE, kapasitans davranışı, malzeme yüzeyinin pürüzsüzlüğünü ve W, Warburg empedansı, iyon difüzyonunu temsil eder.

Tablo 4.3: a) Grafen ve HF:EtOH elektroliti içeriğinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 oranlarında grafit ile katkılanan elektrotların EIS verileri.

	Rs	R_{SEI}	CPE	W
Grafen	7,918	78	3,37E-01	3,17E-04
Grafen-100 döngü sonrası	5,701	105,3	1,55E-01	3,42E-04
Grafen-HF:EtOH_%5	11,3	240	7,35E-01	1,06E-04
Grafen-HF:EtOH_%10	7,855	378	1,87E-01	8,66E-05
Grafen-HF:EtOH_%10-100 döngü sonrası	5,485	116,3	3,52E-01	3,86E-04
Grafen-HF:EtOH_%15	6,482	210	6,91E-01	1,27E-04
Grafen-HF:EtOH_%20	8,079	190	6,05E-01	1,26E-04

Askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksit (rGO), çevrim öncesi EIS analizinde düşük Rs ve R_{SEI} (ara yüzey film direnci) değerleriyle kararlı bir performansı sergilemektedir. CPE değerinin yüksek ve W değerinin düşük olması yüksek yüzey alanına ve iyi bir iyon difüzyonuna sahip olduğunu göstermektedir. 100 döngü sonrasında Rs değerinin azalması ve R_{SEI} değerinin artması, ara yüzeyde bazı değişimler olduğunu ayrıca CPE değerinin azalması elektrot yüzeyinde malzeme kaybına, kararsız SEI tabakasına ve kısmi bir performans kaybına sahip olduğunu göstermektedir (Steinhauer vd., 2017; Nara vd., 2019; Choi vd., 2020; Beheshti vd., 2022).

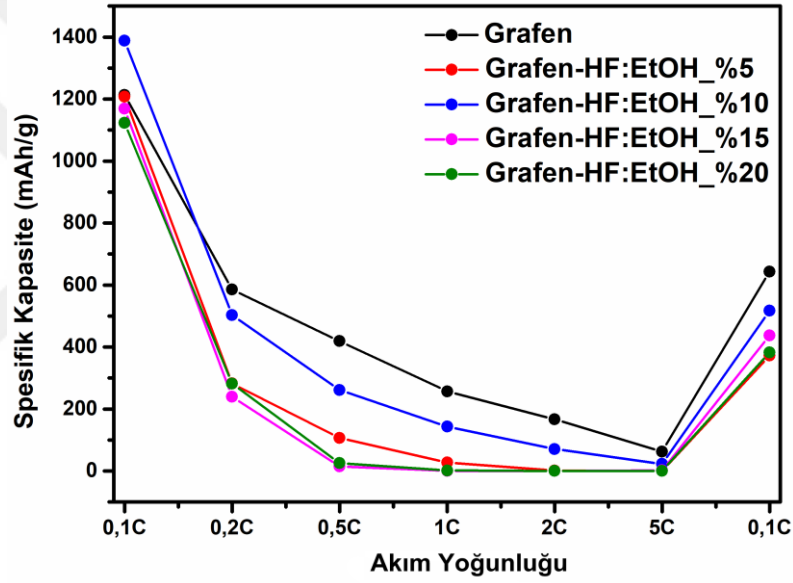
HF:EtOH %5 oranında Rs ve R_{SEI} değerlerinin yükselmesi, iyon difüzyonunda zorluk olduğunu gösterir. Kapasitans (CPE) artışı gözenekli silisyumun, elektrodun yüzey alanını arttırdığını gösteren pozitif bir gelişmedir.

HF:EtOH %10 oranında, çevrim öncesi R_{SEI} değerinin oldukça yüksek olmasına rağmen, 100 döngü sonrasında Rs ve R_{SEI} değerlerinin düşmesi, pil performansında iyileşme olduğu ve yüzeyde daha kararlı SEI tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak bu oran, uzun çevrimler için daha kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

HF:EtOH %15 ve %20 oranları, düşük Rs ve R_{SEI} değerleri ile dengeli bir kapasitans ve iyi iyon difüzyonu sağlamaktadır.

Sonuç olarak, grafen iyi bir çevrim öncesi performans sunarken, 100 döngü sonrası HF:EtOH %10 oranı R_s ve R_{SEI} değerlerindeki düşüş ile uzun döngü stabilitesini koruduğu ve dengeli elektrokimyasal özellikler sunarak iyi bir pil performans sağlamaktadır.

Şekil 4.14’da ve Tablo 4.4’de askorbik asit ile indirgenmiş grafen oksit ve HF:EtOH elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyumun, farklı oranlarda grafen ile katkılanması sonucu elde edilen elektrotların 0.02 - 3.4 V arasında 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 ve 0.1 C akım yoğunluklarında tek döngü şarj-deşarj testlerine ait spesifikdeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.14: Grafen ve HF:EtOH elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafen ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifikdeşarj kapasite grafiği.

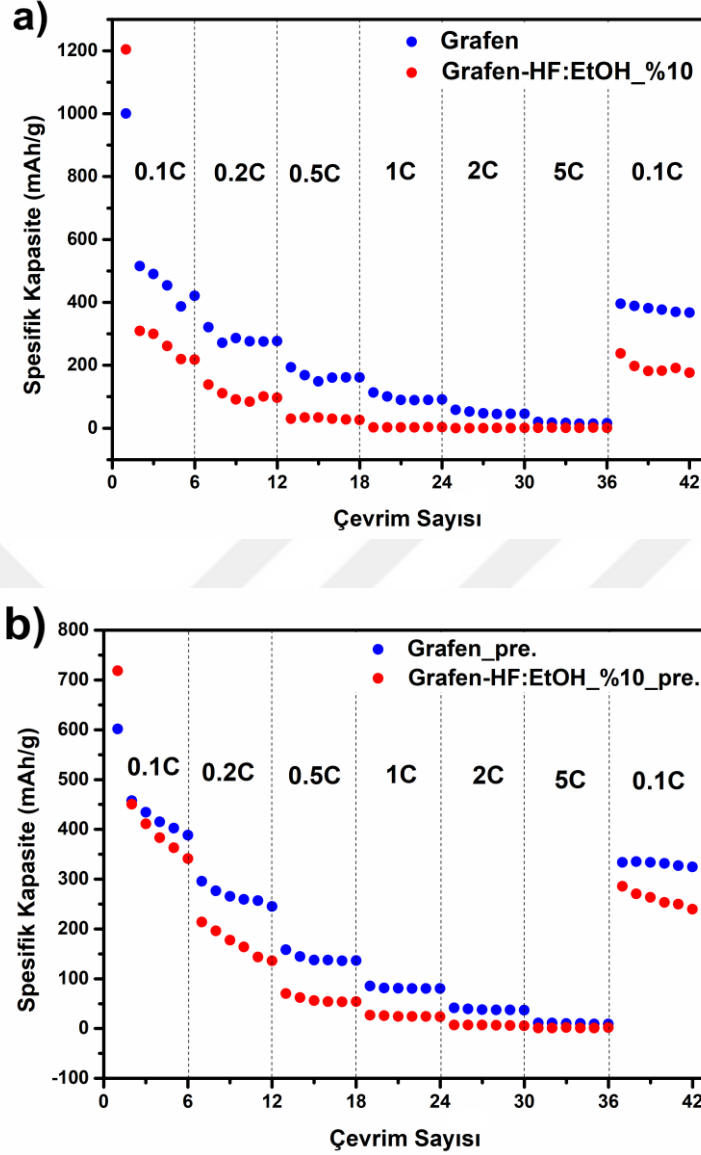
Tablo 4.4: Grafen ve HF:EtOH elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda grafen ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifikdeşarj kapasite tablosu.

Aktif malzeme	SPESİFİK DEŞARJ KAPASİTESİ (mAh/g)						
	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	0.1C
Grafen	1,212,918	585,251	418,947	256,869	166,321	62,675	643,360
Grafen/HF:EtOH_%5	1,207,286	282,389	106,311	27,726	1,234	0,91	372,896
Grafen/HF:EtOH_%10	1,388,615	502,716	261,482	142,942	70,804	22,755	517,059

Grafen/HF:EtOH_%15	1,168,953	239,728	14,749	0,822	0,412	1,820	437,368
Grafen/HF:EtOH_%20	1,123,248	282,044	25,285	1,643	0,823	0,91	382,413

Grafene farklı oranlarda gözenekli silisyum eklenmesi ile şarj-deşarj davranışları belirgin bir şekilde değiştiği görülmektedir. Grafenin düşük akım yoğunluğunda (0.1 C) yaklaşık 1200 mAh/g'lik başlangıç kapasitesine sahipken gözenekli silisyum eklenmiş elektrotlar arasında %10 oranına sahip olan kompozit elektrodun başlangıç kapasitesi yaklaşık 1400 mAh/g'lik en iyi performansı sergilemektedir. Grafene eklenene silisyum oranı arttıkça başlangıç kapasitesinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, silisyumun elektrot yapısına yüksek oranda eklenmesi sonucunda yapısal kararlılığını kaybettiği ve iyon difüzyonunda sınırlamalar olduğu yorumu yapılabilir. 0.2 C akım yoğunluğunda beklenildiği gibi grafenin kapasitesi akım yoğunluğuna göre doğru oranda azalırken silisyum eklenen elektrotlarda bu kapasite kaybı daha fazla olmuştur. %10 oranına sahip elektrodun kapasite kaybı ise grafene benzer oranda azalmış ve daha iyi performans göstermiştir. Kütlece %15 ve %20 silisyum oranına sahip kompozit elektrotların kapasiteleri belirgin bir şekilde azalmıştır, bu durum elektrot yapısının lityum iyon difüzyonu için elverişsiz olduğunu göstermektedir. Silisyumun hacmindeki değişiklik nedeniyle meydana gelen mekanik bozulma da bu durumun nedeni olabilir. Yüksek akım yoğunluklarında gözenekli silisyum içeren elektrotların kapasiteleri ciddi miktarda azalmıştır. Kapasitedeki azalmanın sebebi silisyumun iletkenliğinin düşük olması ve yüksek akımlarda yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır (Thakur vd., 2013; Du vd., 2014; Toçoğlu vd., 2016; Xianghong Liu vd., 2016; Bai vd., 2020; Krüger vd., 2020; Luo vd., 2022; Ozen, Eroglu ve Karatepe, 2023). Tekrar düşük akım ile test edilen piller döngü stabilitesini incelemek açısından önemlidir. %10 oranına sahip silisyum elektrodun yüksek döngü stabilitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu oranın lityum iyon pillerde elektrot yapısının mekanik ve kapasitif davranışı açısından optimize ettiğini göstermektedir. Farklı oranlarda kapasiteleri karşılaştırılan gözenekli silisyum kompozitleri arasında en iyi performansı %10 oranına sahip elektrot sergilediği için uzun döngü şarj-deşarj testleri bu elektrot ile yapılmıştır.

Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pillere ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilerek ön lithasyonlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan pillerin kapasiteleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

Grafenin 0.1 C akım yoğunluğunda başlangıç kapasitesi yaklaşık 1000 mAh/g iken gözenekli silisyum eklenen elektrodun 1200 mAh/g civarında etkileyici bir kapasiteye sahiptir. GSi elektrodunun yüksek başlangıç kapasitesine sahip olmasının nedeni, silisyumun yüksek teorik kapasitesiyle ilişkilidir. Ancak ilk döngüden sonra her iki elektrodun kapasitelerinde azalma görülmektedir. Bunu sebebi ilk çevrim sırasında meydana gelen kararsız katı elektrolit arayüzeyidir. Grafen daha düşük başlangıç kapasitesine sahip olmasına rağmen döngü boyunca kapasitesini büyük oranda korumaktadır. Gözenekli silisyum elektrodunun başlangıç kapasitesi

oldukça yüksektir ancak çevrimler boyunca hızlı bir kapasite azalması görülmektedir. Bu, silisyumun lityum ile alaşım oluşturmada sırasında silisyumun yapısında meydana gelen değişime bağlıdır. Ön lithasyon uygulanmaması kapasitede daha da belirgin kayıp ile sonuçlandırmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça her iki elektrodun kapasiteleri de aynı oranda azalmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında silisyum elektrodun pil performansı grafene göre daha hızlı bozulmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında silisyumun yapısal bütünlüğünü koruyamaması ve elektrodun iletkenliğinin azalması bu durumun nedenidir.

Yüksek akım yoğunluklarında grafenin kapasite düşüşü daha yavaş gerçekleşmektedir ve tekrar düşük akım yoğunluğunda yapılan testle kapasitesini geri kazanması daha etkindir. Silisyum elektrotta ise yüksek akım yoğunluklarında ciddi kapasite kaybı ve geri kazanım yeteneğinin yeterli olmadığı görülmektedir bu durum silisyumun mekanik yapı bütünlüğünü koruyamadığını ve ön lithasyon uygulanmadığı için önemli miktarda bir kapasite kaybı olduğunu açıklar (Thakur vd., 2013; Du vd., 2014; Toçoğlu vd., 2016; Xianghong Liu vd., 2016; Bai vd., 2020; Krüger vd., 2020; Luo vd., 2022; Ozen, Eroglu ve Karatepe, 2023).

Şekil 4.15 b)'de ön lithasyon işlemi uygulanmış elektrotların farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasite stabilitesini değerlendirmek için karşılaştırılmıştır.

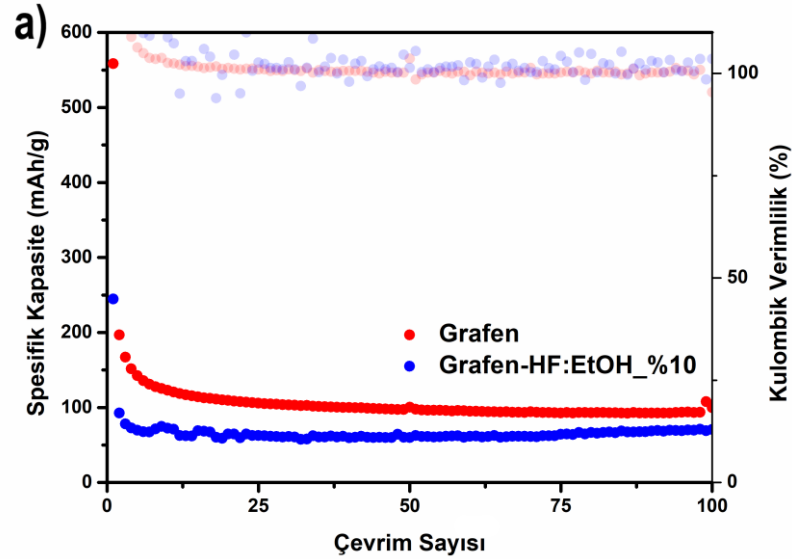
Ön lithasyon işlemi sonrasında gözenekli silisyum elektrodun başlangıç kapasitesi yaklaşık 720 mAh/g iken grafenin başlangıç kapasitesi 600 mAh/g'dir. İlk döngüden sonra düşük akım yoğunluğunda elektrotların kapasitelerindeki düşüş daha yavaştır. Ön lithasyon işlemi sırasında elektrot ve elektrolit arasında katı elektrolit arayüzeyi tabakasının oluştuğu ve lityum kaybının azalması sonucu elektrot stabilitesini arttırdığını göstermektedir. Yüksek akım yoğunluklarında gözenekli silisyum eklenmiş elektrodun kapasitesinde düşüş meydana gelse de performansını daha iyi korumuştur. Tekrar düşük akım yoğunluğunda yapılan test ile silisyumun çevrim boyunca yapısında meydana gelen bozulma nedeniyle kapasitesinde geri dönüş yeterli olmasada ön lithasyon uygulanmasının ardından kapasitesini çok daha iyi koruduğu görülmektedir.

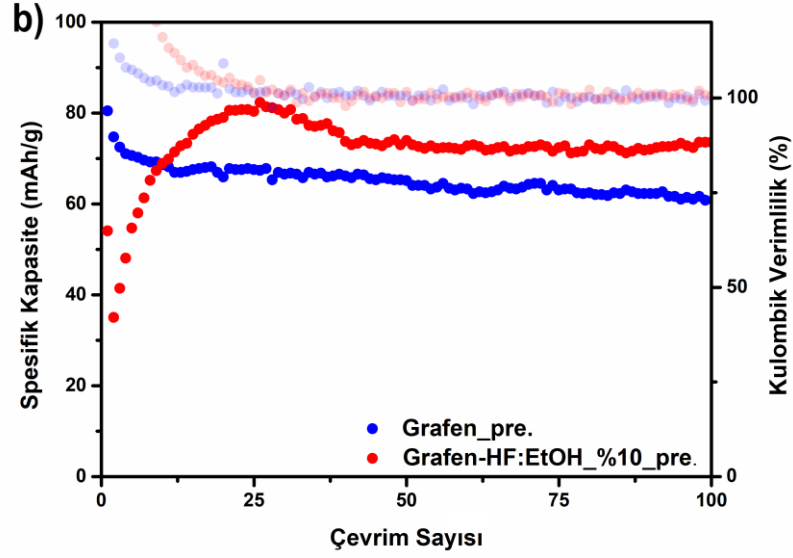
Ön lithasyon işlemi SEI tabakasının daha kararlı bir şekilde oluşmasını ve lityum kayıplarını azaltmada etkili olmuştur. Gözenekli silisyum eklenmesi kapasiteyi belirgin bir şekilde arttırmıştır, gözenekli yapı lityum iyonlarının hızlı ve kolay bir şekilde difüzyon olmasına olanak sağlamıştır (Bai vd., 2020). Düşük akım yoğunluklarında gözenekli silisyum stabil performans gösterirken yüksek akım yoğunluklarında elektrodun yapısında bozulma ve

kapasite kaybı meydana gelmektedir. Gözenekli yapılar teorik olarak hacim genişlemesini bastırmak için görev alsalar da yüksek akım yoğunluklarında yapı içerisinde daha fazla stres meydana gelir ve kapasite kaybına neden olur (Yoshio, Tsumura ve Dimov, 2006; C. Chen vd., 2017; Yuca, 2017; Fan vd., 2019).

Sonuç olarak, ön lithasyon uygulanmadığı durumlarda, gözenekli silisyumun çevrimler boyunca yapısal stabilitesini koruyamaması nedeniyle kapasite kaybı hızlanmıştır. Ön lithasyon işlemiyle birlikte, SEI tabakasının daha kararlı olmasını sağladı ve böylece kapasite kayıplarını kısmen azaltmıştır. Döngü stabilitesini incelemek için tekrar düşük akım yoğunluğunda yapılan testle ön lithasyon uygulanmış gözenekli silisyumlu elektrotların yaklaşık 240 mAh/g kapasiteye sahip olduğu ancak ön lithasyon uygulanmamış elektrotların kapasitelerinin önemli ölçüde azalmış olduğu görülmektedir.

Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait 100 çevrim boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testlere başlamadan önce ön lithasyonlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan piller ile kapasite karşılaştırması yapılmıştır (Şekil 4.16).





Şekil 4.16: Grafen ve Grafen/HF:EtOH_%10 pillerine ait 100 döngü boyunca 1 C akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

Ön lithasyon işlemi gerçekleştirilmeden yapılan testlerde 1 C akım yoğunluğunda gözenekli silisyum elektrot yüksek bir başlangıç kapasitesine sahiptir. Bu durum silisyumun yüksek teorik kapasitesinden kaynaklanmaktadır. Ancak çevrim ilerledikçe her iki elektrodun kapasitesinde hızla azalma gerçekleşmiştir. Ardından 4. Döngüden sonra kapasite düşüşü yavaşlamış ve daha stabil bir performans sergilemişlerdir. Grafenin silisyum elektroda göre daha kararlı bir kapasite sergilemesinin sebebi şarj-deşarj sırasında hacim genişlemesinin sınırlı olması ve daha kararlı bir mekanik yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Grafenin esnek yapısı ve bir o kadar kuvvetli mekanik mukavemeti ona bu özelliği kazandırmaktadır (Yoshio, Tsumura ve Dimov, 2006; C. Chen vd., 2017; Yuca, 2017; Fan vd., 2019; Reslan, Saadaoui ve Djenizian, 2024). Gözenekli silisyumun başlangıç kapasitesinin yüksek olması önemli bir avantajdır ancak ikinci döngüden itibaren hızlı bir kapasite kaybına ön lithasyon işlemi uygulanmamasından kaynaklanmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli silisyum lityum iyonlarını hızlı bir şekilde ileterek yüksek başlangıç kapasitesi sağlamıştır. Ancak SEI tabakasının kararsız olması diğer döngülerde performansında düşüşe neden olmuştur. İlerleyen döngülerde gözenekli silisyum elektrodun kapasitesi daha stabil hale gelmiştir. Bu malzemenin uzun çevrim ömrü gerektiren uygulamalar için kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.16 b)'de ön lithasyon işlemi uygulanmış elektrotların farklı akım yoğunluklarında kapasite stabilitesini değerlendirmek için karşılaştırılmıştır.

