

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

**ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE Sn-Cu/ÇDKNT  
NANOKOMPOZİT ANOTLARIN ÜRETİMİ VE Lİ-İYON  
PİLLERDE UYGULAMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Harun GÜL**

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

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Ocak 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİYLE Sn-Cu/ÇDKNT  
NANOKOMPOZİT ANOTLARIN ÜRETİMİ VE Lİ-İYON  
PİLLERDE UYGULAMASI


DOKTORA TEZİ



Harun GÜL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 15 / 01 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.  
Ahmet ALP  
Jüri Başkanı  
  
Prof. Dr.  
Ayhan MERGEN  
Üye  


Prof. Dr.  
Kenan YILDIZ  
Üye  


Prof. Dr.  
Mahmut ÖZACAR  
Üye  
  
Doç. Dr.  
Yücel GENÇER  
Üye  


## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım kapsamında yapmış olduğum tüm çalışmalarda bana her türlü desteği veren, yaptığım çalışmalar sırasında bana sabırla ve hoşgörü ile davranan, tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Öğretim Üyesi, Prof. Dr. Ahmet ALP'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi, Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Kenan YILDIZ'a, ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Öğretim Üyesi, Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezde yapılan çalışmalarını 111M021 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden daima desteğini esirgemeyen değerli dostlarım ve çalışma arkadaşlarım, Sayın Arş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Arş. Gör. Nuri ERGİN'e, Arş. Gör. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya, Arş. Gör. Muhammet KARTAL'a, Arş. Gör. Mahmud TOKUR'a, Arş. Gör. Hasan ALGÜL'e, Uzman Fuat KAYIŞ'a, ve Murat KAZANCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bana her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen sevgili aileme de teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	xiv
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvi

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

## BÖLÜM 2.

ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ .....	4
2.1. Enerji Depolamanın Önemi .....	4
2.2. Yakıt Pilleri .....	5
2.2.1. Yakıt pili tanımı ve tarihçesi .....	5
2.2.2. Yakıt pili hücresi .....	6
2.3. Güneş Pilleri.....	7
2.3.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi .....	7
2.3.2. Güneş pili hücresi.....	9
2.4. Lityum İyon Piller.....	10
2.4.1. Lityum iyon pillere genel bakış .....	10
2.4.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi .....	13
2.4.3. Anot elektrot malzemeleri .....	15
2.4.4. Katot elektrot malzemeleri.....	15
2.4.5. Elektrolitler .....	17

2.4.6. Seperatörler .....	18
2.4.7. Emniyet gereçleri .....	19
BÖLÜM 3.	
ANOT MALZEMELERİ .....	20
3.1. Karbon.....	21
3.2. Alaşım ve İntermetalik Anot Malzemeleri.....	24
3.2.1. Kalay esaslı anot malzemeleri.....	27
3.2.2. Silisyum esaslı anot malzemeleri .....	28
3.3. Kompozit Anot Malzemeleri.....	30
3.3.1. Kalay esaslı kompozit anotlar .....	30
3.3.2. Silisyum esaslı kompozit anotlar .....	32
BÖLÜM 4.	
ELEKTROLİTİK KOMPOZİT KAPLAMALAR.....	35
4.1. Elektrolitik Metal Matriksli Kompozit Kaplamalar.....	36
4.2. Zeta Potansiyeli.....	39
4.3. Yüzey Aktif Maddeler.....	43
4.4. Kesikli Akım Kompozit Kaplamalar .....	44
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	49
5.1. Giriş.....	49
5.2. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi.....	49
5.3. Kesikli Akım (PC) ile Sn-Cu/KNT Kompozit Kaplamaların Üretimi..	51
5.4. Kesikli Dönüşümlü Akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT Kompozit Kaplamaların Üretimi .....	53
5.5. Kompozit Anotların Üretimi Süresince Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları.....	54
5.5.1. Zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları .....	54
5.5.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS) çalışmaları .....	54
5.5.3. Geçirimli (transmisyon) elektron mikroskopisi (TEM) çalışmaları .....	55

5.5.4. X-ışını kırınım (XRD) analizleri çalışmaları .....	55
5.5.5. Raman spektroskopisi çalışmaları.....	56
5.5.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi çalışmaları.....	57
5.5.7. Elektrokimyasal testler.....	58

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
6.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDKNT) Fonksiyonelleştirilmesi..	61
6.2. Kesikli Akımın (PC) Li-İyon Pillerin Performansına Etkisi.....	63
6.2.1. Kesikli akım (PC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn- Cu/KNT kompozit kaplamalarda pik akım yoğunluğunun etkisi .....	63
6.2.2. Kesikli akım (PC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn- Cu/KNT kompozit kaplamalarda KNT konsantrasyonunun etkisi .....	77
6.3. Kesikli Dönüşümlü Akımın (PRC) Li-İyon Pillerin Performansına Etkisi.....	91
6.3.1. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda iş çevriminin (Duty cycle) etkisi.....	91
6.3.2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda kaplama süresinin etkisi .....	103
6.4. Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların Mukayesesi .....	109
6.4.1. Fiziksel karakterizasyon çalışmaları .....	109
6.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları.....	112

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	114
7.1. Sonuçlar .....	114
7.2. Öneriler .....	116

KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ .....	131

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CV	: Çevrimsel Voltametre
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
d	: Düzlemler arası mesafe
DC	: Doğru akım
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
f	: Frekans
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi Spektroskopisi
$I_{AA}$	: Anodik akım yoğunluğu
$I_C$	: Katodik akım yoğunluğu
IEP	: İzoelektrik nokta
$I_p$	: Pik akım yoğunluğu
i	: Akım
$J_m$	: Ortalama akım
KNT	: Karbon nanotüp
m	: Kütle
mA	: Miliamper
MMK	: Metal matriksli kompozit
nm	: Nanometre
PC	: Kesikli akım
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PRC	: Kesikli dönüşümlü akım
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı electron mikroskobu
$T_{AA}$	: Anodik akım zamanı
$T_C$	: Katodik akım zamanı



TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Geçirimli electron mikroskobu
$T_{off}$	: Pulse off zamanı
$T_{on}$	: Pulse on zamanı
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
$\gamma$	: İş çevrimi
$\theta$	: Bragg açısı
$\lambda$	: Dalga Boyu
$\mu\text{m}$	: Mikrometre

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi [13].....	7
Şekil 2.2. Güneş pilinin genel gösterimi [15].....	9
Şekil 2.3. Lityum pilde iyonik şarj/deşarj işlemlerini gösteren şematik yapı [23].	14
Şekil 2.4. Bir Li-iyon pil hücresinin şematik gösterimi [23] .....	14
Şekil 2.5. Metalik lityuma bağlı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin elektro kimyasal potansiyelleri [24-26] .....	15
Şekil 2.6. Tabakalı LiCoO <sub>2</sub> bileşiğinin kristal yapısı [34]. .....	16
Şekil 2.7. Olivin kristal yapısında LiFePO <sub>4</sub> bileşiğinin mineralojik yapısı [27]....	17
Şekil 3.1. Karbon tabakalarının istiflenme tipleri [13].....	22
Şekil 3.2. Farklı karbon malzemelerinin yapıları [51] a) Grafit b) Elmas c) C <sub>60</sub> d) KNT .....	23
Şekil 3.3. Bakır kaplanmış ve kaplanmamış numunelere çevrim performansı eğrisi [54]. .....	25
Şekil 3.4. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Sn-Co alaşım elektrodun kapasite-çevrim sayısı eğrisi .....	26
Şekil 3.5. Tavlanmış ve tavlanmamış Sn-Sb elektrotlara ait çevrim performansı [57].....	27
Şekil 3.6. Çevrim sayının fonksiyonu amorf Si ince filmlerin spesifik kapasitesi [66].....	29
Şekil 3.7. Birkaç çevrim sonrasında amorf Si filmde meydana gelen gerilim kaynaklı çatlamlar [66]. .....	29
Şekil 3.8. Artan çevrim sayısından sonra amorf Si filmin delaminasyonu [67]. ..	30
Şekil 3.9. Kalay ve kompozit anotlara ait çevrim performansı [68]. .....	31
Şekil 3.10. Çevrim performansı grafiği a) Fe-Sn alaşım, b) Fe-Sn-C kompozit elektrot [69].....	32
Şekil 3.11. Silisyum-karbon core-shell nano tellerinin TEM görüntüsü [77]. .....	34
Şekil 4.1. Elektrolitik kaplamanın şematik gösterimi .....	36

Şekil 4.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [88].	42
Şekil 4.3. Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelerin kimyasal bağ yapıları hakkında bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB), c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit) [92].	43
Şekil 4.4. Kesikli akımda (PC) akım dalgaları [93].	45
Şekil 4.5. Kesikli dönüşümlü akımda (PRC) akım dalgaları [93].	46
Şekil 5.1. Kompozit kaplama deney düzeneği	52
Şekil 5.2. Tipik bir CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.	59
Şekil 6.1. (a) İşlem görmemiş ve (b) fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerden alınan FTIR analizi	62
Şekil 6.2. Kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara pik akım yoğunluğunun etkisi; (SEM) görüntüleri x10000, SEI); a) 20 mA/cm <sup>2</sup> b) 40 mA/cm <sup>2</sup> c) 60 mA/cm <sup>2</sup> ve d) 80 mA/cm <sup>2</sup>	64
Şekil 6.3. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 80 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrottan elde edilen X-ışını kırınım örgüleri (XRD).	65
Şekil 6.4. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodların elektrokimyasal performansını gösteren Kapasite-Çevrim Sayısı grafiği.	67
Şekil 6.5. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 20 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.	69
Şekil 6.6. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 40 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.	70
Şekil 6.7. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 60 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.	72
Şekil 6.8. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 80 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.	73
Şekil 6.9. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 80 mA/cm <sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait çevrimsel voltametri eğrisi.	76

Şekil 6.10. Karbon nanotüp konsantrasyonu-zeta potansiyeli eğrisi.....	78
Şekil 6.11. Kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara KNT konsantrasyonunun etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SED); a) 1 g/L, b) 5 g/L, c) 10 g/L ve d) 20 g/L KNT. ....	79
Şekil 6.12. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 10 g/L KNT konsantrasyonu kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anodtan alınan genel EDS analizi.....	81
Şekil 6.13. Kesikli (pulse) akım yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anodun Raman Spektroskopisi. ....	82
Şekil 6.14. Kesikli (pulse) akım yöntemiyle farklı KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anotlara ait kapasite-çevrim sayısı eğrisi.....	83
Şekil 6.15. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 1 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.....	85
Şekil 6.16. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 5 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.....	86
Şekil 6.17. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.....	88
Şekil 6.18. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 20 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.....	89
Şekil 6.19. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara iş çevriminin etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) % 25 b) % 50 ve c) % 75 iş çevrimi.....	92
Şekil 6.20. Karbon nanotüplere ait geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri, a) Saf karbon nanotüp, b) çekirdek-kabuk yapısının elde edildiği tek karbon nanotüp yapısı ve c) çekirdek-kabuk yapısının elde edildiği çok sayıda karbon nanotüpün bir arada olduğu yapı.....	94
Şekil 6.21. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kaplamalardan alınan XRD analizi sonuçlarına iş çevriminin etkisi... ..	95
Şekil 6.22. Sn-Cu/KNT elektrotlarda Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> fazının anodu koruma modellemesi [55] .....	96

Şekil 6.23. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı değerlerine iş çevriminin etkisi. ....	98
Şekil 6.24. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 25 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.....	99
Şekil 6.25. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 50 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.....	100
Şekil 6.26. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 75 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.....	101
Şekil 6.27. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara sürenin etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) 5 dk b) 10 dk ve c) 15 dk.....	103
Şekil 6.28. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı değerlerine kaplama süresinin etkisi. ....	105
Şekil 6.29. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 5 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.....	106
Şekil 6.30. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 10 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.....	107
Şekil 6.31. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 15 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi. ....	108
Şekil 6.32. Kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kaplamaların XRD analizi.....	110
Şekil 6.33. Saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kaplamaların tane boyutu grafiği.....	111

Şekil 6.34. Saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı eğrileri..... 112

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [19].....	11
Tablo 2.2. Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli solventler ve özellikleri [24].....	18
Tablo 3.1. Lityum iyon piller için anot malzemeleri [47].....	21
Tablo 5.1. Kesikli akım (PC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama üretiminde kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları.....	52
Tablo 5.2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama üretiminde kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları.....	53
Tablo 6.1. Kesikli akım (PC) ile farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	75
Tablo 6.2. Kesikli akım (PC) ile farklı KNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	91
Tablo 6.3. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile farklı iş çevrimi değerlerinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	102
Tablo 6.4. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile farklı kaplama sürelerinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	109

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, kalay-bakır alaşımı, kompozit kaplama, pulse elektrolitik kaplama,

Son yıllarda Li iyon pilleri taşınabilir elektronik cihazlar için yeniden şarj olabilir piller olarak ana güç kaynakları olmaya başlamışlardır. Ticari Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak grafit yaygın kullanılan bir malzeme olmasına rağmen, daha yüksek performanslı malzemelerin araştırılması hala aktif bir alan olmayı sürdürmektedir. Örneğin, yüksek kapasite değerlerine sahip olmasından dolayı kalay bu alanda kullanılabilir potansiyel anot malzemelerinden biridir. Bu yüzden, son yıllarda Li-iyon pillerin taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için gelecek vaad eden güç kaynağı olacağına inanılmaktadır. Li-iyon pillerin önemli bileşenlerinden birisi anot elektrot malzemesi olduğundan çok yoğun olarak çalışılmaktadır. Li iyon pilleri için anot malzemesi olarak grafit, ticari olarak yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, grafit kapasite değerleri ve hız kabiliyeti açısından günümüz enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayabilecek düzeyde değildir. Grafite alternatif olarak kalay esaslı elektrot malzemeleri yüksek kapasite değerlerinden dolayı son yıllarda oldukça yoğun ilgi çekmektedirler. Ancak Lityum ile şarj/deşarj esnasında kalay esaslı elektrot malzemesinin pulverizasyon ve deleminasyonun neden olduğu yüksek hacimsel genişleme (~300%) göstermesinden dolayı günlük hayatta bu haliyle kullanılabilmesi mümkün değildir. Kalay esaslı elektrodun çevrim performansını geliştirmek için hacimsel genişlemeye tampon etkisi yaratabilecek inaktif malzemedan oluşan Sn-Cu intermetalik bileşikler dizayn edilmiştir. Kalay-bakır alaşımı ve çok duvarlı karbon nanotüpler, kalay esaslı elektrodun çevrim kararlılığını arttırmak için bir araya getirilmiştir.

Sn-Cu/ÇDKNT kompozitleri pirofosfat banyosunda bakır altlık üzerine pulse elektrokompozit kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Bu çalışma akım türü, (kesikli akım yada kesikli dönüşümlü akım), ÇDKNT konsantrasyonu, pik akım yoğunluğu, iş çevrimi ve kaplama süresi gibi elektrokompozit anotların çevrim özellikleri üzerine etkisini araştırmayı amaçlamaktadır. Kompozit malzemeler CR2016 buton pilinde negatif elektrod olarak kullanıldı ve elektrokimyasal olarak test edildi. Üretilen kompozit anot malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz teknikleri kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar göstermiştir ki, kesikli akım elektrokompozit kaplamada en iyi çevrim performansını 20 g/L ÇDKNT konsantrasyonu ve 80 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğunda üretilen kompozit elektrod sergiledi. Bir diğer en iyi sonuç, kesikli dönüşümlü elektrokompozit kaplamada % 75 iş çevrimi ve 5 dk kaplama süresinde elde edildi.



# **Sn-Cu / MWCNT NANOCOMPOSITE ANODE PRODUCTION BY ELECTROPLATING METHOD AND APPLICATION IN LI-ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

**Keywords:** Li-ion battery, tin-copper alloy, composite coating, pulse electrodeposition,

Currently, lithium-ion batteries are becoming the main power sources of rechargeable batteries for portable electronics. Although graphite is available commercially as an anode material for Li-ion batteries, the research of high performance materials is still an active area. For example, tin is one of the potential anode materials for Li-ion batteries because of the high capacity. Therefore, in recent years, lithium-ion batteries are believed to be the most promising power source for both portable electronic devices and electric vehicles. As one of important parts of Li-ion batteries, anode electrode materials have been investigated intensively. Although graphite is available commercially as an anode material for Li-ion batteries, capacity and rate capability of graphite cannot meet with the demands of today's energy and power density. Recently, there has been extensive interest and effort to the production of tin-based compounds as alternatives to graphite materials, with the aim of improving the capacity and energy density of lithium ion batteries. However, pure Sn anode has not been put into practical use because of large volumetric changes (~300%) during Li+ insertion/ extraction, which cause the pulverization and delamination of active materials from current collector during cycling. To improve the cyclic performance of Sn electrode, Sn-Cu intermetallic compounds have been designed to provide an inactive phase that acts as buffer matrix against volumetric changes in active materials. The tin-copper alloy and MWCNTs were combined to improve the cycling stability of tin based electrodes.

Sn-Cu/MWCNT composites were prepared by pulse electrodeposition on a copper substrate in a pyrophosphate bath. This study attempts to investigate the effects of pulse parameter such as current type (Pulse current or Pulse reverse current), MWCNT concentrations, peak current density, duty cycle, plating time on the cyclic properties of electrodeposited composite anodes. The composite materials were assembled as CR2016 button type Li-ion cell as negative electrode and electrochemical tests were performed. Physical and chemical properties of produced composite anode materials were investigated with various analysis methods. The results showed that best of the cycling performance of the composite electrodes was detected at composite electrodes produced by pulse current electrodeposition at MWCNTs concentrations and the applied peak current density were 20 g/L and 80 mA/cm<sup>2</sup> respectively. The another best results were observed at composite electrodes produced by pulse reverse current electrodeposition at duty cycle and plating time were % 75 and 5 minutes respectively.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlarla karşılamaktadır. Hızla tükenmekte olan fosil yakıtlar kirlilik açısından çevre için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Fosil yakıtlarından yanma ürünü olarak açığa çıkan gazların atmosferdeki miktarının artması; atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına, asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine ve sera etkisine sebep olmaktadır. Ayrıca fosil yakıt rezervlerinin her geçen gün azalmasından dolayı çevre dostu olan alternatif enerji kaynaklarına ilgi giderek artmaktadır [1, 2].

Teknolojideki hızlı gelişmeler nedeniyle yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji için de yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Lityum iyon piller günümüzde özellikle cep telefonları, tabletler ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. İlk olarak Sony Energetic firması tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [3]. Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan halen birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Lityum iyon piller her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir.

Günümüzde gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde talebi karşılayabilmek için büyük değişimler gözlemlenmiştir. Anot malzemeleri ele alındığında geleneksel lityum iyon pillerinde grafit halen kullanılmakta olan en gözde malzemedir [4]. Günümüz ticarileşmiş lityum iyon pillerinde kullanılmakta olan grafitin özellikleri incelendiğinde yaklaşık olarak 372 mAh/g gravimetrik kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [5]. Artan teknoloji ile birlikte piyasaya çıkan çeşitli mobil cihazlardan (dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından) dolayı artan enerji ihtiyacına paralel olarak daha yüksek kapasiteye sahip olan lityum iyon piller üzerindeki çalışmalar anot sistemleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Grafitin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana gelmesi ve belirli bir çevrimden sonrada anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıkması nedeniyle günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ağırlıklı olarak intermetalik kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak "aktif-inaktif" kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel niteliği ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sırasında herhangi bir hasarın ortaya çıkmasını engellemesidir [4].

Anot malzemeler üzerine yapılan mevcut çalışmaların birçoğu inaktif bir altlık üzerine çok ince bir şekilde dağılmış aktif fazlar içeren yapılar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nano kristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anot malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür. Anot malzemeleri konusunda Dahn ve arkadaşları Sn-Fe-C esaslı nanokompozit sistemleri ve Thackeray ve arkadaşları ise  $Cu_6Sn_5$  ile InSb sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir [6, 7]. Benzer şekilde SnSb esaslı sistemler de

araştırılmıştır. Çok umut verici olsalar da gerek kapasite gerekse kullanım ömürleri konusunda halen bir takım problemler ortaya çıkmaktadır. Bu konudaki problemlerin ve açıkların giderilebilmesi için çalışmaların devam etmesi gerektiği aşıkardır.

Bu çalışmanın amacı grafitten çok daha üstün niteliklere sahip bu tür pillerdeki mevcut katot sistemleri ile uyumlu olan ve mevcut elektronik cihazların daha etkili bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilecek alternatif kompozit esaslı bir anot malzemesi geliştirmektir. Bu nedenle tez çalışmasında aktif olmayan bir altlık (bakır) üzerine lityum ile bileşik yapabilen Sn-Cu alaşım matrisli çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) takviyeli kompozit anotların elektrodepozisyon yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit anotların fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri akımın türünden de etkilendiğinden, kesikli akım ve kesikli dönüşümlü akım yöntemleri ile Sn-Cu alaşım esaslı çok duvarlı karbon nanotüp takviyeli elektrokompozit anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra CR2016 buton tipi Li-iyon hücresinin içine yerleştirilen kompozit elektrotlar, elektrokimyasal testlerden geçirilmiştir. Hacimsel genleşme probleminden dolayı kullanımı kısıtlı olan kalay esaslı elektrot malzemelerin yerine daha üstün özellikli elektrot geliştirmek hedefine, karbon nano tüp takviyeli ve alaşım esaslı Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların üstün performanslarıyla ulaşılmıştır.

## **BÖLÜM 2. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ**

Günümüzde enerji ihtiyacı ağırlıklı olarak fosil yakıtların tüketilmesi yoluyla karşılanmaktadır. Ancak dünya fosil enerji kaynakları (kömür, petrol, doğal gaz) çok uzak olmayan bir gelecekte tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu nedenle, günümüzde tüm dünyada yapılan enerji konusundaki araştırmalar yenilenebilir enerji kaynakları konusunda yoğunlaşmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına örnek olarak; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, dalga ve gel-git hareketleri ile biyomas gösterilebilir. Biyomas dışındaki bütün yenilenebilir enerji kaynaklarından, katı, sıvı veya gaz yakıt üretmek şeklinde değil, mekanik, ısı veya elektrik enerjisi üretimi şeklinde yararlanılmaktadır. Bu tür yenilenebilir enerji proseslerinde ısı ve elektrik enerjisinin depolanması, katı, sıvı ve gaz yakıtların depolanması gibi basit yöntemlerle gerçekleştirilememekte, daha karmaşık ve pahalı sistemlerin kullanılması gerekmektedir. Geçmiş yıllarda enerjinin depolanması, sıvı yakıtların basit tanklarda; katı yakıtların büyük stok alanlarında; doğal gazın ise yeraltında depolanması şeklinde gerçekleştirilmiş, daha karmaşık ve pahalı olan termal ve elektrik enerjisi depolama sistemlerinin geliştirilmesine ise gereken önem verilmemiştir [8].

### **2.1. Enerji Depolamanın Önemi**

Binalarda, endüstriyel süreçlerde ve ulaşım sistemlerindeki enerji gereksinimi, kullanıma bağlı olarak, gün boyunca, haftadan haftaya veya mevsimsel olarak sürekli bir değişim göstermektedir. Değişen enerji arz ve talebi arasındaki farklar enerjinin depolanmasını gerektirmekte ve önemli kılmaktadır. Enerjinin depolanması, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki zaman veya oran dengesizliğini giderdiği için mevcut enerji kaynaklarının daha etkin bir şekilde kullanılması mümkün olmaktadır [8]. Örneğin; elektrik enerjisi tüketiminin düşük seviyelerde olduğu gecenin geç saatleri ve hafta sonları gibi zaman dilimlerinde üretilen fazla elektrik enerjisi depolanarak,

gereksinimin fazla olduğu durumlarda tüketilebilir hale dönüştürülebilmektedir. Ayrıca güneş, rüzgar, dalga, gel-git gibi kontrol edilemeyen kesikli enerji kaynaklarından üretilen ısı ve elektrik enerjileri depolanarak sürekli birer enerji kaynağı haline getirilebilmektedir. Güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde, özellikle güneş ışığının olmadığı zamanlarda, gün boyunca depolanmış ısı veya elektrik enerjisi kullanılarak enerji gereksinimi karşılanabilmektedir. Sonuç olarak; enerji depolanması, üretim ve tüketim arasındaki farkı dengelediği gibi, enerji tasarrufu açısından da çok önemli bir rol oynamaktadır. Enerji depolama teknolojilerinde ısı ve elektrik enerjisinin depolanması ayrı bir öneme sahiptir. Bu çalışma kapsamında elektrik enerjisinin depolanmasında kullanılan pillerden, özellikle de çalışma konusunu oluşturan Li-iyon pillerinden bahsedilecektir.

## **2.2. Yakıt Pilleri**

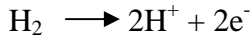
### **2.2.1. Yakıt pili tanımı ve tarihçesi**

Yakıt pili, en basit tanımıyla kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir cihazdır. Yakıt pili, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirirken, başka ek bir dönüştürücüye ihtiyaç duymaksızın içerisinde gerçekleşen, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sonucu elektrik elde edilmesini sağlar. Yakıt pilinin fiziksel yapısını oluşturan temel bileşenler, gözenekli bir anot tabakası, gözenekli bir katot tabakası ve bu iki tabaka arasında bulunarak sandviç yapısını tamamlayan yoğun elektrolit tabakasıdır [9-11]. Yakıt pilinin temel prensibi 1838 yılında İsviçreli bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından keşfedildi ve 1839 yılında Sir William Grove tarafından kazara suyun elektrolizinin tersi yapılarak ilk yakıt pili üretildi [10, 12]. 1950 yılında Cambridge Üniversitesinde Fransız Bacon tarafından ilk 5 kW'lık alkalın yakıt pili geliştirildi. Alkalın yakıt pillerindeki başarılı ilerlemelerden sonra, NASA uzay gemisi uygulamalarında elektrik üretilebilmesi için kompakt sistemlere ihtiyaç duydu ve 1970 yılında güç üretimi için başka bir sisteme ihtiyaç duymayan 12 kW'lık alkalın yakıt pili geliştirildi. Özellikle, Amerika, Kanada ve Japonya gibi ülkelerde yakıt pili araştırma çalışmalarına hükümetler tarafından büyük bütçeler ayrıldı [10, 12].

