

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder	
	<u>Geliş/Received</u> 05.12.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 21.03.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.272254



Lityum iyon pil negatif elektrotlar için kabuk/çekirdek yapıları karbon kaplanmış silisyum tozların sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansı

Tuğrul Çetinkaya*

ÖZ

Silisyum nanotoz yüzeyleri, poliakrilonitril (PAN) polimerinin pirolizi ile amorf karbon ile kaplanmıştır. Amorf karbon kaplanmış silisyum tozların (Si-C) mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiş ve geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ile karbon kaplama kalınlığı tayin edilmiştir. Enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile Si-C tozlarının elementel analizleri yapılmıştır. Si-C tozlarının yapısal ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Üretilen Si-C tozlar bakır akım toplayıcı üzerinde elektrot olarak hazırlanmış ve CR2016 düğme tipi hücreler kullanılarak 200 mA/g sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal test sonuçlarına göre, karbon kaplama işlemi silisyum anotların hacim genleşmesinden kaynaklı problemleri azaltarak elektrokimyasal davranışlarını iyileştirmiş ve 30 çevrim sonunda yaklaşık 770 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Si, PAN, Si-C, CR2016, elektrokimyasal test, deşarj kapasitesi

Synthesis, characterization and electrochemical performance of core/shell structured carbon coated silicon powders for lithium ion battery negative electrodes

ABSTRACT

Surface of nano silicon powders were coated with amorphous carbon by pyrolysis of polyacrylonitrile (PAN) polymer. Microstructural characterization of amorphous carbon coated silicon powders (Si-C) were carried out using scanning electron microscopy (SEM) and thickness of carbon coating is defined by transmission electron microscopy (TEM). Elemental analyses of Si-C powders were performed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Structural and phase characterization of Si-C composite powders were investigated using X-ray diffractometer (XRD) and Raman spectroscopy. Produced Si-C powders were prepared as an electrode on the copper current collector and electrochemical tests were carried out using CR2016 button cells at 200 mA/g constant current density. According to electrochemical test results, carbon coating process enhanced the electrochemical performance by reducing the problems stem from volume change and showed 770 mAh/g discharge capacity after 30 cycles.

Keywords: Si, PAN, Si-C, CR2016, electrochemical test, discharge capacity

* Tuğrul Çetinkaya / Corresponding Author
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya - tcetinkaya@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Taşınabilir aygıtlardan elektrikli araçlara kadar giderek artan enerji depolama talebi, elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarına da yoğun bir ilginin oluşmasını sağlamıştır [1]. Elektrokimyasal enerji depolama alanında lityum iyon piller gösterdikleri yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek akım hızlarında çalışma kabiliyetleri ile şarj edilebilir piller arasında en önde yer almaktadır [2]. Ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerde, karbon malzemeler anot (teorik spesifik kapasitesi 372 mAh/g) olarak ve lityum metal oksit (LMO) malzemeler ise katot olarak kullanılmaktadır [3, 4]. Ticari lityum iyon pillerde kullanılan karbon anodun sahip olduğu düşük kapasite değerleri, lityum iyon pillerden beklenen daha yüksek enerji yoğunluğu, taşınabilir aygıtların daha uzun çalışma süreleri ve elektrikli araçların daha uzun mesafeler kat etmesinde en önemli engellerden biri olarak görülmektedir [5, 6]. Bu nedenle araştırmacılar ticari olarak kullanılan karbon anot yerine alternatif bir anot malzemesi arayışına girmişlerdir. Bu kapsamda, lityum ile alaşım oluşturabilen Si, Ge, Sn, Sb ve Al gibi malzemeler ilgi görmeye başlamıştır [7, 8]. Alternatif anot malzemesi olarak gösterilen bu malzemeler arasında Si, lityum ile oluşturduğu $Li_{22}Si_5$ alaşımı ile yaklaşık olarak 4200 mAh/g'lık bir teorik spesifik kapasite değeri göstermektedir. Bu değer ile silisyum anotlar, alternatif anot malzemeleri arasında en yüksek spesifik kapasiteye sahip anot olarak öne çıkmaktadır. Bu spesifik kapasite değeri aynı zamanda karbon anodun teorik spesifik kapasite değerinin 10 katından daha fazladır [9-11]. Ancak, silisyum anotların lityum iyon pillerde ticari olarak kullanılmasını engelleyici faktörlerden ötürü maalesef günümüzde kullanılması mümkün değildir. Bu engelleyici faktörlerin başında silisyumun bir yarı iletken olmasından ötürü iletkenliğinin düşük olması ve lityumun silisyum kristal kafesine girerek oluşturduğu $Li_{22}Si_5$ alaşımının elektrotta %400'lere varan bir hacim değişimine sebep olması gösterilmektedir [12, 13]. Meydana gelen yüksek hacim değişimi ve düşük iletkenlik değerleri silisyum elektrotlarda çatlakların oluşmasına ve elektrotun parçalanarak silisyum aktif malzemesinin akım toplayıcıdan ayrılması ile sonuçlanan bir durumun ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [14, 15]. Meydana gelen bu olumsuz durum silisyum elektrotların hızlı bir şekilde kapasite kaybına sebebiyet vererek birkaç çevrim sonunda elektrot kapasitesinin tamamen tükenmesine sebep olmaktadır [16]. Dolayısı ile lityum iyon piller için silisyum esaslı elektrot geliştirmeye çalışan araştırmacılar özellikle üç farklı konuya odaklanmışlardır. Bunlardan birincisi nano boyutlu silisyumlar kullanarak, malzemede meydana gelen çatlak oluşumu ve parçalanmayı azaltmaktır [17]. İkincisi elektrotta meydana gelen çatlak ilerlemesini engelleyecek ve hacim genişlemesini bastıracak Ni, Cu,