Ön lithasyon işleminin ardından her iki elektrot ilk döngüde düşük bir kapasite sergilemişlerdir. Çevrim sayısı arttıkça gözenekli silisyum elektrodun kapasite kaybı daha az olduğu görülmektedir. Gözenekli silisyumun yüksek yüzey alanı, elektrodun mekanik stabilitesini arttırarak lityum iyonlarını depolama yeteneğine katkı sağlamış ve kapasite kaybını azaltarak grafen elektrottan daha yüksek kapasiteye ve 50. Döngü sonrasında daha yavaş bir kapasite kaybına sahip olmasını sağlamıştır.

Ön lithasyon işlemi her iki elektrot için olumlu bir etki sunmuştur. İlk döngüden sonra kapasite kaybını azaltarak döngüler boyunca daha stabil bir kapasite sergilemiştir. Ön lithasyon işlemi ile lityum iyonlarının aktif malzemelerle daha iyi etkileşime girmesine ve daha uzun ömürlü pil performansına katkıda bulunmuştur. Gözenekli silisyum elektrotlar ön lithasyon işlemiyle daha kararlı bir kapasite ve uzun çevrim ömrüne sahip olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak hem ön lithasyon işlemi hem de gözenekli silisyum katkısı grafen elektrotların pil performansını olumlu yönde etkilemiştir. Uzun çevrim ömrü gerektiren uygulamalarda stabil bir kapasite sergilediği için önemlidir.

Ön lithasyon uygulanan ve uygulanmayan elektrotlar kıyaslandığında grafenin başlangıç kapasitesi gözenekli silisyuma göre yüksektir. Ön lithasyon işlemi uygulanmayan her iki elektrot, ilk döngüden sonra hızlı bir kapasite kaybına sahiptir. İlk döngülerde grafen elektrodunun kapasitesi %64'e, silisyum katkılı elektrodun kapasitesi ise %60'a düşmektedir. Ön lithasyon işleminin ardından kapasite kaybı yavaşlamış ve daha kararlı bir kapasite göstermiştir. Bu durum ön lithasyon işleminin elektrot üzerinde olumlu bir etki sağladığını göstermektedir. Özellikle gözenekli silisyuma ait sonuçlar incelendiğinde kapasite kaybının sınırlandığını ve daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir. Ön lithasyon işlemi öncesinde anot elektrot yüzeyinde kararlı bir SEI tabakası oluşturarak elektrolit tüketimini azaltır. Bu sayede silisyumun hacim genişlemesi sonucunda meydana gelen mekanik stresi sınırlar ve yapı bütünlüğünü korur. Ön lithasyon işlemiyle elektrot yüzeyinde meydana gelen bu iyileştirmeler lityum iyonlarının daha iyi tutunması ve iyon difüzyonunun daha kolay gerçekleşmesini sağlar (Bai vd., 2020; Luo vd., 2022; Ozen, Eroglu ve Karatepe, 2023).

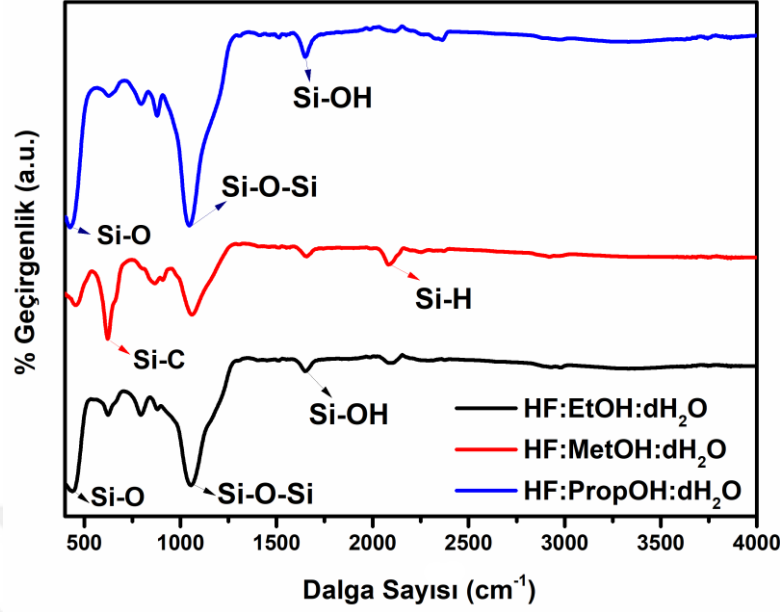
Sonuç olarak ön lithasyon işlemi elektrodun uzun çevrim ömrünü arttırmış ve yüksek kararlı kapasite sergilemesine katkı sağlamıştır. Gözenekli silisyum elektrotlar bu işlemin ardından daha yüksek stabilite göstererek daha uzun ömür gerektiren uygulamalar için umut verici bir malzeme olduğunu kanıtlamıştır.

4.2. NGO/HF:MetOH:dH₂O, NGO/HF:EtOH:dH₂O VE NGO/HF:Prop:dH₂O ANOT ELEKTROTLARININ VE ELEKTRODU OLUŞTURAN BİLEŞENLERİN KARAKTERİZASYONLARI VE ANOT ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSI

4.2.1. Spektroskopik ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları

5.0 M HNO₃ elektroliti içinde 3 elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanarak kronoamperometri yöntemi ile grafit çubuktan tek adımda üretilen azot katkılı grafen oksidin FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.1’de ticari grafitin (Gr), Hummers metodu ile üretilen grafen oksidin (GO), askorbik asit indirgeyici ajanı kullanılarak elde edilen indirgenmiş grafen oksidin (AaGO) ve tek basamakta kronoamperometri ile üretilen azot katkılı grafen oksidin (NGO) FT-IR spektrumları gösterilmiştir. FT-IR spektrumunda yer alan ticari grafit, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve azot katkılı grafen oksit spektrumları incelendiğinde tek basamakta elde edilen NGO yapısında başarılı bir şekilde oksijen gruplarının azaldığı ve/veya tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Azot katkılı grafen oksit üretmek için tehlikeli kimyasallar kullanılmadan, karmaşık ve uzun süren prosedürlere gerek kalmadan tek basamakta kronoamperometri ile gerçekleştirilen bu yöntem çevreci ve zamandan tasarruf etmek için uygun ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Grafen yapısına katkılanan piridinik ve pirolük azot gruplarına ait piklerinin titreşimlerinin zayıf olması sebebiyle spektrumda belirgin bir şekilde görülmemektedir.

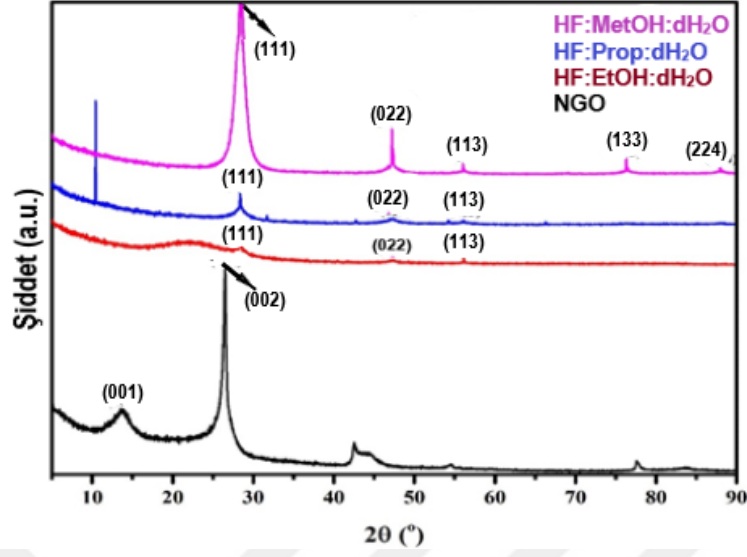
Anodizasyon yöntemi ile farklı elektrolitler (HF:EtOH:dH₂O, HF:MetOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O) içerisinde n-tipi tek kristal silisyumdan üretilen gözenekli silisyumun yüzey bağ yapılarını incelemek için FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.17’de kristal silisyumdan elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilen gözenekli silisyuma ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 4.17: HF:EtOH:dH₂O, HF:MetOH:dH₂O, HF:PropOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının FT-IR spektrumları.

Üç farklı elektrolit arasında polaritenin artmasıyla birlikte propanol ve etanol içeren elektrolitlerde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının pikleri daha şiddetli ve keskin olduğu görülmektedir. HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitler içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun yaklaşık 1050 cm⁻¹'de Si-O-Si gerilme bandının ve 445 cm⁻¹'de Si-O bağına ait pikin diğer elektrolite göre daha keskin olduğu görülmektedir. Üç farklı elektrolit içerisinde üretilen gözenekli silisyumun 620 cm⁻¹ ve 870 cm⁻¹ dalga sayısı bölgeleri arasında Si-O ve Si-C gruplarına ait pikler spektrumda görülmektedir. 1660 cm⁻¹'de Si-OH ve 2100 ve 2300 cm⁻¹ aralığında bulunan pikler ise Si-H bağlarına ait gerilme titreşim pikleridir. Anodizasyon yöntemi ile düzenli kristal yapıya sahip silisyumun farklı elektrolitler içerisinde silisyum bağlarının parçalandığı ve bu sayede kristal yüzeyde boşluklar meydana getirerek gözenekli yapıya sahip silisyum tozlarının üretildiği ayrıca propanol içerisinde üretilen gözenekli silisyumun Si-O-Si bağ miktarının arttığı FT-IR analizi ile gösterilmiştir (Körpeoğlu, 2017; Arvas, Gencten ve Sahin, 2021; ŞARLI, 2022).

Şekil 4.18'de, NGO, HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozlarının XRD desenleri gösterilmiştir.



Şekil 4.18: NGO, HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının XRD desenleri.

NGO'nun XRD deseninde 6.53, 3.35, 2.12, 2.04, 1.68, 1.22 ve 1.15 Å'lık d-aralık değerlerine karşılık gelen 13.53, 26.52, 42.52, 44.35, 54.55, 77.58 ve 83.67°'de tepeler görülmüştür. XRD deseninde görülen GO'nun karakteristiği olan 13.53°deki küçük tepe dikkat çekicidir. Bu GO'nun kısmi indirgenmesine atfedilebilir (Rivera *vd.*, 2017). HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun XRD deseninde kübik kristal yapısına sahip silisyum fazı ile eşleşen 3.14, 1.92 ve 1.63 Å'lık d-aralık değerlerine karşılık gelen 28.33, 47.16 ve 56.13°'de tepeler görülmüştür. Ayrıca pik yoğunluklarının oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni elektrokimyasal aşındırma sonucu oluşan pürüzlü yüzeyden saçılmaların azalması veya yüzeyde amorf SiO₂ oluşması olabilir (Ariff ve Sheng, 2021). HF:Prop:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun XRD deseninde kübik kristal yapısına sahip silisyum fazı ile eşleşen 3.14, 1.91, 1.63, 1.24 ve 1.10 Å'lık d-aralık değerlerine karşılık gelen 28.35, 47.33, 56.10, 76.37 ve 87.96°'de tepeler görülmüştür. HF:MetOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun XRD deseninde kübik kristal yapısına sahip silisyum fazı ile eşleşen 3.14, 1.92, 1.63, 1.24 ve 1.10 Å'lık d-aralık değerlerine karşılık gelen 28.36, 47.22, 56.04, 76.28 ve 87.94°'de tepeler görülmüştür. HF:MetOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun XRD deseninde belirgin olan tepe sayısı daha fazla ve yoğunlukları daha yüksekti. Bu en yüksek kristallığe sahip olduğu anlamına gelir. Elde edilen sonuçlar EDS sonuçları ile uyumludur. En yüksek

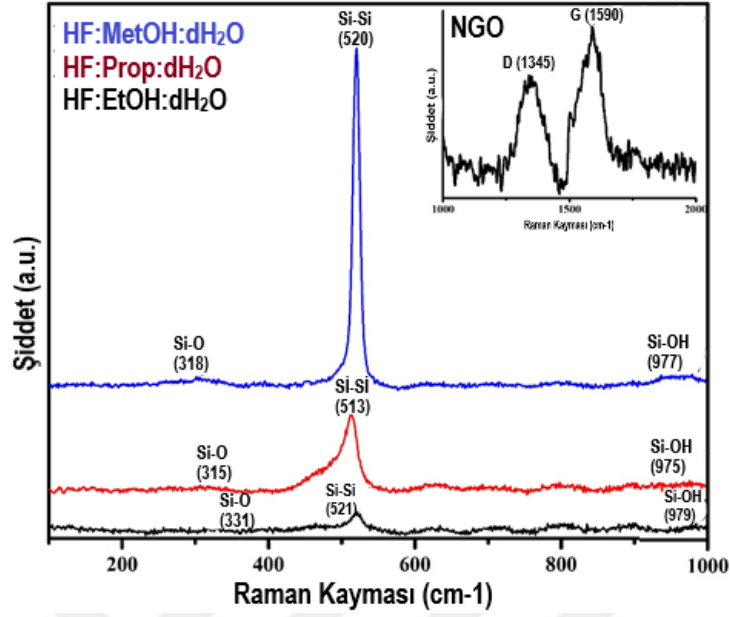
oksijen miktarı HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunda sergilenmiştir. Bu da aşındırma sonucu yüzeyde daha fazla amorf SiO₂ oluştuğuna atfedilebilir.

NGO, HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli Si tozlarının kristalit boyutları XRD desenlerindeki en yüksek yoğunluğa sahip kırınım tepe noktası kullanılarak hesaplanmıştır. Kristalit boyutlarının hesaplanmasında, Denklem (4.2)'de verilen Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Burada D kristalit boyutu, θ Bragg açısı, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (CuK α radyasyonu için 1.54056 Å'dir) ve β yarı maksimumdaki tam genişliktir (FWHM). NGO, HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MeOH:dH₂O elektroliti içerisinde üretilen gözenekli Si tozlarının hesaplanan kristalit boyutları sırasıyla 41.68, 33.48, 124.85 ve 156.01 nm'dir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük kristalite boyutu HF:EtOH:dH₂O tozunda elde edilmiştir. Ortalama kristalit boyutunun azalması gözeneklilikte artış olduğuna atfedilir (Mockevičienė vd., 2011). Bu sonuç silisyumun genel karakteristiği ile uyumludur. Elde edilen sonuçlar etanol ve su karışımının Si'nin aşındırılması sonucu yapıda gözenek elde etmesinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.(Drysdales, O'Hara ve Wang, 2011).

NGO, HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenen gözenekli Si tozlarının Raman spektrumları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

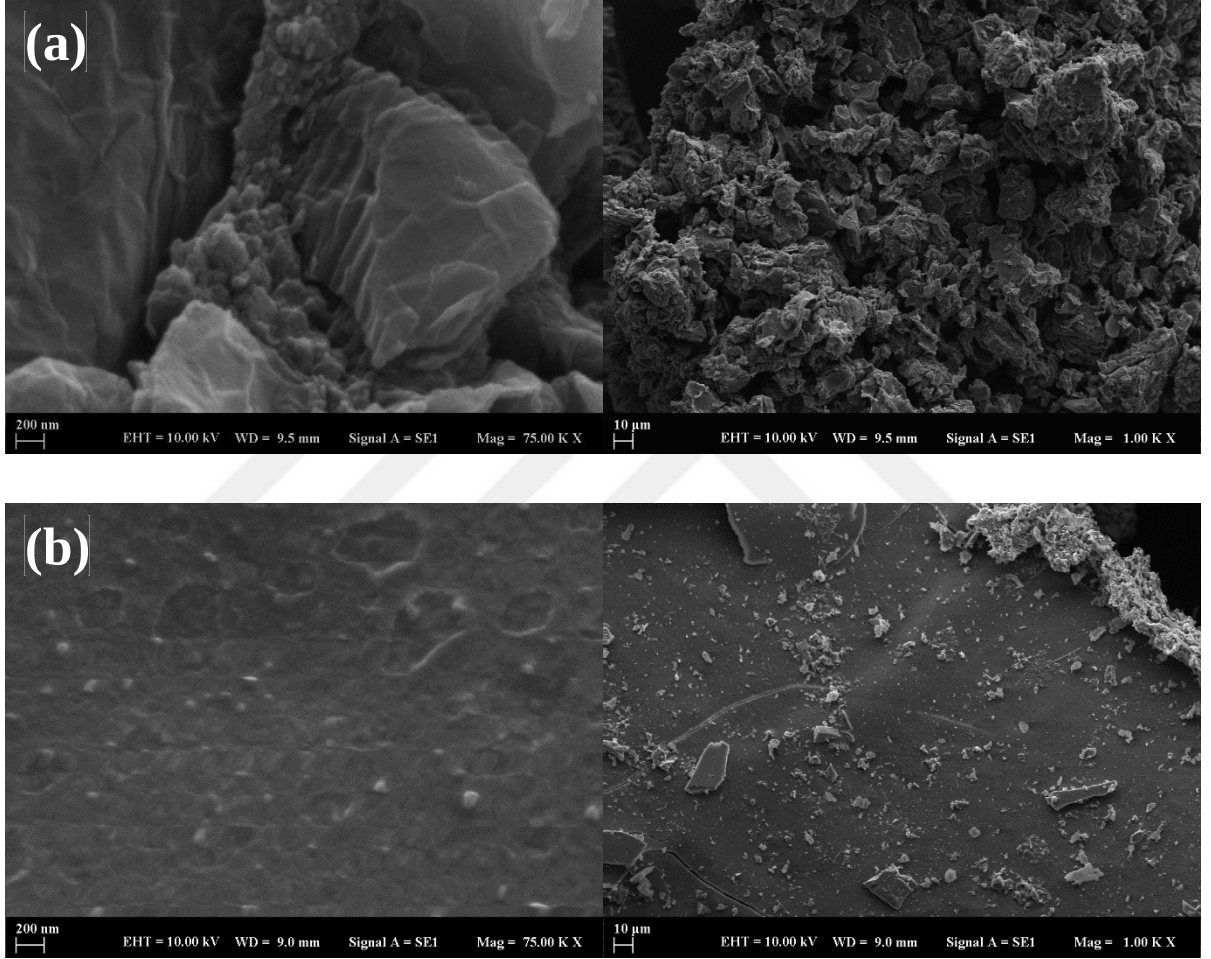


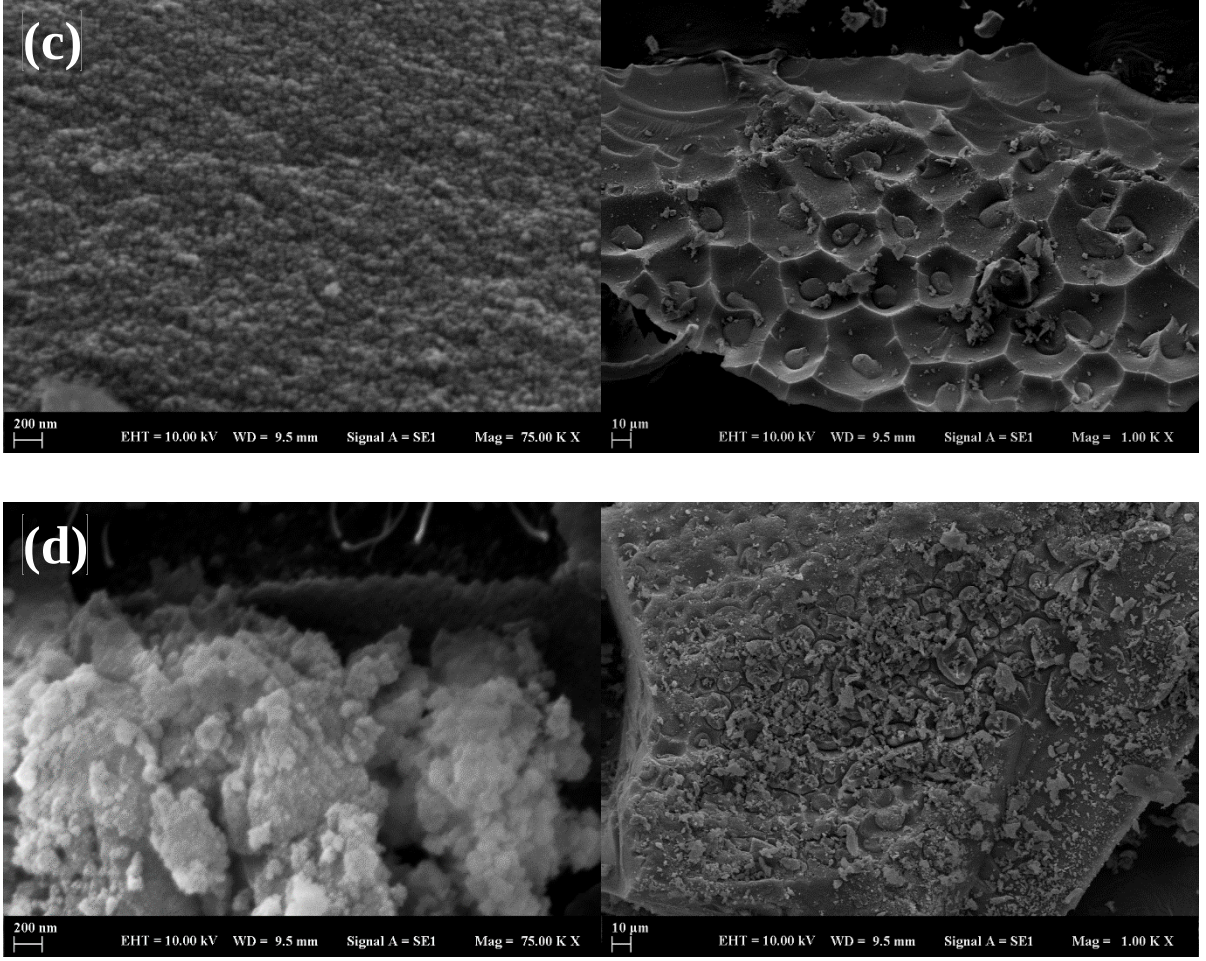
Şekil 4.19: NGO, HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının Raman spektrumları.