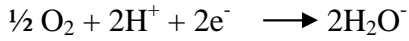
### 2.2.2. Yakıt pili hücresi

Bir yakıt hücresi belirgin fiziksel farklılıklar olmasına rağmen geleneksel bir pile, çalışma prensibi olarak benzerdir. Bir yakıt hücresi, yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir devredir. Geleneksel bir pil ile bir yakıt hücresinin (pili) arasındaki ana fark bir pilin aksine yakıt hücresi harici reaktantlar ile beslenir. Bir pil deşarj olabilir ancak bir yakıt hücresi yakıt sağlandığı sürece bu problem ile karşılaşmaz. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi elektrotlar ve elektrolit bir yakıt hücresinin ana bileşenleridir. En popüler tip yakıt hücresi hidrojen-oksijen yakıt hücresidir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi hidrojen anodu beslemek için kullanılan yakıttır. Katot aksine havadan sağlanan oksijen ile beslenir. Hidrojen atomları farklı yörüngeleri izleyen proton ve elektronlara ayrılır fakat sonunda katotla buluşur. Ayrışma prosesi için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır. Elektronlar kendilerininkinden farklı bir dış yörünge izlerken protonlar elektrolit yoluyla yörüngede kalır. Bu sırayla bir akım akışı sağlar ve bu da dış bir elektrik yükü temin etmek için kullanılır [13]. Elektrot reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir;

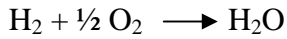
Anotta gerçekleşen reaksiyonlar:

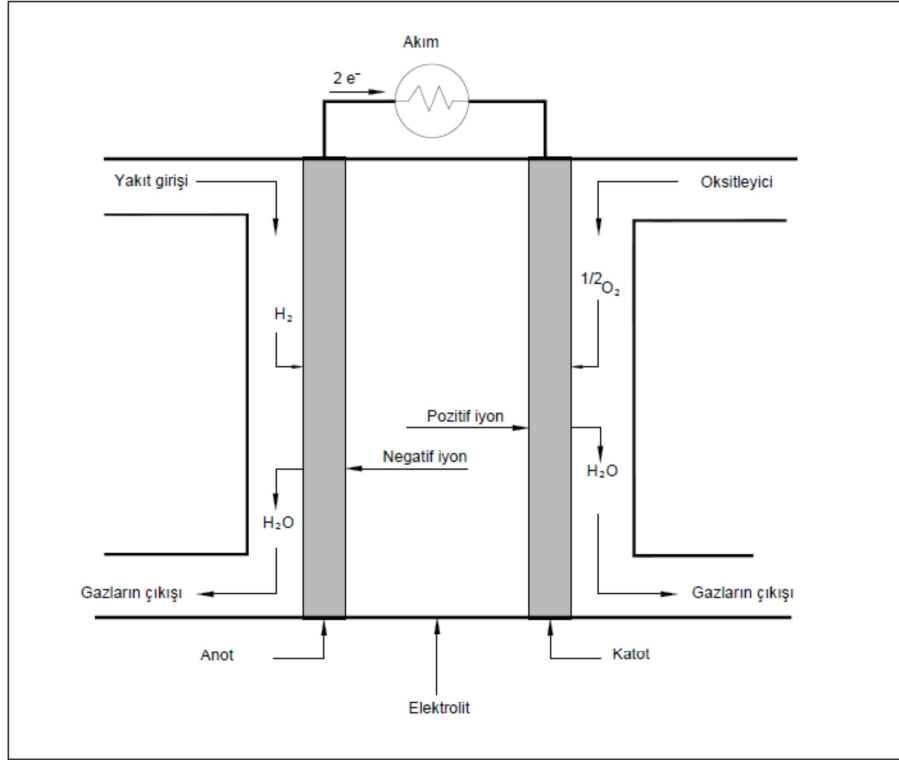


Katotta gerçekleşen reaksiyonlar:



Toplam reaksiyon:





Şekil 2.1. Bir yakıt hücresinin şematik gösterimi [13].

## 2.3. Güneş Pilleri

### 2.3.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi

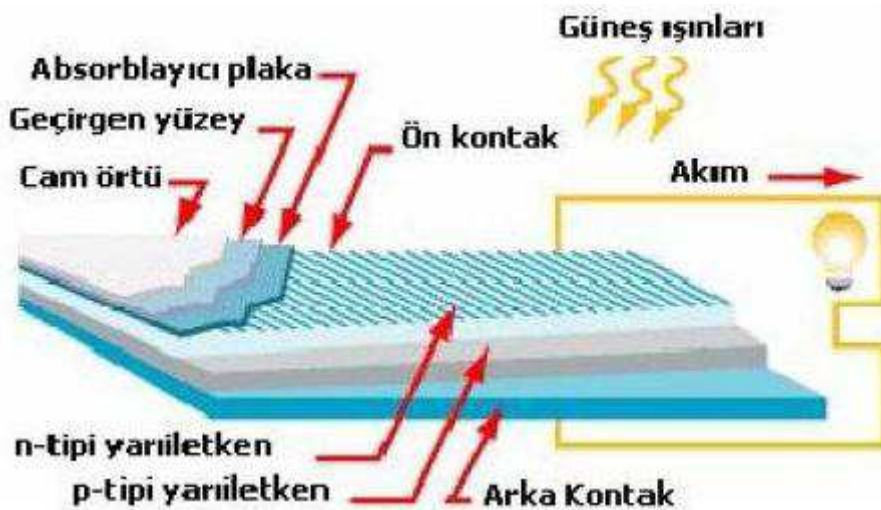
Güneş pilleri (fotovoltaik diyotlar) üzerine güneş ışığı düştüğünde, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzeneklerdir. Bu enerji çevriminde herhangi devingen (hareketli) parça bulunmaz. Güneş pillerinin çalışma ilkesi, Fotovoltaik (Photovoltaic) olayına dayanır. Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Becquerél tarafından gözlenmiştir. Becquerél, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve bunu rapor etmiştir [14, 15]. Smith ve Adams selenyum üzerine çalışırken foto iletkenliği saptamışlardır. Fotovoltaik olay daha detaylı olarak 1877'de Adams ve Day tarafından tanımlanmıştır [15, 16]. Onlar, selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlemişlerdir. Katılarda benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından gösterilmiştir. Bunu izleyen yıllarda çalışmalar bakır oksit ve selenyuma dayalı foto diyotların, yaygın olarak fotoğrafçılık alanında ışık metrelerinde kullanılmasını beraberinde



getirmiştir. 1914 yılında fotovoltaik diyotların verimliliği %1 değerine ulaşmış ise de gerçek anlamda güneş enerjisini % 6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar ilk kez 1954 yılında Chapin tarafından silikon kristali üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu pilden % 6 verim elde edilmiş ve o dönemde, oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Güneş pilleri o dönemde, hemen uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi izleyen yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Uzay çalışmalarında kullanımı güneş pili teknolojisinin çok hızlı gelişimini sağlamıştır. Fotovoltaik güç sistemleri 1960'ların başından beri uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir. Bu yıllarda güneş pili verimi % 15'i bulmuştur. 1970'li yılların başlarına kadar, güneş pillerinin uygulamaları sınırlı kalmıştır. Güneş pillerinin yeryüzünde de elektriksel güç sistemi olarak kullanılabilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çabaları 1954'lerde yeni başlamış olmasına karşın, gerçek anlamda ilgi 1973 yılındaki 1. petrol bunalımını izleyen yıllarda olmuştur. Amerika, Avrupa ve Japonya'da büyük bütçeli ve geniş kapsamlı araştırma ve geliştirme projeleri başlatılmıştır. Bir yandan uzay çalışmalarında kendini ispatlamış silikon kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve diğer yandan alternatif olmak üzere çok daha az yarıiletken malzemeye gerek duyulan ve bu nedenle daha ucuza üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmenin basit, çevre dostu olduğu fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetinin düşürülerek yaygınlaştırılması misyonu uzun yıllar üniversitelerin yüklendiği ve yürüttüğü bir görev olmuş ve bu nedenle kamuoyunda hep laboratuarda kalan bir çalışma olarak kalmıştır. Ancak son yirmi yılda dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artmasına bağlı olarak kamuoyundan gelen baskı, çok uluslu büyük şirketleri fosile dayalı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmaya zorlamıştır. Büyük şirketlerin devreye girmesiyle fotovoltaik piller konusundaki teknolojik gelişmeler ve güç sistemlerine artan talep ve buna bağlı olarak büyüyen üretim kapasitesi, maliyetlerin hızla düşmesini de beraberinde getirmiştir. Yakın geçmişe kadar alışlagelmiş elektrik enerjisi üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında çok pahalı olarak değerlendirilen fotovoltaik güç sistemleri, artık yakın gelecekte güç üretimine katkı sağlayabilecek sistemler olarak değerlendirilmektedir [15-17].

### 2.3.2. Güneş pili hücresi

Şekil 2.2’de güneş pilinin şematik gösterimi mevcuttur. Pilin üst yüzeyinde, pil tarafından üretilen akımı toplayacak ve malzemesi genellikle bakır olan ön kontaklar vardır. Bunlar negatif kontaklardır. Kontakların altında 150 nm kalınlığında, yansıtıcı özelliği olmayan bir kaplama tabakası vardır. Bu tabaka olmazsa, silisyum üzerine düşen ışınımın üçte birine yakın kısmı yansıtacağından işe yaramamış olacaktır. Normal olarak yansıyan ışığın bir kısmını daha yakalayabilmek amacıyla pilin ön yüzeyi piramitler ve konikler şeklinde tasarlanmıştır. Yansıtıcı olmayan tabakanın altında, pilin elektrik akımının ortaya çıktığı yapı bulunur. Bu yapı iki farklı katman halindedir. n-katmanı, fosfor atomları eklenmiş silisyumdan oluşan ve pilin negatif tarafını oluşturan katmandır. p-katmanı ise, bor atomları eklenmiş silisyumdan oluşmuş, pilin pozitif tarafıdır. İki katman arasında p-n eklemi diye adlandırılan pozitif ve negatif yüklerin karşılaştığı bir bölge bulunur. Pilin alt (arka) yüzeyinde, elektronların girdiği pozitif kontak görevi gören arka kontak bulunur.



Şekil 2.2. Güneş pilinin genel gösterimi [15].

## 2.4. Lityum İyon Piller

### 2.4.1. Lityum iyon pillere genel bakış

Son yıllarda teknolojide meydana gelen gelişmeler ve geleceğimiz için planlanan stratejiler sebebiyle enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün sürekli artmaktadır. Uygarlığın başlangıcından beri düzenli ve konforlu hayat standardını sağlayabilmek için enerji kaynakları sürekli araştırılmış ve enerji kaynağı olarak da özellikle fosil yakıtlar, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklar kullanılmıştır.

Nano düzeyde bilim ve teknoloji, farklı formdaki nano yapıların karakterizasyonu ve uygulaması sonucunda üretim sahalarında ortaya çıkan hızlı gelişim ve büyük kütleli parçalardan elde edilemeyen birçok özelliğin eldesinden dolayı gittikçe daha çok ilgi duyulan alan olmaya devam etmektedir. Nano teknoloji alanında son yıllarda taşınabilir elektronik cihazlar için Li iyon piller yeniden şarj olabilir özelliği ile yaygın kullanılan önemli ana güç kaynakları olmaya başlamışlardır. Li iyon piller için anot malzemesi olarak grafit, ticari ve yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, daha yüksek performanslı malzemeler dünyada ilgi duyulan araştırma konuları olmuştur. Örneğin, kalay, kalay oksit ve silisyum esaslı anotlar grafitin yaklaşık 5 katı kapasiteye sahip olmasından dolayı bu alanda en çok araştırılan potansiyel anot malzemelerinden birisidir. Dolayısıyla artık günümüzde Li-iyon pillerin taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için geleceği en parlak güç kaynaklarından biri olacağına inanılmaktadır [18, 19]. Tablo 2.1'de genel olarak Lityum iyon pillerin diğer ikincil pillerle (gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen) karşılaştırıldıklarında sergiledikleri avantaj ve dezavantajlar sıralanmıştır [19].

Tablo 2.1. Lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [19].

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Kapalı hücre, bakım gerektirmemesi Uzun ömürlü Geniş çalışma sıcaklık aralığı Uzun raf ömrü Çabuk şarj olabilme kabiliyeti Yüksek güçlü deşarj kapasitesi Yüksek enerji verimi Yüksek spesifik enerji ve yoğunluğu Hafıza etkisinin olmayışı	Fiyatı Yüksek sıcaklıklarda bozunması Koruyucu devre ihtiyacının oluşu Aşırı şarjda kapasite kaybı, termal bozunma

Rezervleri gün geçtikçe azalan fosil yatakların hızla tüketilmesi; küresel ısınma ve hava kirliliği gibi çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşmasına neden olmuş, bu nedenle daha ucuz, çevre dostu ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi daha da artmıştır. Fosil yakıtların yenilenebilir enerji kaynakları olmaması yanında doğaya olan zararının artarak devam etmesi nedeni ile alternatiflerinin mutlaka en kısa sürede ve ucuz olarak bulunması önem arz etmektedir.

Taşınabilir elektronik cihazlar, iletişim cihazları (örn; cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar, tabletler ve navigasyon cihazları vs.), bilgisayar hafıza sistemleri, medikal cihazlar (insan vücuduna yerleştirilen minik devreler), elektrikli ve hibrit araçlar, çevresel koruma ve sensörler sürekli olarak çalışabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle, enerji depolamaya olan gereksinimler sürekli olarak artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak düşük boyutlarına oranla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve yüksek çevrim sayısına sahip olan doldurulabilir lityum piller, son dönemde üzerinde büyük bir titizlikle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir.

Piller; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlar olarak ifade edilmektedir. Lityum piller, küçük boyutlardan, büyük boyutlara kadar üretim imkânı olup yüksek kapasitelerinden dolayı hızlı bir şekilde kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerinin yerini almaya başlamıştır. Özellikle son yıllarda lityum iyon pillerin gelişiminde altın çağa doğru gidilmektedir. Tüketicilerin taşınabilir bilgisayarlar gibi teknolojik araçlara olan ilgisi ile satışların hızla artması;

hükümetlerin özellikle çevre ve yakıt emisyonuyla ilgili çıkardığı yasalar göz önüne alındığında lityum iyon piller üzerine yapılan yatırımlar giderek büyümekte ve bu pillerin geliştirilmesi üzerine çalışma yapan birçok ticari firma ve araştırma kurumu bulunmaktadır [20].

Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj gerilimine (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olup halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde şarj edilebilir piller her ne kadar umut verici olsa da optimize edilmesi konusunda hala birçok problem mevcuttur. Artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Dolayısıyla kullanılmış pillerin tehlike oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir. Ayrıca pillerdeki tehlikeli ve zararlı metallerin azaltılması da önemli bir konudur. Zehirleyici olmayan birçok malzeme ve farklı üretim yöntemleriyle üretilen Li iyon piller tekrar kullanılabilirlik açısından da ciddi bir potansiyeline sahiptir. Uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında meydana gelen ısının kontrol edilmesi, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar, üzerinde daha fazla çalışma yapılması gereken konulardır.

Şu ana kadar gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimler görülmüştür. Lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Ancak anot malzemelerinde yenilik süreci katottaki kadar hızlı bir şekilde yaşanmamış olup, bu tür pillerde grafit halen kullanılmakta olan en gözde malzemedir. Tabletler, mobil ve akıllı telefonlar gibi cihazların son yıllarda baş döndürücü bir hızda gelişim göstermeleri ve oldukça yüksek hızlarda çalışmalarına duyulan gereksinim, bu cihazlarda kullanılan pillerin daha hızlı şarj/deşarj edilmeleri, daha üstün spesifik enerji ve kapasiteye sahip olmalarını zorunlu kılmaktadır. Halbuki cihazların çok hızlı gelişmelerine paralel olarak, kullanıcılar pil teknolojisinde de benzer bir gelişimin olduğunu sanmalarına rağmen, gerçekte pil teknolojisindeki gelişim hızı bahsedilen cihazların gelişim hızının gerisinde kalmıştır ve bu durum enerji stoklama sektörünün dünya genelinde çok önemli ve stratejik bir sektör olduğunu ispatlamaktadır [20, 21].

Son yıllarda batarya ve taşınabilir enerji sistemlerine yönelik problemlerin çözümüne yönelik ihtiyaç hızla artmıştır. Bunun yanında nano seviyede sistemlerin kontrol edilebilir olmaya başlaması sayesinde gelişen teknoloji geçtiğimiz 5 yıl içerisinde sadece jeneratör ya da şebekeden beslenen ekipmanların yaklaşık % 70'ini batarya ile çalışabilir hale getirmiştir. Örneğin, yeni nesil bilişim sistemlerinde 5 yıl öncesi ile kıyaslandığında ortalama güç tüketim değerleri 25 Wh civarlarından 120 Wh değerlerine yükselmiştir [22].

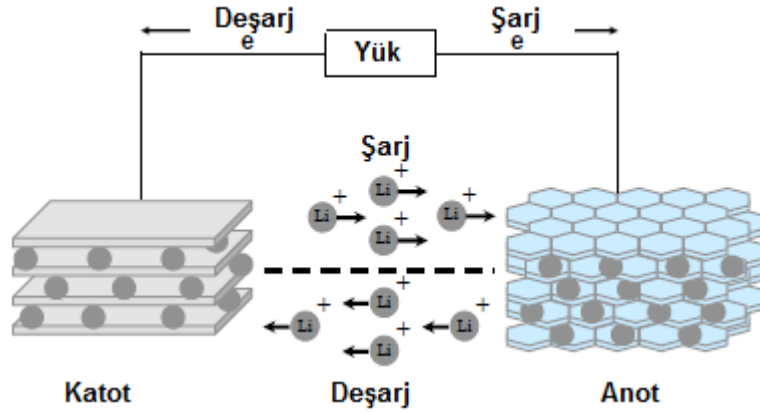
Türkiye'de ilk cep telefonu görüşmesi 23 Şubat 1994 tarihinde gerçekleşmiştir. Hayatımıza giren ve en başta batarya ağırlıkları sebebiyle taşınması zor ve oldukça yüksek maliyetli bu teknoloji, geçen seneler boyunca büyük evrimler geçirmiştir. [20]. Mobil iletişim ve enerji depolama endüstrileri yüksek tüketim talebi nedeni ile gerek AB ve gerekse diğer ülkeler için en rekabetçi, yeniliğe açık ve çok gelecek vaat eden endüstriler olarak gözükmektedir.

#### **2.4.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi**

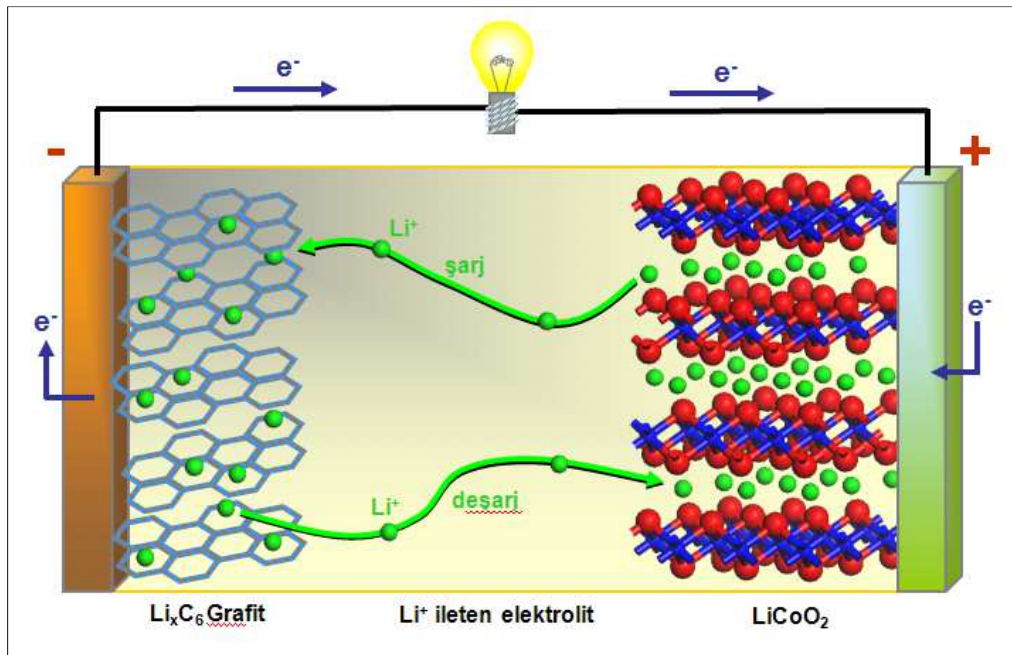
Lityum iyon piller temel olarak katot, anot, elektrolit ve separatörden meydana gelir. Şarj durumunda, katot elektrodundaki lityum iyonları elektrolitten bir separatör yoluyla anot malzemesine geçerler (Şekil 2.3). Deşarj durumunda ise şarj durumunda meydana gelen akış tersine döner. Lityum iyon pilin şematik olarak gösterilmiş hali Şekil 2.4'de verilmiştir. Üstün nitelikli lityum iyon pil hücreleri için hücre bileşenleri aşağıda verilmiş olan şartları yerine getirmelidir;

- a. Enerji yoğunluğunun maksimizasyonu için katot ve anot malzemeleri yüksek seviyede lityum iyonlarının hareketine (elektroda giriş ve çıkışlarına) izin vermelidir.
- b. Hücre voltajının ve buna bağlı olarak enerji yoğunluğunun maksimizasyonu için katot malzemesi en düşük kimyasal potansiyele ve anot malzemesi ise en yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalıdır.
- c. Şarj ve deşarj işlemleri boyunca katot ve anot malzemesindeki voltaj değişimleri minimum olmalıdır.

- d. Yüksek şarj ve deşarj performansı için lityumun difüzyon katsayısı büyük olmalıdır.
- e. Elektrolit, katot ve anot malzemeleri ucuz olmalı ve çevreye zararlı olmamalı yada minimum olmalıdır.

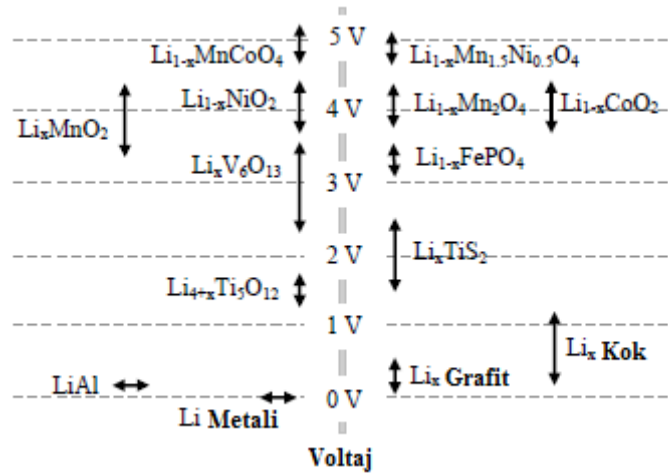


Şekil 2.3. Lityum pilde iyonik şarj/deşarj işlemlerini gösteren şematik yapı [23].



Şekil 2.4. Bir Li-iyon pil hücresinin şematik gösterimi [23].

Şekil 2.5'de ise metalik lityuma bağlı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin çalışma voltajları görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere 3,5 V - 4 V aralığında en yüksek elektrot potansiyeline  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  ve  $LiFePO_4$  bileşikleri sahiptir [24-26]. Bu nedenle günümüz elektrot malzemeleri çalışmalarında özellikle bu 3 bileşik üzerinde durulmaktadır.



Şekil 2.5. Metalik lityuma bağlı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin elektro kimyasal potansiyelleri [24-26].

### 2.4.3. Anot elektrot malzemeleri

Günümüz ticari lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Ancak, karbon ilk döngü itibari ile çok hızlı bir şekilde bozulma göstermektedir. İlk döngülerdeki çok hızlı bozulmanın temel nedeni elektrolit ile elektrot yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit arayüzeyi adı verilen bir pasivasyon tabakasıdır. İlk döngülerdeki hızlı bozulmanın önüne geçilebilmesi amacıyla karbonun elektrokimyasal özellikleri, yapısal modifikasyonlar, tekstür kontrolü, yüzey modifikasyonları ve diğer elementlerle bileşik yapma gibi yöntemlerle geliştirilmeye çalışılmıştır [27].

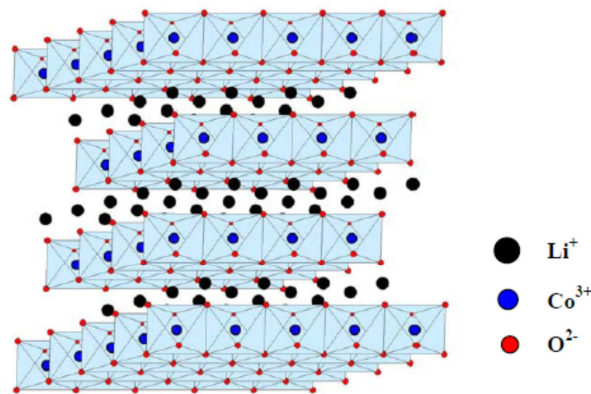
### 2.4.4. Katot elektrot malzemeleri

Tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  bileşiği yüksek çevrim ömrü, yüksek kapasitesi ve kolay sentezlenebilir olmasından dolayı ticari lityum iyon pillerde tercih edilmektedir. Ancak, kobaltın emniyet, maliyet ve çevresel olarak uyumlu olmaması gibi hususlar nedeniyle günümüzde yeni katot elektrotları üzerindeki çalışmalar hızla devam etmekte olup, özellikle farklı bileşimlere, metal iyonlarına ya da kristal yapıya sahip olan çeşitli potansiyel malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu elektrot malzemelerine örnek olarak  $\text{LiNiO}_2$  [28],  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (M=geçiş metali) [29-31], olivin yapısındaki  $\text{LiFePO}_4$  [32] ve spinel formda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [33] verilebilir.