ve Co v.b. lityum iyonu ile reaksiyona girmeyen metalik sünek katkıları yapmaktır [18,19]. Üçüncüsü ise silisyuma amorf karbon, karbon fiber, karbon nanotüp ve grafen gibi lityum iyonu ile reaksiyona giren hem mekanik özellikleri hem de iletkenlikleri yüksek karbon katkıları ile aktif kompozit anotlar oluşturmaktadır. [20, 21]

Bu çalışmada ise farklı ve özgün bir yaklaşım ile nano silisyum tozlarının yüzeyleri kabuk çekirdek morfolojisi oluşturacak şekilde amorf karbon ile kaplanmıştır. Silisyum tozlarının etrafının amorf karbon kaplanması ile hem elektrotun iletkenliğinin artırılması, hem de hacim genişlemesine uğrayan silisyum tozlarının parçalanmasını engellenerek oluşan gerilmenin bastırılması amaçlanmıştır. Amorf karbon ile kaplanmış silisyum toz elektrotlar ile saf-silisyum tozları ile hazırlanan elektrotların elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiş ve amorf karbon kaplanmış silisyum elektrotların spesifik kapasitelerinin daha uzun çevrim ömürlerinde başarılı bir şekilde korunduğu belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDIES)

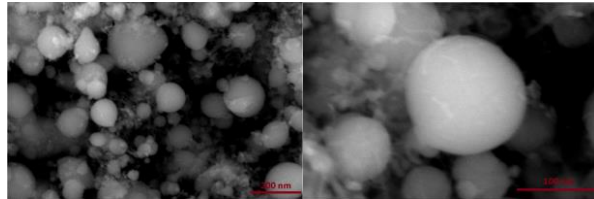
Çalışmada kullanılan silisyum tozlar, küresel şekildedir ve 130nm toz boyutuna sahiptir. Silisyum tozlar Nanostructured & Amorphous Materials firmasından alınmıştır. Poliakrilonitril (PAN) polimeri, silisyum tozlarının yüzeyinde ince bir amorf karbon kaplama tabakası oluşturmak için kullanılmıştır ve Sigma&Aldrich firmasından satın alınmıştır. Si-C tozlarının üretimi için öncelikle 130 nm toz boyutuna sahip 200 mg silisyum tozu, 10 mL'lik PAN solüsyonu içerisine ilave edilmiştir. PAN solüsyonu, 10 mL N-metil prolidon (NMP) içerisinde 50 mg PAN'ın 2 saat çözünmesiyle hazırlanmıştır. PAN solüsyonu içerisinde dağıtılan silisyum tozları manyetik karıştırıcı yardımı ile bir gün süreyle karıştırılmıştır. Bu işlem ile NMP içerisinde çözünmüş PAN polimerinin silisyum tozlarının etrafını homojen bir şekilde sarması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında, süspansiyon vakum etüvde bir gece kurutulmuş ve daha sonra piroliz işlemi için quartz tüp fırına alınmıştır. Quartz tüp fırına konulan numune argon gaz akışı altında 5°C/dk ısıtma hızı ile 800°C'de 4 saat piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında PAN polimeri yapısındaki karbon, silisyum tozlarının etrafını sararak Si-C kompozit yapısını oluşturmuştur. Piroliz işlemi sonrası Si-C tozları tüp fırın içerisinde alınmış ve oluşan topaklanmanın dağılması için bir el havanı yardımıyla Si-C tozları dağıtılmıştır. Silisyum tozları yüzeyinde oluşan oksit tabakasının kaldırılması için hacimce %30'luk bir hidroflorik asit (HF) solüsyonu hazırlanmış ve tozlar 2 saat HF solüsyonuna maruz bırakılmıştır. Daha sonra santrifüj işlemi ile bir kaç kez yıkanan Si-C tozları vakum

etüvde kurutulmuş, Si-C tozlar elektrot yapımı için hazır hale getirilmiştir. Üretilen Si-C tozlarının mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Si-C yapısının elementel analizi enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile incelenmiştir. Si-C yapısının faz analizleri için X-ışınları difraksiyon (XRD) ve Raman spektroskopisi analiz teknikleri kullanılmıştır.