NGO'nun Raman spektrumunda sırasıyla 1345 cm⁻¹'de ve 1590 cm⁻¹'de tipik D ve G bantları görülmüştür. D bandı NGO'daki kusurları ve yapıdaki bozuklukları ve G bandı ise sp² karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerini temsil eder. Karbonun kusur seviyesinin belirlenmesinde genellikle D bandının yoğunluğunun G bandının yoğunluğuna oranı (ID/IG) kullanılır. Hesaplanan ID/IG oranı 0.74 olarak belirlenmiştir ve bu sonuçlar literatürle uyumludur (Wang vd., 2014). Silisyum malzemelerin kristalliğini incelemek için kullanılan yöntemlerden biri Raman analizidir. Silisyum kristal yapıda olduğunda 520 cm⁻¹ civarında keskin, amorf yapıda olduğunda ise 480 cm⁻¹ civarında geniş bir Raman bandına sahip olur (Marcins vd., 2011). HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun Raman spektrumunda 331 cm⁻¹'de Si-O makaslamaya, 521 cm⁻¹'de kristalin silisyum bandına ve 979 cm⁻¹'de Si-OH titreşimine karşılık gelen tepeler görülmüştür (Deschaines, Hodkiewicz ve Henson, 2009; Lee ve Chang, 2018; Fatima vd., 2023). HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozlarının Raman spektrumlarında ise bu tepeler sırasıyla 315/318 cm⁻¹, 513/520 cm⁻¹ ve 975/977 cm⁻¹'de görülmüştür. HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde üretilen gözenekli Si tozunun Raman spektrumundaki tepeler daha geniş ve yoğunlukları daha düşüktür. HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenen gözenekli Si tozlarının Raman spektrumlarında ise tepeler daha yüksek yoğunluklu

ve keskindir. Bu kristallığın ve kristal boyutunun arttığını göstermektedir. Elde edilen Raman spektrumları XRD sonuçları ile uyumludur.

Şekil 4.20 (a-d)'de, NGO, HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozlarının 75KX ve 1KX'de çekilmiş SEM görüntüleri gösterilmiştir.



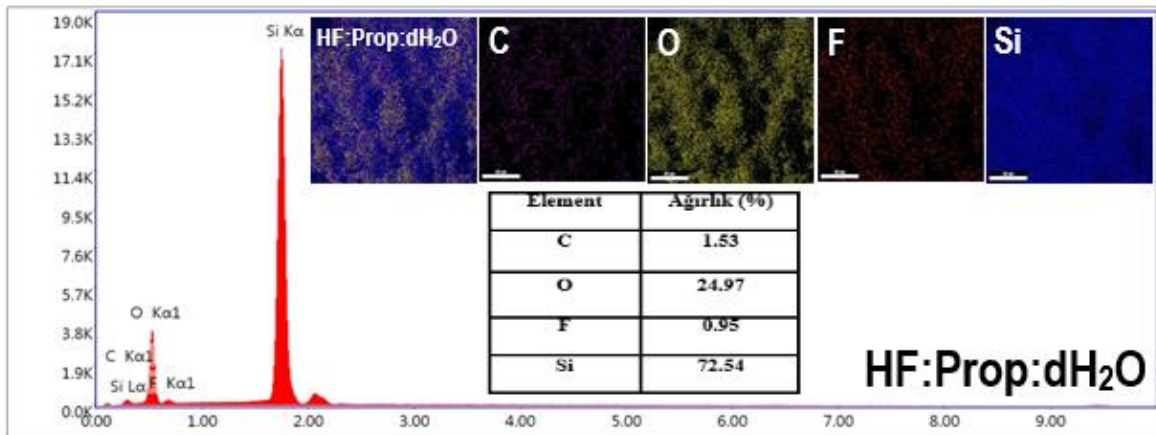
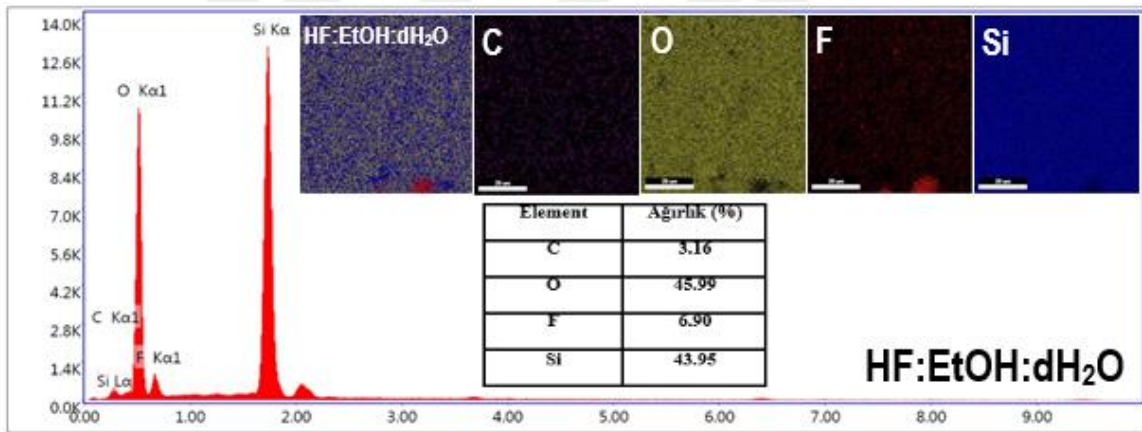
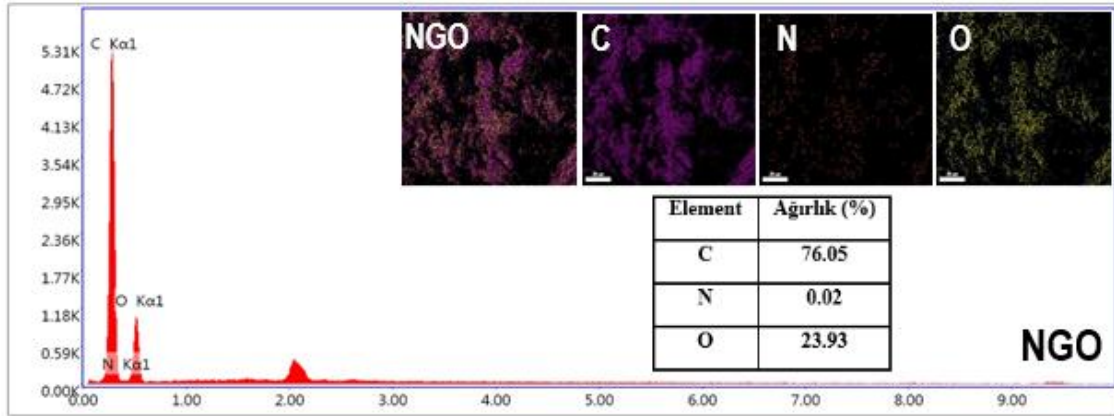


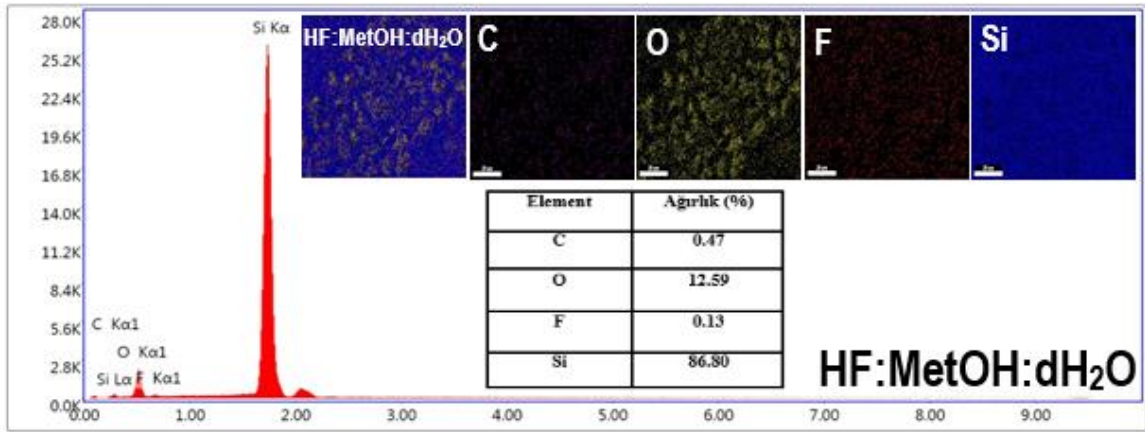
Şekil 4.20: a) NGO, b) HF:EtOH:dH₂O, c) HF:Prop:dH₂O ve d) HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş GSi tozlarının SEM görüntüleri.

Şekil 4.20 a)'da, NGO'nun SEM görüntüsünde kıvrılmış bir yapı görülmüştür. Bu görüntü azot katkısı nedeniyle karbon kafesi yapısında bozulma meydana geldiğine atfedilir (Li vd., 2017). Şekil 4.20 b)'de, HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozunun 75 KX'de çekilmiş SEM görüntüsünde aşındırma etkisi ile gözenekli yapıların belirgin bir şekilde oluştuğu görülmüştür. HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozlarının SEM görüntülerinde ise daha tanecikli yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

Şekil 4.21'de, hazırlanan örneklerin element haritalarını ve EDS sonuçları gösterilmiştir. NGO'nun EDS sonucunda yalnızca C, N ve O elementleri görülmüş ve element haritası EDS sonuçları ve morfolojisi ile tutarlıdır. HF:EtOH:dH₂O, HF:Prop:dH₂O ve HF:MetOH:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenmiş gözenekli Si tozlarının EDS sonuçlarında C, O, F ve Si

elementleri görülmüştür. Aşındırma işlemi sonucunda O miktarı en yüksek HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde üretilmiş gözenekli Si tozunda görülmüştür. Bu elektrolit içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum sonucunda yüksek miktarda SiO₂ oluştuğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 4.21: NGO, HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde üretilmiş GSi tozlarının EDS sonuçları.

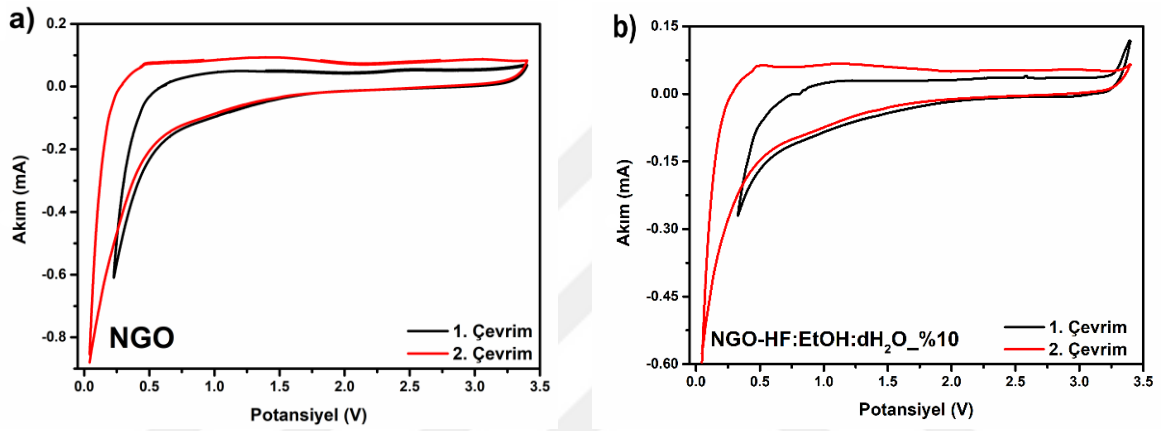
4.2.2. Elektrokimyasal Test Sonuçları

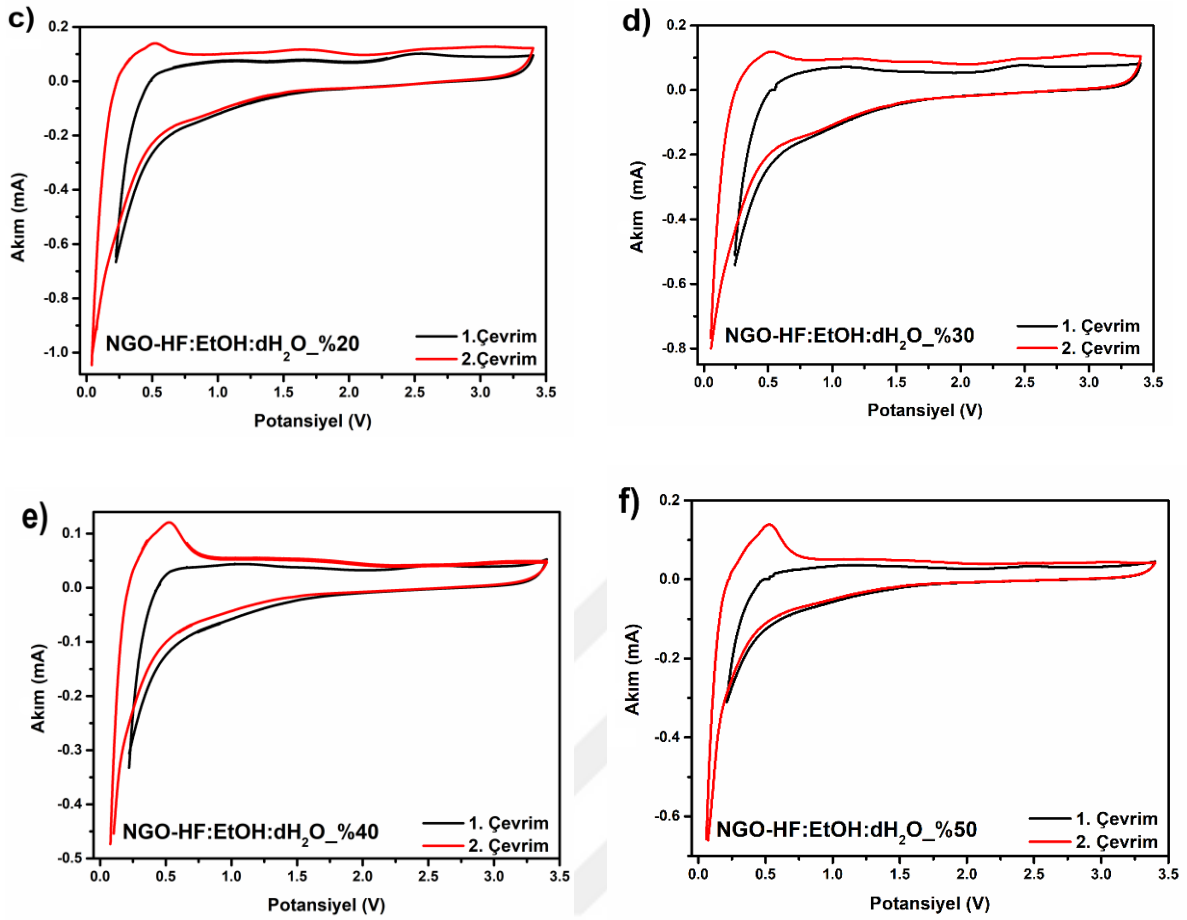
Tez çalışmasının ikinci bölümünde n-tipi kristal silisyum kullanarak HF:EtOH:dH₂O (1:1:1) elektroliti içerisinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile gözenekli silisyum elde edilmiştir. Anot elektrot hazırlamak için temel aktif madde olarak N-katkılı grafen oksit (NGO) aktif malzeme seçilmiştir. Bahsedilen aktif malzemelere farklı oranlarda gözenekli silisyum tozları katılanmıştır. Deney çalışması kapsamında NGO'ya sırasıyla kütlece %10, %20, %30, %40 ve %50 HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde üretilen gözenekli silisyum tozu eklenmiştir. Üretilen anot elektrotların elektrokimyasal testleri yapılmış, birbirleri arasında karşılaştırılmış ve en yüksek deşarj kapasitesine sahip katkılı gözenekli silisyum anot elektrodu ile uzun döngü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Bu bölümün ikinci deney çalışmasında ise temel aktif malzeme sabit tutulmuş ve gözenekli silisyum farklı elektrolitler içerisinde sentezlenmiştir. Çalışmada HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde gözenekli silisyum tozları üretilmiştir. Bu çalışmanın birinci bölümünde en yüksek deşarj kapasitesine sahip oran belirlenmiş ve diğer deneyler bu oran üzerinden çalışılmıştır. Her bir toz kütlece %30 oranında NGO ile katılanmıştır. Üretilen anot elektrotların elektrokimyasal testleri yapılmış, birbirleri arasında karşılaştırılmış ve uzun döngü şarj deşarj testleri yapılmıştır.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal pil performansını incelemek için anot elektrot olarak farklı elektrolitler içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO ve karşıt elektrot olarak lityum metali kullanılmıştır. Hazırlanan düğme pilin 0,02 - 3.4 V potansiyel çalışma

aralığında, farklı akımlarda galvanostatik şarj ve deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. 0.1 mV/s tarama hızında 0.02 ile 3.4 V potansiyel aralığında lityum depolama mekanizması incelemek için dönüşümlü voltametri testi ve 100 kHz ile 10 mHz arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.22’de NGO elektrodu ve farklı oranlarda gözenekli silisyum katkılanmış NGO elektrotları ile hazırlanmış yarım hücre düğme pil hücrelerine ait dönüşümlü voltametri eğrileri gösterilmiştir.





Şekil 4.22: a) NGO ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içeriğinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların CV'leri.

Yukarıda belirtilen elektrotlar 0.1 mV/s tarama hızında 0.02 - 3.4 V potansiyel aralığında iki çevrimli CV analizi yapılmıştır. Analizde 0.02 V'den 3.4 V'ye doğru şarj reaksiyonu yani katot elektrottan lityum iyonlarını çıkışı gerçekleşir. Ters durumda ise 3.4 V'den 0.02 V'ye doğru gidildikçe deşarj reaksiyonu yani anot elektroda lityum iyonlarının girişi gerçekleşmektedir. Eğride yukarı yönlü pikler oksidasyon sonucu meydana gelen anodik piklerdir, aşağı yönlü pikler ise indirgeme sonucu meydana gelen katodik piklerdir.

HF:EtOH:dH₂O elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO elektrotların CV'lerinin ikinci çevriminde 0.1 V potansiyel değerinin altında oldukça keskin olan katodik pik kristalize silisyumun lityumlama sürecini temsil eder. Katodik yönde taramasında 0.05 V ve 0.8 V potansiyel değerindeki katodik pikler silisyumun kristal fazdan amorf faza geçişini, lityum ve silisyumun alaşım oluşturma piklerini göstermektedir. Amorf silisyumun, LixSi

alaşımının oluşumuna bağlı bir indirgeme pikidir. Lityum iyonlarının silisyum ve grafit içine yerleştiğini gösteren karakteristik bir piktir. Şarj işlemi sırasında 0.5 V ve 3.1 V potansiyel değerindeki anodik pikler ise lityum ile silisyumun 2 basamak halinde gerçekleşen, amorf LixSi alaşımdan amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir.