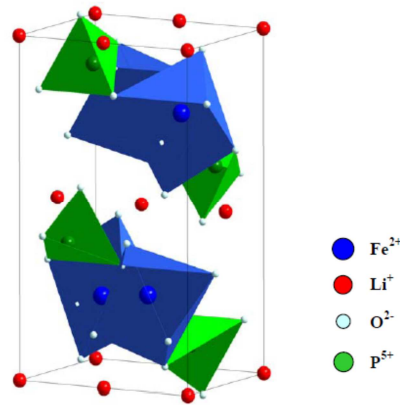


Katot elektrotu olarak kullanılmakta olan tabakalı yapıların genel formülü  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{V, Mn, Co ve Ni}$ ) olarak bilinir ve Şekil 2.6'dan da görülebileceği gibi  $\text{Li}^+$  ve  $M^{+3}$  iyonları oksit iyonlarının sıkı paket kübik yapısı içerisindeki (111) düzlemindeki oktahedral bölgelere yerleşirler [34].

İki boyutlu tabakalı kristal yapısı  $\text{Li}^+$  ve  $M^{+3}$  iyonları arasındaki geniş iyonik yarıçap şarj farklılıklarına bağlı olarak oluşur ve  $R3m$  uzay grubu ile trigonal bir simetrisinin oluşmasını sağlar. Bununla birlikte,  $\text{Li}^+$  ve  $M^{+3}$  tabakaları arasındaki katyonik düzensizlik genellikle tane boyutu ve şarj farklılığı azaldıkça artma eğilimindedir [35].  $\text{Li}^+$  ve  $\text{Co}^{+3}$  iyonlarının yarıçapları arasındaki farkın çok fazla olmasından dolayı tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  çok belirgin ve geniş  $\text{Li}^+$  geçiş yollarına sahiptir. Ancak, tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  en önemli dezavantajlarından bir tanesi de yüksek oranda lityum iyonlarının çıkışı sırasında oksijen iyonlarının 2p bandında elektronlarını kaybetmesi sonucu yapısının bozulmasıdır [36, 37]. Kristal yapısı  $\text{LiCoO}_2$ 'e benzemesi dolayısıyla,  $\text{LiNiO}_2$  bileşiği üzerinde de birçok çalışma bulunmaktadır. Kapasite değerleri  $\text{LiCoO}_2$  ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir ( $200 \text{ mAhg}^{-1}$ ).  $\text{Ni}^{+3/+4}$   $E_g$  bandının,  $\text{O}_2$ 'nin 2p bandından çok yüksek olmasından dolayı kapasite değerleri  $\text{LiCoO}_2$ 'den çok daha fazladır [38]. Ancak  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin düzenli bir yapı şeklinde sentezlenmesinin çok güç olmasının yanı sıra yüksek sıcaklıklarda oksijenin serbest hale geçmesi ve pil çevrimleri boyunca tersinir olmayan bileşiklerin oluşmasından dolayı çok fazla kullanım alanı bulamamıştır. Çevrim ömrünün geliştirilmesi ve  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin emniyet sorunlarının giderilmesi amacıyla yapı içerisine farklı metal iyonları doplanmış ve kısmi başarılar elde edilmiştir [29-31].



Şekil 2.6. Tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin kristal yapısı [34].



Şekil 2.7. Olivin kristal yapısında LiFePO<sub>4</sub> bileşiğinin mineralojik yapısı [27].

Düşük üretim maliyetleri ve demirin bilinen herhangi bir zehirleyici etkisinin bulunmaması dolayısıyla, FeOCl [39], FePS<sub>3</sub> [40], KFeS<sub>2</sub> [41] ve FeS<sub>2</sub> [42] gibi demir içeren bileşikler, lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bu bileşiklerin arasında Şekil 2.7'den de görülebileceği gibi olivin yapılı LiFePO<sub>4</sub>, 170 mAhg<sup>-1</sup>lik bir kapasite değerine ve mükemmel emniyet özelliklerine sahip olması nedeni ile ticari olarak kullanılmaya başlanmış katot elektrotlarından bir tanesidir [27]. Ancak, olivin yapısının düşük elektronik ve lityum iyon iletkenliğine sahip olması en önemli dezavantajlarından bir tanesidir. Bu problemin giderilmesi amacıyla bileşiğin karbon ile kaplanması ya da nanokristalin toz formunda sentezlenmesi üzerinde çalışmalar devam etmektedir [43].

#### 2.4.5. Elektrolitler

Ticari olarak üretilmekte olan lityum iyon pillerde sıvı olmayan elektrolitler ağırlıklı olarak tercih edilmektedir. Bunun en temel nedeni su ile karşılaştırıldığında lityum iyon pillerin çok geniş voltaj aralığında elektrokimyasal olarak kararlı kalması gereğidir. Sıvı olmayan elektrolitler geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmalı, 4,5 V değerinin üzerinde kimyasal olarak bozulmamalı, düşük buhar basıncına sahip olmalı ve maliyeti ise makul seviyelerde olmalıdır.

Tablo 2.2. Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli solventler ve özellikleri [24].

Solvent	Kısaltma	Ergime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti	Viskozite (cP)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Dietil karbonat	DEC	-43	126,8	2,806	0,753	0,97
Dimetoksietan	DME	-58	84,5	7,075	0,407	0,861
Dimetil karbonat	DMC	4,6	90	3,108	0,590	1,063
Etilen karbonat	EC	36,5	90	90,36	1,9	1,321
Etil metil karbonat	EMC		238	2,4	0,65	1,007
Dimetil sülfoksit	DMSO	18,5	189	46,5	1,99	1,096
1,3-Dioksolane	DIOX	-97,2	76,5		0,6	1,065
2-metiltetrahidrofuran	2-Me-THF	-137,2	79,9	6,75		0,854
Sülfolan	TMS, SL	28,5	287,3	43,30	10,287	1,262

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin iyonik iletkenliği, iyonik taşıyıcıların sayısına ve mobilite değerlerinin yüksek olmasına bağlıdır. İyonik taşıyıcıların sayısı ve mobilitesi ise elektrolitte kullanılan solventin dielektrik sabitine ve viskozitesine bağlıdır [1]. Buna bağlı olarak elektrolit hazırlamada kullanılan solventler oldukça büyük önem taşımaktadır ve ticari olarak kullanılmakta olan solventlerin bazı özellikleri ise Tablo 2.2’de sunulmuştur. Etilen karbonat (EC) esaslı LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren elektrolitler ağırlıklı olarak 5 V seviyesinde kararlıdır ve birçok ticari lityum iyon pilde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Etilen karbonat solventinin oda sıcaklığında katı olması nedeniyle birçok uygulamada bu solvent dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi solventlerle karıştırılması sonucu viskozitesi düşürülür ve pil etkinliği artırılır [1, 2].

#### 2.4.6. Separatörler

Genel olarak separatörlerin pillerdeki görevi elektrotların birbiri ile temasını engellemek ve bunun yanı sıra anot ile katot arasındaki iyon geçişine izin vermektir [1, 2, 44]. Organik elektrolitlerden kaynaklanan düşük iyonik iletkenlikten dolayı lityum iyon pillerdeki separatörler mikrometre seviyede kalınlık, iyi mekanik özellikler ve elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal direnç gösterme gibi hususları da barındırmalıdır. Bunun yanı sıra, lityum iyon pillerdeki separatörlerin diğer önemli bir özelliği ise aşırı akım oluşması, aşırı şarj durumunda ısı ortaya

çıkması ve aşırı deşarj durumlarına karşı da dayanım göstermelidirler. Bu nedenlerden ötürü, polietilen (PE) ya da polipropilen (PP) filmler pil uygulamaları için geliştirilmişlerdir.

#### **2.4.7. Emniyet gereçleri**

Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle bu pillerde güvenlik hala önemini koruyan bir konudur. Fazla şarj ve deşarj nedeniyle oluşan termal ısınma ve kısa devreyi önlemek için emniyet valfi, pozitif termal katsayı (PTC) elemanı ve dış devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfi, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını kesmektedir [44].

### BÖLÜM 3. ANOT MALZEMELERİ

Li-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar anot, katot ve elektrolit üzerinde ayrı ayrı yoğunlaştığı gibi tüm sistemi ele alan çalışmalar da mevcuttur. Bu konu ile ilgili sayısız patent alınmış olup sadece US patent ofisinde yapılan araştırmada lityum iyon pil üzerine 10000'e yakın patent olduğu görülmüştür. Anot malzemelerinin tarihsel gelişimine bakıldığında ilk olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir [19]. Daha sonra karbon anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [45]. Fakat karbonun düşük kapasitesi bilim dünyasını alternatif anot malzemesi bulabilmek için araştırma yapmaya zorlamıştır.

İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vd) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılabilir malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların  $372 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 2001'de Beaulieu ve arkadaşları Si (ilk çevrimde spesifik kapasitesi  $4200 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve Sn (ilk çevrimde spesifik kapasitesi  $996 \text{ mAhg}^{-1}$ ) esaslı anotların malzemenin yapısını bozmadan maksimum lityum girişini ( $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  ve  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ) sağladıklarını fakat lityumla reaksiyonları sırasında yapının % 300'e kadar genişmesi sonucunda oluşan çatlaklar yüzünden verimin hızla düştüğünü kanıtlamışlardır [19]. Bu yüzden günümüzde anot malzemesi olarak Si ve Sn'nin üstün özelliklerinden yararlanabilmek için bir çok çalışma grubu Si veya Sn içeren kompozit elektrotların üretimi üzerinde araştırmalarına devam ederken; büyük bir araştırmacı grubu da yükleme/boşaltma

işlemi sırasında gerçekleşen hacimsel değişim miktarlarını en yüksek mertebede tolere edebilecek mekanik kararlılıkta, boşluklu anot malzemesi üretimi için çalışmaktadır [19, 46].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , kalay oksit, silisyum, metal alaşımları ve kompozitler gibi diğer önemli anot elektrot malzemeleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Lityum iyon piller için anot malzemeleri [47].

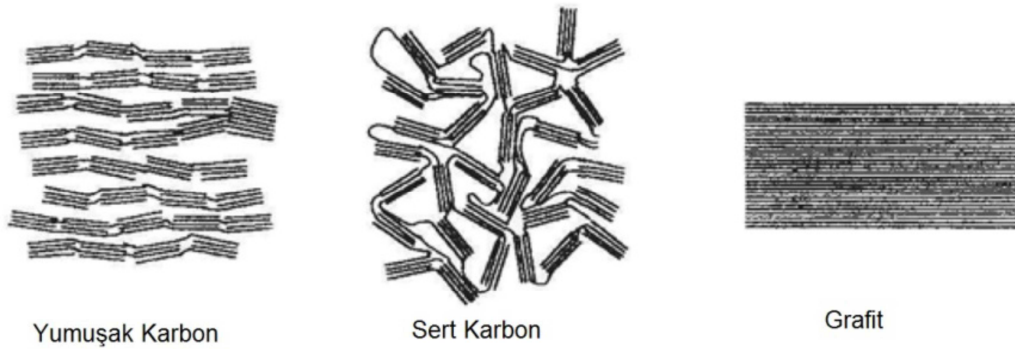
Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite ( $\text{mAhg}^{-1}$ )
Grafit	$\text{LiC}_6$	372
Kok	$\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$	185
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160
Al	$\text{LiAl}$	800
Sn	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	790
SnO	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	998
$\text{Sn}_2\text{Fe}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Fe}$	658
$\text{SnO}_2$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	1458
Si	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4200

### 3.1. Karbon

Günümüzde şarj edilebilir pil endüstrisinde anot malzemesi olarak karbon kullanılmaktadır. Lityum iyon hücreler için bir anot malzemesi olarak karbonun çok önemli nitelikleri bulunmaktadır. Lityum iyon pil gelişiminin tarihinde, karbon anotların başarılı bir şekilde kullanımı ve ticarete aktarımı ciddi bir şekilde dikkat çekmektedir. Anot malzemesi olarak grafitin ilk kullanımlarında anot malzemesinin parçalanmasına bağlı olarak büyük başarısızlıklar yaşanmıştır. Ancak düşük oranda kristalin halde üretilen karbon anotların elektrolit çözeltisine karşı daha az ilgili olduğu belirlenmiştir. Kristalin olmayan karbon anotlar kullanılarak ilk lityum iyon pil üretimi Sony tarafından 1990 yılında gerçekleştirilmiştir [48].

Günümüzde ise ticari olarak doğal ve sentetik grafitleri, karbon karasını, aktif karbonu ve karbon fiberlerini içeren birçok karbon türü ile inert bir gaz atmosferinde çeşitli organik prekürsörler kullanılarak anot malzemeler üretilmektedir. Bu nedenle, anot malzeme olarak kullanılan karbon malzemelerinin birçok yapı, tekstür ve morfolojik özelliği bulunmaktadır [24].

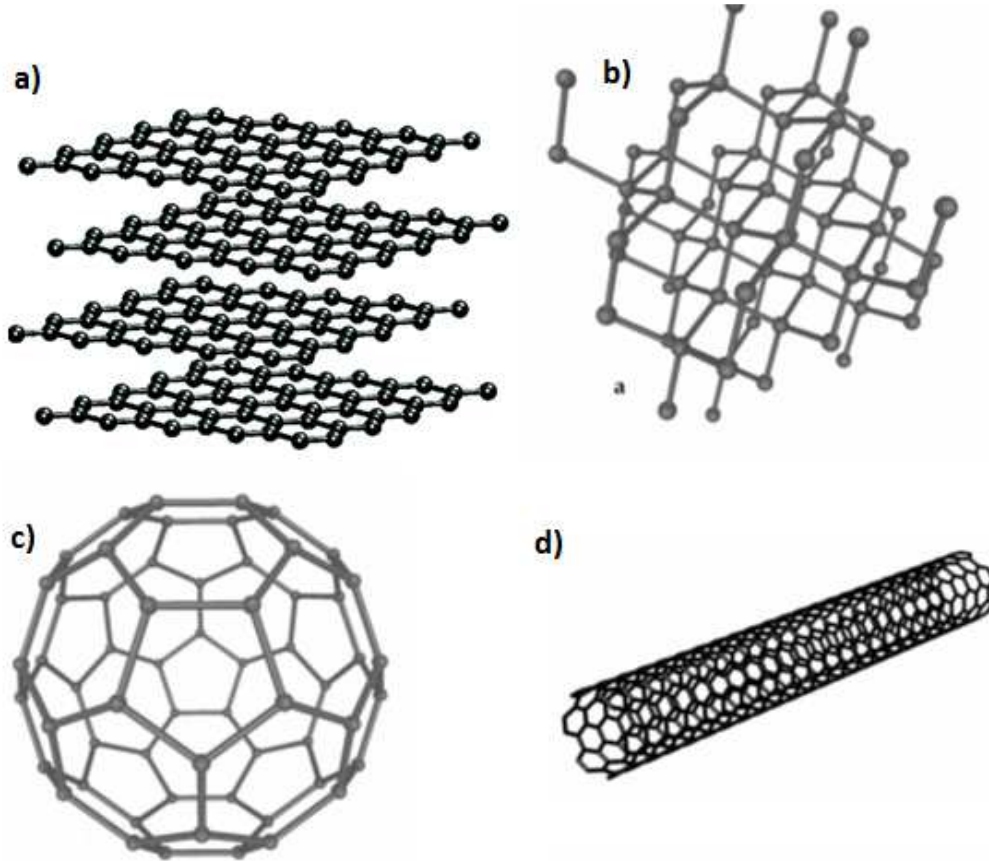
Lityum iyonu ile interkalasyon yapabilme yeteneğine sahip karbonlar kabaca grafitik ve grafitik olmayan şeklinde sınıflandırılabilir. Saf grafit, grafen tabakalarının mükemmel istiflenmesinden oluşmuş tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu düzlemler karbon atomlarının hegzagonal bağlanması ile oluşmuş bazal düzlemlerdir ve yüksek kristalin yapıdadır. Grafitik karbonlar bazı yapısal kusurlar ile karakterize edilen tabakalı bir yapıya sahiptir. Bazı karbonlar ise nispeten daha yüksek kusur içerirler veya turbostratik düzensizlikte dirler. Grafitik olmayan karbonlar daha kristalin (grafitik) olanlar ile birlikteki amorf alanlar ile karakterize edilirler. Bu karbonlar yumuşak karbon ve sert karbon olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Şekil 3.1’de yumuşak ve sert karbon ve grafitteki C tabakalarının şematik görünümü verilmektedir. Bu karbonların hepsi Li-iyon piller için dikkatleri üzerlerine çekerler. Sony birincil piller için önce yumuşak karbonu seçmiş ancak daha sonra grafit ile çalışmıştır.



Şekil 3.1. Karbon tabakalarının istiflenme tipleri [13]

Grafitin bir allotropu olan karbon nano tüpler de Li-iyon piller için alternatif bir elektrot malzemesidir. 1991 yılında fulleren sentezinin bir ara ürünü olarak keşfedilen karbon nano tüpler ile ilgili çalışmalar o günden sonra çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir [13, 49, 50]. Karbonun grafit, elmas ve fulleren gibi diğer allotroplarından farklı olarak karbon nano tüp 1000’i aşan boy-çap oranı ile tek boyutlu (1D) bir malzemedir (Şekil 3.2). Bir grafen tabakasından yuvarlanarak elde edilmiş silindirlere dir. İki tip karbon nano tüp vardır: Tek duvarlı karbon nano tüpler (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nano tüpler (ÇDKNT). Tek duvarlı karbon nano tüpler tek bir grafen tabakasından oluşurken çok duvarlı karbon nano tüpler ise bitişik tabakalar arası Van der Waals kuvvetleri ile tutunan iki veya daha fazla grafen tabakasından oluşur. KNT sentezi için geliştirilmiş dört temel metot vardır; ark

buharlaştırma, lazer buharlaştırma, hidrokarbonlardan kimyasal buhar biriktirme ve karbon monoksitten gaz-fazı katalitik büyütme. Ark buharlaştırma ve lazer buharlaştırma yöntemleri seri üretim için uygun yöntemler değilken kimyasal buhar biriktirme gibi gaz fazı teknikleri düşük maliyetli ve büyük miktarlarda üretim için uygundur.



Şekil 3.2. Farklı karbon malzemelerinin yapıları [51] a) Grafit b) Elmas c) C<sub>60</sub> d) KNT

Mükemmel yapıdaki karbon nano tüplerin kimyasal bağlanması sp<sup>2</sup> karbon-karbon bağlarından oluşmaktadır. Bu bağlanma yapısı elmasta bulunan sp<sup>3</sup> bağlarından daha kuvvetlidir ve KNT'lere mükemmel mekanik özellikler kazandırır. Teorik ve deneysel sonuçlar 1,2 TPa Young modülü ve 50-200 GPa çekme mukavemeti ile KNT'ler dünyadaki en güçlü ve rijit malzemedir. Bu mekanik özelliklerin yanında KNT karbonun diğer allotropları içinde elektriksel ve termal özellikleri açısından birçok avantaja sahiptir. Bu özellikler KNT'yi alan emisyonu, termal iletkenler, enerji depolama, iletken katkıları, termal malzemeler, yapısal malzemeler, fiberler, katalizör kaynakları, biyolojik uygulamalar, hava ve su filtrasyonu, seramikler ve diğer birçok uygulama için ideal bir malzeme yapar. Li-iyon pillerdeki son



gelişmeler yeni elektrot malzemesi olarak Li depolama bileşikleri içinde KNT ile birleşerek hibrit nano yapıların tasarımını da içermektedir. Li-iyon piller için KNTlerin kullanışlı özellikleri çok büyük spesifik yüzey alanı boyunca mekanik ve taşınım özellikleri ve Li ile etkileşim için daha erişilebilir yapısıdır [52]. Karbon nano tüpler çok iyi fiziksel, kimyasal, elektrik ve mekanik özelliklerinden dolayı tek başlarına kullanımlarının yanında diğer malzemeler ile kompozit oluşturularak da üstün özellikli malzeme üretimine katkıda bulunmaktadır. KNT takviyeli kompozit üretiminde homojen dağılım sağlamak ve aglomere olmayı engellemek karşılaşılan problemlerdendir [13, 53].

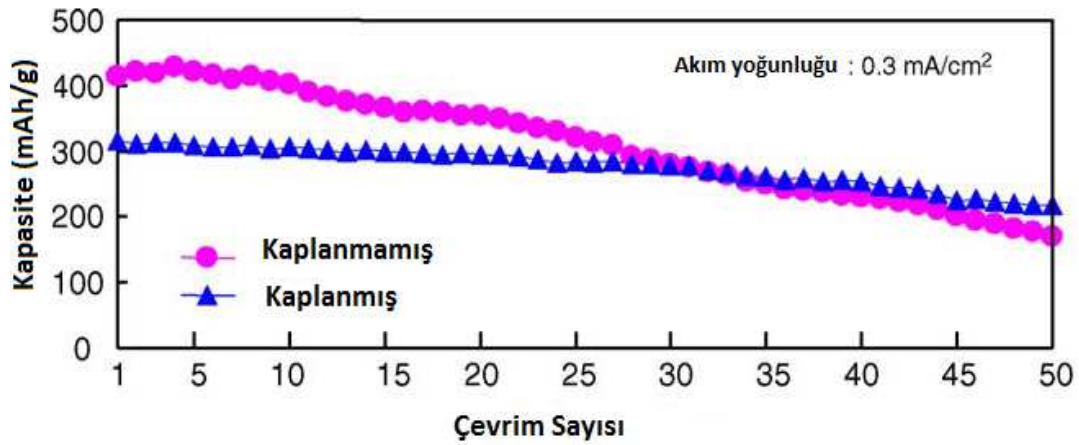
### 3.2. Alaşım ve İntermetalik Anot Malzemeleri

Grafit (karbon) günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, karbon ilk çevrim sonrası çok hızlı bir şekilde bozulmaya uğramakta ve meydana gelen çok hızlı bozulmanın sebebi olarak elektrolit ile elektrot yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) adı verilen bir pasivasyon tabakası görülmektedir. Özellikle anotta meydana gelen yapısal bozulmanın önüne geçebilmek amacıyla yaygın olarak grafit anot yerine alaşım esaslı veya intermetalik anotlar ve kompozit anotlar çalışılmaya başlanmıştır. Çevrim sayısını arttırabilmek ve elektrokimyasal performansı arttırabilmek için Sn-Co, Sn-Fe, Sn-Ni, Sn-Sb ve Sn-Cu benzeri Sn-M alaşım anotlar kullanılmaya başlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda neden alaşım veya intermetalik malzemelerin anot malzemesi olarak kullanılması gerektiği şu şekilde ifade edilmiştir [54-63];

- a. Sn-M alaşımları oluşturularak intermetalik bileşikler dizayn edilerek inaktif fazlar oluşturulmakta ve bu fazlar ile büyük hacimsel değişime engel olabilecek matris malzemesi elde edilmektedir.
- b. Sn-M alaşım elektrotlar saf kalaya göre daha yüksek çevrim performansı sergilemektedirler.
- c. Ayrıca akım toplayıcı bakır altlıklar kullanılarak kalay elektrodun elektrokimyasal performansı artırılmaktadır.
- d. Elektrokimyasal kararlılık kazandırmaktadırlar.

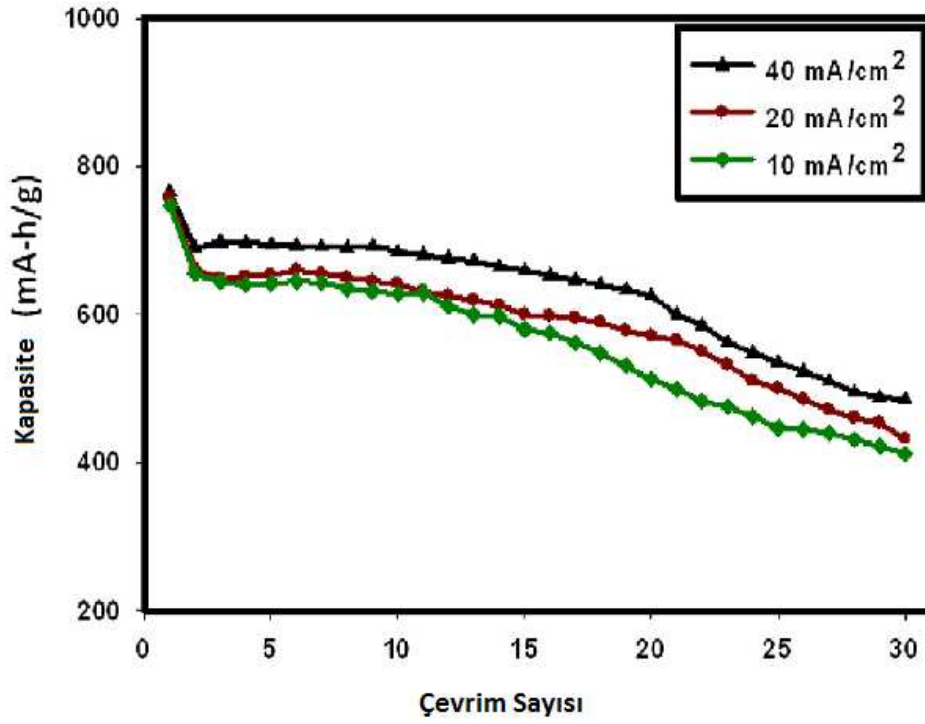
- e. Bir alaşım elektrodun performansı inaktif bileşiklerle arttırılabilmektedir. Bu da Sn-Cu alaşımlarında  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının elde edilmesi ile sağlanmaktadır.

Pu ve arkadaşları [54] tarafından yapılan bir çalışmada kesikli akım ile bakır üzerine kalay kaplanmış ve ısıl işlemle  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazı üretilmiştir. Elde edilen numunelerin gösterdiği kapasite değerleri Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Bakır kaplanmış ve kaplanmamış numunelere çevrim performansı eğrisi [54].