Üretilen Si-C tozları ile elektrotların hazırlanması için bir Si-C toz elektrot çamuru hazırlanmıştır. Bu çamur karışımı ağırlıkça %80 Si-C tozları, %10 karbon karası ve daha öncesinden 10 mL NMP içerisinde çözünmüş %10 poliviniliden floritten (PVDF) oluşmaktadır. Elde edilen bu çamur 200 µm kalınlığındaki bakır folyo üzerine dökülmüş ve doktor blade ile folyo yüzeyine homojen bir şekilde dağıtılmış ve vakum etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan Si-C elektrotların elektrokimyasal testleri CR2016 test hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu test hücresinde lityum folyo karşıt elektrot olarak kullanılmış, üretilen kompozit Si-C elektrot çalışma elektrotu olarak ve 1M LiPF₆'nın EC:DMC (hacimce 1:1) oranında karıştırılması ile elde edilen solüsyon elektrolit olarak kullanılmıştır. Karşıt elektrot ve referans elektrot mikro gözenekli polipropilen ayaç ile bir birlerinden ayrılmıştır. Oluşturulan CR2016 buton hücreleri 0.05V-1.5V arasında 200mA/g sabit akımda test edilmiştir. Üretilen Kompozit elektrotun kıyaslanması için karbon kaplanmamış silisyum ile de benzer şekilde elektrot hazırlanarak test hücresi oluşturulmuş ve aynı şartlarda test edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Karbon kaplama işlemi için kullanılan 130 nm boyutuna sahip saf silisyum (Saf-Si) tozlarının yüzey morfolojileri Şekil 1'de gösterilmiştir. Silisyum tozlarının küresel morfolojiye sahip oldukları ve çok azda olsa belirli bölgelerde topaklanma davranışı gösterdiği belirlenmiştir.



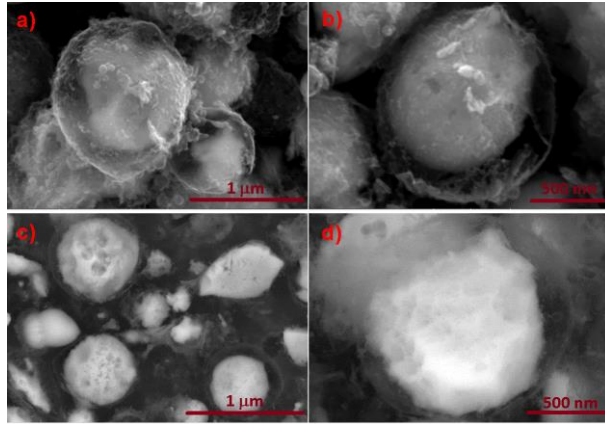
Şekil 1. Saf silisyum tozlarının a) düşük ve b) yüksek büyütme SEM resimleri.



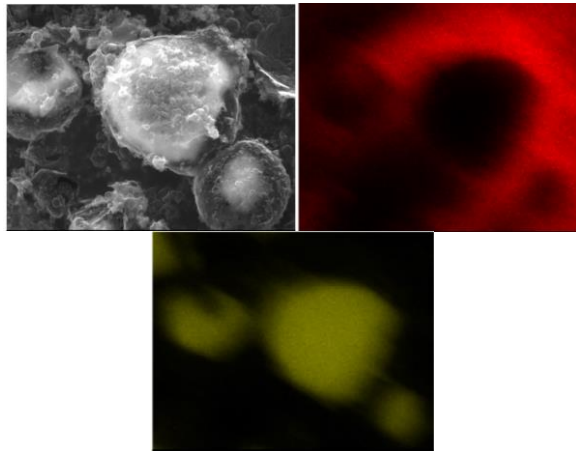
Şekil 2. Saf silisyum tozları ve karbon kaplanmış silisyum tozlarının resimleri.