N-katkılı grafen oksit (NGO) ve NGO/HF:EtOH:dH₂O_%30 elektrotlarında lityumlama yani deşarj reaksiyonu sırasında ilk döngüde gerçekleşip sonraki çevrimde gerçekleşmeyen yaklaşık 2.4 V potansiyel değerinde geniş indirgeme piki elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen tersinmez katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumunu ifade eder.

NGO'ya farklı oranlarda katkılanmış gözenekli silisyuma ait elektrotların ikinci döngü CV'leri incelendiğinde lityum çıkışı (delithasyon) sırasında yaklaşık 0.5 V ve 3.1 V'de meydana gelen geniş ve şiddetli pikler, Li-Si alaşımlama reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. İki geniş anodik pikinin oluşmasının nedeni, küçük boyuttaki gözenekli silisyum partiküllerde Li⁺ iyon transferinin sınırlı olmasıdır. Bu durum, iki keskin ve net pik yerine kademeli bir delithasyon mekanizmasına neden olur. Farklı oranlarda katkılanan gözenekli silisyuma ait CV'leri benzerdir ancak silisyum tozların katkılanma yüzdeleri arttıkça pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir (Ge vd., 2012; BİLİCİ, 2017; Yuca, 2017; Bai vd., 2020; Gursu vd., 2021).

Özetle, NGO/HF:EtOH:dH₂O_%30 elektrodunun ikinci döngü CV'lerinde delithasyon sürecine ait 0,5 V ve 3.1 V'deki oksidasyon tepe noktalarının, Li₁₅Si₄ ve Li₂Si'ne karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Deşarj işlemi sırasında ise 0.06 V ve 0.8 V civarındaki iki tepe, karbon tabakasına Li⁺ eklenmesi ile lityum alaşımlama oluşumuna atfedilmektedir.

Şekil 3.4'de Lityum-iyon batarya yarım hücre sisteminin Nyquist grafiği ve eşdeğer devre modeli gösterilmektedir.

Nyquist grafiğinde, X eksenine kesişim noktasında yer alan (Rs), hücrenin toplu direncini temsil eder. Bu parametre, bataryanın akım toplayıcısı, elektrolit ve ayırıcı (seperatör) gibi bileşenlerinin iç direnç özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar.

Nyquist grafiğinde, yüksek frekans bölgesinde görülen ilk yarım çember, elektrolitik direnci (ohmik direnç) temsil eder ve elektrot, elektrolit ve ayırıcı gibi bileşenlerin hacimsel direncini

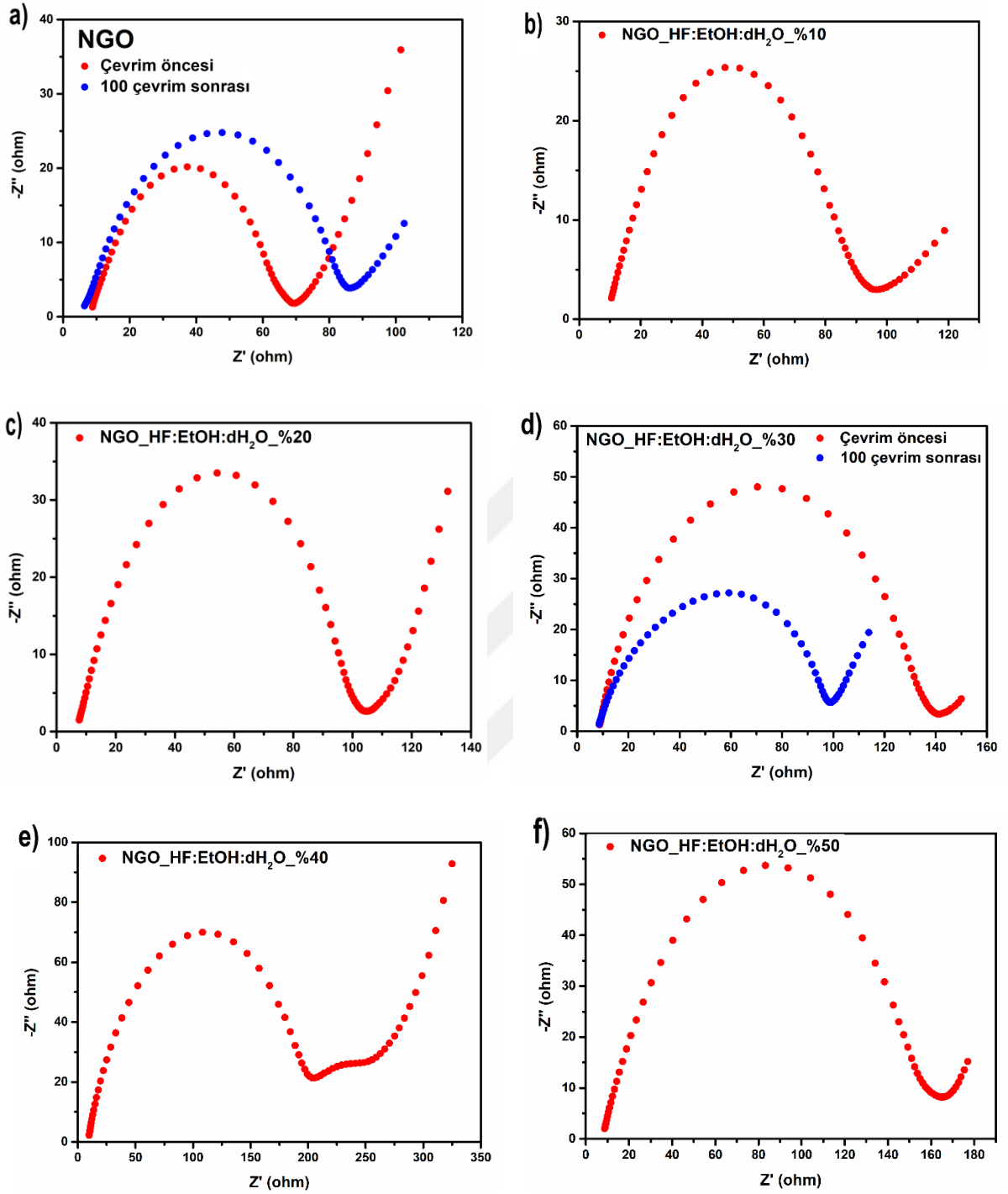
yansıtır. Bu bölgedeki yük transfer direnci, elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşimlerin yanı sıra elektrolitin, akım toplayıcısının ve elektrot malzemelerinin direnci hakkında bilgi sağlar. Yük transfer direnci aynı zamanda, lityum iyonlarının elektrot ve elektrolit arasındaki katı elektrolit arayüzeyi (SEI) boyunca göç ederken karşılaştığı dirence karşılık gelir ve bu direnç genellikle (R_{SEI}) olarak ifade edilir. (R_{SEI}), elektrolitin bozunması sonucunda anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının varlığını ve lityum iyonlarının bu yapı içerisindeki difüzyon sırasında gösterdiği direnci temsil eder. Bu nedenle, SEI tabakasının oluşumu ve yapısal özellikleri hakkında önemli bilgiler sunar. Ayrıca, R_{SEI} , akım toplayıcısı ile karbon yapılar ve silisyum partikülleri arasındaki bağlanma direnci hakkında da bilgi verir. Bu direnç, akım toplayıcı ile elektrot malzemeleri arasındaki bağlanmanın gücünü ölçen bir parametre olarak değerlendirilir.

Orta frekans bölgesinde görülen ikinci yarım daire, yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder ve lityum iyonlarının elektrokimyasal reaksiyon kinetiği ile doğrudan ilişkilidir. R_{ct} , elektrodun aktif malzeme bileşimi, parçacık boyutu, yüzey kaplama özellikleri ve işlem sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir.

CPE (sabit faz elemanı), çift katmanlı kapasitansı temsil eder ve ideal olmayan kapasitans davranışını yansıtır. Bu eleman, elektrokimyasal sistemlerde kapasitansın gerçekçi bir şekilde modellenmesi için kullanılır.

Düşük frekans bölgesinde gözlemlenen eğimli düz çizgi, Warburg empedansını (W) temsil eder. Bu empedans, elektrot malzemesi içerisinde lityum iyonlarının difüzyon süreci hakkında önemli bilgiler sunar (Osaka, Mukoyama ve Nara, 2015; Steinhauer *vd.*, 2017; Choi *vd.*, 2020; Herrera Hernández *vd.*, 2020).

Azot katkılı grafen oksit (NGO) ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti kullanılarak sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO elektrotların elektrokimyasal kinetik ve direnç özelliklerini incelemek amacıyla, 500 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrim öncesi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, 1 MHz ile 10 mHz frekans aralığında, 10,0 mV genlikte bir sinüs dalgası uygulanarak yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nyquist eğrileri Şekil 4.23'de gösterilmektedir. Spektrumlar, eşdeğer devre modeli kullanılarak fitleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de detaylandırılmıştır.



Şekil 4.23: a) NGO ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların EIS spektrumları.

Tabloda, farklı oranlarda gözenekli silisyum katkılı azot katkılı grafen oksit (NGO) malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. R_s , elektrolit direnci, iyi iyonik iletkenliği; R_{SEI} ara yüzey film direnci, kararlı bir SEI tabakası; CPE, kapasitans davranışı, malzeme yüzeyinin pürüzsüzlüğünü ve W , Warburg empedansı, iyon difüzyonunu temsil eder.

Tablo 4.5: a) NGO ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içeriğinde sentezlenen gözenekli silisyumun sırasıyla b) 10, c) 20, d) 30, e) 40 ve f) 50 oranlarında NGO ile katkılanan elektrotların EIS verileri.

Aktif Malzeme	R_s	R_{SEI}	CPE	W
NGO	5,731	65	3,91E-01	3,39E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O _%10	6,332	88,6	2,42E-01	2,53E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O _%20	3,648	104	4,83E-01	3,32E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O _%30	3,756	138,8	685,7	3,19E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O _%40	2,942	210	1,40E-01	1,98E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O _%50	3,096	165	1,68E-01	2,46E-04

NGO elektrodu çevrim öncesi EIS analizinde, düşük elektrolit direnci (R_s) ve ara yüzey film direnci (R_{SEI}) değerleriyle iyi bir performans sergilerken, yüksek CPE, kapasitans değeri ile geniş bir aktif yüzey alanına ve güçlü bir kapasitif davranışa sahip olduğunu göstermektedir.

HF:EtOH:dH₂O %10 oranındaki katkılama işlemi sonucunda R_s ve R_{SEI} değerleri artarken kapasitansı azalmış, ancak iyon difüzyonunun bir miktar kolaylaştığı görülmektedir. HF:EtOH:dH₂O %20 oranında ise R_s değeri önemli ölçüde azalırken ve CPE değerinin artması, dengeli ve iyi bir iyon difüzyon performansı sunduğunu göstermektedir.

HF:EtOH:dH₂O %30 oranında R_s değeri düşük seviyede kalırken, R_{SEI} ve CPE değerlerindeki artış, yüzey alanının genişlediğini ve kapasitansın büyük ölçüde arttığını göstermektedir. Yüzeyde daha fazla elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşti ve iyi bir pil performansı sağladığı şeklinde yorum yapılabilir. R_{SEI} değerindeki artış, SEI tabakasının elektrot malzemesinin yüzey alanıyla birlikte artmasına işaret eder dolayısıyla dengeli bir performansa sebep olmuştur ve performansı olumsuz etkilememiştir. Ayrıca Warburg empedansının belirli bir seviyede olması iyon difüzyonunda ciddi bir sınırlama olmadığını gösterir.

HF:EtOH:dH₂O %40 oranı, en düşük R_s değeriyle iyi bir iyonik iletkenlik sağlarken, yüksek R_{SEI} değeri dirençli bir SEI tabakası oluşumunu göstermektedir. %50 oranı ise %40 oranına

göre dengeli bir performans sunmasına rağmen R_s ve Warburg empedansındaki artış nedeniyle ideal bir sonuç sunmamaktadır.

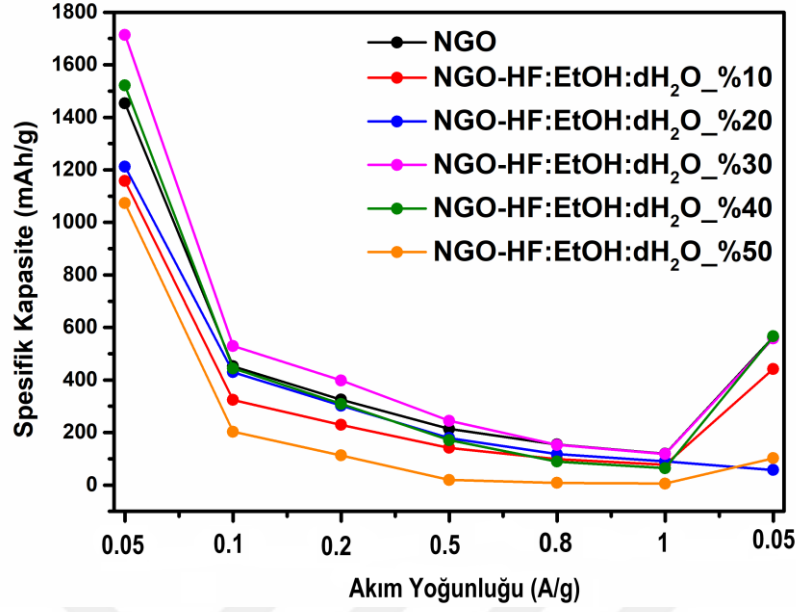
Sonuç olarak, HF:EtOH:dH₂O %30 oranın R_s değerinin düşük olması gözenekli silisyumun iyon iletkenliğini arttırdığını göstermektedir. CPE değerindeki artış, gözenekli silisyumun geniş yüzey alanı sağlayarak daha fazla aktif bölge oluşturduğunu ve kapasitesini önemli miktarda arttırdığını ortaya koymaktadır. Gözenekli silisyumun düşük oranlarda katkılanması yüzey alanını arttırmada yetersiz kaldığı ve yüksek oranlarda eklenmesi ise direncin artmasına ve kapasite kaybına neden olduğu görülmektedir (Steinhauer *vd.*, 2017; Nara *vd.*, 2019; Choi *vd.*, 2020; Beheshti *vd.*, 2022). %30 oranının yüksek kapasitans, geniş yüzey alanı ve iyi bir iyon difüzyonu sağlayarak uzun çevrim stabilitesine katkı sağlayacağı ve iyi bir pil performansı sağlayacağı düşünülmektedir.

Elektrotlar 0.02 - 3.4 V arasında farklı akım yoğunluklarında (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 ve 0.05 A/g) tek döngü şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal şarj-deşarj test sonucunda, 0.05 A/g akım yoğunluğunda en yüksek spesifikdeşarj kapasitesi sunan elektrot malzemesi ile 0.5 A/g akım yoğunluğunda 100 döngü ve farklı akım yoğunluklarında uzun döngü şarj-deşarj testleri yapılmıştır.

Elektrokimyasal testler başlamadan önce ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen ve gerçekleştirilmeyen pillerin kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Ön lithasyonlama işleminde en düşük akım yoğunluğunda (0.01 A/g) sırasıyladeşarj ve şarj işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile elektrodun elektrokimyasal olarak aktifleşmesi ve hücre içerisinde kararlı bir katı elektrolit arayüzeyi meydana gelmesi sağlanmıştır. Ön lithasyon uygulanan ve uygulanmayan hücrelere 0.02 - 3.4 V arasında 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 ve 0.05 A/g akım yoğunluklarında 6 döngü şarj-deşarj ve 0.5 A/g akım yoğunluğunda 100 döngü şarj-deşarj testleri uygulanmıştır.

Şekil 4.24'da ve Tablo 4.6'da azot katkılı grafen oksit (NGO) ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda NGO ile katkılanması sonucu elde edilen elektrotların 0.02 - 3.4 V çalışma potansiyeli aralığında 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 ve 0.05 A/g akım yoğunluklarında tek döngü şarj-deşarj testlerine ait spesifikdeşarj kapasiteleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.24: NGO ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda NGO ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite grafiği.

Tablo 4.6: NGO ve HF:EtOH:dH₂O elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyumun farklı oranlarda NGO ile katkılanması sonucu farklı akım yoğunluklarında spesifik deşarj kapasite tablosu.

Aktif malzeme	SPESİFİK DEŞARJ KAPASİTESİ (mAh/g)						
	0.05 A/g	0.1 A/g	0.2 A/g	0.5 A/g	0.8 A/g	1 A/g	0.05 A/g
NGO	1,453,923	452,468	325,297	213,606	154,691	119,117	563,659
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%10	1,157,602	323,977	229,420	141,879	98,342	77,302	442,067
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%20	1,212,735	429,874	302,433	178,871	117,776	90,300	572,225
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%30	1,714,004	529,656	398,278	244,849	152,947	118,405	558,565
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%40	1,521,593	444,122	308,696	170,992	89,431	64,489	566,426
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%50	1,073,490	203,092	112,668	19,264	8,425	5,836	102,417

Düşük akım yoğunluğunda başlangıç kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek kapasiteyi %30 oranında gözenekli silisyum eklenen elektroda ait olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde uygun oranlarda silisyum eklemenin düşük akım yoğunluklarında kapasiteyi arttıracakını göstermektedir. Ancak %30 oranından sonra NGO aktif malzemesine fazla miktarda silisyum eklemek pil kapasitesinin belirgin bir şekilde azalmasına neden olmuştur. Fazla miktarda silisyum eklemek mekanik stabiliteyi ve elektriksel iletkenliği bozduğu

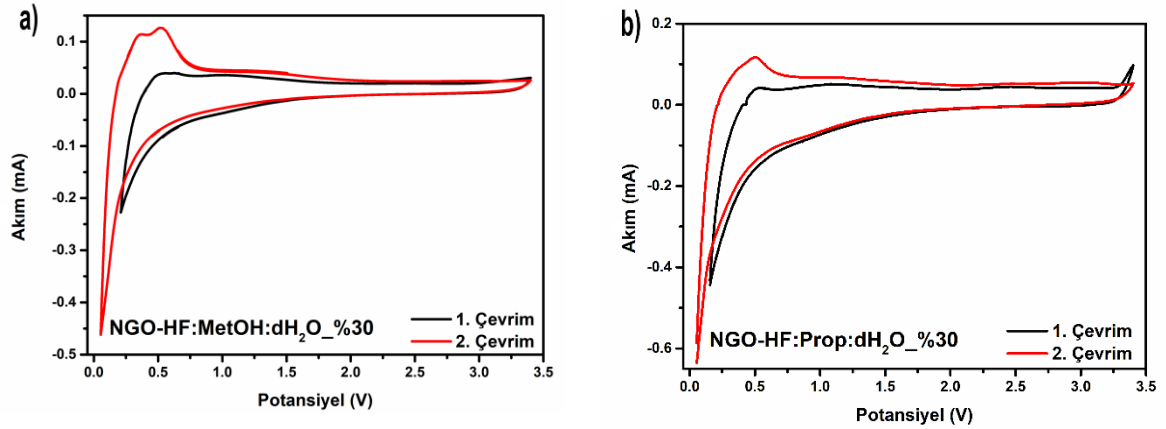
düşünülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça tüm malzemeler için kapasite genel olarak azalmaktadır. Yüksek akım yoğunluğunda kapasite farkı belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. %30 oranında eklenen gözenekli silisyum elektrodun kapasitesi yaklaşık 118 mAh/g'ye ulaşarak en iyi sonucu vermiştir. %50 oranında ise kapasite yaklaşık 5 mAh/g gibi çok düşük bir seviyede olduğu görülmektedir. Fazla miktarda eklenen silisyumun yüksek akım yoğunluklarında iyon taşınımının zor olduğuna işaret etmektedir (Yoshio, Tsumura ve Dimov, 2006; Lin vd., 2016; C. Chen vd., 2017; Yuca, 2017; Xu, Ma ve Jin, 2018; Fan vd., 2019). 0.05 A/g akım yoğunluğunda tekrarlanan test ile tüm elektrotlar arasında en yüksek kapasite geri kazanımının %30 oranına sahip elektroda ait olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar yüksek oranda silisyum eklemenin yapısal stabiliteyi bozduğu ve kapasite geri kazanımı olumsuz etkilediğini göstermektedir.