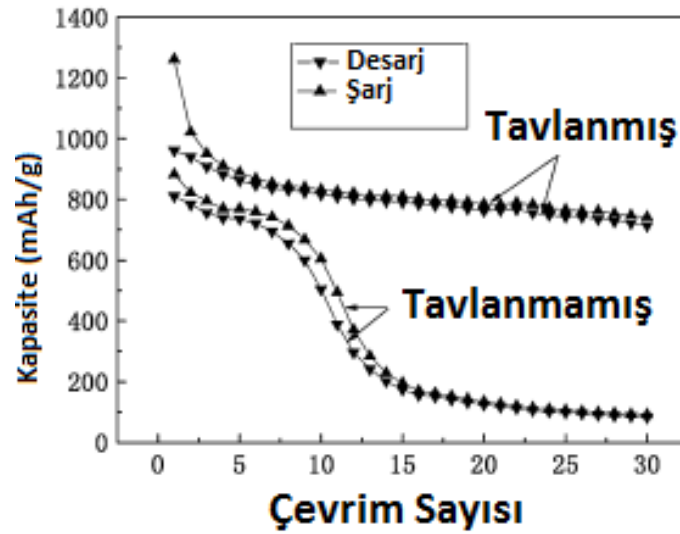
Şekil 3.3’de verilen çevrim performanslarına bakıldığında  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazının elde edildiği kaplamalı ve ısıl işlem görmüş olan numune 50 çevrim sonrasında kapasitesi yaklaşık 220 mah/g olarak elde edilmiştir. Kapasite-çevrim sayısı eğrisi dikkatli bir şekilde incelendiğinde kaplamalı olan numunede daha kararlı bir elektrot davranışı olduğu görülmektedir. Alaşım esaslı bu tür anot malzemesi üretimlerinde alaşım ile intermetalik faz oluşumu sağlanmakta ve çevrim esnasında meydana gelen hacimsel genişlemenin neden olduğu hasarın önüne geçilmektedir [54]. Literatürde yapılan bir başka çalışmada da kalay-kobalt alaşım elektrodun çevrim performansına olan etkisi incelenmiş olup, Şekil 3.4’te farklı akım yoğunluklarında üretilen Sn-Co alaşıma ait kapasite-çevrim sayısı eğrisi yer almaktadır.



Şekil 3.4. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Sn-Co alaşım elektrodun kapasite-çevrim sayısı eğrisi

Şekil 3.4'te verilen alaşım elektrodun çevrim performansı değerlendirildiğinde en yüksek deşarj kapasitesinin en yüksek akım yoğunluğunda elde edildiği görülmektedir. Kapasitedeki artışın sebebi olarak da artan akım yoğunluğu ile birlikte artan porozite ve azalan tane boyutu gösterilmiştir [56].

Ayrıca Sn-Sb alaşım elektrodun performansı da Jiang ve arkadaşları [57] tarafından incelenmiş ve Şekil 3.5'de alaşım elektroda ait çevrim performansını gösteren eğri verilmiştir.



Şekil 3.5. Tavlanmış ve tavlanmamış Sn-Sb elektrotlara ait çevrim performansı [57].

Şekil 3.5’de Sn-Sb alaşımın tavlanması durumunda elektrot performansının nasıl etkilendiğini gösteren kapasite-çevrim sayısı eğrisi yer almaktadır. Eğri incelendiğinde tavlanmış alaşım elektrodun daha yüksek kapasite performansı sergilediği ifade edilmiştir. Tavlanmamış elektroda göre artan kapasitenin nedeni olarak elektrolitin nüfuziyetinin artmasına bağlı olarak iletkenliğin artması gösterilmiştir [57].

### 3.2.1. Kalay esaslı anot malzemeleri

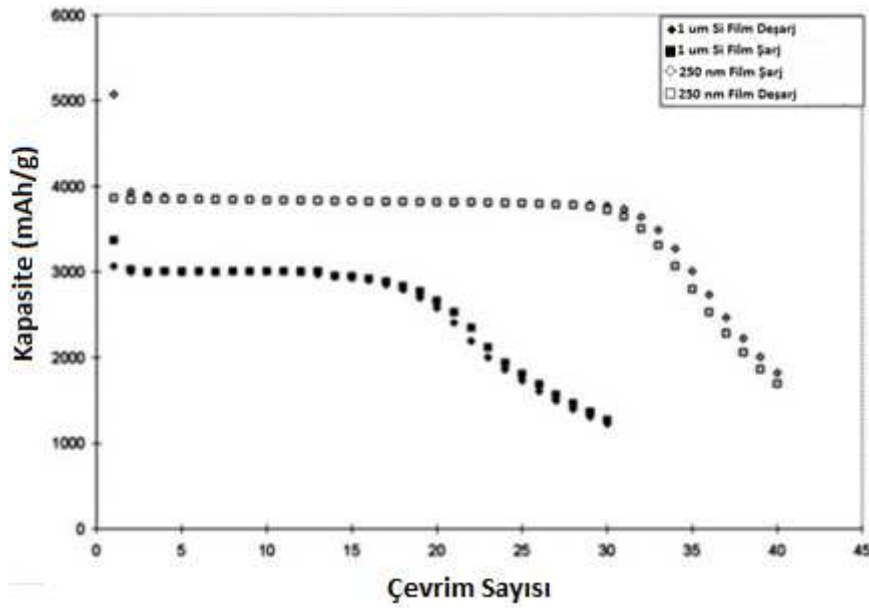
Kalay oksit en önemli ticari gelişmelerin önünü açan şeffaf yarı iletkenlerden biridir. Geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli nedenleri arasında hem yüksek optik geçirgenliğe, hem de yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması sayılabilir. Kalay oksit gibi yarı iletkenliğe sahip olan çinko oksit, indiyum oksit ve titanyum oksit de bu tür arzu edilen özelliklerin elde edilmesinde kullanılabilir. Kalay oksit ile ilgili olarak yapılmış olan birçok çalışmaya literatür örneklerinde karşılaşmak mümkündür. Bununla birlikte, kalay oksidin lityum iyon pillerde tek başına anot malzemesi olarak kullanılması hususunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Özellikle son yıllarda kalay oksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça genişlemiştir. Örneğin, doplanmış ve doplanmamış olan kalay oksit filmleri şeffaf iletken filmlerin

elde edilmesinde, kızılötesi ışınları yüksek oranda yansıtma özelliklerinden dolayı mimari cam kaplamalarda ve yüksek sertlik, kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı ise aynı zamanda koruyucu kaplama malzemesi olarak da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda yanıcı olamayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörlerinde de değerlendirildiği bilinmektedir. Kalay oksit filmlerinin üretilmesi termal buharlaştırma, reaktif sıçratma, sol jel, kimyasal buhar biriktirme ve sprej piroliz gibi birçok teknik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu filmlerin optik ve elektriksel iletkenleri ise ağırlıklı olarak biriktirme tekniğine bağlıdır [24].

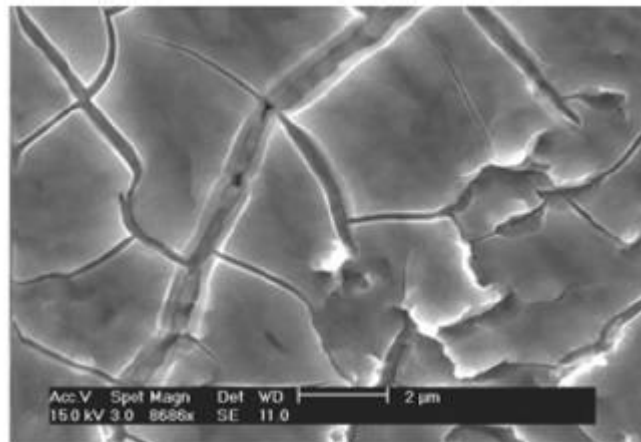
### 3.2.2. Silisyum esash anot malzemeleri

Silisyum (Si), lityum iyon piller için kullanılacak anot malzemeleri arasında kapasitesi bakımından en çok gelecek vaat eden malzemedir. Silisyumun teorik kapasitesi ( $\sim 4200 \text{ mAhg}^{-1}$ ), en çok kullanılan anot malzemesi olan grafitinkinden ( $\text{LiC}_6$  oluşumu ile oluşan  $\sim 372 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite) ve çeşitli oksit ya da nitrür malzemelerden yaklaşık olarak on kat daha fazladır [64]. Aynı zamanda silisyum dünya üzerinde ikinci en çok bulunan elementtir. Bahsedilen nitelikleri nedeniyle silisyumun Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı için pek çok çalışma yürütülmektedir. Bununla birlikte lityumun bileşik (her Si atomu 4,4 tane Li atomunu barındırarak  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) oluşturmak amacıyla anot silisyuma girişi ve çıkışı sırasında meydana gelen çok büyük hacimsel değişim (% 400) nedeniyle Si anot uygulamaları oldukça sınırlıdır [65].



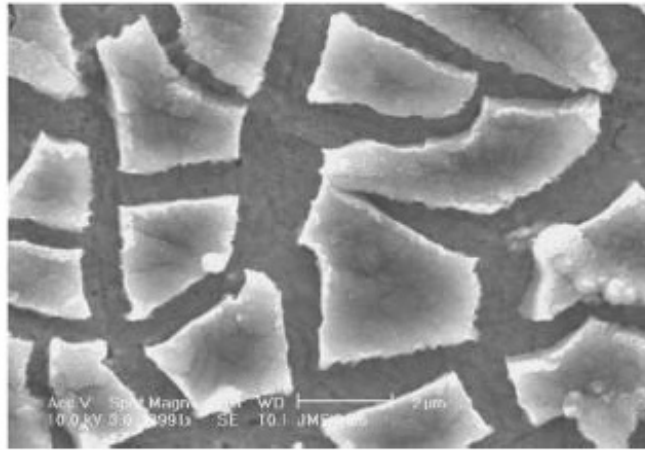
Şekil 3.6. Çevrim sayının fonksiyonu amorf Si ince filmlerin spesifik kapasitesi [66].

Meydana gelen yüksek miktardaki hacimsel değişimden kaynaklanan iç gerilmeler anotta çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, bölgesel elektriksel kontağın kaybolmasına ve kapasitede düşüşe neden olur. Şekil 3.6'da 1 µm ve 250 nm kalınlıktaki amorf silisyum film anotlarının spesifik kapasiteleri gösterilmiştir [80]. Filmler az sayıda çevrim için teorik değere yakın kapasite sergilerken, artan çevrim sayılarında kapasite değerleri çarpıcı biçimde düşmüştür. Ayrıca grafiklerden çok ince kaplamaya göre yeterli kalınlıktaki filmlerin kapasitelerinin ve kapasite korunum değerlerinin daha iyi olduğu gözükmemektedir.



Şekil 3.7. Birkaç çevrim sonrasında amorf Si filmde meydana gelen gerilim kaynaklı çatlaklar [66].

Şekil 3.7’de filmin gerilim sebebiyle küçük adacıklar şeklinde kırılmış hali görülmektedir. Daha sonra görüldüğü gibi bu adacıklar altlık yüzeyinden kopmuş ve delaminasyon meydana gelmiştir. Aynı zamanda Şekil 3.8’de elektriksel temasını yitirmiş ince film tabakası sunulmuştur. Bu tür sorunların üstesinden gelebilmek için Ohara ve ekibinin yaptığı amorf karbonun Ni altlık üzerine kaplanması gibi çalışmalar [67] mevcuttur.



Şekil 3.8. Artan çevrim sayısından sonra amorf Si filmin delaminasyonu [67].

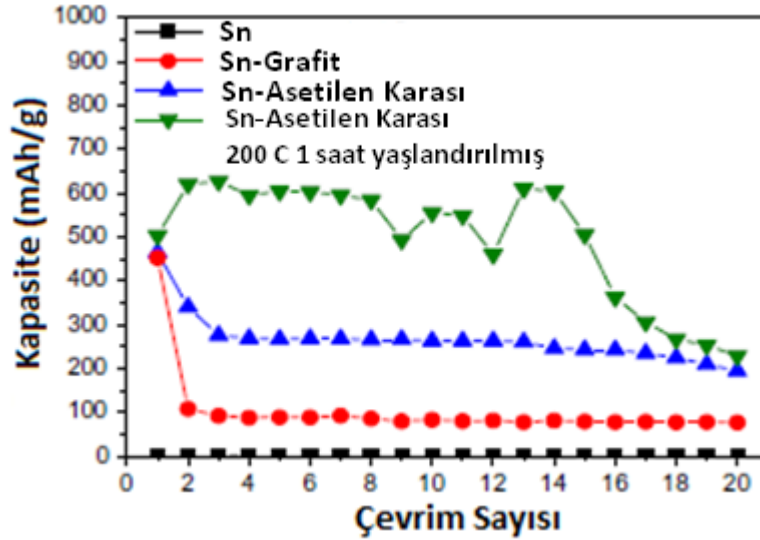
Nikelin oluşturduğu pasif tabaka, silisyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı altlık ve Si film arasında iyi bir tutunma sağlar. Bu filmler 2C şarj/deşarj hızında, 750 çevrim sonrasında 1700-2200 mAhg<sup>-1</sup> arasında yüksek kapasite değerleri göstermiştir. Nano yapıli silisyum anotların, bulk silisyum kullanımına göre birkaç avantajı bulunmaktadır. Nano yapıli silisyum, lityum ve silisyumun alışım yapmasından doğan şekil değişimine daha fazla dayanabilmekte, sonuç olarak daha iyi gerilim toleransı ile daha uzun çevrim ömrü sergilemektedir. Kırılmaya karşı bu üstün direnç, bulk malzemede olduğu gibi çatlakların büyümesi için gerekli kritik boyuta ulaşmamalarından kaynaklanmaktadır [67].

### 3.3. Kompozit Anot Malzemeleri

#### 3.3.1. Kalay esaslı kompozit anotlar

Kalayın yüksek teorik kapasitesinden dolayı kalay esaslı elektrotlar üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Kalay esaslı elektrotlarda kompozit

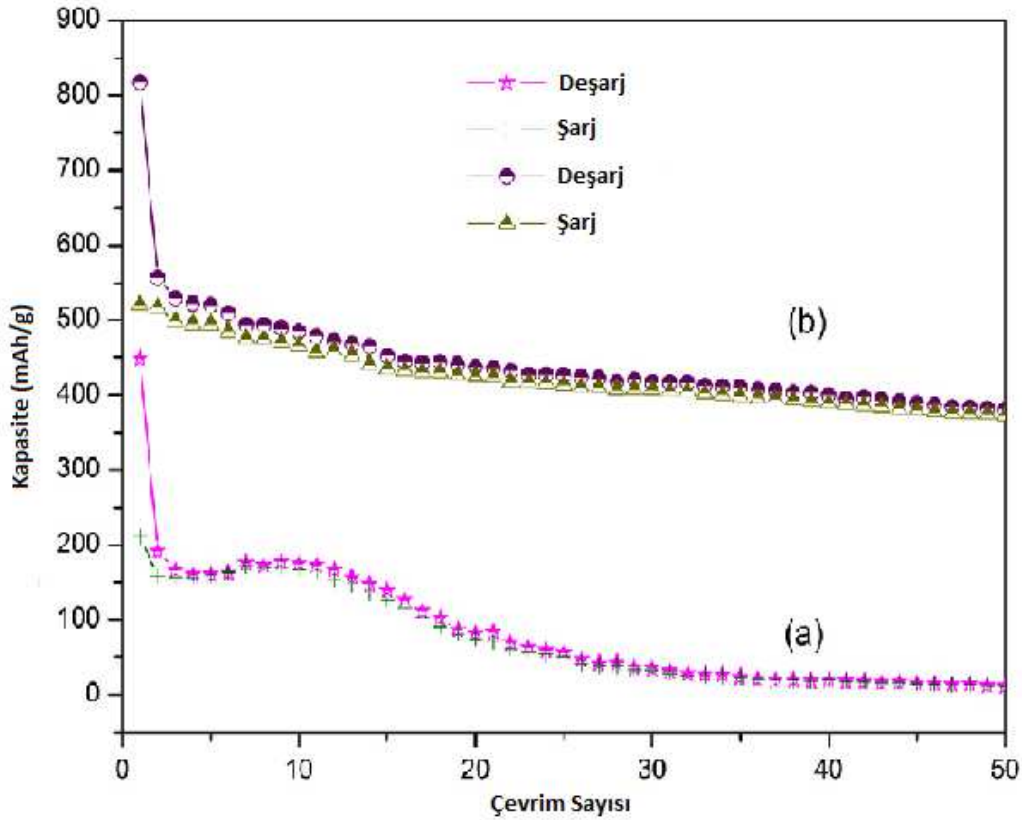
yapma çabaları alaşım oluşturmadaki amaçlarla örtüşmektedir. Kompozit oluşturmada da alaşım yapmadaki hedeflerimize benzer şekilde kalayın yüksek olan hacimsel genişmesinin önüne geçme çabası söz konusudur. İlave edilen ikincil fazlar yardımıyla söz konusu yüksek hacimsel genişmeyi engelleyecek bir yapıya sahip olmak asıl hedefdir [68].



Şekil 3.9. Kalay ve kompozit anotlara ait çevrim performansı [68].

Şekil 3.9'da verilen kompozit anotlar incelendiğinde kompozit oluşturmanın saf kalayın performansı ile karşılaştırıldığında olumlu katkı yaptığı anlaşılmaktadır. Oluşturulan kompozitlerin tamamı saf kalay ile karşılaştırıldığında 20 çevrim sonunda daha yüksek performans sergilemektedir. Isıl işlem uygulanan numune ile de daha homojen dağılım elde edildiği için kapasitede bir miktar artış söz konusudur. Kompozit oluşturarak üretilen elektrot performanslarına bakıldığında genel olarak performans artışının sebepleri arasında hacimsel genişmenin önüne geçme ve tane boyutundaki değişim gösterilmiştir. Bir başka çalışmada da Chun-Jing Liu ve arkadaşları tarafından Fe-Sn/C kompozit anotlar üretilmiş ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir [69]. Elde edilen çevrim performansı grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.





Şekil 3.10. Çevrim performansı grafiği a) Fe-Sn alaşım, b) Fe-Sn-C kompozit elektrot [69].

Şekil 3.10 incelendiğinde alaşım esaslı elektrot ile kompozit esaslı elektrodun elektrokimyasal performansları karşılaştırılmış ve kapasite açısından bakıldığında kompozit esaslı elektrodun daha üstün performans sergilediği anlaşılmıştır. Çalışmada kompozit elektrottaki bu kapasite artışının nedenleri olarak daha kararlı ara yüzey davranışı ve azalan tane boyutu gösterilmiştir [69].

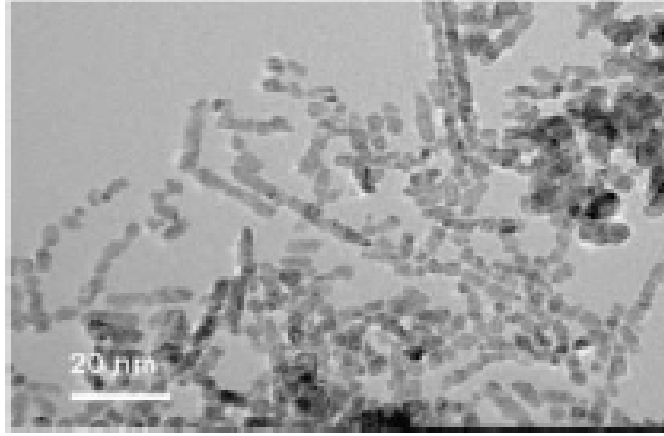
### 3.3.2. Silisyum esaslı kompozit anotlar

Saf silisyum metali ve lityum ile alaşımlanmış silisyum arasında % 400'lere varan bir hacim değişiminin gerçekleştiği ve bu değişimin silisyum elektrotta çatlaklar oluşturarak, elektrot bağlantısını kopardığı daha önce de belirtilmişti [70-72]. Silisyumun bu hacim genişlemesini azaltmak için silisyumla aktif olan ve olmayan elementler kullanıldığı gibi, silisyum nano kompozit malzemeler ve silisyum ince film anotlar üretilerek lityum iyon piller için anot malzemesi geliştirilmeye çalışılmıştır [73].

### 3.3.2.1. Nano silisyum-karbon kompozit anotlar

Karbon kaplanmış silisyum partikülleri içeren anotların şarj ve deşarj hızları 0.5C'nin altında olduğunda 800 ve 1500 mAhg<sup>-1</sup> arasında kapasite göstermiştir [85, 86]. Karbon kaplama yapısal kararlılığı arttırırken, silisyum partikülleri arasındaki elektriksel teması muhafaza ederek bölgesel kapasite kayıplarını da önlemektedir. Karbonun birkaç çevrim sonrası, çok kararlı katı-elektrolit ara fazı oluşturduğu bilinmektedir. Silisyumda tam tersine olan bu durum, oluşan katı-elektrolit ara fazı hacimsel genişleme sırasında kırılarak, ara faz oluşumu için yeni silisyum yüzeyinin ortaya çıkmasına neden olur. Sonuç olarak birkaç çevrimde meydana gelen bu olay daha fazla kapasite kaybına neden olur [73]. Bu yüzden, karbon kaplı silisyum anot kullanımı ile silisyumun elektrolit ile teması kesilerek minimum kapasite kaybı ile kararlı elektrolit ara fazı elde etmek mümkündür. Benzer olarak Ng ve arkadaşları karbon kaplı küresel silisyum nano kompozit anot yapıları ile 100 mAhg<sup>-1</sup> çevrim hızında 1450 mAhg<sup>-1</sup> tersinir kapasite elde etmişlerdir [74].

Bununla beraber, bazı çalışmalarda kompozitteki Si nano partiküllerinin Li iyonlarının giriş/çıkışı ardından topaklanma eğiliminde bulunduğu ve boyut artışının zayıf Li giriş/çıkış kinetiğine yol açtığı rapor edilmiştir [75]. Kwon ve arkadaşları tarafından, amorf karbon kaplı Si yapılarda, % 71'lik kulombik verim ile 1257 mAhg<sup>-1</sup> ilk şarj kapasite değeri elde edilmiştir [76]. Si kuantum noktaların, karbon kaplama ile beraber homojen dağılımı, çevrim sırasında kümelenmeyi engellemiştir. Diğer bir makalede Kim ve Cho Si-karbon core-shell nano tellerin bir mezoporoz silika nano partikül tipi olan SBA-15 (Santa Barbara Amorf Tipi) ile sentezini rapor etmişlerdir [77]. Şekil 3.11'de bu yapının TEM görüntüleri sunulmuştur. Sentezlenen nano teller 6,5 nm çapa sahip olup, 0.2C çevrim hızında 80 çevrim sonrası, % 87 kapasite korunumu göstermiştir. Elde edilen ilk şarj kapasitesi 3163 mAhg<sup>-1</sup> değerindedir.



Şekil 3.11. Silisyum-karbon core-shell nano tellerinin TEM görüntüsü [77].

## **BÖLÜM 4. ELEKTROLİTİK KOMPOZİT KAPLAMALAR**

Metal matriksli kompozit (MMK) malzemeler genelde iki bileşenden meydana gelmektedir. Bunlardan biri metal matriks (genelde bir metal alaşımıdır), diğeri takviye malzemesidir (genel olarak bir metaller arası bileşik, bir oksit, karbür veya bir nitrür) [78]. Metal matriksli kompozitler, özellikle oksitli ortamlarda ve yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün özellik gösterirler.

Alüminyum, magnezyum, titanyum, demir, nikel, bakır, kalay, tungsten ve bunların alaşımları ile bazı süper alaşımlar matriks malzemesi olarak kullanılan en yaygın metallerdir.

Takviye olarak kullanılan malzemeler ise; sürekli fiber, kısa fiber, whisker, KNT veya partikül şeklinde üretilen, örneğin; tungsten karbür, silisyum karbür ve alümina gibi seramikler veya çelik, tungsten gibi bazı tellerdir.

MMK malzemeler hakkında bilgiler daha eski yıllara dayanmasına rağmen, bu malzemelerin kullanımları son yıllarda yaygınlaşmıştır. MMK malzemeler yerlerine kullanıldıkları metal ve diğeri bazı malzemelere göre bazı avantajlara sahiptir [79]. Bunları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

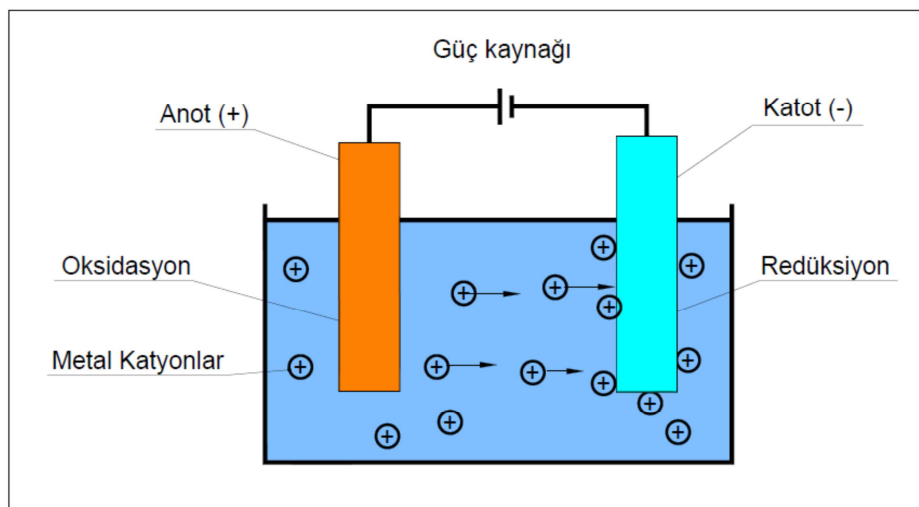
- a. Yüksek elastik modüle sahiptirler,
- b. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilirler,
- c. Yüksek mukavemet (çekme, basma, aşınma, sürünme ve kayma) gösterirler,
- d. Düşük yoğunluk değerleri verirler,
- e. Metallerin süneklik ve tokluk, seramiklerin yüksek mukavemet ve yüksek modül özelliklerini birleştirirler,
- f. Tekrar üretilebilir mikroyapı ve özelliklere sahiptirler,

- g. Sıcaklık değişikliklerine veya termal şoka karşı düşük hassasiyet gösterirler,
- h. Yüksek yüzey dayanıklılığı ve yüzey akışlarına karşı düşük hassasiyete sahiptirler,
- i. Yüksek elektrik ve termal iletkenlik özellikleri mevcuttur.