Şekil 2'de amorf karbon kaplanmış silisyum tozları ile ham silisyum tozlarının fotoğraf makinesi ile çekilmiş genel resimleri gösterilmiştir. Şekil 2'den görüleceği üzere kahverengi renge sahip nano silisyum tozlarının karbon kaplama işlemi sonrası siyah renge dönüştüğü görülmektedir. Bu durum saf silisyum tozlarının amorf karbon ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır [22]. PAN kullanılarak gerçekleştirilen karbon kaplama işlemi sonrası üretilen Si-C kompozit tozların yüzey morfolojileri detaylı bir şekilde SEM cihazı kullanılarak incelenmiş ve Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3a-b, Si-C kompozit tozlarının ikincil elektron görüntüleri ile elde edilen yüksek ve düşük büyütme SEM mikro yapılarını göstermektedir. Şekil 3a-b görüntüleri incelendiğinde parlak küresel yapıların etrafının daha koyu ve saydam bir tabakayla sarmalandığı belirlenmiştir. Şekil 3c-d'de ise Si-C kompozit toz morfolojilerinin geri saçılan elektronlar (BSE) yardımıyla elde edilmiş SEM yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Geri saçılan elektronlar numune içerisine daha fazla nüfuz ettiği için özellikle küresel yapı malzemelerde kısmi bir üç boyutlu görüntü oluşturmaktadır ve küresel morfoloji ikincil elektronlara göre daha net anlaşılmaktadır. Ayrıca geri saçılan elektron görüntüsü elektron-atom arasındaki etkileşim ile elde edildiğinden, analizi gerçekleştirilen malzemenin atom numarasına göre görüntü kontrastı belirgin bir şekilde değişmektedir ve bu durumda farklı fazlara sahip kompozit malzemelerde, fazların birbirlerinden daha belirgin bir şekilde ayırt edilmesini sağlamaktadır. Şekil 3c-d'de verilen SEM resimleri incelendiğinde atom numarası yüksek olan silisyum tozlarının daha parlak görünürken, silisyum tozlarının yüzeyini saran karbon tabakasının daha saydam ve koyu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca geri saçılan elektronlar ile alınan görüntülerde silisyum yüzeylerinde gözenekli morfolojilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi karbon kaplama sonrası numunelerin HF asit ile muamele edilmesindedir. Silisyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının HF asit ile yok edilmesi, silisyum tozlarında gözenekli bir morfolojiye sebep olmuştur. Gözenekli yapılar, numunenin yüzey alanını arttırmasından dolayı lityum iyonun elektroda daha fazla difüze olmasını

sağlamaktadır ve lityum iyonu ile silisyum tozları arasındaki reaksiyon etkileşiminin artmasına yardımcı olmaktadır [6].



Şekil 3. Si-C tozlarının a) düşük büyütme ve b) yüksek büyütme ikincil elektron mikroyapı resimleri, b) düşük büyütme ve c) yüksek büyütme geri saçılan elektron (BSE) mikroyapı resimleri.

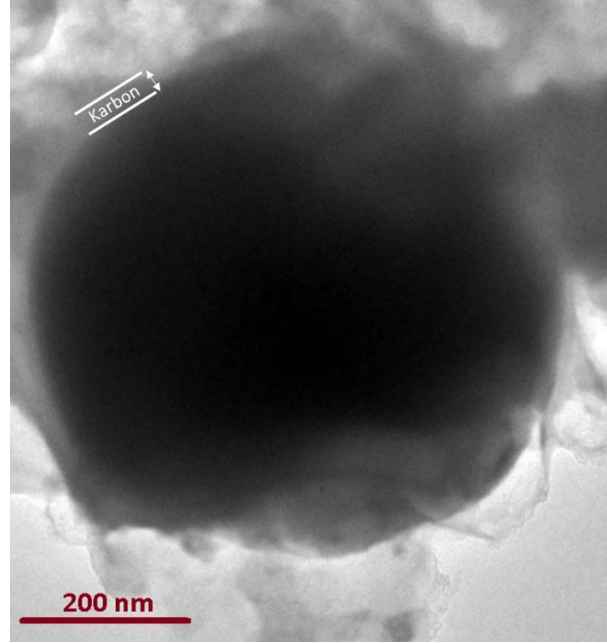


Şekil 4. EDS haritalama analizi; kırmızı renk karbonu ve yeşil renk silisyum toz dağılımlarını göstermektedir.

Karbon kaplanmış silisyum toz morfolojisinde silisyum ve karbon tozlarının ayırt edilmesi için ayrıca EDS haritalama analizi kullanılmış ve analiz sonucu Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'de kırmızı renk ile gösterilen resim karbon elementinin dağılımını ve yeşil renk ile gösterilen resim ise silisyum elementinin dağılımını göstermektedir. Şekil 4 silisyum tozlarının etrafının başarılı bir şekilde karbon tabakası ile kaplandığını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Ancak SEM resimlerinden ve EDS haritalama analizinden de anlaşılacağı üzere tüm silisyum tozlarının yüzeyi aynı oranda karbon kaplanamamıştır. Bunun sebebi nano silisyum tozlarındaki kısmi topaklanma ve HF'asit ile tüm silisyum tozlarının aynı oranda etkileşime girememesi olarak düşünülmektedir.

Karbon kaplanmış silisyum tozları ayrıca geçirimli elektron mikroskop (TEM) ile karakterize edilmiş ve

Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere amorf karbon yapısı azda olsa topaklanmış silisyum toz yüzeylerinin 50 nm kalınlığında homojen bir şekilde kaplandığını ortaya koymaktadır.