Uygun oranda gözenekli silisyum eklenmesi pilin kapasitesini arttırmakta ve kapasite geri kazanımını iyileştirmektedir. Ancak fazla miktarda katkılamanın ise elektrot yapısında çatlamalara, elektriksel iletkenliğin azalmasına ve iyon taşınımının engellenmesine neden olarak pil performansını azaltmaktadır. Bu sonuçlara göre en iyi oranın %30 olduğuna karar verilmiş ve uzun döngü şarj-deşarj testleri bu orana göre yapılmıştır.

Bu deneyin ikinci aşaması olarak farklı elektrolitler içerisinde (metanol, etanol ve propanol) sentezlenen gözenekli silisyumun pil performansı incelenmiştir. Sentezlenen gözenekli silisyum tozları %30 oranında NGO malzemesine eklenmiş ve böylece Li-iyon anot elektrot malzemeleri hazırlanmıştır.

Anodizasyon yöntemi kullanılarak farklı alkoller içerisinde gözenekli silisyum tozları sentezlenmiştir. Azot katkılı grafen oksit aktif materyaline %30 oranında gözenekli silisyum tozu eklenmiş ve hazırlanan bu elektrotların pil performansları karşılaştırılmıştır. Sentez yönteminde değiştirilen elektrolit türünün gözenekli silisyumun pil performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Şekil 4.25'de HF:MetOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkılanmış NGO elektrotları ile hazırlanmış yarım hücre düğme pil hücrelerine ait dönüşümlü voltametri eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.25: NGO ile %30 oranında a) HF:MetOH:dH₂O ve b) HF:PropOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların CV'leri.

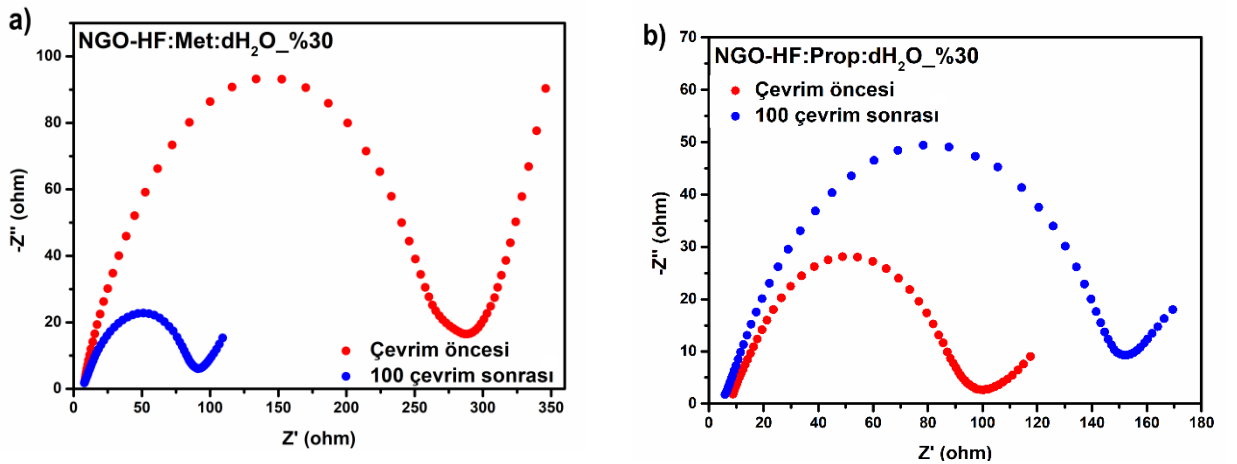
HF:MetOH:dH₂O elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO elektrotlarının CV grafiklerinde ikinci çevriminde 0.1 V potansiyel değerinin altında oldukça keskin olan katodik pik kristalize silisyumun lityumlama sürecini temsil eder. katodik taramasında 0.05 V potansiyel değerindeki katodik pik silisyumun kristal fazdan amorf faza geçişini, lityum ve silisyumun alaşım oluşturma piklerini göstermektedir. Amorf silisyumun, LixSi alaşımının oluşumuna bağlı bir indirgeme pikidir. Lityum iyonlarının silisyum ve grafit içine yerleştiğini gösteren karakteristik bir piktir. Şarj işlemi sırasında 0.3 V ve 0.5 V potansiyel değerindeki anodik pikler ise lityum ile silisyumun 2 basamak halinde gerçekleşen, amorf LixSi alaşımından amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir.

HF:Prop:dH₂O elektroliti içinde sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO elektrotlarının CV'de ikinci çevriminde 0.1 V potansiyel değerinin altında oldukça keskin olan katodik pik kristalize silisyumun lityumlama sürecini temsil eder. Katodik taramasında 0.06 V potansiyel değerindeki katodik pik silisyumun kristal fazdan amorf faza geçişini, lityum ve silisyumun alaşım oluşturma piklerini göstermektedir. Amorf silisyumun, LixSi alaşımının oluşumuna bağlı bir indirgeme pikidir. Lityum iyonlarının silisyum ve grafit içine yerleştiğini gösteren karakteristik bir piktir. Şarj işlemi sırasında 0.5 V potansiyel değerindeki anodik pik ise amorf LixSi alaşımından amorf silisyuma faz geçişini belirtmektedir (Ge vd., 2012; BİLİCİ, 2017; Yuca, 2017; Bai vd., 2020; Gursu vd., 2021).

Şekil 4.25 a) ve b)'de ilk çevrimlerde lityumlama yani deşarj reaksiyonu sırasında ilk döngüde gerçekleşip sonraki çevrimde gerçekleşmeyen yaklaşık 1 V potansiyel değerinde geniş ve zayıf indirgeme piki elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen tersinmez katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumunu ifade eder.

Özetle, NGO'ya farklı elektrolitler içerisinde sentezlenen katkılanmış gözenekli silisyuma ait elektrotların ikinci döngü CV'leri incelendiğinde lityum çıkışı (delithasyon) sırasında yaklaşık 0.5 V'de meydana gelen geniş ve şiddetli pik, Li-Si alaşımlama reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Diğerlerinden farklı olarak Şekil 4.25 a)'da 0.3 V potansiyel değerinde ikinci bir anodik pik görülmektedir. Şekil 4.25 b)'de ise ikinci anodik pik 3.1 V potansiyel değerindedir. İki geniş anodik pikinin oluşmasının nedeni, küçük boyuttaki gözenekli silisyum partiküllerde Li^+ iyon transferinin sınırlı olmasıdır. Bu durum, iki keskin ve net pik yerine kademeli bir delithasyon mekanizmasına neden olur.

Azot katkılı grafen oksit (NGO) ve farklı çözücüler (MetOH, EtOH ve Prop) kullanılarak sentezlenen gözenekli silisyum katkılı NGO elektrotların elektrokimyasal kinetik ve direnç özelliklerini incelemek amacıyla, 500 mA/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen çevrim öncesi ve 100 şarj-deşarj döngüsü sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, 1 MHz ile 10 mHz frekans aralığında, 10,0 mV genlikte bir sinüs dalgası uygulanarak yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nyquist eğrileri Şekil 4.26'de gösterilmektedir. Spektrumlar, eşdeğer devre modeli kullanılarak fitleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de detaylandırılmıştır.



Şekil 4.26: NGO ile %30 oranında a) HF:MetOH:dH₂O ve b) HF:PropOH:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların EIS spektrumları. |

Bu deneyde, farklı çözücüler (MetOH, EtOH ve Prop) katkılanmış azot katkılı grafen oksit (NGO) numunelerinin, bir önceki deneyde en iyi performans sunan katkı oranı kullanılarak HF:çözücü:dH₂O (%30) hazırlanmış NGO numunelerinin çevrim öncesi ve 100 döngü sonrası elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. R_s , elektrolit direnci, iyi iyonik iletkenliği; R_{SEI} ara yüzey film direnci, kararlı bir SEI tabakası; CPE, kapasitans davranışı, malzeme yüzeyinin pürüzsüzlüğünü ve W, Warburg empedansı, iyon difüzyonunu temsil eder.

Tablo 4.7: NGO ile %30 oranında HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum katkısıyla elde edilen elektrotların EIS verileri.

Aktif Malzeme	R_s	R_{SEI}	CPE	W
NGO	5,731	65	3,91E-01	3,39E-04
NGO-100 döngü sonrası	3,789	86	1,63E-01	4,31E-04
NGO/HF:MetOH:dH ₂ O_%30	8,60E-01	296	1,58E-01	1,86E-04
NGO/ HF:MetOH:dH ₂ O_%30-100 döngü sonrası	4,935	91	1,06E-01	3,61E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%30	3,756	138,8	685,7	3,19E-04
NGO/HF:EtOH:dH ₂ O_%30-100 döngü sonrası	5,086	100	8,81E-02	4,02E-04
NGO/HF:Prop:dH ₂ O_%30	4,714	96,3	2,86E-01	2,73E-04
NGO/HF:Prop:dH ₂ O_%30-100 döngü sonrası	2,420	159	1,97E-01	4,17E-04

NGO elektrodunun çevrim öncesi R_s değerinin yüksek ve R_{SEI} değerinin düşük olması stabil bir ara yüzey tabakasına sahip olduğunu gösterir. Ancak 100 çevrim sonrasında tersi durum gerçekleşmiş ve R_s değeri azalırken R_{SEI} değerinin artması ara yüzey tabakasının değiştiği ve SEI tabakasının oluştuğunu göstermektedir.

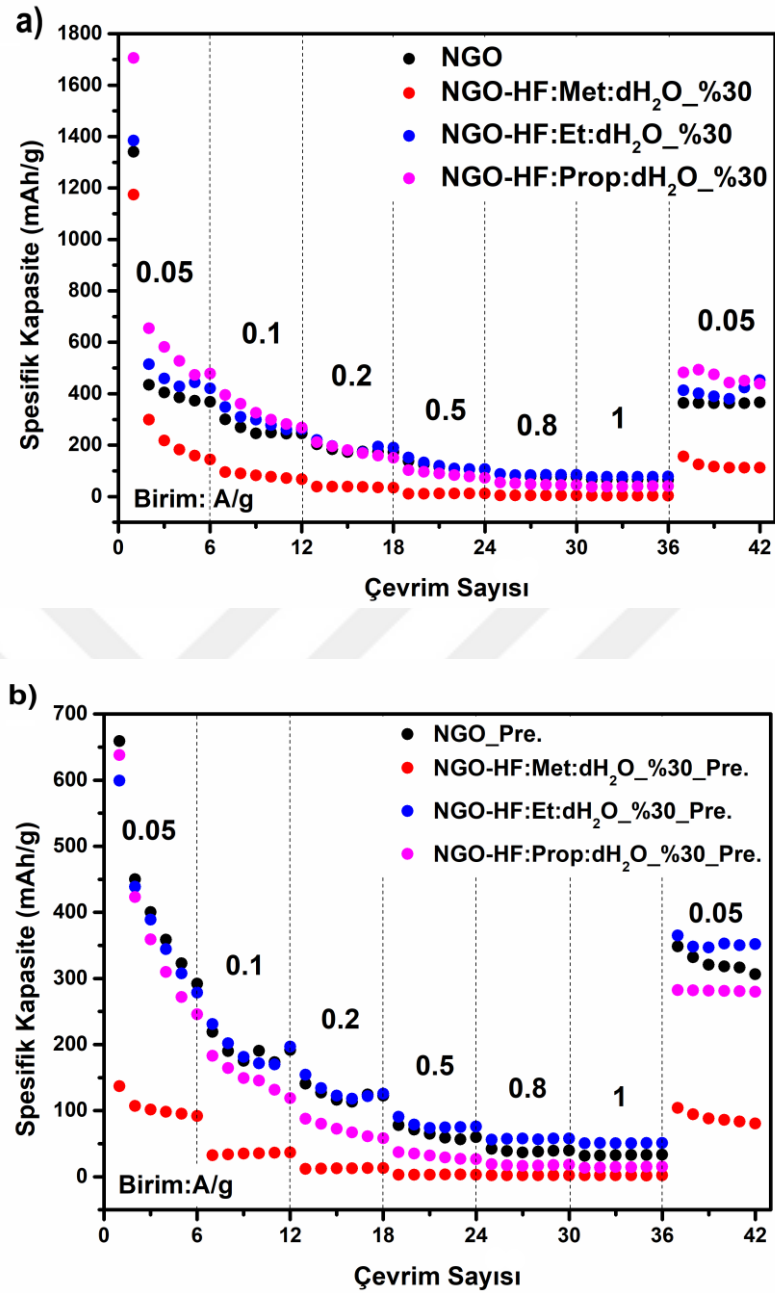
HF:MetOH:dH₂O (%30) modifikasyonu ile yapıya gözenekli silisyum eklenmiştir. Çevrim öncesi R_s değeri düşük ve R_{SEI} değeri yüksektir bu sonuç yüzeyde belirgin bir ara yüzey filmi oluştuğunu göstermektedir. CPE değerinin düşük olması aktif yüzey alanının sınırlı olduğunu gösterir. 100 çevrim sonrasında R_s değeri artarken R_{SEI} değeri azalmıştır. Bu durum, yüzeyde oluşan SEI tabakasının stabil olduğu ve iyon iletimini iyileştirdiğini göstermektedir. CPE değerindeki azalma kapasitesinin azalmasına işaret eder.

HF:EtOH:dH₂O (%30) katkılanması sonucunda, çevrim öncesi R_s değeri düşük ve R_{SEI} değeri oldukça yüksektir. CPE değerindeki artış gözenekli silisyum katkısının yüzey alanını genişlettiği ve yüksek kapasitans değeri sunduğunu göstermektedir. W değerinin sabit olması iyi bir iyon difüzyonunu gösterir. 100 döngü sonrasında ise R_s ve R_{SEI} değerleri artmış ve CPE değeri düşmüştür. Bu silisyumun hacim genişlemesiyle birlikte malzeme kaybına neden olduğu ve yüzey alanının azaldığını ve kapasite kaybı ile sonuçlanacağına işaret eder.

Diğer taraftan, HF:Prop:dH₂O (%30) oranı, çevrim öncesi R_s ve R_{SEI} değerlerinin dengeli ve yüzeyde kararlı bir yapının olduğunu gösterir. CPE değeri sonucunda göre aktif yüzey alanının iyi ve dengeli bir şekilde dağıldığını göstermektedir. 100 döngü sonrasında R_s değerinin azalması ve R_{SEI} değerini artması yüzeyde iyi bir iyon iletkenliği ve ara yüze film karalığının dengeli olduğunu ve CPE değeri sınırlı kapasite kaybı ile sonuçlandığını göstermektedir (Steinhauer vd., 2017; Nara vd., 2019; Choi vd., 2020; Beheshti vd., 2022).

Sonuç olarak, gözenekli silisyum aktif yüzey alanını genişleterek çevrim öncesi kapasitansı arttırmıştır. HF:Prop:dH₂O (%30) modifikasyonu, uzun çevrim ömrü için kararlı bir pil performansı sunmaktadır. Hem çevrim öncesi hem de çevrim sonrası performans açısından değerlendirildiğinde iyi bir iyon iletimine sahip, en kararlı ve iyi bir pil performansı sunarak, pil performansı optimizasyonu için tercih edilebilir bir seçenek olarak öne çıkmaktadır.

Azot katkılı grafen oksit (NGO) ve HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının %30 oranında NGO aktif malzemesiyle katkılanmasıyla elde edilen kompozit elektrotların 0.02 - 3.4 V çalışma potansiyeli aralığında 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1 ve 0.05 A/g akım yoğunluklarında uzun döngü şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pillere ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilerek ön lithasyonlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan pillerin kapasiteleri Şekil 4.27'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.27: NGO ve NGO katkılı HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O pillerine ait uzun döngü boyunca farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

Ön lithasyon işlemi uygulanmadan yapılan testler incelendiğinde düşük akım yoğunluğunda propanol içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun başlangıç kapasitesinin en yüksek olduğu görülmektedir. Propanol ortamı gözenekli silisyumun aktif yüzey alanını artırarak lityum iyon depolama kapasitesini önemli miktarda arttırmıştır. Metanol ortamında sentezlene silisyum

tozu ise aralarında en düşük başlangıç kapasitesine sahiptir. Akım yoğunluğu arttırıldığında tüm elektrotların kapasitesinde azalma görülmektedir. Ancak propanol içerisinde üretilen toz ile yapılan katkılamanın daha iyi ve dayanıklı performans sergilediği sonucuna ulaşılmaktadır. Yüksek akım yoğunluğunda, etanol ortamı pilin kapasitesini stabil bir şekilde korumaya olanak sağladığı görülmektedir. Tekrar 0.05 A/g akım yoğunluğunda yapılan test ile kapasite geri kazanımı incelenmiştir. Propanol ile sentezlenen gözenekli silisyumun en iyi kapasite geri kazanıma sahip olduğu görülmektedir. Etanol ortamında sentezlenen toz propanol kadar iyi olmasa da iyi bir toparlama göstermektedir.

Sonuç olarak gözenekli silisyumun hem kapasite hem de çevrim boyunca dayanıklılığı konusunda lityum iyon pillerde iyi bir performans gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Başlangıç kapasitesi, geri kazanımı ve çevrim stabilitesi konusunda propanol içerisinde üretilen silisyum tozlarının diğer elektrolitlere göre çok daha iyi performans sergilediği görülmektedir. Propanol ortamında sentezlenen gözenekli silisyumun yapısı lityum iyonlarını yapıda etkili bir şekilde tutmasını sağlamış ve kapasite kaybını sınırlayarak uzun döngülerde stabiliteyi arttırmıştır. Etanol geri kazanımda iyi bir kararlılık göstererek propanole yakın bir sonuç sergilemiştir. NGO'ya gözenekli silisyum eklemenin enerji depolama performansını önemli ölçüde arttırdığı fark edilmektedir. Metanol ortamında sentezlenen silisyum, en düşük başlangıç kapasitesi sergilemiştir ayrıca döngü boyunca hızlı bir kapasite kaybı yaşamıştır. Metanol ortamında üretilen gözenekli silisyumun gözenek yapısının lityum iyon piller için destekleyici olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. Bu çalışmayla, elektrolit türünün gözenekli silisyum yapısını değiştirdiğini ve lityum iyon depolama kapasitesinde çok büyük etkileri olduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 4.27 b)'de ön lithasyon işlemi uygulanmış elektrotların farklı akım yoğunluklarında kapasite stabiliteleri karşılaştırılmıştır. Ön lithasyon işleminde düşük akım yoğunluğunda (0.01 A/g) deşarj ve şarj işlemi gerçekleştirilerek elektrot yüzeyinde homojen ve kararlı bir katı elektrolit arayüzeyi oluşması amaçlanmıştır.