#### 4.1. Elektrolitik Metal Matrisli Kompozit Kaplamalar

Parçacık takviyeli metal matris kompozitleri hazırlamak için birçok metot mevcuttur. Bununla birlikte en yaygın kullanılanı kompozit kaplamadır. Kompozit kaplama, bir metal ya da alaşım matris içerisinde, mikron yada mikron altı polimerik, metalik yada metalik olmayan bileşik yada partiküllerin birlikte biriktirildikleri bir metottur. Bu tür kaplamalar, yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF) termal püskürtme, plazma püskürtme, lazerle giydırme, sıcak izostatik presleme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yönteminin kombinasyonu gibi tekniklerle üretilmektedir. [80, 81]. Kompozit kaplamalar metallerin aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için yapılmaktadır.

Elektrolitik olarak kompozit kaplama mikron veya nano boyutlardaki partiküllerin bir kaplama çözeltisine ilave edilip, bu partiküllerin katotta alaşım ya da metal matris ile birlikte çöktürülmesi ile elde edilir [80, 82].



Şekil 4.1. Elektrolitik kaplamanın şematik gösterimi

Şekil 4.1’de elektrolitik kaplamanın şematik gösterimi verilmiştir. İletken bir yüzey elde etmek koşuluyla, biriken yüzey metal ya da metal olmayan bir madde olabilir. Kaplama tabakasının biçim ve yapısı yalnız metal cinsine bağlı değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Katotta bir metalin indirgenmesi de bir kristalleşme hadisesi olarak düşünülebilir. Kaplamanın özellikleri oluşan bu kristallerin morfolojisine bağlıdır. Kristallerin şekli yanında büyüklüğü, oluşum hızı veya büyüme hızı kaplama özelliklerini etkiler. Kristallerin büyüme hızları, oluşum hızlarından daha büyük olursa büyük kristaller, daha küçük olursa küçük kristaller oluşur. Kristal zerrelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda küçük kristaller oluştuğunda yapı gayet düzgün, ince, altlıkla yapışma mukavemeti çok iyi bir tabaka sağlar [82, 83].

Kompozit kaplama yöntemi 1962’de Grazon tarafından literatürde ilk bahsi geçtiğinden itibaren yirmi yıllık süreçte daha da geliştirildi. Onun ilk uygulaması SiC/Ni kaplama hakkında idi. Metzger ve arkadaşları ilk kaplamayı Wankel motorundaki aşınma direncini iyileştirmek için gerçekleştirdi. SiC/Ni kompozit kaplamalar 1970’den beri hala otomotiv endüstrisinde aşınma parçaları için başarı ile kullanılmaktadır [82, 84].

$Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , SiC,  $CeO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $B_4C$ ,  $MoS_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , WC vb. içeren seramik tozların kullanımı literatürde ifade edilmektedir [85, 86]. Bunların kullanımındaki genel amaç kaplamanın fiziksel ve mekanik birçok özelliklerinin önemli şekilde iyileştirilmesidir. İlaveten poli tetra flor etilen (PTFE) ve poli etilen (PE) gibi polimer partikülleri de sürtünme katsayısını azaltmak suretiyle kompozit yüzeyini yapışkan olmayan hale getirmek için de kullanılmaktadır [85].

Bu yöntemle kompozit kaplama; düşük kurulum ve işletme maliyeti, uygulama sıcaklığının düşük olması, işlem parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi avantajları nedeniyle daha ucuz ve cazip bir yöntem olarak gözükmektedir [80, 82]. Bu metot yoluyla bir metal matriks içine parçacıkların katılması, akımlı ve akımsız kaplama olmak üzere iki farklı tekniğe dayanmaktadır [81, 84].

Akımlı kaplamalar da kendi içerisinde doğru akım ve kesikli akım olarak sınıflandırılmaktadır. Kesikli akım (PC) bir alt kola ayrılmakla birlikte kesikli

dönüşümlü akım (PRC) adını almaktadır. Literatürde tüm bu akım türleriyle yapılmış pek çok kompozit kaplama çalışmaları mevcut olup, kesikli akım türleriyle yapılan kompozit kaplama çalışmalarından genellikle daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Kompozit elektro kaplama; malzemenin aşınma direnci, yağlayıcılık veya korozyon dayanımını geliştirmek için aynı zamanda son yıllarda pillerde alternatif anot ve katot üretimi için metal ve metal dışı ince parçacıkların kaplama tabakasında biriktirilmesi suretiyle uygulanan bir yöntemdir. Proses süresince çözünmez yapıdaki malzemeler, geleneksel bir kaplama elektrolitinde askıda bırakılır ve büyüyen metal filmde tutulur. İkinci faz malzeme toz, fiber veya kapsüllü parçacıklar olabilir. Kaplama tabakasında bulunan ikincil faz parçacıkları genellikle, artan mikrosertlik, akma mukavemeti, çekme mukavemeti ve aşınma direnci sağlar. Bu kaplamalar birçok endüstriyel uygulama için son derece ilgi çekici olmaya başlamıştır. Son yıllarda özellikle Lityum iyon pillerde alternatif anot ve katot üretimi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılan elektrokompozit kaplamalar, kompozit esaslı anot malzemelerin üretilmesinde düşük üretim maliyetlerinden dolayı tercih edilmektedir. Özellikle KNT, C, Grafen gibi ikincil fazlardan faydalanılarak kompozit esaslı anot üretimi yapılmaktadır.

Son zamanlarda, parçacık boyutlarının daha da küçük olarak elde edilebilirliği sayesinde potansiyel MMK uygulamaları genişlemektedir. Mikron altı boyutta parçacıklar, metal matriks içine yalnızca metal parçacık temas yüzeyinin artırılması suretiyle kompozitin homojenitesini geliştirmek için değil, ayrıca kompozit malzemelerin mikro aygıtlarda kullanılması için de bir gereklilik olarak kullanılmaktadır. Bu aygıtlarda kullanılan parçalar mikro boyutlarda olduğundan dolayı, matriks içindeki ikinci faz malzeme, nanometrik boyuta kadar gitgide küçülen ebatta olma zorunluluğundadır. Böylece, ince olarak dağıtılmış parçacıkların elektro çöktürme prosesiyle bir metal matriks içinde biriktirilmesi, kaçınılmaz olarak yeni nesil kompozitlerin yolunu açacaktır. Ayrıca, parçacık boyutundaki düşmenin aşınma direncini pozitif yönde etkilediği de bilinmektedir [81].

Nano ölçekli parçacıkların bir elektro kaplama prosesi içerisinde üst katmanda biriktirilmesi, gelişmiş malzemeler üretmek için gelecek vaat eden bir yöntemdir.

Dispersantlar, daha fazla sertlik ve artan sertliğe karşın düşük kalıntı çekme gerilmeleri sağlayabilirler. Bu nedenle, elektrolitik kompozit nikel filmler, iyi anti-korozif davranış ve aşınma direnci gösterirler. Dağıtılmış faz olarak seramik parçacıklarını içeren metal matriksli kompozitler, özellikle aşınma ve sürtünmeye karşı dayanım amaçlı olarak mühendislik alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Hacimce % 15'e kadar mikron boyutlu parçacıkların biriktirilmesi yöntemi, birkaç yıldan beri en gelişmiş teknolojidir. Nano boyutlu kompozit kaplamalar, bugünlerde özellikle mikro elektronikler, mikro elektrokimyasal sistemler, pil sistemleri ve duyarlılık mühendisliğindeki bağlantı elemanları, tümleşik devrelerin ara bağlantıları ve hareket elemanları veya yataklarda son derece ilgi çekmektedir.

Kompozit kaplamalarda biriktirilen mikronaltı ve nano boyutlu parçacıklar, malzeme özellikleri için avantajlı olsalar da, maalesef aglomere olma eğilimindedirler. Bundan dolayı, elektrolitik kaplama süresince çözelti içerisindeki parçacıklar yeterli şekilde disperse edilmelidirler. Parçacıkların çökmesini önlemek için kullanılan manyetik karıştırmaya ilave olarak, aglomerasyona karşı da ultrasonik homojenizatör ve yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır.

Ultrasonik etki altındaki saf metallerin elektrolitik biriktirilmesi birkaç yıldır geleneksel yöntemle göre çeşitli faydalar sağladığı için kayda değer kabul edilmiştir. Bu faydalar arasında artan kaplama sertliği, büyüyen film kalınlığı, iyileşen birikme hızı ve altlığa daha iyi yapışma sayılabilir. Bu etkinin olabilmesi, akustik akıntı, elektrodun sürekli aktivasyonu ve çözüldüden ultrasonik yolla gaz çıkışı ile elektrot yüzeyine aktif parçacıkların (species) artan transferi hadiselerine bağlıdır [84].

#### **4.2. Zeta Potansiyeli**

Kolloidal süspansiyondaki veya emülsiyondaki partiküller genellikle bir elektriksel yük taşırlar. Yük genellikle pozitif değil negatiftir. Bazen partiküllerin yüzeyi, yüklenmiş bir yüzey oluşturmak için iyonize halde kimyasal gruplar ihtiva eder. Diğer durumlarda ise yüzeyde yük oluşturmak için bilinçli olarak ilave edilmiş kimyasal bileşikler partikül yüzeyinde adsorblanır.



Partikül yüzeyindeki yük miktarı önemli bir partikül karakteristiğidir. Çünkü yük miktarı çoğu kez süspansiyonun veya emülsiyonun özelliklerini belirlemektedir [87, 88]. Süspansiyonu ve yükleri kontrol altında tutmak gereklidir. Fakat yüzey yüklerinin direk ölçümü kolay değildir. İşte bu sebeple zeta potansiyeli ölçüm yöntemi kullanılmaktadır.

Partikül-partikül etkileşimi, kolloidal süspansiyonların karakteristiğini belirlemedeki en önemli unsurdur. En önemli kuvvetlerden biri de elektro kinetik itici güçtür. Genellikle sıvı içindeki partiküllerin yüzeyinde bulunan yüklerle üretilirler. Yüzeyde yük relatif olarak daha yüksek ise bitişik kolloidler birbirlerini iterler. Yüksek oranda yüklü kolloidler, süspansiyon içinde farklı bir düzende kalma eğiliminde olurlar. Bir başka deyişle, yüksüz veya az yüklenmiş bir kolloid, agregat oluşumuna doğru giden sürece çok az direnç gösterir.

Kolloidlerin etrafını saran çevreyi modifiye ederek partiküllerin yükü kontrol altında tutulabilir. Bu ise;

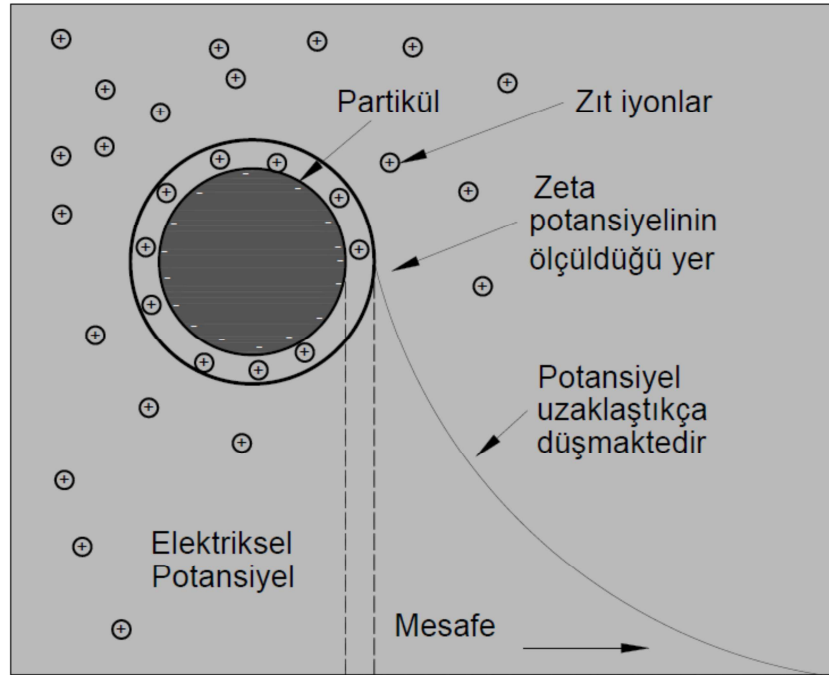
- a. pH değişimiyle,
- b. solüsyondaki iyonik değişimle,
- c. solüsyona “dispersant”lar eklemeye, yapılabilir. Bunlar kolloide direk adsorblanan, yüzey özelliklerini ve yüklerini değiştiren yüzey aktif etkenlerdir.

Zeta potansiyeli; her kolloid yüzeyi arasındaki elektriksel voltaj farklılığına verilen isimdir. Yüzey yüklerinden kaynaklanan potansiyel, süspansiyonu modifiye etmek için yapılan çalışmaların açık ve direk bir ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümleri rutin prosesler ve ileri araştırma konularında kalite kontrol ölçümleri için kullanılabilir. Bu sebeple; mikroskobik boyutlardaki bir sistemi incelerken ve partiküller arasındaki elektrostatik kuvvetleri analiz etmek isterken veya sadece sistemin bulk özellikleriyle ilgilenirken, zeta potansiyeli bu özellikleri belirlemede yardımcı olur.

Zeta potansiyeli, direk akım-voltaj alanındaki yüklü partiküllerin hareket hızıyla ölçülür. Bu elektroforotik hareketlilik (elektroforotik mobility-EM) adını taşıyan direk bir ölçümdür.

- a. EM; volt/santimetre başına mikron/saniye olarak ifade edilir. Saniye başına mikron parametresi basit bir hız ölçümüdür. Santimetre başına volt ise elektrik alan dayanımını ifade etmektedir.
- b. Elektroforetik değişken; elektrik alanı içerisindeki bir partikülün ne hızda hareket edeceğinin relatif bir ölçümüdür. Zeta potansiyeli; “dielektrik sabiti” ve askıya alınmış sıvıdaki “viskoziteye” bağlı olarak açıklanan teorik ilişki kullanılarak elektroforetik değişken ölçümünden hesaplanabilir [88, 89].

Sıvıda bulunan iyonlar (- ve +) tanelerin etrafında toplanmaya başlayarak sabit (Stern) ve difüzyon tabakalarını oluşturmak suretiyle partikül yüzey yüküyle bir dengeye ulaşır. partikül yüzeyinde oluşan bu şarj düzeni, elektrik çift tabaka olarak adlandırılır. İki partikül, çift tabakaları birbirine değecek kadar yaklaştığında, taneler birbirini iter. Bu elektrostatik kuvvetin gücü, zeta potansiyeline bağlıdır. Şekil 4.2’de elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli ilişkisini gösteren şematik çizim mevcuttur.



Şekil 4.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [88].

Zeta potansiyeli çok küçük ise, itici kuvvet taneler arasındaki Van Der Waals çekiminin üstesinden gelecek kadar yeterli derecede güçlü olmayacak ve topaklanma eğilimi meydana gelecektir. Bu durum meydana geldiğinde, süspansiyonun değişken olduğu söylenir. Eğer süspansiyon konsantre edilmiş ve değişken ise, topaklanmalar ağ (şebeke) oluşturarak koloidal bir pasta yapısına dönüşür.

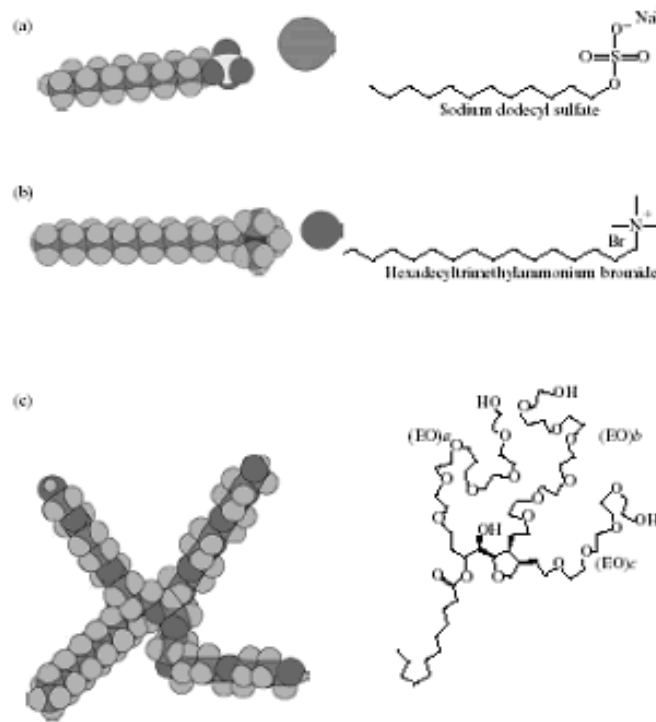
Zeta potansiyeli çok büyük ise, topaklanma engellenecek ve dispersiyon düzenli hale gelecektir. Bu nedenle çoğu çalışmadaki ana amaç, zeta potansiyelini mümkün oldukça büyük değere çıkarmaktır. Zeta potansiyeli, yüzey şarj yoğunluğu ile çift tabakanın kalınlığına bağlıdır. Yüzey şarj yoğunluğu, sırayla, yüzey yüküne göre belli bir çekimi olan iyonlara ve çözelti içerisindeki potansiyeli belirli iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok seramik sistemlerde,  $H^+$  iyonu konsantrasyonu potansiyel değerini belirleyici bir faktör olup oluşan zeta potansiyeli pH'a bağlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, kolloidin izoelektrik noktası (IEP) olarak bilinmektedir. İzoelektrik nokta tane yüzeyinin bir özelliği olup, alüminyum oksit için genellikle 9.5 civarındadır.

Genelde seramik slip dökümlerde tane şarjı, Dispex A40 veya Darvan C gibi poli elektrolit dengeleme maddelerinin ilavesi ile birlikte yapılır. Polimerlerin tane

yüzeyine adsorbsiyonu zeta potansiyelini artırır. Zeta potansiyeli, en uygun katkı miktarını belirlemek amacıyla da kullanılabilir [88].

### 4.3. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan “surface active agent” sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan “surfactant” kelimesi de yüzey aktif madde anlamında kullanılır [90, 91]. Yüzey aktif maddeler yüzeydeki şarja bağlı olarak genellikle anyonik, katyonik ve yüksüz olarak sınıflandırılırlar. Şekil 4.3’te farklı tipteki yüzey aktif maddelerin kimyasal bağ yapıları hakkında örnekler verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı tiplerdeki yüzey aktif maddelerin kimyasal bağ yapıları hakkında bazı örnekler a) anyonik (SDS) b) katyonik (CTAB), c) nötr (non-ionic) (EO etilen oksit) [92].

Anyonik yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Sodyum dodesil sülfat (SDS),
- b. Amonyum laril sülfat (ALS) ve
- c. Diğer alkil sülfat tuzları

Katyonik yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Hekza desiltrimetil amonyum bromür (CTAB)
- b. Setril pridinyum klorür (CPC)
- c. Poli etoksil amin (POEA)
- d. Benzelkonyum klorür (BAC)
- e. Benzethonium klorür (BZT)

Yüksüz (nötr) yüzey aktif maddelere örnekler;

- a. Alkil polietilen oksit
- b. Kopolimer of polietilen oksit
- c. Polipropilen etilen oksit
- d. Alkil poliglukosit

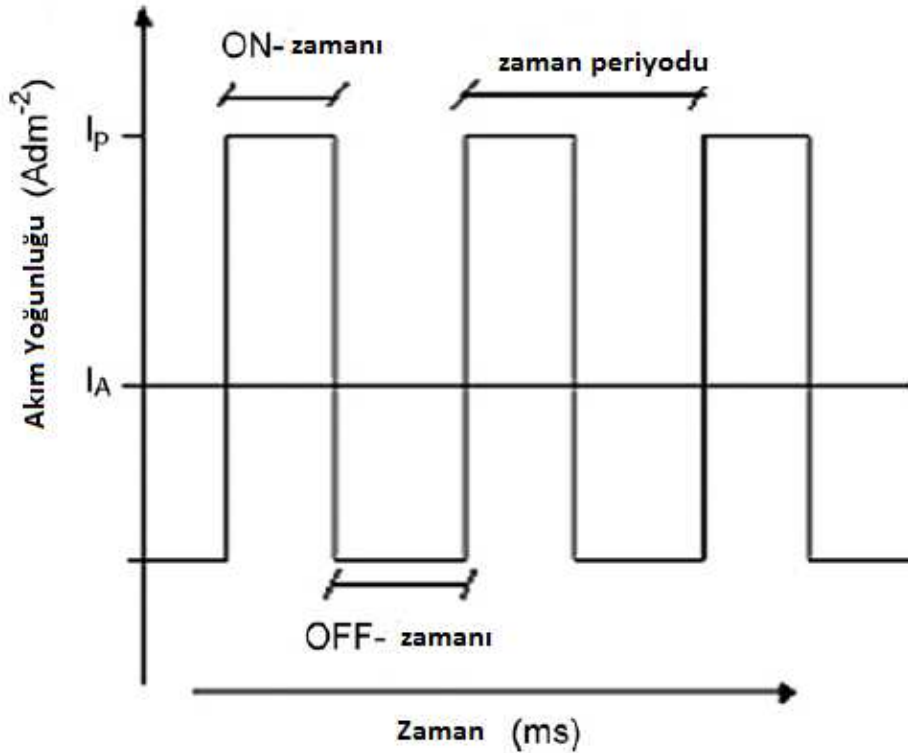
Anyonik yüzey aktif maddeler sulu çözeltide negatif (-) yüklü iyon içerirler. Katyonik yüzey aktif maddeler ise çözeltide pozitif (+) yüklü iyon içerirler [91].

#### **4.4. Kesikli Akım Kompozit Kaplamalar**

Kompozit kaplamalarda elektroliz yönteminde daha önce de bahsedildiği gibi farklı akım türleri kullanılmaktadır. Her bir akım türüyle yapılmış pek çok kompozit kaplama çalışması literatürde mevcuttur. Doğru akım (DC), kesikli akım (PC), kesikli dönüşümlü akım (PRC) gibi akım türleriyle üretilen kompozit kaplamalar genellikle aşınma direnci, korozyon direnci, yağlayıcılık vb özellikleri arttırmak için kullanılmakta olsa da son yıllarda yapılan çalışmalarda enerji depolamanın öneminin artmasıyla birlikte pil sistemlerinde de kullanılmaktadır. Kompozit esaslı anot ve katot üretiminin yapıldığı elektrokompозit kaplama çalışmalarında daha üstün performans sergilemesinden dolayı kesikli akım türleri kullanılmıştır. Bu tez

kapsamında yapılan çalışmada da kesikli akım (PC) ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kompozit esaslı anotların Li-iyon pil teknolojisindeki performansları da karşılaştırılmalı olarak incelenmiş olup, kesikli akım türlerinin etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu nedenle özellikle pil uygulamalarında kullanılan ve hem fiziksel hem de elektrokimyasal özelliklerine olan katkısından dolayı pil performansına etkisi dikkat çeken kesikli akım yöntemiyle elektro kompozit kaplama prosesleri ve kaplamaları üzerinde durulacaktır.

Kesikli akımda yapılan kaplamalarda akımın davranışı ve akım türünün etkilerini görebilmek amacıyla Şekil 4.4'te kesikli akıma ait akım dalgalarının davranışını gösteren eğri mevcuttur.



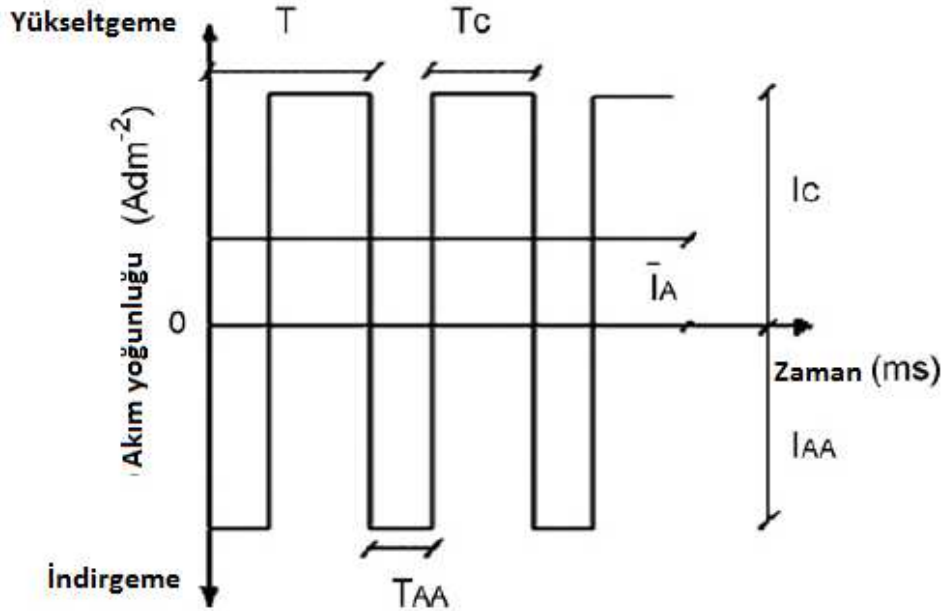
Şekil 4.4. Kesikli akımda (PC) akım dalgaları [93].