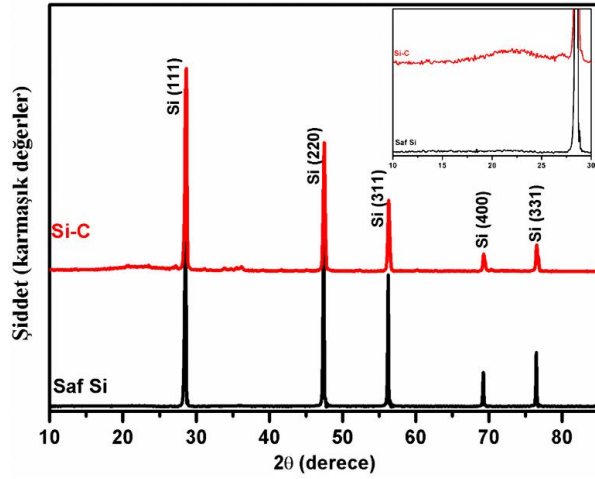


Şekil 5. Karbon kaplanmış silisyum tozunun TEM resmi.

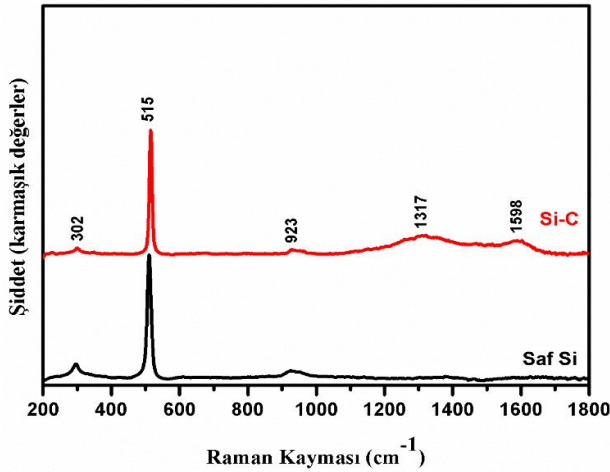
Si-C kompozit tozlarının faz analizi XRD yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen analiz sonucu saf-Si tozları ile kıyaslanarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Silisyum tozlarının yaklaşık 2θ açısı 28° , 47° , 58° , 69° ve 76° olan değerlerde, sırasıyla (111), (311), (400) ve (331) silisyum kristal düzlemlerini verdiği gözlemlenmiştir [23, 24]. Amorf karbon yapısı Si-C kompozit yapısında $2\theta=20^\circ$ ve 28° arasında geniş yayvan bir pik olarak gözlemlenmektedir [25, 26]. Amorf karbon pikinin daha belirgin bir şekilde ortaya konulması için düşük açılı XRD sonucu Şekil 5 üzerine eklenmiştir. Düşük açılı XRD analiz sonucu incelendiğinde 20° ve 28° arasındaki geniş amorf karbon pikinin açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

Si-C faz analizi, saf silisyum tozu ile birlikte ayrıca Raman spektroskopisi kullanılarak da incelenmiş ve analiz sonuçları Şekil 7'de gösterilmiştir. 302 cm^{-1} , 515 cm^{-1} ve 923 cm^{-1} Raman kayması değerlerinde gözlemlenen pikler kristal silisyumun sırayla çapraz akustik fonon (TA), ilk-sıra optik fonon ve çapraz optik fonon (TO) piklerini göstermektedir [27, 28]. 1317 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} Raman kayma değerleri ise karbonun D ve G bandı piklerini göstermektedir. Burada D bandı karbonun düzensiz amorf yapısını temsil ederken, G bandı düzenli grafitik karbonu temsil etmektedir [29]. Raman analizinde D bandı G bandına oranla daha yüksek

şiddette sahip olduğu görülmektedir ve G/D oranı 0.94 olarak hesaplanmıştır. Raman analizinden elde edilen sonuca göre karbonun düzensiz karbon yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır [30, 31].