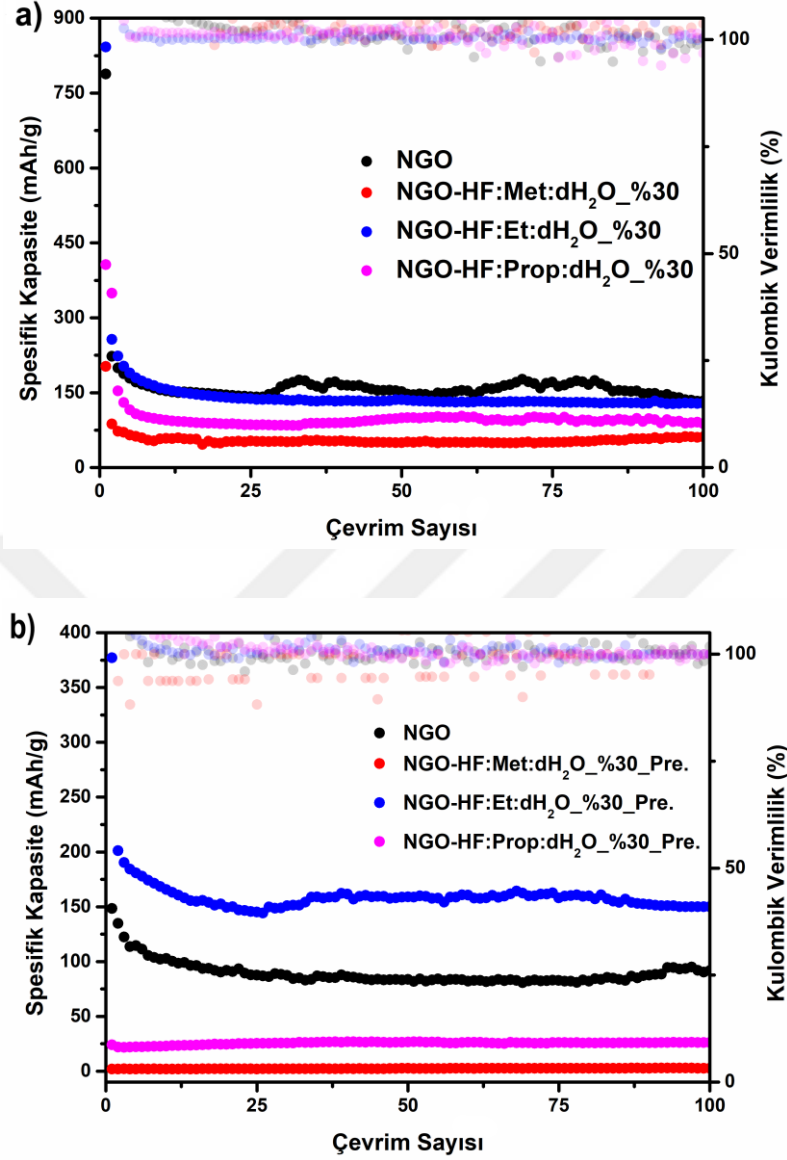
Ön lithasyon sonrasında gerçekleştirilen elektrokimyasal test sonucu incelendiğinde düşük akım yoğunluğunda azot katkılı grafen oksit elektrotların yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ancak çevrim sayısı arttıkça kapasitesi büyük ölçüde azalmıştır. Farklı alkollerde sentezlenen gözenekli silisyum elektrotlar oldukça farklı performans sergilemektedirler. Metanol ortamında sentezlenen tozun başlangıç kapasitesi çok düşük

olmasına rağmen kapasite kaybı diğer pillere göre oldukça yavaştır. Metanol içerisinde üretilen silisyum tozunun döngü kararlılığı incelendiğinde iyi bir performans sergilediği görülmektedir. Etanol ortamında sentezlenen toz, yüksek başlangıç kapasitesine sahip olup, sınırlı kapasite kaybı sergilemektedir. Propanol ortamında sentezlenen gözenekli silisyum tozu ise çevrim boyunca kapasite kaybını koruyamadığı görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça NGO elektrodu belirgin şekilde kapasite kaybı yaşamaktadır. Metanol ortamı ise diğer pillere göre kapasitesini daha iyi koruduğu görülmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında etanol ortamı, daha stabil bir kapasite ve iyi bir performans sergilemektedir. Düşük akım yoğunluğunda tekrarlanan testte ise en iyi geri kazanım pil performansı etanol ortamında sentezlene gözenekli silisyuma aittir.

Sonuç olarak, test öncesi pillere uygulanan ön lithasyon işleminin kapasite kaybını yavaşlattığı ve performansı iyileştirdiği sonucuna varılmaktadır. Etanol ortamında sentezlenen gözenekli silisyum tozlarıyla yapılan kompozit piller, yüksek akım yoğunluklarında yüksek kapasiteye sahiptir ve çevrim boyunca kararlı bir kapasite sergilemiştir.

Ön lithasyon yapılmayan piller yüksek başlangıç kapasitesine sahip olmasına rağmen ikinci döngüden itibaren kapasite kaybı belirgin şekilde görülmektedir. İlk çevrim sırasında meydana gelen katı elektrolit arayüzeyinin oluşması sonucu kapasitede bu denli kaybın yaşandığı düşünülmektedir. Ön lithasyon uygulandıktan sonra ise elektrotların kapasite kaybının daha kontrollü olduğu görülmektedir. Ön lithasyon işlemiyle elektrotların yapısında meydana gelen hacim genişlemesi kontrol altına alınarak yapıdaki bozulma yavaşlatılmıştır. Bu şekilde daha kararlı performans gösteren piller elde edilmiştir.

Azot katkılı grafen oksit (NGO) ve HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O elektrolitleri içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarının %30 oranında NGO aktif malzemesiyle katkılanmasıyla elde edilen kompozit elektrotların 0.5 A/g akım yoğunluğunda, 100 çevrim boyunca şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pillere ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilerek ön lithasyonlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan pillerin kapasiteleri Şekil 4.28'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.28: NGO ve NGO katkılı HF:MetOH:dH₂O, HF:EtOH:dH₂O ve HF:Prop:dH₂O pillerine ait 100 döngü boyunca 0.5 A/g akım yoğunluğunda şarj-deşarj testleri a) ön lithasyon işlemi uygulanmayan piller ve b) ön lithasyonlama işlemi gerçekleştirilen pillere ait.

Ön lithasyon işlem uygulanmadan yapılan testler incelendiğinde en yüksek başlangıç kapasitesi etanol ortamında sentezlenen gözenekli silisyum katkılı kompozit elektroda aittir. Ayrıca diğer elektrotlara göre döngü stabilitesi konusunda kararlı bir performans sergilemiştir. Etanol ortamında yapılan sentezle gözenekli silisyumun yüzey alanı artırılarak daha fazla aktif alan sağlanmaktadır. İkinci döngü itibariyle tüm elektrotların kapasiteleri büyük ölçüde azalmıştır. Metanol ortamında sentezlenen silisyum tozlu kompozit malzemenin başlangıç kapasitesi diğer elektrotlar göre düşük olsa da döngü boyunca kapasitesini korumuş ve daha az kapasite kaybı

göstermiştir. İlk çevrimde kapasitesi yaklaşık 202 mAh/g iken ikinci döngüde 87 mAh/g'ye düşmektedir. 100. Döngü sonunda kapasitesinin %30'unu korumayı başarmıştır. Etanol kompoziti ise ilk döngüde 841 mAh/g yüksek başlangıç kapasitesine sahip olsa da 100.döngüde 128 mAh/g'ye düşerek kapasitesinin %15'ini korumuştur.

Sonuç olarak, yüksek kapasiteye sahip olması ve döngüler boyunca stabil bir kapasite göstermesi nedeniyle etanol ortamında üretilen gözenekli silisyum tozları katkılanarak elde edilen kompozit elektrot daha iyi bir pil performansı sunmuştur. Gözenekli silisyum eklenmesi başlangıç kapasitelerini büyük oranda arttırmış ancak çevrim boyunca kapasitede kayıplar olduğu görülmüştür. Bu durum ilk döngüde yapısında meydana gelen bozulma ve katı elektrolit arayüzeyi tabakasının oluşumu gibi etkenlere bağlı olarak kapasite kaybını hızlandırmıştır. Ön lithasyon işlemi uygulanmadığı için kapasite kayıpları daha belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır.

Şekil 4.28 b)'de ön lithasyon işlemi uygulanmış elektrotların 0.5 A/g akım yoğunluğunda kapasite stabiliteleri karşılaştırılmıştır. Ön lithasyon işleminde düşük akım yoğunluğunda (0.01 A/g) deşarj ve şarj işlemi gerçekleştirilerek elektrot yüzeyinde homojen ve kararlı bir katı elektrolit arayüzeyi oluşması amaçlanmıştır.

Ön lithasyon sonrasında gerçekleştirilen elektrokimyasal test sonucu incelendiğinde etanol ortamında sentezlenen gözenekli silisyum katkılı elektrot yüksek bir başlangıç kapasitesine sahiptir. Yapıya gözenekli silisyum eklemek pil performansını iyileştirdiği görülmektedir. Etanol ortamında yapılan sentezin gözenek yapısına etki ederek lityum iyonlarını depolayabileceği aktif alanlar sağlamıştır. Bu sayede yüksek kapasiteye sahip elektrot materyali geliştirilmiştir. Çevrim boyunca metanol ve propanol ortamında sentezlenen silisyum tozlarıyla yapılan katkılama işleminde düşük kapasite göstermesine rağmen stabil bir döngü sağlamıştır ancak lityum iyon piller için yeterli bir sonuç değildir. Etanol ortamında yapılan sentezle katkılanan elektrot, ilk döngüden sonra kapasitesinde hızlı bir kayıp meydana gelse de sonraki çevrimlerde daha kararlı bir döngü elde etmiştir (Yoshio, Tsumura ve Dimov, 2006; Lin vd., 2016; C. Chen vd., 2017; Yuca, 2017; Xu, Ma ve Jin, 2018; Fan vd., 2019; Bai vd., 2020).

Sonuç olarak, ön lithasyon işlemiyle elektrotlarda kapasite stabilitesi artırılmış ve kapasite kaybı sınırlandırılmıştır. Farklı alkollerde sentezlenen gözenekli silisyum katkılı elektrotlar karşılaştırıldığında etanol ortamında üretilen toz ile yapılan kompozit elektrodun başlangıç kapasitesinin yüksek olduğu ve uzun çevrim performansı yönünden üstün olduğu

görülmektedir. Etanol ortamı, sentez sırasında silisyumun yapısında lityum iyonlar için etkili bir bölge meydana getirerek yüksek performans sağlamasında etkili olmuştur.

Ön lithasyon uygulanmayan piller yüksek başlangıç kapasitesine sahip olmasına rağmen ikinci döngüden itibaren kapasite kaybı belirgin şekilde görülmektedir. İlk çevrim sırasında meydana gelene katı elektrolit arayüzeyinin oluşması sonucu kapasitede bu denli kaybın yaşandığı düşünülmektedir. Ön lithasyon işlemiyle başlangıçtaki çevrimde SEI tabakasının oluşumunu önleyerek lityum iyonlarının kaybı sınırlandırılmıştır. Ön lithasyon uygulandıktan sonra elektrotların kapasite kaybının daha kontrollü olduğu görülmektedir. Ön lithasyon işlemiyle elektrotların yapısında meydana gelen hacim genişlemesi kontrol altına alınarak yapıdaki bozulma süreci yavaşlatılmıştır. Bu şekilde daha stabil performans gösteren piller elde edilmiştir. |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Lityum iyon bataryalar, elektronik ev aletlerinden elektrikli araçlara ve enerji depolama sistemlerine kadar geniş kullanım alanına sahiptir. Uzun çevrim ömrü ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen günümüzde enerji talebini karşılamak için geliştirilmesi gerekmektedir. Lityum iyon bataryalarda yüksek çevrim ömrü ve uygun maliyeti sebebiyle grafit anot elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır ancak sınırlı bir kapasiteye sahiptir.

Silisyum, lityum iyon pillerde yüksek kapasiteye ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektrot malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Ancak silisyumun lityum ile alaşım oluşturma sırasında meydana gelen hacim genişlemesi ve buna bağlı olarak elektrot yapısında meydana gelen mekanik stres, çevrim kararlılığını olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple lityum iyon bataryalarda, elektrot malzemesi olarak silisyumun gözenekli formu, hacim genişlemesini bastırmak ve elektrot yüzeyinde meydana gelen bozulmaları azaltmak için tercih edilmektedir. Mikro ve makro boyutunda gözeneklere sahip silisyum yapısı, geniş bir yüzey alanına sunar. Bu durum lityum iyonlarının elektrot ile daha iyi etkileşime girmesini ve kolay bir şekilde difüzyon olmasını sağlar. Ancak silisyumun iletkenliğinin düşük olması ve özellikle yüksek akım yoğunluklarında gözenekli yapıların hızla dolması ve yapı bütünlüğünün bozulması gibi durumlarda hızlı kapasite kaybı yaşanabilir. Bu sebeple, gözenekli silisyum elektrotların elektrot tasarımı iyileştirilmeli ve daha dayanıklı karbon malzemelerle modifiye edilmesi elektrot performansını arttırmakta etkili olabilir.

Yapılan tez çalışması kapsamında, gözenekli silisyum grafit ve grafen materyalleriyle kompozit yapılarak, daha kararlı bir kapasite koruma yeteneğine sahip elektrotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gözenekli silisyum ile yapılan hibrit elektrotların yüksek başlangıç kapasitelerine sahip olmasına rağmen döngü kararlılığını koruyamadığı görülmüş ardından bu piller ön lithasyon işlemi uygulanarak döngü kararlılığını ve pil performansını iyileştirmede etkili bir strateji ortaya koymuştur. Gözenekli silisyum kompozit elektrotlarının, ön lithasyon işlemleri sonucunda kararlı bir performans sergilediği ve gözenekli yapıların hacim genişlemesini tamponlandığı bu sayede döngü stabilisini sağladığı görülmektedir. Bu çalışmada, HF:EtOH elektroliti içerisinde sentezlenen gözenekli silisyumun, grafit ve grafen ile katkılanması sonucunda yenilikçi bir anot malzemesi geliştirilmiş ve ön lithasyon işlemiyle

kapasitesindeki kararlılık, bu elektrotların yüksek performans ve çevrim kararlılığı gerektiren uygulamak için elverişli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Silisyumun yüksek iletkenliğe ve esnekliğe sahip grafit ve grafen ile kombinasyonu, silisyumun hacminin genişlemesini bastırmada görev alarak, silisyumun mekanik dayanımını arttırmış ve daha iyi çevrim kararlılığı sunmuştur. Ayrıca bu karbon yapıları, lityum iyonlarının difüzyonunu hızlandırmada etkili olduğu görülmektedir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında, farklı alkoller (metanol, etanol ve propanol) içerisinde sentezlenen gözenekli silisyum tozlarıyla katkılanan azot katkılı grafen oksit (NGO) elektrotlarının pil performansları incelenmişti. NGO'nun yüksek iletkenlik ve yapısal kararlılığı bu kombinasyona sahip pillerin performansını etkili bir şekilde arttırmıştır. Ayrıca sentez yöntemindeki parametrelerin değiştirilmesi elektrot performansı üzerindeki etkisi dikkat çekmektedir. Alkollerin farklı polariteleri, yüzey gerilimleri gibi özellikleri gözenekli silisyumun yapısını ve gözenek boyutunu etkilemektedir. Farklı elektrolit ortamının gözenekli silisyumun yüzey alanını, gözenek boyutunu önemli miktarda değiştirdiği ve buna bağlı olarak pil performansında değişikliklere neden olduğu sonucuna varılmaktadır.

Metanol, yüksek polaritesi ve düşük molekül ağırlığına sahiptir. Bu ortamda sentezlenen gözenekli silisyumun daha küçük ve homojen gözeneklere sahip olması beklenmektedir. Metanol ortamı, silisyum yüzeyinde yüksek yüzey alanına sahip mikro gözenekler oluşturmaktadır. Bu durum, lityum iyonlarıyla iyi bir şekilde etkileşime girmesi beklense de küçük boyutlara sahip gözenekli yapı silisyumun hacim değişimine ve mekanik stresine karşı etkili olmamış, böylece düşük kapasite ve döngü stabilitesine neden olmuştur.

Propanol, büyük molekül boyutuna ve düşük polariteye sahip olduğundan dolayı silisyum yapısında büyük ve düzensiz gözeneklere neden olabilir. Propanol ortamı silisyum yüzeyinde mezo ve makro gözenekli yapı meydana getirir. Yüzey alanı diğer alkollere göre daha düşüktür. Büyük gözeneklere sahip olması, lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırırsa da düşük yüzey alanı, kapasitesini sınırlamaktadır. Düşük akım yoğunluklarında, yüksek kapasite sağlamasına rağmen yüksek akım yoğunluklarında, yüksek hızda iyon akışı sırasında hacim değişikliğine karşı mekanik dayanıklılığının sınırlı olması sebebiyle ciddi kapasite kaybı yaşadığı görülmektedir.

Etanol ise metanolden daha az ve propanolden daha yüksek polariteye sahiptir. Etanol ortamı, silisyum yüzeyinde mikro ve mezo gözenekli yapı meydana getirir. Bu durum, silisyum yapısında dengeli, büyük ve düzenli gözenekler oluşmasını sağlamaktadır. Gözenek yapısı, düşük ve yüksek akım yoğunluklarında hacim şişmesi ve büzülmesine karşı dayanıklı olmaktadır. Bu sayede daha yüksek ve kararlı bir kapasite sergilemektedir. Gözenekler, lityum iyonlarıyla daha iyi bir etkileşime girerek, iyi bir uyum sağlamaktadır.

Sonuç olarak, sentez parametrelerinin optimize edilmesi, silisyumun gözenekli yapısı ve buna bağlı olarak pil performansını arttırması açısından önem taşımaktadır.

Elektrotların, ön lithasyon uygulanmış ve uygulanmamış test sonuçları incelendiğinde ön lithasyon uygulanmayan elektrotların başlangıç kapasitelerinin yüksek olduğu ancak ilk döngüden sonra çok hızlı bir kapasite kaybı yaşadığı ve çevrimler boyunca kararlı bir performans sergilemediği görülmektedir. Silisyum elektrotta meydana gelen bu kaybın nedeni şarj-deşarj sırasında silisyumun yapısında meydana gelen hacim değişimi, elektrodun yüzünde meydana gelen çatlaklar ve SEI tabakasının düzensiz olmasından kaynaklanmaktadır. Ön lithasyon uygulanmış elektrotlarda ise başlangıç kapasiteleri büyük miktarda azalmış ancak çevrimler boyunca daha kararlı bir kapasite sağlamışlardır. Bu durum, ön lithasyon işlemi uygulanan gözenekli silisyum elektrotların yapılarının, lityum iyon kayıplarını azalttığı ve daha kararlı bir SEI tabakası oluşumunu sağladığını göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında, gözenekli silisyumun, lityum iyon bataryada elektrot malzemesi olarak kullanılmasıyla enerji depolama performansını arttırmada etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip olan gözenekli yapı, lityum iyonlarının depolanması ve difüzyonunu kolaylaştırarak yüksek performanslı elektrotlar elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca iletkenliği yüksek, iki boyutlu karbon malzemelerle yapılan katkılama işlemi, bataryaların kapasitelerini ve uzun çevrim kararlılığını iyileştirmektedir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, gözenekli silisyumun sentez koşulları, katkı oranı ve kompozit elektrot yapısındaki iletken malzeme türü, pil performansını belirgin bir şekilde etkilemektedir. Yüksek kapasiteye sahip olan silisyumun, anodizasyon yöntemiyle ucuz ve kolay bir şekilde kristal formdan gözenekli forma dönüştürülmesi, enerji depolama endüstrisinde devrim niteliği taşımaktadır. Ayrıca katkılanan karbon malzemesinin uygun maliyetli ve sürdürülebilir olması bu çalışmayı değerli kılan başka bir etkidir. |

KAYNAKLAR

[Abdullah, A. ve Mohammed, A. (2019) “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review”, *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX* [Preprint].

Ağcabay, E.E. (2013) *Anodizasyon koşullarının gözenekli silisyum esaslı hidrojen pili parametrelerine etkisi*. Yıldız Technical University.

Alkarmo, W. vd. (2017) “Nanostructured 3D porous hybrid network of N-doped carbon, graphene and Si nanoparticles as an anode material for Li-ion batteries”, *New Journal of Chemistry*, 41(19), ss. 10555–10560. Available at: <https://doi.org/10.1039/C7NJ02154B>.

Aneke, M. ve Wang, M. (2016) “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review”, *Applied Energy*, 179, ss. 350–377. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>.

Apergis, N. ve Payne, J.E. (2012) “Renewable and non-renewable energy consumption-growth nexus: Evidence from a panel error correction model”, *Energy Economics*, 34(3), ss. 733–738. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2011.04.007>.

Ariff, R. ve Sheng, C.K. (2021) “Etching characteristics of si wafer thinning in HF/H₂O binary solution for microelectronic and nanopackaging applications”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 16(3). Available at: <https://doi.org/10.15251/djnb.2021.163.809>.

Armand, M. ve Tarascon, J.-M. (2008) “Building better batteries”, *Nature*, 451(7179), ss. 652–657. Available at: <https://doi.org/10.1038/451652a>.

Arvas, M.B., Gencten, M. ve Sahin, Y. (2021) “One-step synthesized N-doped graphene-based electrode materials for supercapacitor applications”, *Ionics*, 27(5), ss. 2241–2256. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03986-2>.

Aurbach, D. (2002) “Understanding Batteries”, *Electrochimica Acta*, 47(21), s. 3561. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00284-0).

Aurbach, D. vd. (2003) “On the behavior of different types of graphite anodes”, *Journal of Power Sources*, 119–121, ss. 2–7. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00115-0).

Avar, B. ve Panigrahi, M. (2022) “Synthesis and Characterization of Binary Reduced Graphene Oxide/Metal Oxide Nanocomposites”, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23(1), ss. 101–112. Available at: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.101-112>.

Aydin Yüksel, S. (2010) *Gözenekli silisyum tabanlı sensörlerin hazırlanması ve incelenmesi*. Yıldız Technical university.