Pulse akım sabit olmayan ve akımın kesikli olarak kullanıldığı akım dalgalarıdır. Akım uygulaması tüm akımın bir yönde olduğu tek kutuplu dalga (PC) şekli ile anodik ve katodik darbelerin karışık olduğu çift kutuplu dalga (PRC) şeklinde de olabilmektedir. Kesikli akım kaplamada üç farklı parametre değişkenlik gösterir. Birbirinden bağımsız olan bu parametreler: pik akım yoğunluğu (I<sub>p</sub>), pulse on (T<sub>on</sub>) ve pulse off (T<sub>off</sub>) zamanı [94]. Pulse parametrelerinin ayrıntılı şematik izahı Şekil

4.3'de gösterilmiştir.  $T_{on}$  ve  $T_{off}$  kaplama akımının verildiği ve durdurulduğu esnadaki zaman olarak ifade edilebilir.  $I_p$ ,  $T_{on}$  esnasındaki pik akım yoğunluğunu veya maksimum akım yoğunluğunu ve  $J_A$  ortalama akım yoğunluğunu göstermektedir [94]. Kesikli akımda (PC) iş çevrimi ( $\gamma$ ) bir çevrim için geçen zamanın toplam zamandaki yüzdesini karşılar ve 4.1 deki formülle gösterilir:

$$\text{İş çevrimi} = \frac{T_{ON}}{T_{ON}+T_{OFF}} = T_{ONff} \quad (4.1)$$

Kesikli dönüşümlü akımda (PRC) ise akım dalgalarının durumu Şekil 4.5'de izah edilmiştir.



Şekil 4.5. Kesikli dönüşümlü akımda (PRC) akım dalgaları [93].

Şekil 4.4'de PRC için akım dalgalarını gösteren eğri mevcuttur. Anodik ve katodik darbelerin karışık olduğu çift kutuplu dalga (PRC) şeklinde olduğu durumlarda;

$T_{AA}$  anodik akım zamanını,  $T_C$  katodik akım zamanını,  $I_{AA}$  anodik akım yoğunluğunu,  $I_C$  katodik akım yoğunluğunu,  $I_A$  ortalama akım yoğunluğunu ve  $T$  çevrim zamanını yani  $T_{AA}+T_C$  yi ifade eder. Kesikli dönüşümlü akımda (PRC) iş çevrimi ( $\gamma$ ) bir çevrim için geçen zamanın toplam zamandaki yüzdesini karşılar ve 4.2 deki formülle gösterilir:

$$\text{İş çevrimi} = \frac{T_C}{T_{AA}+T_C} \quad (4.2)$$

Elektrolitik kaplama, nano kristalin metalik veya alaşım yapı üretimi için ekonomik ve basit bir yöntem olup, metalik kaplama üretiminde yukarıda temel prensiplerini kısaca ifade ettiğimiz Doğru akım (DC) uygulaması yanında, Pulse akım(PC) ve Pulse reverse akım (PRC) altında elektrodpozisyon yöntemleri de kullanılmaktadır. DC kaplama ile karşılaştırıldığında, pulse elektrolitik kaplamada daha fazla proses parametresi kontrolü bağımsız olarak sağlanabilmekte ve yüksek akım yoğunluklarında daha efektif çalışılabilmektedir. Bu yüzden pulse yöntemi ile yapılan kaplamalarda DC'ye göre benzersiz bir kompozisyon ve mikro yapı elde edilmektedir. Pulse akım, kaplama yapısının daha küçük taneli ve homojen bir yapıya sahip olmasını sağlayacaktır Pulse kaplama işlemi sırasında kullanılan banyo DC elektrolitik kaplamada kullanılan banyo ile aynı özellikleri taşır. DC'de genelde sabit bir akım değeri uygulanırken pulse elektrolitik kaplamada kullanılan akım değerleri kaplama süresince sabit olmayıp değişebilmektedir. [95].

Elektrolitik kaplamada, kaplama devam ederken katot elektronların transfer edildiği elektrot olduğundan negatif yükü yüklenmiş olur. Negatif yüklü elektrodun yüküne bağlı olarak çözültideki katyonlar buraya doğru hareket ederler ve bu elektrodun etrafında belirli kalınlıkta tabaka oluşur ve iyonların katotta birikmesini engeller. Pulse tekniğinde ise akım sürekli olmadığı için bu tabakanın oluşması bir nebze de olsa engellenir. Bu da iyonların katot yüzeyine daha kolay geçmesini ve homojen bir kaplama olmasına olanak sağlar. PC akım tekniği kullanılarak üretilen saf metal kaplamaların DC akım tekniği kullanılarak üretilen metal kaplamalara göre daha iyi özellik gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Pulse elektrolitik kaplama,  $T_{off}$  sırasında metal iyonlarının çözültinin uzak kesimlerinden transferi suretiyle yenilenmesi sayesinde akım yoğunluğunun limitini önemli ölçüde artırır. Pulse elektrolitik kaplamada pulse parametreleri değiştirilerek arzu edilen indirgeme hızı, porozite, mikroyapı ve bileşim elde edilebilir. Ayrıca pulse kaplama banyosunun ihtiyaç duyduğu katkı malzemeleri yaklaşık olarak %50-60 daha azdır. Kaplama banyosunda, yüksek akım yoğunluğunun olduğu bölgelerde, düşük akım yoğunluğu olan bölgelere göre tüketilen iyonların miktarı daha fazla olur. Koichi ve arkadaşları



saf kalay elektrodun elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile DC ve PC yöntemleriyle saf kalay kaplamalar üretmişlerdir [96]. Lityum iyon piller için yapılan çalışmada pulse kaplama ile üretilen saf kalay anotların DC ile üretilen saf kalay anotlara göre daha iyi çevrim performansı gösterdiği bildirilmiştir [96].

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **5.1. Giriş**

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere pek çok alaşım ve kompozit esaslı negatif elektrotlar farklı üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Çok çeşitli üretim yöntemleri olmakla birlikte yaygın olarak; kimyasal buhar biriktirme, mekanik alaşımlama, piroliz yöntemleri gibi farklı teknikler gösterilebilir [97, 98]. Bu yöntemlerle üretilen alaşım ve kompozit esaslı anotlarda kapasite değerleri ticari olarak kullanılan grafit esaslı anotlara göre geliştirilmiş ve belirli çevrim sayılarına kadar kabul edilebilir kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Kapasitedeki artışlara rağmen çevrim sayıları arttırıldığında kapasite değerleri kalay esaslı alaşım ve kompozitlerdeki kalayın büyük oranda hacimsel değişim göstermesi nedeniyle hızlı bir düşüş sergilemiştir. Kalayın bu davranışından dolayı günümüzde henüz yapılan hiçbir çalışmada ticari olarak kullanılacak kalay anot üretilmemiştir. Kalay anotların oldukça yüksek deşarj kapasitesine sahip olmasına rağmen ( $900 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ticarileşmemesinin temel nedeni lityum ile kalayın alaşımlaması sırasında meydana gelen ve % 300'lere varan hacimsel genleşme ve buna bağlı olarak elektrodun reaksiyonlar sırasında parçalanmasıdır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada kalay esaslı anot malzemesinin bu hacimsel genleşmesinin önüne geçebilecek alaşım esaslı (Sn-Cu) ve KNT takviyeli kompozit anotlar elektrolitik kompozit kaplama yöntemiyle geliştirilmeye çalışılmıştır.

### **5.2. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi**

Karbon nano tüp uygulamalarında özellikle ıslatma ve adsorbsiyon özelliklerinin geliştirilmesi için fonksiyonelleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan Sn-Cu/KNT kompozit kaplama çalışmasında çok duvarlı karbon nanotüpler kaplama banyosuna ilave edilmeden önce fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bulk

halde bulunan karbon nanotüpler zayıf Van der Waals bağı etkileşimleri ile bir arada tutulmakta ve aglomerasyona uğrayarak bir arada bulunmaktadır. Aglomere olan karbon nanotüplerin mekanik özellikleri disperse haldeki tek bir karbon nano tüpe göre çok daha düşüktür. Bu nedenlerle yapılan fonksiyonelleştirme, takip eden uygulamalarda karbon nanotüplerin düzenlenmesi için aglomere olmuş karbon nanotüp yığınlarının çözülmesini sağlar [99]. Saf yada işlem görmemiş (fonksiyonelleştirilmemiş) çok duvarlı karbon nanotüpler genellikle metal partikülleri ve amorf karbon gibi safsızlıklar içerebilirler. Karbon nanotüp takviyeli kompozit kaplamaların üretiminde en büyük sorunlardan biri de kompozit matris içerisinde karbon nanotüplerin homojen dağıtılamamasıdır. Bu nedenle genellikle kompozit kaplamalarda kullanılacak olan karbon nanotüpler kaplama öncesi yüzey işlemlerine maruz bırakılırlar. Literatürde karbon nanotüp yığınlarının ayrıştırılması ve iyi disperse edilebilmesi için birçok yöntemden bahsedilmektedir. Bunlardan biri de karbon nanotüplere farklı fonksiyonel grupları bağlamak amacıyla yapılan kovalent fonksiyonelleştirme yöntemidir. Karbon nano tüplere direkt olarak fonksiyonel grupların eklenmesi için yapılan kovalent fonksiyonelleştirme işleminde  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Bahsedilen kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme işleminde, karbon nanotüplerin uçlarında ve duvarlarında oluşturulan hasarlı bölgelere karboksil gibi fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda Sn-Cu/KNT elektrolitik kaplamaların içersine dispersiyonu geliştirmek için nitrik asit ile işlem görmüş KNT'ler ilave edilmiştir. Nitrik asit ile yapılan ön işlem sayesinde KNT'lerin üzerine karboksilik grupların bağlanması, KNT'lerin çözelti içersinde daha homojen dağılımlarına yardımcı olmaktadır [99].

Çalışmada kullanılan karbon nano tüpler Arry Nano Materials firmasından temin edilen, % 95 saflıktaki ve çapı 60 nm boyu 10 mikron civarında olan çok duvarlı karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpleri fonksiyonelleştirme amacıyla 0,5 g ÇDKNT, 50 ml nitrik asit-25 ml sülfürik asit karışımı içeren çözeltiliye ilave edilerek, 100-120 °C'de 1 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından asit ve KNT karışımı fitreler yardımıyla süzülerek destile su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Ardından fonksiyonelleştirilmiş olan KNT'ler banyo bileşiminden oluşan kaplama elektrolitinin içersine ilave edilmiştir.

### 5.3. Kesikli Akım (PC) ile Sn-Cu/KNT Kompozit Kaplamaların Üretimi

Çok duvarlı karbon nanotüp takviyeli kalay matrisli kompozitlerin üretilmesi için literatürde çok farklı banyo bileşimleri ve şartları kullanıldığı görülmektedir. Literatürde kullanılan kalay kaplama çalışmalarından ve daha önceki kaplama çalışmalarındaki tecrübelerimizden faydalanılarak belirlenen bileşimlerde hazırlanan banyo çözeltileri kullanılarak kesikli akım ile Sn-Cu alaşım matrisli ve KNT takviyeli kompozit kaplamalar üretilmiştir.

Üretilen kompozit kaplanmış elektrotlar Li-iyon pillerin anodu olarak kullanılacak olduğundan, elektrot üretiminde kesikli akım ile elektrolitik kaplama yöntemi seçilmiştir. Sn-Cu matrisli KNT takviyeli kompozit kaplamalar farklı pik akım yoğunluklarında ve farklı KNT konsantrasyonlarında üretilmiştir. Kullanılan KNT'lerin çapı 60 nm boyu 10 mikron civarındadır. Elektrolitik kompozit kaplama öncesi hazırlanan banyo KNT'lerin dispersiyonunu arttırmak için manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan banyo yaklaşık 15 saat manyetik ve 1 saat ultrasonik karıştırma işlemine maruz bırakılmıştır. Altlık olarak kullanılan bakır çeşitli zımparalama kademelerinden geçirildikten sonra alkaline ve asidik çözeltiler kullanılarak kaplama öncesi temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından kaplama işlemine geçmek üzere bakır altlık güç kaynağının (redresör) negatif ucuna bağlanırken pozitif ucuna da saf kalay bağlanmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltilerinin pH'ı, tampon çözeltileri yardımıyla istenilen değerde tutulmuştur. Kaplama işlemi 30°C'de gerçekleştirilmiş olup, banyo sıcaklığı manyetik ısıtıcı-karıştırıcı yardımıyla sağlanmıştır. Kaplama işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 5.1'de verilmiştir. Artı uç (kaplamadaki anot) olarak 5x3cm boyutlarında kalay plaka, eksi uç (kaplamadaki katot) olarak ise 3x2,5cm boyutlarında bakır altlıklar kullanılmıştır. Kesikli akım ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda pik akım yoğunluğunun ve KNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 5.1'de verilmiştir.



Tablo 5.1’de verilen banyo bileşimleri kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplama çalışmaları için olup, A genel başlığı altında verilen banyolarda pik akım konsantrasyonunun etkisi incelenirken B başlığı altında verilen banyolarda ise KNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

#### 5.4. Kesikli Dönüşümlü Akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT Kompozit Kaplamaların Üretimi

Kesikli akım ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarında gerçekleştirilen işlemlerden elde edilen optimum koşullar sabit alınarak, kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla daha önceki çalışmalarda elde edilen datalardan 20 g/L KNT konsantrasyonu ve 80 mAcm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu değerlerinde farklı iş çevrimi (%) ve kaplama süresi çalışılarak kesikli dönüşümlü akım (PRC) parametrelerinin kompozit kaplama üretimine etkisi incelenmiştir. Tablo 5.2’de kesikli dönüşümlü akım ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama üretiminde kullanılan banyonun bileşimi ve çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 5.2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama üretiminde kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları.

Banyo kodu	C			D		
	C1	C2	C3	D1	D2	D3
Kalay klorür (SnCl <sub>2</sub> ) (g/L)	50	50	50	50	50	50
Bakır sülfat (CuSO <sub>4</sub> ) (g/L)	30	30	30	30	30	30
Potasyum difosfat (g/L)	150	150	150	150	150	150
Gelatin (g/L)	1	1	1	1	1	1
KNT konsantrasyonu (g/L)	20	20	20	20	20	20
Kaplama süresi (dakika)	5	5	5	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>
pH ±0,4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Akım yoğunluğu (mAcm <sup>-2</sup> )	80	80	80	80	80	80
Sıcaklık (°C)	30	30	30	30	30	30
İş Çevrimi %	<u>25</u>	<u>50</u>	<u>75</u>	50	50	50
Frekans Mhz	100	100	100	100	100	100

Tablo 5.2’de kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların üretiminde kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları yer almaktadır. Tabloda C başlığı altında PRC ile üretilen kompozit kaplamalarda iş çevriminin etkisi incelenirken D başlığı ile verilen kompozit kaplamalarda ise kaplama süresinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kompozit kaplamalarda da Şekil 5.1’de verilen kompozit kaplama düzeneği kullanılmıştır.

## **5.5. Kompozit Anotların Üretimi Süresince Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları**

### **5.5.1. Zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları**

Sıvıda bulunan iyonlar (- ve +) partiküllerin etrafında toplanmaya başlayarak sabit (Stern) ve difüzyon tabakalarını oluşturmak suretiyle tane yüzey şarjıyla bir dengeye ulaşır. Tane yüzeyinde oluşan bu şarj düzeni, elektrik çift tabaka olarak adlandırılır. İki tane, çift tabakaları birbirine degecek kadar yaklaştığında, taneler birbirini iter. Bu elektrostatik kuvvetin gücü, zeta potansiyeline bağlıdır. Zeta potansiyeli, direk akım voltaj alanındaki yüklü partiküllerin hareket hızıyla ölçülür. Bu elektroforotik mobility-EM (elektroforotik hareketlilik) adını taşıyan direk bir ölçümdür [88, 89].

Zeta potansiyel ölçümlerinde Malvern marka Zetasizer Nano Series Nano-ZS model cihaz kullanılmıştır. Yapılan zeta potansiyeli ölçüm çalışmalarında kompozit kaplamalardan Tablo 5.1’de B genel başlığı altında verilen banyoların zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerle de yüzey aktif madde konsantrasyonunun zeta potansiyeli üzerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

### **5.5.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDS) çalışmaları**

Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrot malzemelerinde mikroyapı, üretilen elektrodun elektrokimyasal performansını direkt olarak etkilemektedir. Yapılan çalışmada kalay esaslı alaşım matrisli kompozit pilin çevrimsel performansı göz önünde bulundurulduğunda yüksek oranda hacimsel değişime uğrayan anotlar için mikroyapı daha büyük önem kazanmaktadır. Kesikli akım (PC) ve kesikli dönüşümlü

akım (PRC) elektrolitik kaplama yöntemi ile elde edilmiş kompozit kaplamaların mikroyapıları nano boyutta olup, bu yöntemlerde kullanılan pik akım yoğunluğu, iş çevrimi, KNT konsantrasyonu, kaplama kalınlığı gibi parametrelerin kompozit kaplama morfolojileri üzerinde büyük değişmelere neden olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada mikro yapısal analizler için Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, kompozit anotların incelemesi yapılmıştır. Ayrıca alaşım esaslı olan kompozit anodun bileşenlerinin varlığını ortaya koymak için kompozit anotlara SEM ile Energy Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi de yapılmıştır.

### **5.5.3. Geçirimli (transmisyon) elektron mikroskobisi (TEM) çalışmaları**

Bir transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntü, numune içinden geçen elektron ışınları tarafından oluşturulur ve bu yöntem ile numunenin iç kısımlarında bulunan mikroyapı ayrıntılarının gözlenmesi mümkündür. Görüntüdeki farklı kontrastlardaki bölgeler, çeşitli mikroyapı ögelerinde ya da kusurlarında farklı açılarda kırılan ya da saçılan elektron ışınları sayesinde meydana gelir. Katı malzemeler elektron ışınlarını yüksek oranda absorbe eder. Bu nedenle, incelenecek numunenin, üzerlerine gelen elektron ışınlarının kayda değer bir kısmının içlerinde geçmesini sağlayacak şekilde, çok ince bir folyo halinde hazırlanması gerekir. Görüntünün oluşturulması için numune içinden geçen elektron ışınları bir floresan ekran veya fotoğraf filmi üzerine yansıtılır.

Çalışmalarda Tecnai G2 F20 S-Twin marka geçirimli electron mikroskobu kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerde oluşan çekirdek-kabuk yapısının daha net gösterilebilmesi amacıyla saf karbon nanotüplerden ve kompozit elektrotlardan geçirimli elektron mikroskobu ile görüntü alınmıştır.

### **5.5.4. X-ışını kırınım (XRD) analizleri çalışmaları**

Üretilen kompozit kaplamalarda elde edilen yapıyı ve oluşan fazları belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyonu analizi yapılmaktadır. Her bir kristalin malzemenin kendine özel bir difraksiyon paterni mevcuttur. Tanımlama işlemi ASTM (American



Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya kataloğundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

X-ışınları paternlerinden üretilen kompozitlerin ortalama tane boyutunun hesaplanması da mümkündür. Ortalama tane boyutunun ( $D$ ) hesaplanmasında genel olarak kullanılan Scherrer formülüdür [100];

$$D = \frac{0,9 \lambda}{w \cos\theta} \quad (5.1)$$

Formülde;

$D$  = Ortalama tane boyutunu,

$\lambda$  = kullanılan X-ışınının dalga boyunu,

$w$  = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini,

$\theta$  = Bragg difraksiyon açısını, ifade etmektedir.

Bu çalışmada PC ve PRC ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların X-ışınları difraksiyon testleri için Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi, X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ( $\lambda=1,5418$  Å) kullanılmıştır. X-ışınları taraması  $20^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında  $1^\circ/\text{dk}'lık$  hızla gerçekleştirilmiştir.

### 5.5.5. Raman spektroskopisi çalışmaları

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisine benzeyen ve hatta onu tamamlayan bir spektroskopidir. Bir kap içinde bulunan madde (gaz veya çözelti olabilir) üzerine monokromatik bir ışın demeti gönderildiği zaman, kabın çevresinde gönderilen ışıdan başka oldukça sınırlı sayıda başka ışınlara da rastlanır.

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür (400 ~ 700 nm) alan veya yakın-infrared monokromatik ışıdan oluşan, güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yoluyla elde edilir. Bu yöntem 1923 yılında ileri sürülmesine karşın ilk olarak 1928'de Raman ve Krishnan tarafından uygulanmıştır. Daha sonraki Raman spektroskopisi ile ilgili

çalışmalar, 1978 yılında Hayes ve Loudon tarafından teorik olarak desteklenmiştir. Raman spektroskopisi; Raman saçılması esasına dayanan titreşim spektroskopisi yöntemlerinden biridir. Raman, molekülden veya kristalden tek frekanslı ışığın esnek olmayan saçılmasını, madde ile gönderilen ışığın karşılıklı olarak etkileşmesini sağlayarak titreşimleri incelemiştir. Raman spektroskopisi sistemi, lazer kaynağı, numune ışınlama sistemi ve spektrometre olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Raman saçılımı sonucunda elde edilen sinyal Rayleigh saçılımı ile oluşan sinyalden çok daha zayıf olduğundan sistemi oluşturan bu bileşenlerin performansı çok önemlidir. Işık kaynağı olarak yüksek şiddette ışın sağlayabildikleri için lazerler kullanılmaktadır [101].

Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre gerçekleşen değişim, söz konusu molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farklarına eşittir. Raman spektroskopisi kullanılarak saçılan ışığın dalga boyunun etkileşen ışığın dalga boyundan ne kadar farklı olduğu ölçülmekte ve bu farklar 'Raman kayması' olarak adlandırılmaktadır. Raman kayması dalga sayısı cinsinden ifade edilmekte, birimi  $\text{cm}^{-1}$  olarak kullanılmaktadır.

Kesikli akım (PC) ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit malzemelerin Raman spektrumları Kaiser Raman Rxn System markalı cihaz ile yapılmıştır.

#### **5.5.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi çalışmaları**

Infrared (kızılötesi) spektroskopisi malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerden bir tanesidir. Malzemenin bileşimi ve moleküllerin yapısı ile ilgili çok önemli bilgilerin elde edilmesinin yanında malzemenin morfolojisi hakkında da çok kullanışlı bilgiler sağlar. Kızılötesi spektrumları fonksiyonel grup bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılır. Fonksiyonel grup bölgesi genellikle  $4000$  ile  $1500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında değişirken parmak izi grubu  $1500 \text{ cm}^{-1}$ 'in altında kalan bölgeye denir. Parmak izi bölgesi genellikle eğme hareketleri gösteren moleküler hareketleri içerir ve bu hareketler molekülün tümü ya da çok büyük bir kısmı için belirleyici bir özellik olduğu söylenebilir. Buna bağlı olarak bu bölgede

malzeme karakterizasyonu için kullanılabilir. Fonksiyonel grup bölgesinde ise molekül titreşimleri gerilme esasına dayalı olduğunda bu bölgede yapılan tanımlamalar daha çok organik bileşikler için uygundur. Bu bantlar moleküllerin tam olarak ne olduğunu verememektedir. Ancak molekülü oluşturan bileşenlerin doğası hakkında kullanışlı bilgiler içermektedirler [102].

Mevcut çalışmada saflaştırma ve oksidasyon işlemi uygulanmış karbon nano tüplerde fonksiyonel grupların incelenmesi amacı ile FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Shimadzu IRPrestige-21 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi spektrometresi kullanılarak potasyum bromür (KBr) ile hazırlanan pelet şeklindeki numunelerden  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında testler yapılmıştır.

### **5.5.7. Elektrokimyasal testler**

#### **5.5.7.1. CR2016 tipi pillerin hazırlanması**

Pil test aşamasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri deşarj ve şarj işlemlerine tabi tutulacak olan pil hücrelerinin hazırlanmasıdır. Bu aşamada genellikle kullanılan teknik anot ya da katot malzemesinin bir lityum buton hücresi içerisinde birleştirilmesi ve lityum metali karşısında çevrimsel davranışının belirlenmesi şeklindedir. Yapmış olduğumuz kompozit kaplama çalışmalarında elde ettiğimiz kaplamaların elektrokimyasal performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller kullanılmıştır. Pil performansının belirlenmesi için kullanılacak olan CR2016 buton tipi lityum iyon test hücreleri, Ar gazı ile doldurulmuş MBraun marka glove box (eldivenli kutu) içerisinde üretilmişlerdir. Pillerde referans elektrot olarak kullanılan lityum metali hava ve nem ile karşılaştığında çok hızlı şekilde korozyona uğradığından dolayı oksijen ve nem içeriğini minimum seviyede tutan glove box kabin sisteminin kullanılması gereklidir. Çalışma için kullanılan sistemde oksijen ve nem değerlerinin her ikisi de 0.5 ppm değerinin altında tutulmuştur. Test hücrelerinde lityum metali referans elektroduna (katot) karşı mevcut çalışmada üretilmiş olan Sn-Cu/KNT kompozit elektrotlar anot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki iyonik iletkenliği sağlaması amacı ile kullanılan elektrolit % 50 dimetil karbonat ve % 50 etilen karbonat içerisinde

çözünmüş  $\text{LiPF}_6$  tuzundan meydana gelmektedir. Elektrotların temasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren mikro gözenekli polipropilen Cellgard separator olarak kullanılmıştır. Şekil 5.1’de verilen CR2016 tipi buton pil kasasına dizilen pil bileşenleri bir hidrolik pres ve CR2016 piller için üretilmiş bir kalıp yardımıyla kilitlenmüş ve elektrokimyasal testler için buton pil şeklinde hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.2. Tipik bir CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

Üretilmiş olan CR2016 piller, Biologic SI VMP3 model galvanostat kullanılarak test edilmiştir. Ölçümler kontrollü atmosferde gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığı  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır.