Şekil 6. Saf silisyum ve Si-C tozunun X-ışınları analizi

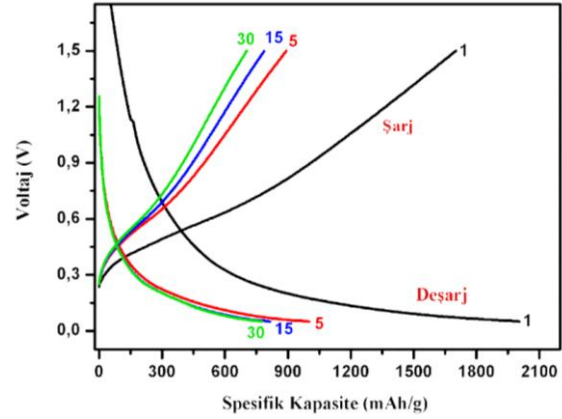


Şekil 7. Saf silisyum ve Si-C tozunun Raman spektroskopisi analizleri

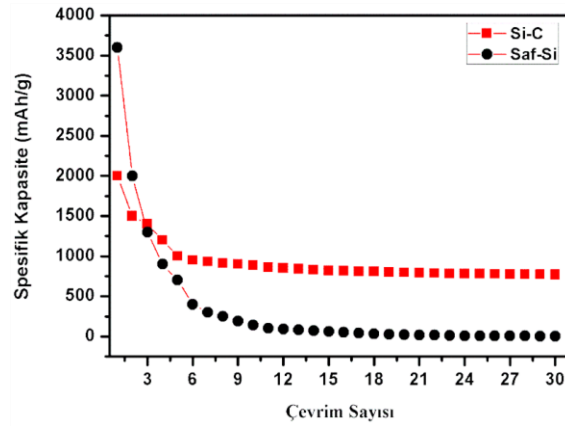
Şekil 8’de Si-C tozlar ile hazırlanmış elektrotların 1., 5., 15. ve 30. çevrimlerdeki 200 mA/g sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş şarj-deşarj voltaj görünümleri verilmiştir. İlk çevrimde Si-C elektrot 2005 mAh/gdeşarj kapasitesi gösterirken 1701 mAh/g’lık şarj kapasitesi göstermiştir. İlk çevrimde meydana gelen bu büyük kapasite düşüşü elektrolitin bozulmasıyla, elektrot ile elektrolit arasında oluşturduğu katı oksit ara yüzey (SEI) filmine bağlanmaktadır [20]. Oluşan bu SEI tabakası ilkdeşarj voltaj eğrisinde yaklaşık 1.0V’larda görülen plato ile de tespit edilebilmektedir. Devam eden 5., 15. ve 30 çevrimlerdedeşarj ve şarj arasındaki kapasite kaybı giderek azalmıştır.

Şekil 9’da Si-C ve saf-Si tozları ile hazırlanmış elektrotların CR2016 test hücresi kullanılarak sabit 200

mA/g akım değerinde 0.05V-1.5V değerleri arasındaki elektrokimyasal çevrim testi davranışı gösterilmiştir.



Şekil 8. Si-C kompozit tozların şarj-deşarj voltaj görünümleri.



Şekil 9. Saf Si ve Si-C tozları ile hazırlanmış elektrotların 30 çevrime kadar yapılmış elektrokimyasal testleri.

Şekil 9’den açık bir şekilde görüleceği üzere saf silisyum tozları başlangıçta çok yüksek spesifik kapasite değerleri göstermesine rağmen, birkaç çevrim sonunda kapasitesinin tamamını kaybetmiştir. Ancak Si-C tozlar ile hazırlanan elektrotlar başlangıçta saf silisyum tozuna göre daha düşük kapasite değeri göstermesine rağmen, birkaç çevrim sonunda yaklaşık 900 mAh/g kapasite değerlerinde sabit ve kararlı bir davranış sergilemiştir. Si-C kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 770 mAh/g spesifik kapasite değeri sergilemiştir. Saf silisyum ile kıyaslandığında karbon kaplanmış silisyum toz elektrotlar hem elektrotun iletkenliğinin artmasına hem de hacim değişimi ile meydana gelen elektrotun parçalanma davranışını engellemeye yardımcı olarak elektrokimyasal performansının iyileşmesine yardımcı olmuştur. Karbon kaplamanın bu etkisi Yue ve arkadaşlarının daha önceki çalışmalarında da rapor edilmiştir [27]. Elde edilen 770 mAh/g spesifik kapasite değeri, ticari olarak lityum iyon pillerde kullanılan karbonun teorik spesifik kapasitesinin 2 katından daha fazladır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