Bai, L.-Z. vd. (2013) “A comparative study of electrochemical performance of graphene sheets, expanded graphite and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries”,

Electrochimica Acta, 107, ss. 555–561. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.032>.

Bai, M. vd. (2020) “Encasing Prelithiated Silicon Species in the Graphite Scaffold: An Enabling Anode Design for the Highly Reversible, Energy-Dense Cell Model”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), ss. 47490–47502. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12873>.

Balakrishnan, N.T. ve Prasanth, R. (2021) *Electrospinning for advanced energy storage applications*. Springer Nature.

Bang, B.M. vd. (2011) “Scalable approach to multi-dimensional bulk Si anodes via metal-assisted chemical etching”, *Energy & Environmental Science*, 4(12), s. 5013. Available at: <https://doi.org/10.1039/c1ee02310a>.

Başak, F.K. (2022) *BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN GÖZENEKLİ SİLİSYUM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU*. Kocaeli university.

Baum, Z.J. vd. (2022) “Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends”, *ACS Energy Letters*, 7(2), ss. 712–719. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602>.

Beheshti, S.H. vd. (2022) “Development, retainment, and assessment of the graphite-electrolyte interphase in Li-ion batteries regarding the functionality of SEI-forming additives”, *iScience*, 25(3), s. 103862. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103862>.

Berckmans, G. vd. (2017) “Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030”, *Energies*, 10(9), s. 1314. Available at: <https://doi.org/10.3390/en10091314>.

Bian, F. vd. (2020) “A new magnesium hydride route to synthesize morphology-controlled Si/rGO nanocomposite towards high-performance lithium storage”, *Electrochimica Acta*, 330, s. 135248. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135248>.

Bilici, B. (2017) *Sn Esaslı Anotların Elektrokimyasal Yöntemlerle Üretilmesi ve Lityum İyon Bataryalarda Kullanımlarının Değerlendirilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bokhari, S.W. vd. (2020) “Advances in graphene-based supercapacitor electrodes”, *Energy Reports*, 6, ss. 2768–2784. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.10.001>.

Brownson, D.A.C. ve Banks, C.E. (2014) *The Handbook of Graphene Electrochemistry, The Handbook of Graphene Electrochemistry*. London: Springer London. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6428-9>.

Brownson, D.A.C., Kampouris, D.K. ve Banks, C.E. (2011) “An overview of graphene in energy production and storage applications”, *Journal of Power Sources*, 196(11), ss. 4873–4885. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>.

Cai, H. vd. (2017) “Self-standing silicon-carbon nanotube/graphene by a scalable in situ approach from low-cost Al-Si alloy powder for lithium ion batteries”, *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids, 109, ss. 9–17. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.009>.

Casimir, A. (2016) *SILICON/GRAPHENE TUBE COMPOSITE ANODES IN LITHIUM-ION BATTERIES*. University at Buffalo,.

Chae, S. vd. (2020) “Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries”, *Angewandte Chemie International Edition*, 59(1), ss. 110–135. Available at: <https://doi.org/10.1002/anie.201902085>.

Chebiam, R.. vd. (2001) “Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 3(11), ss. 624–627. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00232-6](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00232-6).

Chen, C. vd. (2017) “An in situ iodine-doped graphene/silicon composite paper as a highly conductive and self-supporting electrode for lithium-ion batteries”, *RSC Advances*, 7(61), ss. 38639–38646. Available at: <https://doi.org/10.1039/C7RA06871A>.

Chen, T. vd. (2020) “Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems”, *Transactions of Tianjin University*, 26(3), ss. 208–217. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>.

Chen, Y. vd. (2017) “Porous Si@C coaxial nanotubes: layer-by-layer assembly on ZnO nanorod templates and application to lithium-ion batteries”, *CrystEngComm*, 19(8), ss. 1220–1229. Available at: <https://doi.org/10.1039/C6CE02595A>.

Cheng, X.-B. vd. (2017) “Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review”, *Chemical Reviews*, 117(15), ss. 10403–10473. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>.

Choi, W. vd. (2010) “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), ss. 52–71. Available at: <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>.

Choi, W. vd. (2020) “Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries”, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), ss. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.

Chou, S.-L. vd. (2010) “Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite”, *Electrochemistry Communications*, 12(2), ss. 303–306. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.024>.

Conway, B.E. (1999) “Similarities and Differences between Supercapacitors and Batteries for Storing Electrical Energy”, içinde *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, ss. 11–31. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6_2.

Dao, T.D. ve Jeong, H.M. (2015) “Graphene prepared by thermal reduction–exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene”, *Materials Research Bulletin*, 70, ss. 651–657. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.038>.

Das, R.S. ve Agrawal, Y.K. (2011) “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications”, *Vibrational Spectroscopy*, 57(2), ss. 163–176. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>.

David, L. vd. (2018) “Identifying degradation mechanisms in lithium-ion batteries with coating defects at the cathode”, *Applied Energy*, 231, ss. 446–455. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.073>.

Deguchi, M. vd. (2024) “Preparation of porous silicon using magnesiothermic reduction of porous silica glass and electrode characteristics for lithium-ion batteries”, *Journal of Materials Research*, 39(12), ss. 1758–1769. Available at: <https://doi.org/10.1557/s43578-024-01344-2>.

Deimede, V. ve Elmasides, C. (2015) “Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments”, *Energy Technology*, 3(5), ss. 453–468. Available at: <https://doi.org/10.1002/ente.201402215>.

Deschaines, T., Hodkiewicz, J. ve Henson, P. (2009) “Characterization of Amorphous and Microcrystalline Silicon using Raman Spectroscopy”, *ThermoFisher Application Note: 51735* [Preprint].

Dey, A.N. (1971) “Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 118(10), s. 1547. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.2407783>.

Diouf, B. ve Pode, R. (2015) “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy”, *Renewable Energy*, 76, ss. 375–380. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>.

Drysdale, D., O’Hara, T. ve Wang, C.H. (2011) “Characterisation and comparison of water and alcohol as catalysts in vapour phase HF etching of silicon oxide films”, içinde *DTIP 2011 - Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*.

Du, M. vd. (2014) “Synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide directly from nitrogen-doped graphene oxide as a high-performance lithium ion battery anode”, *RSC Adv.*, 4(80), ss. 42412–42417. Available at: <https://doi.org/10.1039/C4RA05544F>.

Elia, P. vd. (2016) “Determination of the average pore-size and total porosity in porous silicon layers by image processing of SEM micrographs”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, ss. 465–471. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.007>.

Entwistle, J., Rennie, A. ve Patwardhan, S. (2018) “A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond”, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(38), ss. 18344–18356. Available at: <https://doi.org/10.1039/C8TA06370B>.

Epp, J. (2016) “X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization”, içinde *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier, ss. 81–124. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.

Ermrich, M. ve Oppen, D. (2013) *XRD for the analyst: getting acquainted with the principles, PANalytical*.

Fan, P. vd. (2019) “Amorphous carbon-encapsulated Si nanoparticles loading on MCMB with sandwich structure for lithium ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 306, ss. 590–598. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.154>.

Fatima, N. vd. (2023) “Nanostructured Porous Silicon for Bone Tissue Engineering: Kinetics of Particle Degradation and Si-Controlled Release”, *Journal of Functional Biomaterials*, 14(10), s. 493. Available at: <https://doi.org/10.3390/jfb14100493>.

Feng, Z. vd. (2020) “A three-dimensional network of graphene/silicon/graphene sandwich sheets as anode for Li-ion battery”, *Thin Solid Films*, 693, s. 137702. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137702>.

Feyzi, E. vd. (2024) “A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives”, *Next Energy*, 5, s. 100176. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100176>.

Fransson, L. (2002) *Design and Characterisation of New Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Uppsala University.

Gaines, L. (2014) “The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course”, *Sustainable Materials and Technologies*, 1–2, ss. 2–7. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.10.001>.

Gan, L. vd. (2013) “A facile synthesis of graphite/silicon/graphene spherical composite anode for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 104, ss. 117–123. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.083>.

Ge, M. vd. (2012) “Porous Doped Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anode with Long Cycle Life”, *Nano Letters*, 12(5), ss. 2318–2323. Available at: <https://doi.org/10.1021/nl300206e>.

Ge, M. vd. (2013) “Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes”, *Nanotechnology*, 24(42), s. 422001. Available at: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001>.

Ge, M. vd. (2014) “Large-Scale Fabrication, 3D Tomography, and Lithium-Ion Battery Application of Porous Silicon”, *Nano Letters*, 14(1), ss. 261–268. Available at: <https://doi.org/10.1021/nl403923s>.

Ge, M. (2015) *Nanostructured Silicon for Lithium-Ion Battery Anode*. University of Southern California.

Geim, A.K. (2009) “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, 324(5934), ss. 1530–1534. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.

Georgakilas, V. (2014) *Functionalization of graphene*. John Wiley & Sons.

Goodenough, J.B. ve Gao, H. (2019) “A perspective on the Li-ion battery”, *Science China Chemistry*, 62(12), ss. 1555–1556. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9610-3>.

- Grey, C.P. ve Hall, D.S. (2020) “Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision”, *Nature Communications*, 11(1), s. 6279. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>.
- Grimaud, A. (2017) “Batteries: Beyond intercalation and conversion”, *Nature Energy*, 2(2), s. 17003. Available at: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.3>.
- Gursu, H. vd. (2021) “Production of chlorine-containing functional group doped graphene powders using Yucel’s method as anode materials for Li-ion batteries”, *RSC Advances*, 11(63), ss. 40059–40071. Available at: <https://doi.org/10.1039/D1RA07653A>.
- Gürsu, H. vd. (2019) “Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries”, *International Journal of Energy Research*, 43(10), ss. 5346–5354. Available at: <https://doi.org/10.1002/er.4618>.
- Gurunathan, S. vd. (2015) “Reduction of graphene oxide by resveratrol: a novel and simple biological method for the synthesis of an effective anticancer nanotherapeutic molecule”, *International Journal of Nanomedicine*, 10, s. 2951. Available at: <https://doi.org/10.2147/IJN.S79879>.
- Hamm, D. vd. (2002) “Silicon Anodization in HF Ethanoic Solutions”, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(6), s. C331. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.1473778>.
- Harb, N.H. ve Mutlak, F.A.H. (2021) “Production and characterization of porous silicon via laser-assisted etching: Effect of gamma irradiation”, *Optik*, 246, s. 167800. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167800>.
- Hatipoğlu, G. (2019) *Lityum iyon piller için metalurjik silisyum/knt/grafen çok fonksiyonlu anotların geliştirilmesi*. Sakarya University.
- HE, Q. (2019) *Si Nanostructured Composite as High Performance Anode Material for Next Generation Lithium-ion Batteries*. Illinois Institute of Technology.
- He, S. vd. (2021) “Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications”, *Energy & Fuels*, 35(2), ss. 944–964. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02948>.
- Herrera Hernández, H. vd. (2020) “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels”, içinde *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. IntechOpen. Available at: <https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- Herth, E. vd. (2016) “Investigation of amorphous SiOx layer on gold surface for Surface Plasmon Resonance measurements”, *Microelectronic Engineering*, 163, ss. 43–48. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.04.014>.
- Heth, C.L. (2019) “Energy on demand: A brief history of the development of the battery”, *Substantia*, 3(2). Available at: <https://doi.org/10.13128/Substantia-280>.
- Hu, R. ve Zhou, J. (2018) “A DFT study of Li adsorption on surface of Si clusters anchored N-doped defective graphene composite”, *Applied Surface Science*, 457, ss. 789–796. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.004>.

Huang, Y.-H. vd. (2016) “Top-down dispersion meets bottom-up synthesis: merging ultranano silicon and graphene nanosheets for superior hybrid anodes for lithium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(25), ss. 9986–9997. Available at: <https://doi.org/10.1039/C6TA03260E>.

Ibrahim, H., Ilınca, A. ve Perron, J. (2008) “Energy storage systems—Characteristics and comparisons”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5), ss. 1221–1250. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.01.023>.

Ikonen, T. vd. (2017) “Electrochemically anodized porous silicon: Towards simple and affordable anode material for Li-ion batteries”, *Scientific Reports*, 7(1). Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08285-3>.

Ismail, A.A., van de Voort, F.R. ve Sedman, J. (1997) “Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications”, içinde *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, ss. 93–139. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3).

Jeong, S. vd. (2016) “Hard carbon coated nano-Si/graphite composite as a high performance anode for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 329, ss. 323–329. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.089>.

Jin, Y. vd. (2017) “Scalable Production of the Silicon–Tin Yin-Yang Hybrid Structure with Graphene Coating for High Performance Lithium-Ion Battery Anodes”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(18), ss. 15388–15393. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00366>.

Jung, D.S. vd. (2013) “Spray Drying Method for Large-Scale and High-Performance Silicon Negative Electrodes in Li-Ion Batteries”, *Nano Letters*, 13(5), ss. 2092–2097. Available at: <https://doi.org/10.1021/nl400437f>.

Kang, B. ve Ceder, G. (2009) “Battery materials for ultrafast charging and discharging”, *Nature*, 458(7235), ss. 190–193. Available at: <https://doi.org/10.1038/nature07853>.

Kayacıoğlu, N.F. (2023) *Synthesis of Silicon-Graphene Composite Anode Via Magnetochemical Reduction of Silica Fume for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. Istanbul Technical University.

Kim, I.-C. vd. (2006) “Electrochemical characteristics of copper silicide-coated graphite as an anode material of lithium secondary batteries”, *Electrochimica Acta*, 52(4), ss. 1532–1537. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.055>.

Ko, M. vd. (2016) “Scalable synthesis of silicon-nanolayer-embedded graphite for high-energy lithium-ion batteries”, *Nature Energy*, 1(9), s. 16113. Available at: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.113>.

Kocyigit, N. vd. (2024) “One-step chronoamperometric synthesis of S, N co-doped graphene oxide electrodes for nonenzymatic electrochemical H₂O₂ sensor”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(34), s. 2196. Available at:

<https://doi.org/10.1007/s10854-024-13952-z>.

Kong, X. (2016) “Metal-free Si-doped graphene: A new and enhanced anode material for Li ion battery”, *Journal of Alloys and Compounds*, 687, ss. 534–540. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.150>.

Körpeoğlu, F.D. (2017) *Etanol ve diğer alkoller ile yıkamanın gözenekli silisyum tabanlı yakıt pillerinin verimine etkisinin incelenmesi*. yıldız technical university.

Korthauer, R. (2018) *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Editör R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>.

Kötz, R. ve Carlen, M. (2000) “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, 45(15–16), ss. 2483–2498. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).

Kretschmer, K.R. (2018) *Phosphate-based cathode materials for rechargeable batteries*. Technische Universität Braunschweig.

Krishna, D.N.G. ve Philip, J. (2022) “Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges”, *Applied Surface Science Advances*, 12, s. 100332. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.

Krüger, H. vd. (2020) “Large Scale Preparation of Freestanding Porous Silicon Anodes and Their Implementation in Lithium Ion Batteries”, *ECS Meeting Abstracts*, MA2020-01(2), ss. 455–455. Available at: <https://doi.org/10.1149/MA2020-012455mtgabs>.

Kumar, K.P. ve Saravanan, B. (2017) “Recent techniques to model uncertainties in power generation from renewable energy sources and loads in microgrids – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, ss. 348–358. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.063>.

Kuruçam, G. (2019) *Grafen-metal/metal oksitpolianilin nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi*. Ankara Üniversitesi .

Laçın, Ö. ve Dönmez, B. (2021) “Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım3, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi”, *European Journal of Science and Technology* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.31590/ejosat.1012387>.

Le, V.H. vd. (2020) “Fabrication and Electrochemical Behavior Investigation of a Pt-Loaded Reduced Graphene Oxide Composite (Pt@rGO) as a High-Performance Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells”, *International Journal of Photoenergy*, 2020, ss. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1155/2020/8927124>.

Di Lecce, D., Verrelli, R. ve Hassoun, J. (2017) “Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations”, *Green Chemistry*, 19(15), ss. 3442–3467. Available at: <https://doi.org/10.1039/C7GC01328K>.

Lee, H. vd. (2014) “A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries”, *Energy Environ. Sci.*, 7(12), ss. 3857–3886. Available at: <https://doi.org/10.1039/C4EE01432D>.

Lee, J. vd. (2012) “Chemical-Assisted Thermal Disproportionation of Porous Silicon Monoxide into Silicon-Based Multicomponent Systems”, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(11), ss. 2767–2771. Available at: <https://doi.org/10.1002/anie.201108915>.

Lee, W.-J. ve Chang, Y.-H. (2018) “Growth without Postannealing of Monoclinic VO₂ Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl₄ as Precursor”, *Coatings*, 8(12), s. 431. Available at: <https://doi.org/10.3390/coatings8120431>.

Li, D. vd. (2017) “Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation”, *Carbon*, 115, ss. 649–658. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.058>.

Li, J. (2012) “Understanding Degradation and Lithium Diffusion in Lithium Ion”, *PhD Dissertation* [Preprint].

Li, M. vd. (2014) “Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core-shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 248, ss. 721–728. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.012>.

Li, M. vd. (2018) “30 Years of Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Materials*, 30(33). Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.

Li, Q. (2016) *Silicon Anode Materials for Next Generation Lithium-Ion Batteries*. The University of Western Ontario.

Li, Q., Yin, L. ve Gao, X. (2015) “Reduction chemical reaction synthesized scalable 3D porous silicon/carbon hybrid architectures as anode materials for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance”, *RSC Advances*, 5(45), ss. 35598–35607. Available at: <https://doi.org/10.1039/C5RA05342K>.

Li, X. vd. (2019) “Self-assembly encapsulation of Si in N-doped reduced graphene oxide for use as a lithium ion battery anode with significantly enhanced electrochemical performance”, *Sustainable Energy & Fuels*, 3(6), ss. 1427–1438. Available at: <https://doi.org/10.1039/C9SE00027E>.

Li, Y. vd. (2023) “In Situ TEM Studies on Electrochemical Mechanisms of Rechargeable Ion Battery Cathodes”, *Small Structures*, 4(8). Available at: <https://doi.org/10.1002/sstr.202300001>.

Lin, J. vd. (2016) “Pomegranate-Like Silicon/Nitrogen-doped Graphene Microspheres as Superior-Capacity Anode for Lithium-Ion Batteries”, *Electrochimica Acta*, 215, ss. 667–673. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.147>.

Lin, N. vd. (2015) “Polyaniline-Assisted Synthesis of Si@C/RGO as Anode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1), ss. 409–414.

Available at: <https://doi.org/10.1021/am506404b>.

Liu, H.M. ve Jiang, X.Y. (2014) “Electrochemical lithium storage performance of Si/C based anode materials prepared by mechanical alloying”, *Materials Research Innovations*, 18(sup4), ss. S4-10-S4-14. Available at: <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000000638>.

Liu, Xianghong vd. (2016) “Graphene/N-doped carbon sandwiched nanosheets with ultrahigh nitrogen doping for boosting lithium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), ss. 1423–1431. Available at: <https://doi.org/10.1039/C5TA09066K>.

Liu, Xiaolin vd. (2016) “Scalable and Cost-Effective Preparation of Hierarchical Porous Silicon with a High Conversion Yield for Superior Lithium-Ion Storage”, *Energy Technology*, 4(5), ss. 593–599. Available at: <https://doi.org/10.1002/ente.201500400>.

Liu, Y. vd. (2009) “Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors”, *Journal of Power Sources*, 189(1), ss. 733–737. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.016>.

Loni, A. vd. (2011) “Extremely High Surface Area Metallurgical-Grade Porous Silicon Powder Prepared by Metal-Assisted Etching”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(5), ss. K25–K27. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.3548513>.

Lu, J. vd. (2018) “High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *Electrochemical Energy Reviews*, 1(1), ss. 35–53. Available at: <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-4>.

Lubert, K. ve Kalcher, K. (2010) “History of Electroanalytical Methods”, *Electroanalysis*, 22(17–18), ss. 1937–1946. Available at: <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>.

Luo, X. vd. (2015) “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, *Applied Energy*, 137, ss. 511–536. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>.

Luo, Y. vd. (2022) “The optimization of porosity and particle size for micron-size porous silicon in high energy pre-lithiated silicon-graphite composite for Li-ion batteries”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 331, s. 111672. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111672>.

Magar, H.S., Hassan, R.Y.A. ve Mulchandani, A. (2021) “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications”, *Sensors*, 21(19), s. 6578. Available at: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.

Manthiram, A. (2017) “An Outlook on Lithium Ion Battery Technology”, *ACS Central Science*, 3(10), ss. 1063–1069. Available at: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.