### 5.5.7.2. Çevrimsel voltametri (CV) çalışmaları

Elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerden biri çevrimsel voltametredir. Bu yöntem genellikle elektrokimyasal çalışmalarda ilk uygulanan yöntemdir. CV yöntemi elektro aktif türlerin özellikle redoks potansiyellerini hızlı ve güvenilir bir şekilde ortaya çıkarmakta ve redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği ortamın etkisi hakkında uygun bir değerlendirme yapma imkânı sunmaktadır. Çevrimsel voltametri (CV) tekniği, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal alaşımlanma ve de-alaşımlama reaksiyonlarının

doğası hakkında önemli bilgiler veren bir yöntemdir. CV yöntemi iki sabit voltaj değeri aralığında (örneğin 0,02V–1,5V), belirli tarama hızında uygulanır ve elektrokimyasal sistemden artan akıma karşılık alınan akımı ölçer. Belirli bir voltaj değerinde meydana gelen ani akım artışı, o voltaj değerine has bir elektrokimyasal reaksiyonu işaret eder. CV yöntemi sonucu elde edilen grafik sayesinde lityumun farklı malzemelerle hangi voltaj değerinde alaşım yaptığını anlamak mümkündür. Çünkü her malzemenin alaşım yaptığı voltaj değeri farklıdır. Çevrimsel voltametri tekniğinin kullanımı ile elde edilen veri temel olarak belirli voltaj aralığında iki yönlü (- ve +) tarama ile elde edilmiş akım-voltaj eğrileridir.

Çevrimsel voltametri testlerini uygulamak için Gamry Reference 3000 tipi potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların elektrokimyasal özelliği CV tekniği ile 0,02-1,5 V aralığında, 0,5 mV/s tarama hızlarında test edilmiştir.

### **5.5.7.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri**

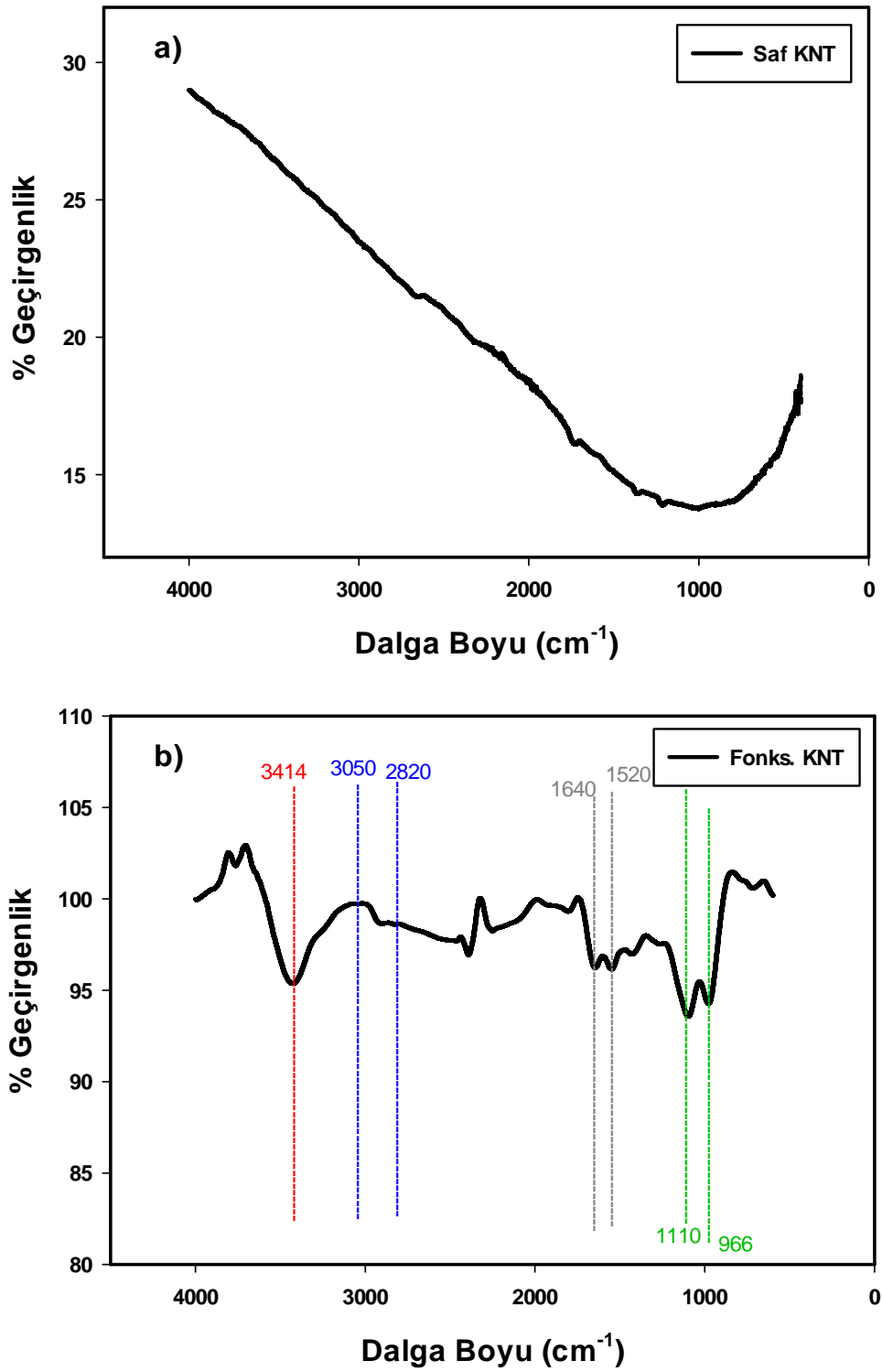
Bu yöntemde, üretilen piller ilk olarak açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı öncelikle lityum ile alaşımın meydana geldiği ve bozulduğu voltaj değerleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir. Yöntemde, şarj vedeşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Galvanostatik şarj vedeşarj testleri sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafiksel gösterimi yapılabilmektedir.

Galvanostatik şarj/deşarj testleri için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 0,05-1,5 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir.

## **BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

### **6.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDKNT) Fonksiyonelleştirilmesi**

Çalışmada Arry Nano Materials firmasından temin edilen karbon nanotüpler (KNT) kullanılmış olup, KNT'lerin çapı 60 nm boyu ise 10 mikron civarındadır. Kompozit elektrot üretimi için fonksiyonelleştirme işlemi esnasında 50 ml nitrik asit-25 ml sülfürik asit karışımı içeren çözeltiye 0,5 g KNT ilave edilmiş ve 100-120 °C arasındaki sıcaklıklarda 1 saat süreyle manyetik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Asidik işlemden geçirilen KNT'ler fitreler yardımıyla süzme işlemine maruz bırakılmıştır. Süzme işlemi akabinde KNT'ler saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Fonksiyonelleştirilme işlemine tabi tutulmuş olan KNT'ler verilen banyo bileşenlerinden hazırlanmış olan elektrolit içerisine ilave edilmiştir. Fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuş olan KNT'lere bu işlem sırasında bağlanmış fonksiyonel grupların incelenebilmesi amacıyla işlem görmemiş ve işlem görmüş KNT'lerin FTIR analizi alınmış ve sonuçlar Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. (a) İşlem görmemiş ve (b) fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerden alınan FTIR analizi

Şekilde 6.1'de verilen eğri işlem görmemiş (SAF) KNT ile sülfürik-nitrik asit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpe ait FTIR analizi sonuçları yer almaktadır. İnfrared spektrumları fonksiyonel grup bölgesi ve parmak izi bölgesi

olmak üzere ikiye ayrılır. Fonksiyonel grup bölgesi genellikle 4000 ile 1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişirken, parmak izi grubu 1500  $\text{cm}^{-1}$ 'nin altında kalan bölgeye denir. Fonksiyonel grup bölgesinin değerlendirilmesiyle o molekülde hangi fonksiyonel grupların olup, olmadığı anlaşılabilir [102]. Şekil 6.1a'da işlem görmemiş KNT FTIR analizi sonucunda karbon nanotüp iskelet yapısına ait çok küçük pikler görülürken fonksiyonel grupların görülmediği anlaşılmaktadır. Şekil 6.1b'de 3414  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki spektrum, karboksil yapısındaki hidroksil gruplarından kaynaklanan pikleri göstermektedir. 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki karakteristik absorpsiyon dalga sayıları C-H gruplarının esnemesinden, 1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga numarasında karşımıza çıkan pikler karbonil gruplarının varlığından ileri gelmektedir. 1520  $\text{cm}^{-1}$  deki pik karbon nano tüp iskeletinin gerilmesi ile ilişkilendirilebilir. 1110-966  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki titreşim bantları ise -C-O gruplarından kaynaklanmaktadır [103-105]. FTIR analizi sonuçlarına göre sülfürik nitrik asit karışımı ile fonksiyonelleştirilen KNT hatalı bölgelerinde çeşitli fonksiyonel gruplar meydana gelmiştir. Saf KNT ile karşılaştırıldığında da fonksiyonelleştirme sonrası fonksiyonel grup bölgesinde belirgin piklerin varlığından fonksiyonel grupların meydana geldiği açıkça görülmektedir.

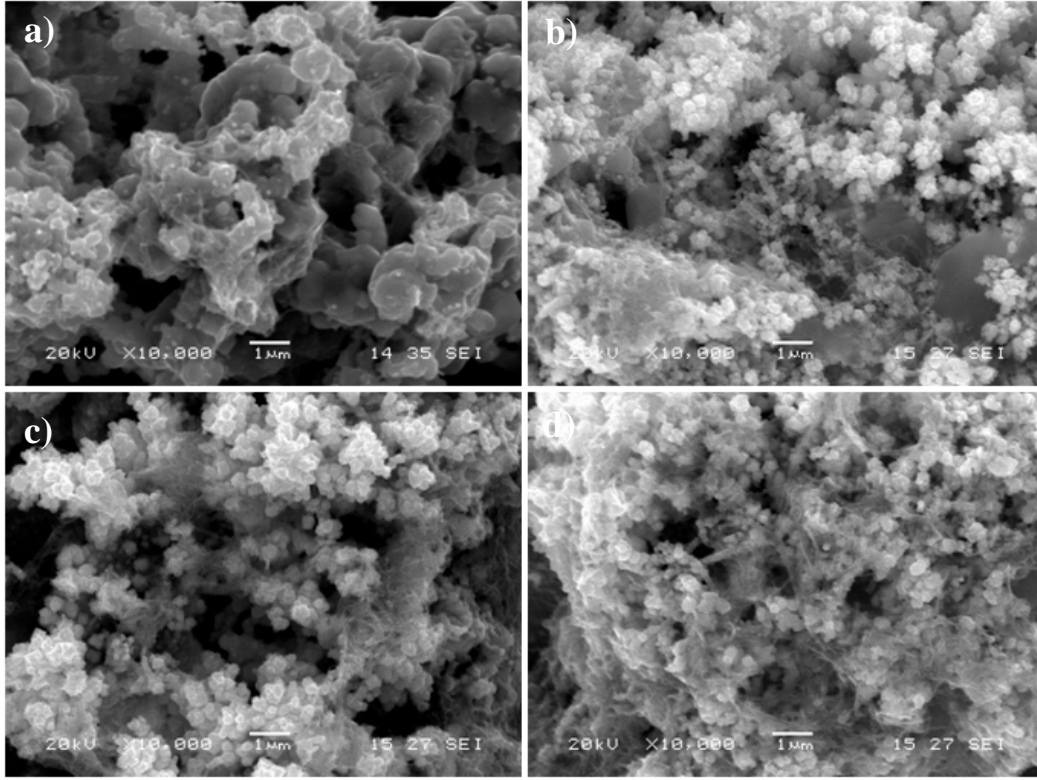
## **6.2. Kesikli Akımın (PC) Li-İyon Pillerin Performansına Etkisi**

### **6.2.1. Kesikli akım (PC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda pik akım yoğunluğunun etkisi**

#### **6.2.1.1. Farklı pik akım yoğunluğunda (PC) elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi**

Tablo 5.1'de bileşimi verilen elektrolitik kaplama banyosunda diğer parametreler sabit tutularak, kesikli akım (PC) yöntemiyle farklı pik akım yoğunluklarında üretilen anot malzemelerindeki fiziksel özelliklerin değişimi incelenmiştir. A1, A2, A3 ve A4 kodlu banyolarda değişken olarak sırası ile 20, 40, 60 ve 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  olacak şekilde dört farklı pik akım yoğunluğu kullanılmıştır. Farklı pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anotlara SEM çalışması yapılmış ve elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.2'de verilmiştir.



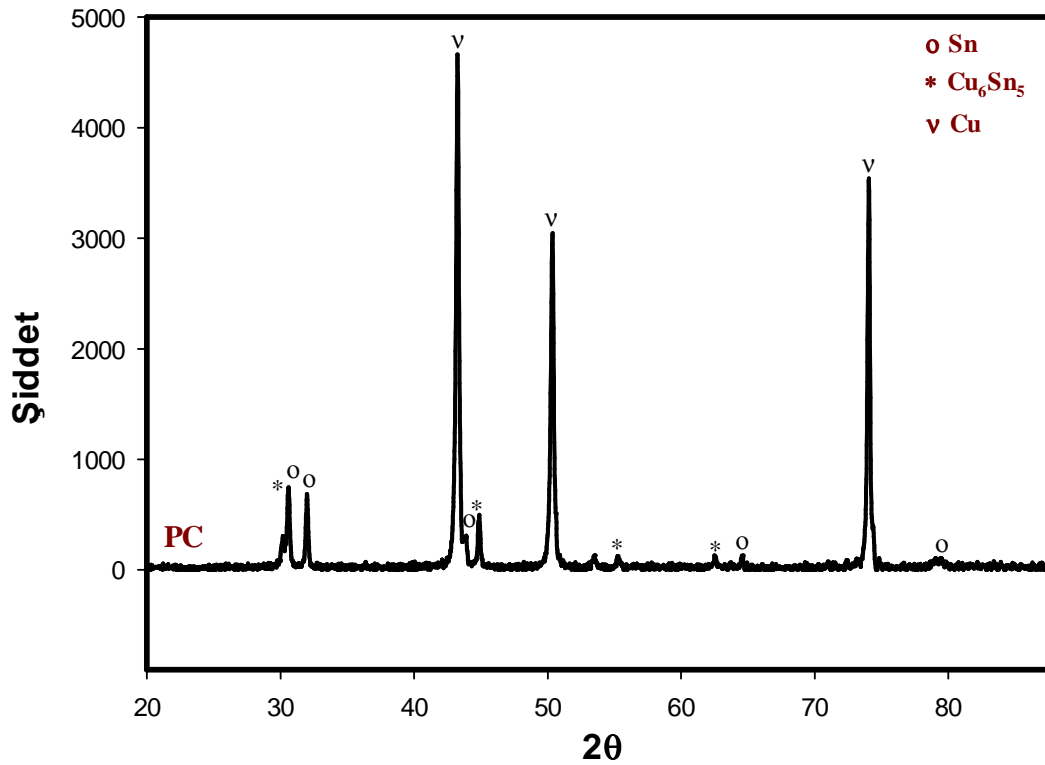


Şekil 6.2. Kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara pik akım yoğunluğunun etkisi; (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) 20 mA/cm<sup>2</sup> b) 40 mA/cm<sup>2</sup> c) 60 mA/cm<sup>2</sup> ve d) 80 mA/cm<sup>2</sup>

Şekil 6.2’de verilen ve pik akım yoğunluğunun etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit anotlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde artan pik akım yoğunluğu ile birlikte kaplama tabakası içerisine giren KNT miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Artan KNT miktarının alaşım matrisli KNT takviyeli elektrotların elektrokimyasal olarak performansını etkileyeceği bilinmektedir. Artan akım yoğunluğu ile kaplama tabakasına giren KNT miktarının artması elektroforetik gücün artmasından kaynaklanmaktadır [106]. Ayrıca artan akım yoğunluğu ile birlikte kaplama tabakasına biriken (indirgenen metal) kalay ve bakır miktarlarında da artış söz konusudur. Artan akım yoğunluğu ile birlikte aktif madde olan kalay miktarının artması ile üretilen elektrotların elektrokimyasal performansları da direkt olarak etkilenmektedir.

Bunun yanı sıra artan akım yoğunluğu ile alaşım matrisin tane boyutu da etkilenmekte ve akım yoğunluğunun artışı ile azalmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında taneciklerin büyümesinden ziyade yeni tanecik oluşumu meydana

gelmektedir [107, 108]. Ayrıca difüzyon kontrollü proseslerde oluşan taneciklerin daha küçük olduğu bilinmektedir [109]. Tane boyutundaki azalmanın bir başka nedeni de artan akım yoğunluğu ile disperse KNT'lerin miktarının artmasıdır. Kaplama tabakasına giren KNT'ler heterojen çekirdekleyici olarak davranmakta ve kalay-bakır çekirdeklerinin yüzey alanlarını azaltarak çok daha ince boyutta çekirdeklerin oluşmasına yol açmaktadır. Ayrıca alaşım matrisli anot üretimlerinde oluşan intermetalik fazların varlığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Alaşım matristen kaynaklanarak oluşan intermetalik fazı ile birlikte KNT miktarının artışı anot malzemesi olarak kullanılacak olan Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun performansını direkt olarak etkilemektedir. Bu nedenle alaşım matrisli kompozit anotta oluşması beklenen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  metallerarası bileşiğin oluşumunu göstermek amacıyla kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda XRD analizi yapılmış ve XRD analiz sonucu Şekil 6.3'de verilmiştir.



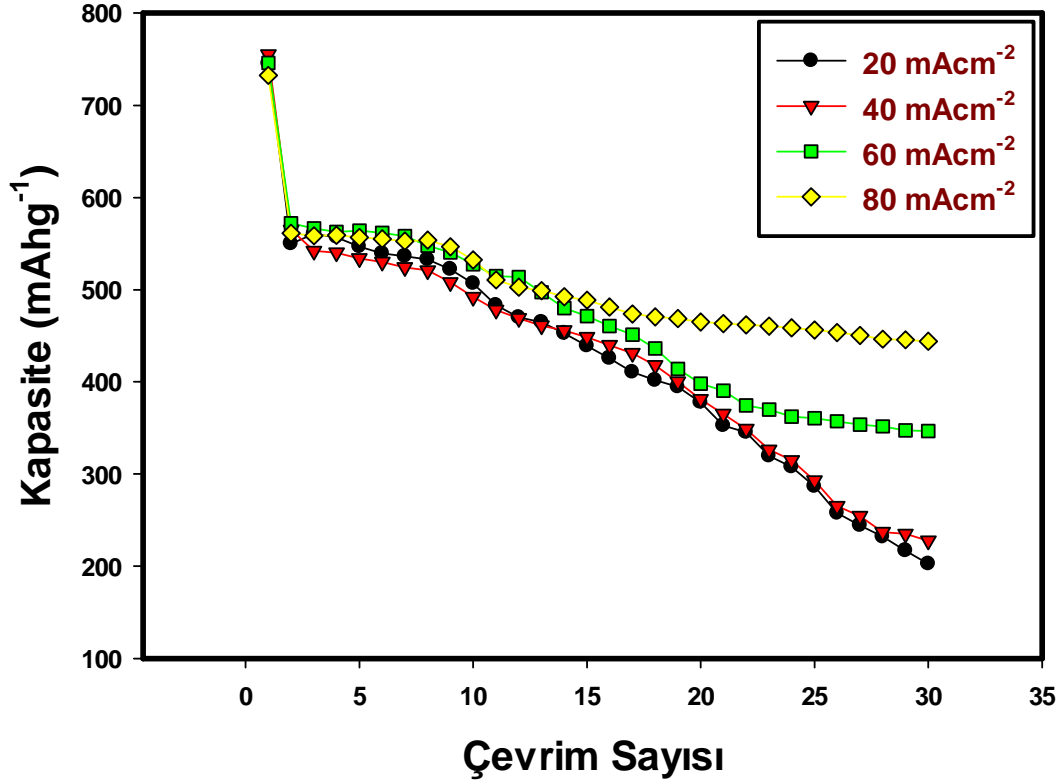
Şekil 6.3. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrottan elde edilen X-ışını kırınım örgüleri (XRD).

Şekil 6.3’de görüldüğü gibi  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrottan elde edilen XRD pikleri numunede kalay ve bakır yanında  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazında varlığını ortaya koymuştur. Kompozit anottan alınan XRD analizinde KNT’e ait pike rastlanmamıştır. Bunun nedeni ise yapı içerisinde yer alan bir element yada bileşikten ağırlıkça %5’ten daha az bir miktarda olması durumunda XRD analizi ile tespitinin çok kolay olmamasıdır [110]. Bakıra ait pik şiddetinin yüksek olması sadece kaplama tabakasında yer alan bakır içeriğinden değil aynı zamanda altlığın da bakır olmasından kaynaklanmaktadır.  $2\theta = 44,4, 55,3$  ve  $62,5$ ’lik değerlerinde  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazının pikleri görülmektedir. Sn-Cu alaşımlarında  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  benzeri bileşikler de oluşabilmekte, fakat elektrokimyasal performans bakımından  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  bileşiği daha yüksek performans sergilemektedir. Bilindiği gibi  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazının oluşumu, Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun kapasite korunumunu ve kararlılığını arttırmaktadır. İntermetalik faz oluşumu ile kapasite kararlılığını ve korunumunu arttırmaya yönelik yapılmış alaşım matrisli elektrot çalışmaları söz konusu olup, oluşan metallerarası bileşiğin söz konusu avantajları da ortaya konmuştur [54, 55].

#### **6.2.1.2. Farklı pik akım yoğunluğunda (PC) elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi**

Geçmiş yıllarda araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar göstermiştir ki saf kalay anotların şarj ve deşarj esnasında hacimsel artış ile pulverize olması veya topaklanmalarından kaynaklanan sebeplerden dolayı düşük elektrokimyasal performans sergilemektedirler [111]. Saf kalay esaslı elektrotların bu tür etkilerle pil performanslarının düşük çevrim ömrüne sahip olmasından dolayı, bu tür elektrotların performanslarını artırma amacına yönelik pek çok çalışma türünden ve son yılların en önemli konu başlıklarından biri alaşım matrisli ve KNT takviyeli kompozit anotların üretilmesi olmuştur. Bu çalışmada da bu amaca yönelik olarak Sn-Cu/KNT anotlar kesikli akım (PC) yöntemiyle üretilmiş ve pik akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Artan pik akım yoğunluğunun kaplama tabakası içerisine gömülen KNT miktarının yanı sıra alaşım matris ile oluşan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazını da etkilediğinden dolayı elektrodun pil performansını olumlu yönde etkileyeceği makul bir düşünce olup, bu amaçla üretilen kompozit elektrodun

pik akım yoğunluğuna bağlı olarak sergilemiş olduğu elektrokimyasal performansı tespit edilmiş, elde edilen kapasite-çevrim sayısı grafiği Şekil 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.4. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların elektrokimyasal performansını gösteren Kapasite-Çevrim Sayısı grafiği.

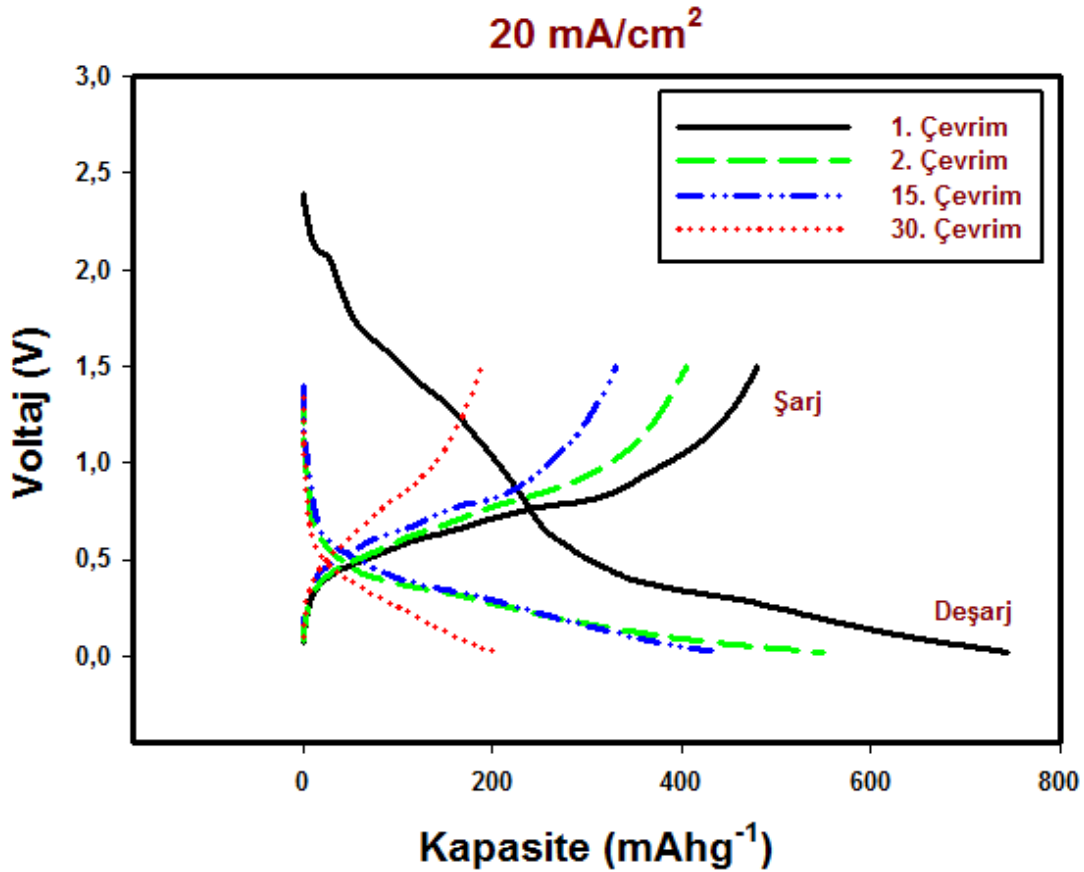
Kesikli akım (PC) yöntemiyle üretilen ve pik akım yoğunluğunun etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit anotlardan elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrisine göre; akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak elektrod performansında çok büyük bir iyileşme olduğunu söylemek zordur. Fakat akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak kapasite değerlerinde bir artış söz konusudur. Pik akım yoğunluğunun etkisi kapasite değerlerinin artışının yanında elektrodun yani anodun davranış olarak daha kararlı hale gelmesiyle kendini göstermektedir. Özellikle 60 ve 80 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile üretilen anotlarda kapasitenin ve kapasite kararlılığının diğerlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Pil performansını değerlendirmede sadece yüksek kapasite değerlerinin önemli olmadığı göz önünde bulundurulacak olursa, hatta yüksek kapasite değerlerinden ziyade kapasite kararlılığının daha önemli bir davranış olduğu düşünülürse artan pik akım yoğunluğunun pil performansına önemli bir etki

yaptığı anlaşılmaktadır. Buradan hareketle en kararlı elektrod davranışı sergileyen pilin en yüksek akım yoğunluğu olan  $80 \text{ mA/cm}^2$  ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrottan elde edildiği net olarak anlaşılmaktadır. Burada artan akım yoğunluğu ile kararlı elektrod davranışının artmasının birkaç sebebi olabilir. Artan akım yoğunluğu ile kaplama tabakasına giren KNT miktarı bir miktar artmakta, bu sayede alaşımlama ve dealaşım sırasındaki hacimsel artış ve azalmalarda ihtiyaç duyulan homojen porozite dağılımını sağlanarak elektrodun bozulmasının önüne geçilmektedir. Ayrıca karbon nanotüpler kalayın hacimsel genişmesini önlenmede tampon görevi de görerek kapasitenin daha kararlı hale gelmesini sağlamaktadır [112, 113].