PAN polimerinin pirolizi yöntemi kullanılarak silisyum tozlar yaklaşık 50 nm kalınlığında homojen bir şekilde karbon katmanı ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Karbon kaplanmış silisyum tozlar hem elektrotta meydana gelen hacim değişiminin bastırılmasına yardımcı olmuş hem de elektrotun iletkenliğini arttırmıştır. Saf silisyum tozları ile kıyaslandığında daha yüksek spesifik kapasite değerleri elde edilmiştir. Si-C tozları 30 çevrim sonunda 770 mAh/g spesifik kapasite değeri göstermiştir. Bu değer lityum iyon pillerde ticari olarak kullanılan karbon anotların teorik kapasitesinin iki katından daha fazladır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma 114M424 numaralı proje kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Yazar, desteklerinden ötürü TÜBİTAK (MAG) çalışanlarına teşekkür eder.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. C. Zhang, Y. A. Ruixiang, Z. A. Tengfei, C. C. Zhixin, L. A. Huakun, G. Zaiping, "Mass Production Of Three-Dimensional Hierarchical Microfibers Constructed From Silicon-Carbon Core-Shell Architectures With High-Performance Lithium Storage", *Carbon*, cilt 72, pp. 169-175, Jun. 2014.
- [2] W. Junxiong, Q. Xianying, M. Cui, H. Yan-Bing, L. Gemeng, Z. Dong, L. Ming, H. Cuiping, L. Baohua, K. Feiyu, "Honeycomb-Cobweb Inspired Hierarchical Core-Shell Structure Design For Electrospun Silicon/Carbon Fibers As Lithium-Ion Battery Anodes", *Carbon*, cilt 98, pp. 582-591, Mar. 2016.
- [3] Z. Xiang-Yang, T. Jing-Jing, Y. Juan, X. Jing, M. Lu-Lu, "Silicon@Carbon Hollow Core-Shell Heterostructures Novel Anode Materials For Lithium Ion Batteries", *Electrochim. Acta*, cilt 87 pp. 663- 668, Jan. 2013.
- [4] T. Cetinkaya, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, H. Akbulut, "Graphene Supported α -MnO₂ Nanocomposite Cathodes For Lithium Ion Batteries", *Int. J. of Hydrogen Energ.*, cilt 41, pp. 6945-6953, May. 2016.
- [5] R. Yi, F. Dai, M. L. Gordin, H. Sohn, D. Wang, "Influence Of Silicon Nanoscale Building Blocks Size And Carbon Coating On The Performance Of Micro-Sized Si-C Composite Li-Ion Anodes", *Adv. Energy Mater.*, cilt 3, pp. 1507-1515, Jul. 2013.
- [6] L. Y. Yang, H. Z. Li, J. Liu, Z. Q. Sun, S. S. Tang, M. Lei, "Dual Yolk-Shell Structure Of Carbon and Silica-Coated Silicon For Highperformance Lithium-Ion Batteries", *Nature Scientific Reports*, cilt 5, pp. 10908, Jun. 2015.
- [7] N. Liu, H. Wu, M. T. Mcdowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, "A Yolk-Shell Design For Stabilized And Scalable Li Ion Battery Alloy Anodes", *Nano Lett.*, cilt 12, pp. 3315-3321, May. 2012.
- [8] Y. Hwa, W. S. Kim, S. H. Hong, H. J. Sohn, "High Capacity And Rate Capability Of Core-Shell Structured Nano Si/C Anode For Li-Ion Batteries", *Electrochim. Acta*, cilt 71, pp. 201-205, Jun. 2012.
- [9] J. Song, S. Chen, M. Zhou, T. Xu, D. Lv, M. L. Gordin, T. Long, M. Melnyk, D. Wang, "Micro-Sized Silicon-Carbon Composites Composed Of Carbon-Coated Sub-10 Nm Si Primary Particles As High-Performance Anode Materials For Lithium-Ion Batteries", *J. Mater. Chem. A*, cilt 2, pp. 1257-1262, Jan. 2014.
- [10] S. Chen, M. L. Gordin, R. Yi, G. Howlett, H. Sohn, D. Wang, "Silicon Core-Hollow Carbon Shell Nanocomposites With Tunable Buffer Voids For High Capacity Anodes Of Lithium-Ion Batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, cilt 14, pp.12741-12745, Jul. 2012 .
- [11] S.A. Klankowski, R. A. Rojas, B. A. Cruden, J. Liu, J. Wud, J. Li, "A High-Performance Lithium-Ion Battery Anode Based On The Core-Shell Heterostructure Of Silicon-Coated Vertically Aligned Carbon Nanofibers", *J.Mater. Chem. A*, cilt 1, pp. 1055-1064, Apr. 2013.
- [12] Y. Chen, Y. Hu, J. Shao, Z. Shen, R. Chen, X. Zhang, X. He, Y. Song, X. Xing, "Pyrolytic Carbon-Coated Silicon/Carbon Nanofiber Composite Anodes For High-Performance Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, cilt 298, pp. 130-137, Dec. 2015.
- [13] A. Weiqunli, A. Qianwang, B. Kecao, A. Jingjingtang, C. Hongtaowang, A. N. Limin Zhou, Y. Haimin, "Mechanics-Based Optimization Of Yolk-Shell Carbon-Coated Silicon Nanoparticle As Electrode Materials For High Capacity Lithium Ion Battery", *Composites Communications*, cilt 1, pp. 1-5, Oct. 2016.
- [14] K. W. Kim, H. Park, J. G. Lee, J. Kim, Y. U. Kim, J. H. Ryu, J. J. Kim, S. M. Oh, "Capacity Variation Of Carbon-Coated Silicon Monoxide Negative Electrode For Lithium-Ion Batteries", *Electrochim. Acta*, cilt 103, pp. 226- 230, Jul. 2013.
- [15] M. Zhou, T. Cai, F. Pu, H. Chen, Z. Wang, H. Zhang, S. Guan, "Graphene/Carbon-Coated Si Nanoparticle Hybrids As High-Performance