Marcano, D.C. vd. (2010) “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, *ACS Nano*, 4(8), ss. 4806–4814. Available at: <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.

Marcins, G. vd. (2011) “Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 23(1), s.

012035. Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/23/1/012035>.

Meena, N. vd. (2014) “Charging and discharging characteristics of Lead acid and Li-ion batteries”, içinde *2014 Power and Energy Systems: Towards Sustainable Energy*. IEEE, ss. 1–3. Available at: <https://doi.org/10.1109/PESTSE.2014.6805253>.

Miao, Y. vd. (2019) “Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements”, *Energies*, 12(6), s. 1074. Available at: <https://doi.org/10.3390/en12061074>.

Mockevičienė, S. vd. (2011) “Fabrication influence on the surface morphology and structure of vapour etched porous silicon”, *Lithuanian Journal of Physics*, 51(3), ss. 237–247. Available at: <https://doi.org/10.3952/lithjphys.51301>.

Moradi, B. ve Botte, G.G. (2016) “Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), ss. 123–148. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0914-0>.

Morimoto, K. vd. (2018) “Improvement of electrochemical properties and oxidation/reduction behavior of cobalt in positive electrode of Ni–metal hydride battery”, *Journal of Power Sources*, 388. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.062>.

Muslimin, S. vd. (2022) “Comparison of Batteries Used in Electrical Vehicles”, içinde *Proceedings of the 5th FIRST T1 T2 2021 International Conference (FIRST-T1-T2 2021)*. Available at: <https://doi.org/10.2991/ahe.k.220205.074>.

Na, R. vd. (2019) “Nano-Silicon composite materials with N-doped graphene of controllable and optimal pyridinic-to-pyrrolic structural ratios for lithium ion battery”, *Electrochimica Acta*, 321, s. 134742. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134742>.

Nair, N.K.C. ve Garimella, N. (2010) “Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration”, *Energy and Buildings*, 42(11). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.07.002>.

Nalci, D. (2017) *Silisyum grafen esaslı hibrit nano kompozit anot elektrotlarının sentezi ve li-iyon pil uygulamaları*. Sakarya University.

Nara, H. vd. (2019) “Systematic analysis of interfacial resistance between the cathode layer and the current collector in lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of Power Sources*, 409, ss. 139–147. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.014>.

Noori, A. vd. (2019) “Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond”, *Chemical Society Reviews*, 48(5), ss. 1272–1341. Available at: <https://doi.org/10.1039/C8CS00581H>.

Obrovac, M.N. ve Chevrier, V.L. (2014) “Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries”, *Chemical Reviews*, 114(23), ss. 11444–11502. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr500207g>.

Of, J. ve Sources, P. (2015) “Lithium Batteries : Status , Prospects and Future Lithium batteries :

Status , prospects and future”, *Journal of power sources*, 195(November).

OH, teresa ve Choi, C.K. (2010) “Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Journal of the Korean Physical Society*, 56(4), ss. 1150–1155. Available at: <https://doi.org/10.3938/jkps.56.1150>.

Örnek, A. ve Özacar, M. (2013) “Lityum-iyon Pillerde Nano Yapılı LiFePO₄/C ve LiMxFe_{1-x}PO₄/C Katot Materyalinin Sentezi”, *Tez*, s. 157.

Osaka, T., Mukoyama, D. ve Nara, H. (2015) “Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), ss. A2529–A2537. Available at: <https://doi.org/10.1149/2.0141514jes>.

Owusu, P.A. ve Asumadu-Sarkodie, S. (2016) “A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation”, *Cogent Engineering*. Editör S. Dubey, 3(1), s. 1167990. Available at: <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.

Ozen, S., Eroglu, O. ve Karatepe, N. (2023) “Electrochemically pre-lithiated SiO₂@C nanocomposite anodes for improved performance in lithium-ion batteries”, *Nanotechnology*, 34(48), s. 485403. Available at: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acf37f>.

Palomba, M., Carotenuto, G. ve Longo, A. (2022) “A Brief Review: The Use of L-Ascorbic Acid as a Green Reducing Agent of Graphene Oxide”, *Materials*, 15(18), s. 6456. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma15186456>.

Pan, Q. vd. (2017) “Micro-sized spherical silicon@carbon@graphene prepared by spray drying as anode material for lithium-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 723, ss. 434–440. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.217>.

Pan, Y. vd. (2014) “Nitrogen-doped graphene oxide/cupric oxide as an anode material for lithium ion batteries”, *RSC Adv.*, 4(110), ss. 64756–64762. Available at: <https://doi.org/10.1039/C4RA13336F>.

Park, J.-B. vd. (2015) “Synthesis and electrochemical characterization of anode material with titanium–silicon alloy solid core/nanoporous silicon shell structures for lithium rechargeable batteries”, *Journal of Power Sources*, 299, ss. 537–543. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.019>.

Patel, K. vd. (2020) “A Novel Method for the Removal of Uranium by Using Carboxyl Functionalized Graphene Oxide”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 798(1), s. 012029. Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/798/1/012029>.

Perumbilavil, S. vd. (2015) “White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region”, *Applied Physics Letters*, 107(5). Available at: <https://doi.org/10.1063/1.4928124>.

Pistoia, G. (2014) *Lithium-Ion Batteries, Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*. Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09658-8>.

Qian, L. vd. (2017) “Two-step ball-milling synthesis of a Si/SiO_x/C composite electrode for lithium ion batteries with excellent long-term cycling stability”, *RSC Advances*, 7(58), ss. 36697–36704. Available at: <https://doi.org/10.1039/C7RA06671F>.

Reddy, M. V. vd. (2020) “Brief History of Early Lithium-Battery Development”, *Materials*, 13(8), s. 1884. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma13081884>.

Reddy, T. (2010) “Linden’s Handbook of Batteries”, *Amazon* [Preprint].

Reslan, J., Saadaoui, M. ve Djenizian, T. (2024) “Synthesis and Structural Design of Graphene, Silicon and Silicon-Based Materials Including Incorporation of Graphene as Anode to Improve Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Materials Interfaces*, 11(19). Available at: <https://doi.org/10.1002/admi.202301062>.

Reynolds, C. vd. (2024) “Impact of Formulation and Slurry Properties on Lithium-ion Electrode Manufacturing”, *Batteries & Supercaps*, 7(2). Available at: <https://doi.org/10.1002/batt.202300396>.

Rivera, L. vd. (2017) “S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction”, *Catalysts*, 7(9), s. 278. Available at: <https://doi.org/10.3390/catal7090278>.

Roy, P. ve Srivastava, S.K. (2019) *Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices, Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage Devices*. Wiley. Available at: <https://doi.org/10.1002/9781119510000>.

RYNEARSON, L. (2024) *Investigation of Electrolytes for Silicon-Containing Anodes and on High Voltage Cathodes in Lithium-Ion Batteries*. University of Rhode Island.

Ryu, J. vd. (2016) “Synthesis of Ultrathin Si Nanosheets from Natural Clays for Lithium-Ion Battery Anodes”, *ACS Nano*, 10(2), ss. 2843–2851. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07977>.

Şarlı, S.B. (2022) *Farklı Alkoller Kullanılarak Üretilen Gözenekli Silisyum Yapının Gözenekli Silisyum Tabanlı Yakıt Pillerinin Verimine Etkisinin İncelenmesi*. yıldız technical university.

Schipper, F. ve Aurbach, D. (2016) “A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries”, *Russian Journal of Electrochemistry*, 52(12), ss. 1095–1121. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1023193516120120>.

Schneider, E.L. vd. (2014) “Classification of discarded NiMH and Li-Ion batteries and reuse of the cells still in operational conditions in prototypes”, *Journal of Power Sources*, 262. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.095>.

Scrosati, B. (2011) “History of lithium batteries”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7–8), ss. 1623–1630. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>.

Seefurth, R.N. ve Sharma, R.A. (1977) “Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode”, *Journal of The Electrochemical Society*, 124(8), ss. 1207–1214. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.2133529>.

Sehrawat, P. vd. (2021) "Recent trends in silicon/graphene nanocomposite anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 501, s. 229709. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229709>.

Shafiee, S. ve Topal, E. (2009) "When will fossil fuel reserves be diminished?", *Energy Policy*, 37(1), ss. 181–189. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>.

Silva, S.P. da vd. (2016) "Analysis of a Commercial Portable Lithium-Ion Battery Under Low Current Charge-Discharge Cycles", *Química Nova*, 39(8). Available at: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160109>.

Šimić, Z. vd. (2021) "Battery energy storage technologies overview", *International journal of electrical and computer engineering systems*, 12(1), ss. 53–65. Available at: <https://doi.org/10.32985/ijeces.12.1.6>.

Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2020) "Perspectives for electrochemical capacitors and related devices", *Nature Materials*, 19(11), ss. 1151–1163. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.

Singh, V. vd. (2011) "Graphene based materials: Past, present and future", *Progress in Materials Science*, 56(8), ss. 1178–1271. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>.

Sinha, P. vd. (2019) "Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements", *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), ss. 20195–20209. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>.

Smith, A.T. vd. (2019) "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites", *Nano Materials Science*, 1(1), ss. 31–47. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>.

Son, S. vd. (2019) "Interfacially Induced Cascading Failure in Graphite-Silicon Composite Anodes", *Advanced Science*, 6(3). Available at: <https://doi.org/10.1002/advs.201801007>.

Steinhauer, M. vd. (2017) "Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 228, ss. 652–658. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.128>.

Suh, S.-S. vd. (2014) "Electrochemical behavior of SiO_x anodes with variation of oxygen ratio for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 148, ss. 111–117. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.104>.

Sun, W. vd. (2016) "Binding of carbon coated nano-silicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 318, ss. 113–120. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.016>.

Talaie, E. vd. (2017) "Methods and Protocols for Electrochemical Energy Storage Materials Research", *Chemistry of Materials*, 29(1), ss. 90–105. Available at:

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02726>.

Tang, H. vd. (2015) “Self-assembly silicon/porous reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 156, ss. 86–93. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.009>.

Tao, H.-C. vd. (2011) “Self-supporting Si/Reduced Graphene Oxide nanocomposite films as anode for lithium ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 13(12), ss. 1332–1335. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.001>.

Tao, Y. vd. (2019) “Porosity controlled synthesis of nanoporous silicon by chemical dealloying as anode for high energy lithium-ion batteries”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 554, ss. 674–681. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.043>.

Team, M.E.V. (2008) “A Guide to Understanding Battery Specifications”, *Current* [Preprint], (December).

Teki, R. vd. (2009) “Nanostructured silicon anodes for lithium Ion rechargeable batteries”, *Small*, 5(20). Available at: <https://doi.org/10.1002/sml.200900382>.

Thackeray, M.M., Wolverton, C. ve Isaacs, E.D. (2012) “Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries”, *Energy & Environmental Science*, 5(7), s. 7854. Available at: <https://doi.org/10.1039/c2ee21892e>.

Thakur, M. vd. (2013) “Porous Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries”, içinde *Silicon-based Nanomaterials*. Springer, ss. 1–23. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8169-0_1.

Toçoğlu, U. vd. (2016) “Electrochemical characterization of silicon/graphene/MWCNT hybrid lithium-ion battery anodes produced via RF magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, 389, ss. 507–513. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.135>.

Toh, S.Y. vd. (2014) “Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation”, *Chemical Engineering Journal*, 251, ss. 422–434. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.

Tokur Mahmud (2022) *Çok Bileşenli Hibrit Nanomimarili Silisyum/karbon Nanofiber Negatif Elektrotların Geliştirilmesi*. Sakarya Üniversitesi .

Üçtepe, A. (2019) *Lityum İyon Bataryalarda Silisyum/Karbon Kompozitlerinin Anot Malzemesi Olarak Kullanılması Ve Optimizasyonu*. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Uddin, K. vd. (2017) “Techno-economic analysis of the viability of residential photovoltaic systems using lithium-ion batteries for energy storage in the United Kingdom”, *Applied Energy*, 206, ss. 12–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.170>.

Vangari, M., Pryor, T. ve Jiang, L. (2013) “Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods”, *Journal of Energy Engineering*, 139(2), ss. 72–79. Available at: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102).

Vetter, M. ve Lux, S. (2022) “Rechargeable lithium-ion battery systems”, içinde *Storing Energy*. Elsevier, ss. 243–262. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00001-5>.

Vinayan, B.P. (2016) “Heteroatom-Doped Graphene-Based Hybrid Materials for Hydrogen Energy Conversion”, içinde *Recent Advances in Graphene Research*. InTech. Available at: <https://doi.org/10.5772/64242>.

Walter, M., Kovalenko, M. V. ve Kravchyk, K. V. (2020) “Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries”, *New Journal of Chemistry*, 44(5). Available at: <https://doi.org/10.1039/c9nj05682c>.

Wan Ahmad Aziz, W.N.S. vd. (2024) “Anodized porous silicon based humidity sensor: evaluation of material characteristics and sensor performance of AU/PSiO₂/AU”, *Journal of Porous Materials*, 31(4), ss. 1269–1288. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01610-y>.

Wang, A. vd. (2016) “Self-assembly of silicon/carbon hybrids and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries”, *RSC Advances*, 6(107), ss. 104995–105002. Available at: <https://doi.org/10.1039/C6RA20131H>.

Wang, C.S. vd. (1998) “Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling”, *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8), ss. 2751–2758. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.1838709>.

Wang, G. vd. (2009) “Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries”, *Carbon*, 47(8), ss. 2049–2053. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.053>.

Wang, G., Yu, M. ve Feng, X. (2021) “Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies”, *Chemical Society Reviews*, 50(4), ss. 2388–2443. Available at: <https://doi.org/10.1039/D0CS00187B>.

Wang, L. vd. (2014) “Nitrogen doped graphene: influence of precursors and conditions of the synthesis”, *J. Mater. Chem. C*, 2(16), ss. 2887–2893. Available at: <https://doi.org/10.1039/C3TC32359E>.

Wang, M.-S. vd. (2012) “Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 219, ss. 29–35. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.102>.

Wang, M.-S. vd. (2018) “Facile electrostatic self-assembly of silicon/reduced graphene oxide porous composite by silica assist as high performance anode for Li-ion battery”, *Applied Surface Science*, 456, ss. 379–389. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.147>.

Wang, X. ve Shi, G. (2015) “Flexible graphene devices related to energy conversion and storage”, *Energy & Environmental Science*, 8(3), ss. 790–823. Available at: <https://doi.org/10.1039/C4EE03685A>.

Warner, J. (2015) *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design, The Handbook of*

Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology. Elsevier. Available at: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-23144-5>.

Wen, Z. vd. (2013) “Silicon nanotube anode for lithium-ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, 29, ss. 67–70. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.015>.

Wetjen, M. vd. (2018) “Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), ss. A1503–A1514. Available at: <https://doi.org/10.1149/2.1261807jes>.

wikipedia (2024). Available at: <https://tr.wikipedia.org/wiki/SIRO> (Erişim: 14 Ekim 2024).

Winter, M. ve Brodd, R.J. (2004) “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”, *Chemical Reviews*, 104(10), ss. 4245–4270. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.

Wissler, M. (2006) “Graphite and carbon powders for electrochemical applications”, *Journal of Power Sources*, 156(2), ss. 142–150. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>.

Wu, H. vd. (2016) “Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life”, *Journal of Power Sources*, 331, ss. 76–81. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.046>.

Wulandari, T. vd. (2023) “Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives”, *Battery Energy*, 2(6). Available at: <https://doi.org/10.1002/bte2.20230030>.

Xiao, X. vd. (2011) “Improved cycling stability of silicon thin film electrodes through patterning for high energy density lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, 196(3), ss. 1409–1416. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.058>.

Xu, B. vd. (2011) “What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?”, *Energy & Environmental Science*, 4(8), s. 2826. Available at: <https://doi.org/10.1039/c1ee01198g>.

Xu, C. vd. (2013) “Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage”, *Energy & Environmental Science*, 6(5), s. 1388. Available at: <https://doi.org/10.1039/c3ee23870a>.

Xu, H., Ma, L. ve Jin, Z. (2018) “Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications”, *Journal of Energy Chemistry*, 27(1), ss. 146–160. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.006>.

Xu, J. vd. (2023) “<sc>High-Energy</sc> Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and a Promising Future in Applications”, *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 6(5). Available at: <https://doi.org/10.1002/eem2.12450>.

Xu, K. (2004) “Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries”, *Chemical Reviews*, 104(10), ss. 4303–4418. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.

Xu, Z.-L. vd. (2016) “Carbon-coated mesoporous silicon microsphere anodes with greatly

reduced volume expansion”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(16), ss. 6098–6106. Available at: <https://doi.org/10.1039/C6TA01344A>.

Yang, L., Ravdel, B. ve Lucht, B.L. (2010) “Electrolyte Reactions with the Surface of High Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes for Lithium-Ion Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8), s. A95. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.3428515>.

Yao, W. vd. (2017) “Two-Dimensional Porous Sandwich-Like C/Si–Graphene–Si/C Nanosheets for Superior Lithium Storage”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(45), ss. 39371–39379. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11721>.

Yasa, S. vd. (2024) “Construction of a ternary composite of S-doped GO, Cl-doped GO, and PANI for coin cell-type asymmetric supercapacitor”, *Ionics*, 30(5), ss. 3021–3031. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05482-9>.

Yazici, M. vd. (2016) “Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (Go) Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 4(2).

Yoshio, M., Tsumura, T. ve Dimov, N. (2006) “Silicon/graphite composites as an anode material for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 163(1), ss. 215–218. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.078>.

Yu, Y. vd. (2017) “Self-adaptive Si/reduced graphene oxide scrolls for high-performance Li-ion battery anodes”, *Carbon*, 120, ss. 397–404. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.002>.

Yuca, N. (2017) *Porosity generation and optimization of silicon-based anodes for high energy density lithium ion batteries*. ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY.

Zeng, X. vd. (2019) “Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles”, *Advanced Energy Materials*, 9(27). Available at: <https://doi.org/10.1002/aenm.201900161>.

Zhan, X. (2013) *Nanostructure Silicon Anodes Prepared by Chemical Reduction Method for Lithium Ion Batteries*. RICE UNIVERSITY.

Zhang, F. vd. (2015) “Pyrolytic carbon-coated Si nanoparticles on elastic graphene framework as anode materials for high-performance lithium-ion batteries”, *Carbon*, 82(C), ss. 161–167. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.046>.

Zhang, Jiali vd. (2010) “Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. Supporting Information”, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2(c).

Zhang, R. vd. (2014) “Highly Reversible and Large Lithium Storage in Mesoporous Si/C Nanocomposite Anodes with Silicon Nanoparticles Embedded in a Carbon Framework”, *Advanced Materials*, 26(39), ss. 6749–6755. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.201402813>.

Zhang, Z.R. vd. (2004) “Electrochemical performance and spectroscopic characterization of

TiO₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode materials”, *Journal of Power Sources*, 129(1), ss. 101–106. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.015>.

Zhao, G., Wang, X. ve Negnevitsky, M. (2022) “Connecting battery technologies for electric vehicles from battery materials to management”, *iScience*, 25(2), s. 103744. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103744>.

Zhao, M. (2001) *Electrochemical studies of lithium-ion battery anode materials in lithium-ion battery electrolytes*. Ohio University.

Zhao, X. vd. (2011) “In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si–Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 1(6), ss. 1079–1084. Available at: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100426>.

Zhao, Y. vd. (2012) “Hierarchical micro/nano porous silicon Li-ion battery anodes”, *Chemical Communications*, 48(42), s. 5079. Available at: <https://doi.org/10.1039/c2cc31476b>.

Zheng, S. vd. (2017) “Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage”, *Advanced Energy Materials*, 7(18). Available at: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602733>.

Zhou, W. vd. (2006) “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)”, içinde *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York, ss. 1–40. Available at: https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.

Zhu, S. vd. (2013) “Controlled fabrication of Si nanoparticles on graphene sheets for Li-ion batteries”, *RSC Advances*, 3(17), s. 6141. Available at: <https://doi.org/10.1039/c3ra22989k>.

Zhu, W.H., Zhu, Y. ve Tatarchuk, B.J. (2014) “Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(34), ss. 19789–19798. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.113>.

Zubi, G. vd. (2018) “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, ss. 292–308. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Elanur Kalkan
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Yıldız Teknik Üniversitesi
Fakülte	Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	23.06.2022

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Kimya Programı

Makale ve Bildiriler	
Kalkan, E., Arvas, M. B., Yazar, S., & Sahin, Y. (2023). Investigation of supercapacitor electrode performances of phosphorus-doped graphene oxide electrodes in various deep eutectic solvents and symmetric supercapacitor application. Journal of Energy Storage, 73, 109184. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109184	