- Anode Materials For Li-Ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, cilt 5, pp. 3449-3455, Mar., 2013
- [16] X. Cao , X. Chuan , S. Li , D. Huang ,G. Cao, “Hollow Silica Spheres Embedded In A Porous Carbon Matrix And Its Superior Performance As The Anode For Lithium-Ion Batteries”, *Part. Part. Syst. Charact.*, cilt 33, pp. 110-117. Feb. 2016.
- [17] Z. Zhang, Y. Wang, W. Ren, Q. Tan, Y. Chen, H. Li, Z. Zhong, F. Su, “Scalable Synthesis Of Interconnected Porous Silicon/Carbon Composites By The Rochow Reaction As High-Performance Anodes Of Lithium Ion Batteries”, *Angew. Chem.*, cilt 126, 5265-5269, May 2014.
- [18] T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, “Electrochemical Performance Of Electroless Nickel Plated Siliconelectrodes For Li-Ion Batteries”, *Appl. Surf. Sci.*, cilt 334, pp. 94-101, April 2015.
- [19] T. Cetinkaya, M. Uysal, M. O. Guler, H. Akbulut, A. Alp, “Improvement Cycleability Of Core-Shell Silicon/Copper Composite Electrodes For Li-Ion Batteries By Using Electroless Deposition Of Copper On Silicon Powders”, *Powder Technol.*, cilt 253, pp. 63-69, Feb. 2014.
- [20] T. Cetinkaya, M.O. Guler, H. Akbulut, “Enhancing Electrochemical Performance Of Silicon Anodes By Dispersing Mwcnts Using Planetary Ball Milling”, *Microelectron. Eng.*, cilt 108, pp.169-176, Aug. 2013.
- [21] M. Tokur, H. Algul, S. Ozcan, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, “Closing To Scaling-Up High Reversible Si/rGO Nanocomposite Anodes For Lithium Ion Batteries”, *Electrochim. Acta*, cilt 216, pp. 312-319, Oct. 2016
- [22] L. Xue, K. Fu, Y. Li, G. Xu, Y. Lu, S. Zhang, O. Toprakci, X. Zhang, “Si/C composite nanofibers with stable electric conductive network for use as durable lithium-ion battery anode”, *Nano Energy*, cilt 2, pp. 361-367, May 2013
- [23] J. Li, J. Wang, J. Yang, X. Ma, S. Lu, “Scalable synthesis of a novel structured graphite/silicon/pyrolyzedcarbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, cilt 688, pp. 1072-1079, Dec. 2016.
- [24] J. Wang, H. Y. Lü, C. Y. Fan, F. Wan, J. Z. Guo, Y.Y. Wang, X. L. Wu, “Ultrafine nano-Si material prepared from NaCl-assisted magnesiothermic reduction of scalable silicate: graphene-enhanced Li-storage properties as advanced anode for lithium-ion batteries”, *J. Alloy Compd.*, cilt 694, pp. 208-216, Feb. 2017.
- [25] W. Ren, Y. Wang, Q. Tan, Z. Zhong, F. Su, “Novel silicon/carbon nano-branches synthesized by reacting silicon with methyl chloride: A high performing anode material in lithium ion battery”, *J. Power Sources*, cilt 332, pp. 88-95, Nov. 2016.
- [26] Z. Liu, X. Qin, H. Xu, G. Chen, “One-pot synthesis of carbon-coated nanosized $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode materials for aqueous lithium ion batteries”, *J. Power Sources*, cilt 293, pp. 562 – 269, Oct. 2015.
- [27] X. Yue, W. Sun, J. Zhang, F. Wang, K. Sun, “Facile synthesis of 3D silicon/carbon nanotube capsule composites as anodes for high-performance lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, cilt 329, pp. 422 – 427, Oct. 2016.
- [28] Y. C. Zhang, Y. You, S. Xin, Y. X. Yin, J. Zhang, P. Wang, X. S. Zheng, F. F. Cao, Y. G. Guo, “Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries”, *Nano Energy*, cilt 25, pp. 120-127, Jul. 2016.
- [29] J. Wu, X. Qin, H. Zhang, Y. B. He, B. Li, L. Ke, W. Lv, H. Du, Q. H. Yang, F. Kang, “Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode”, *Carbon*, cilt 84, pp. 434-443, Apr. 2015 .
- [30] H. Taghinejad, M. Taghinejad, M. Abdolhad, S. Rajabali, A. Rostamian, S. Mohajerzadeh, E. Hosseinian, The conformal silicon deposition on carbon nanotubes as enabled by hydrogenated carbon coatings for synthesis of carbon/silicon core/Shell heterostructure photodiodes, *Carbon*, vol. 87, 299-308, cilt 2015.
- [31] R. Wang, G. Zhou, Y. Liu, S. Pan, H. Zhang, D. Yu, Z. Zhang “Raman spectral study of silicon nanowires: High-order scattering and phonon confinement effects”, *Physical Rev. B*, cilt 61 (24), pp. 16827-16831, Jun. 2000.