Artan akım yoğunluğu ile kapasitenin kararlı hale gelmesinde etken olan bir diğer sebep de intermetalik faz oluşumudur. XRD sonuçlarından da anlaşıldığı gibi  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazının oluştuğu net bir şekilde görülmektedir. Literatürde verilen alaşım matrisli elektrod oluşturma sebeplerinin başında intermetalik faz oluşumu ile kapasite kararlılığı sağlanması gösterilmektedir [55-58]. Metallerarası bileşik oluşumu ile elektrodun kararlılığı ve çevrim ömrü artırılmaktadır [56-60, 112, 114]. Bunun nedeni olarak yapıda az miktarda da olsa oluşan ve homojen dağılan intermetalik faz içindeki kalayın Li ile reaksiyon verme aktifliği serbest kalaya göre azaldığından, alaşımlama ve dealaşım sırasındaki hacimsel değişimleri tamponlamada da rol almasından kaynaklandığı ileri sürülebilir. Bu sonuçlar ışığında artan pik akım yoğunluğu ile kararlı elektrod davranışının sebepleri olarak artan intermetalik faz oluşumu ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) ve kaplama tabakasına giren KNT miktarı gösterilebilir.

Bu sebepler dışında artan akım yoğunluğu ile kaplamanın tane boyutu da azaldığından dolayı kapasitede bir miktar artış söz konusu olabilir. Tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak reaksiyonlar için daha geniş bir yüzey alanı ortaya çıktığından, daha fazla kalay daha kolay bir şekilde Li ile reaksiyona girerek daha yüksek kararlı kapasitenin elde edilmesine neden olmaktadır. Ayrıca artan akım yoğunluğu ile indirgenen metal miktarı da (özellikle aktif metal olan Sn) arttığından dolayı kapasitede artış söz konusu olmaktadır.

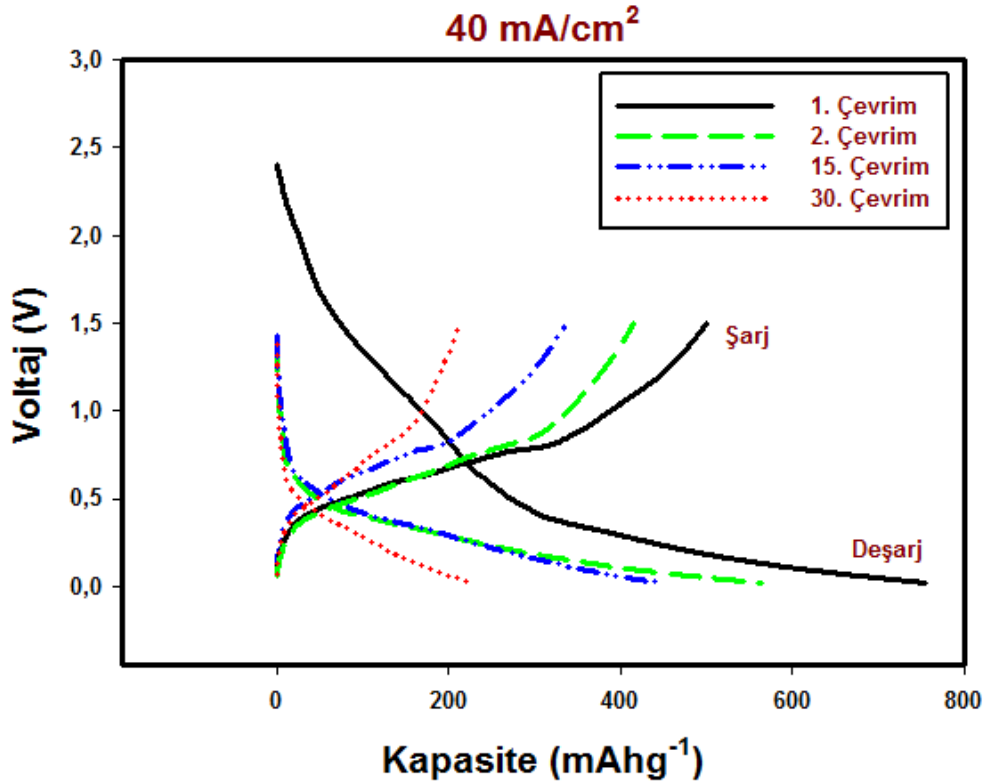
Kesikli akım (PC) yöntemiyle üretilen ve pik akım yoğunluğunun etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit anotların elektrokimyasal performanslarını daha net ortaya koyabilmek amacıyla voltaj-kapasite eğrileri verilmiş olup,  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anoda ait voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6.5’de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.

Kompozit anotlar kullanılarak hazırlanan pil test hücreleri 0,02-1,5 V arasında 30 çevrim boyunca sabit akım yoğunluğu ile test edilmişlerdir. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrilerinde 1., 2., 15. ve 30. çevrim değerleri için şarj ve deşarj kapasite değerleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde artan çevrim sayısı ile kapasite değerlerinin azaldığı net olarak anlaşılmaktadır. İlk çevrim sonrası elde edilen deşarj kapasite değeri  $745 \text{ mAh/g}$  olarak tespit edilirken, artan çevrim sayılarına bağlı olarak deşarj kapasitesi değerinin 2., 15. ve 30. çevrim sonunda sırasıyla  $550$ ,  $439$  ve  $202 \text{ mAh/g}$  değerlerine kadar düştüğü anlaşılmaktadır. İlk

deşarj işlemi sırasında çok yüksek oranda Li iyonlarının aktif olmasının temel nedeni anot elektrodun kristallerinin boyutunun düşük ve yüzey alanının yüksek olmasıdır [115]. Buradan hareketle 1. çevrim ile 30. çevrim arasındaki kapasite değerleri karşılaştırıldığındadeşarj kapasitesi korunumunun % 27,1 olduğu anlaşılmaktadır. 2. 15. ve 30. çevrim değerleri için (artan çevrim sayısı ile) sırasıyla kapasite korunumunun % 73,8 % 58,9 ve % 27,1 olarak elde edildiği ve sürekli azaldığı anlaşılmaktadır. Kapasite korunumunun özellikle 30. çevrim sonunda % 27,1 değerlerine kadar düşmüş olması kompozit anodun elektrokimyasal kaplama ile üretilmesi sırasında yeterli aktif madde miktarının birikmediğine, yeterli karbon nanotüpün yapı içerisine giremediğine yada kapasite korunumunu sağlayabilecek düzeyde intermetalik fazın oluşmadığına bağlanabilir. Tüm bu sebeplerden dolayı en düşük pik akım yoğunluğu olan 20 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğunda düşük kapasite değerleri ve düşük kararlılığa sahip elektrod elde edilmiştir. Bir diğer pik akım yoğunluğu parametresi olan 40 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anoda ait voltaj-kapasite eğrileri çevrim sayısına bağlı olarak Şekil 6.6'da verilmiştir.

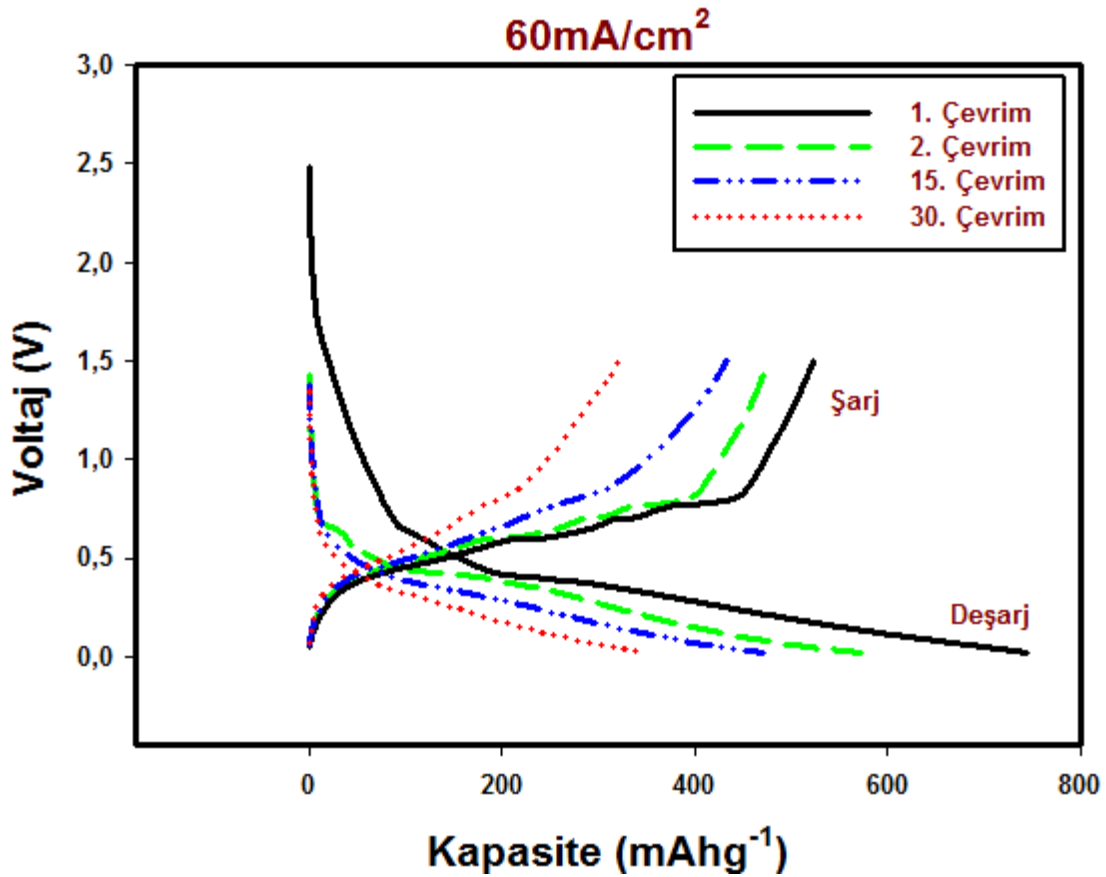


Şekil 6.6. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 40 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.

Şekil 6.6'da verilen voltaj-kapasite eğrisi  $40 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen kompozit elektroda aittir. Artan çevrim sayısına bağlı olarak şarj ve deşarj kapasite değerlerinin görüldüğü grafikten, artan çevrim sayısının kapasite değerlerinin düşmesine neden olduğu anlaşılmaktadır. Artan çevrim sayısı ile sırasıyla deşarj kapasitesi değerleri 1. çevrim sonunda  $755 \text{ mAh/g}$ , 2. çevrim sonunda  $565 \text{ mAh/g}$ , 15. çevrim sonunda  $448 \text{ mAh/g}$  ve 30. çevrim sonunda ise  $227 \text{ mAh/g}$  olarak elde edilmiştir. Çevrim sayısına bağlı olarak kapasite korunumu değerleri hesaplandığında 2., 15. ve 30. çevrim için deşarj kapasitesi korunumu değerleri sırasıyla % 74,8 % 59,3 ve % 30,06 olarak hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlardan da anlaşılacağı gibi artan çevrim sayısı ile kapasite korunumu azalmakta olup, 30. çevrim sonunda yaklaşık % 30 değerlerine kadar düşmektedir.  $40 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen elektrodun 30. çevrim sonundaki kapasite korunumu yaklaşık olarak % 30 iken şekil 6.4'de verilen ve  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen elektrodun 30. çevrim sonundaki kapasite korunumu % 27,1'dir. Pik akım yoğunluğu açısından  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu değerinden  $40 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu değerine çıkılarak yapılan elektrod üretiminde 30. çevrim sonundaki kapasite korunumunun bir miktar arttığı anlaşılmaktadır. Bu artış düzeyinin düşük olması da akım yoğunluğunun ( $40 \text{ mA/cm}^2$ ) kapasite artışına yeterli katkısının olmadığını ortaya koymaktadır.

Bu açıdan daha yeterli artışın sağlanabildiği şartları görme adına akım yoğunluğu biraz daha artırılarak ( $60 \text{ mA/cm}^2$ ) çalışmalar yapılmıştır.  $60 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anoda ait Voltaj-Kapasite eğrisi Şekil 6.7'de verilmiştir.  $60 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anod elektrokimyasal performans olarak bu değerden düşük olan pik akım yoğunluğu değerlerine kıyasla daha üstün bir performans gösterdiği elde edilen voltaj-kapasite grafiğinden net olarak anlaşılmaktadır.  $60 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisi dikkatli bir şekilde incelendiğinde artan çevrim sayısı ile kapasite değerlerinin düştüğü fakat, meydana gelen düşüşün önceki pik akım yoğunluğu değerlerine oranla çok daha düşük oranda kaldığı görülmektedir.



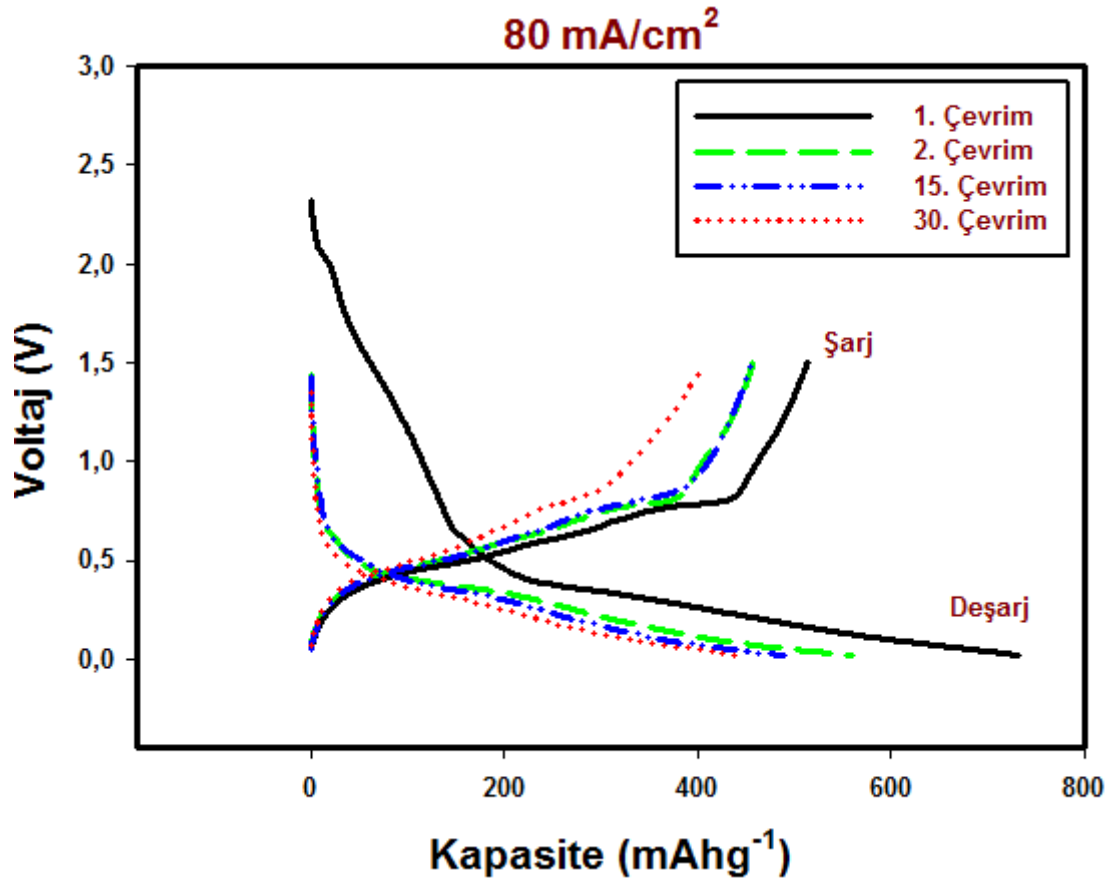


Şekil 6.7. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $60 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.

Artan çevrim sayısına bağlı olarak elde edilen kapasite değerleri sırasıyla  $746 \text{ mAh/g}$ ,  $572 \text{ mAh/g}$ ,  $471 \text{ mAh/g}$  ve  $346 \text{ mAh/g}$  olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler göz önüne alındığında 30. çevrim sonunda elde edilen  $346 \text{ mAh/g}$ 'lık kapasite değerinin bundan önceki 2 pik akım yoğunluğu parametresinden de yüksek olduğu görülmektedir. 30. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi açısından yapılacak karşılaştırmada  $60 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen kompozit elektrodun kapasite değerinin  $20$  ve  $40 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen elektrodlardan daha yüksek olduğu net olarak anlaşılmaktadır. Kapasite korunumu açısından bakıldığında ise 2. 15. ve 30. çevrim sonunda artan çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesi korunumu değerlerinin 2. çevrim için %  $76,6$ , 15. çevrim için %  $63,2$  ve 30. çevrim için ise %  $46,4$  olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerler ışığında  $20 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğundan  $60 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğuna çıkıldığında kapasite korunumunun da yaklaşık %  $27$  değerlerinden %  $46,4$  değerlerine kadar çıktığı görülmektedir. Akım yoğunluğunun kapasite korunumuna önemli bir etkisi olduğu gözlemlendiğinden elektrot üretimi sırasında çalışılan akım

yoğunluğunun biraz daha artırılması hususunda oluşan kanaat sonucu  $80 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu değerinde de elektrot üretilmiştir.

En yüksek akım yoğunluğu değeri olan  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6.8'de gösterilmektedir.



Şekil 6.8. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait Voltaj-Kapasite eğrisi.

En yüksek akım yoğunluğu değeri olan  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi göstermektedir ki, artan pik akım yoğunluğu ile üretilen elektrotlarda pik akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak kapasite kayıplarında önemli ölçüde azalma sağlanmıştır. Yapılan inceleme sonucunda  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anod artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite kaybı yaşamakta fakat bu kayıp diğer pik akım yoğunluğu parametreleri ile karşılaştırıldığında çok daha düşük kalmaktadır. Elde edilen deşarj kapasitesi değerleri açısından bakıldığında artan çevrim sayısına

bağlı olarak 1. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi 732 mAh/g, 2. çevrim sonunda 561 mAh/g, 15. çevrim sonunda 488 mAh/g ve 30. çevrim sonunda ise 444 mAh/g olarak elde edilmiştir. Bu değerler de göstermektedir ki artan akım yoğunluğuna bağlı olarak 30. çevrim sonunda en yüksek deşarj kapasitesi değeri 80 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun elde edilmiştir. Kapasite korunumu açısından yapılan incelemede ise artan çevrim sayısına bağlı olarak 2. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi korunumu % 76,6, 15. çevrim sonunda % 66,7 ve 30. çevrim sonunda ise % 60,6 olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da anlaşılmaktadır ki artan akım yoğunluğu elektrodun hem kapasitesini hem de kapasite korunumunu arttırmaktadır. Sonuçlar dikkatli bir şekilde incelendiğinde artan pik akım yoğunluğunun kompozit elektrodun kararlı davranışını önemli ölçüde etkileyen bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Kapasite korunumu açısından yapılacak karşılaştırma neticesinde 20, 40, 60 ve 80 mA/cm<sup>2</sup> pik akım yoğunluğu değerleri için 30. çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumu değerleri sırasıyla % 27, % 30, % 46,4 ve % 60,6 olarak elde edilmektedir. Bu değerlerde göstermektedir ki artan akım yoğunluğuna bağlı olarak kapasite korunumu artmaktadır. Elde edilen kapasite değerleri açısından bir karşılaştırma yapılacak olursa yine artan akım yoğunluğuna bağlı olarak 30. çevrim sonundaki kapasite değerleri sırasıyla 202, 227, 346 ve 444 mAh/g olarak ortaya çıkmaktadır. Tablo 6.1’de farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anotlara ait deşarj kapasite değerleri ve kapasite korunum yüzdeleri yer almaktadır.

Tablo 6.1 deki sonuçlara genel bakılacak olursa artan akım yoğunluğu ile daha yüksek kapasite değeri ve daha yüksek kapasite korunumu değerleri elde edilebilmektedir. Burada neden daha yüksek akım yoğunluğu değerlerinde çalışma yapılmadığı da akla gelebilir. 1. ve 2. çevrim sonundaki deşarj kapasite değerlerinin 60 dan 80 mA/cm<sup>2</sup> çıkıldığında düşme eğilimi göstermesi nedeni ile. Elde edilen bu kararlı elektrod davranışının sebepleri olarak, artan akım yoğunluğuna bağlı olarak üretilen elektrottaki artan aktif madde (Sn) miktarı, yapı içerisine giren KNT miktarı, yeterli Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetalik faz oluşumu ve azalan tane boyutu gösterilebilir. Aktif madde miktarındaki artışın daha fazla reaksiyon vermesi nedeni ile kapasite

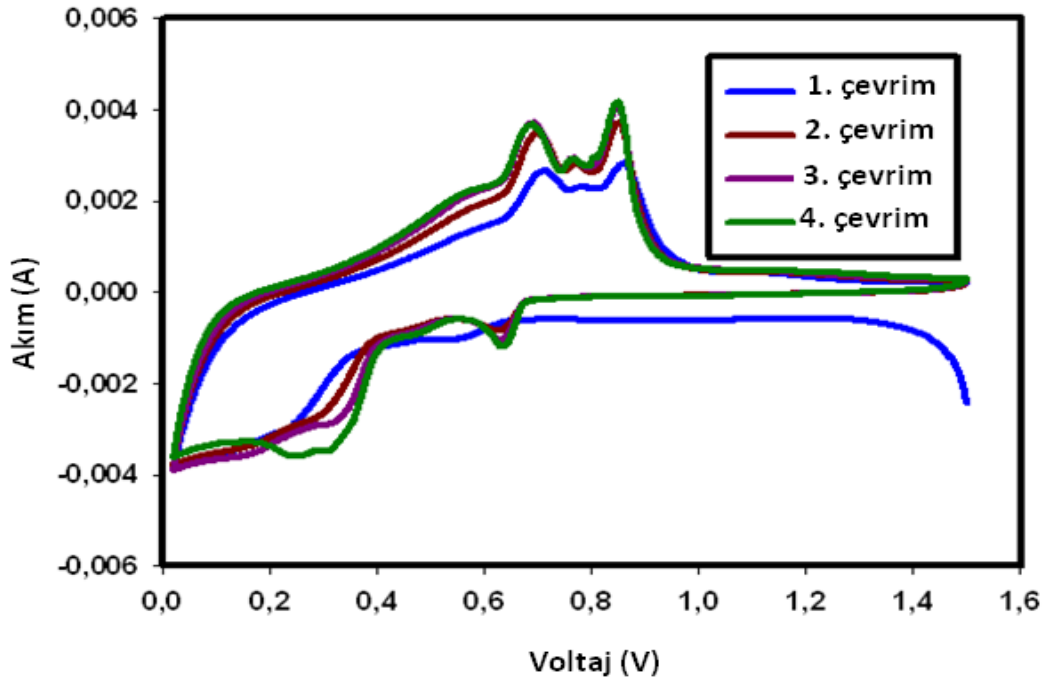
değerini arttırması gayet doğal olup, karbon nanotüp miktarının ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının oluşumunun da elektrod kararlılığını etkilediği literatürde yapılan çalışmalarla ortaya konmaktadır [55, 57-59, 114-116].

Tablo 6.1. Kesikli akım (PC) ile farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Cu/KNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi ( $\text{mAhg}^{-1}$ )				Kapasite Korunumu (%)		
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	2. Çevrim	15. Çevrim	30. Çevrim
Pik Akım yoğunluğu								
20 $\text{mAcm}^{-2}$		745	550	439	202	73,8	58,9	27,1
40 $\text{mAcm}^{-2}$		755	565	448	227	74,8	59,3	30,06
60 $\text{mAcm}^{-2}$		746	572	471	346	76,6	63,2	46,4
80 $\text{mAcm}^{-2}$		732	561	488	444	76,58	66,7	60,06
Grafit	330							
Kalay	990							

Tablo 6.1’de verilen kapasite değerleri özetlendiğinde artan akım yoğunluğu ile elde edilen kapasite değeri en düşük akım yoğunluğu ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ) için 30 çevrim sonunda  $202 \text{ mAh/g}$  iken en yüksek akım yoğunluğunda  $444 \text{ mAh/g}$  olmuştur. Sadece pik akım yoğunluğu parametresi ile elde edilen kapasite değeri yaklaşık 2 katına çıkartılmıştır. Kapasite korunumu açısından da benzer bir durum söz konusu olup, % 27,1 değerlerinden % 60,06 değerine varan bir artış sağlanmış ve çok daha kararlı bir elektrod davranışı elde edilmiştir.

Ayrıca elde edilen kompozit elektrotlardan  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen kompozit anoda çevrimsel voltametri analizi yapılmış ve çıkan sonuç şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve  $80 \text{ mA/cm}^2$  pik akım yoğunluğu ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait çevrimsel voltametri eğrisi.

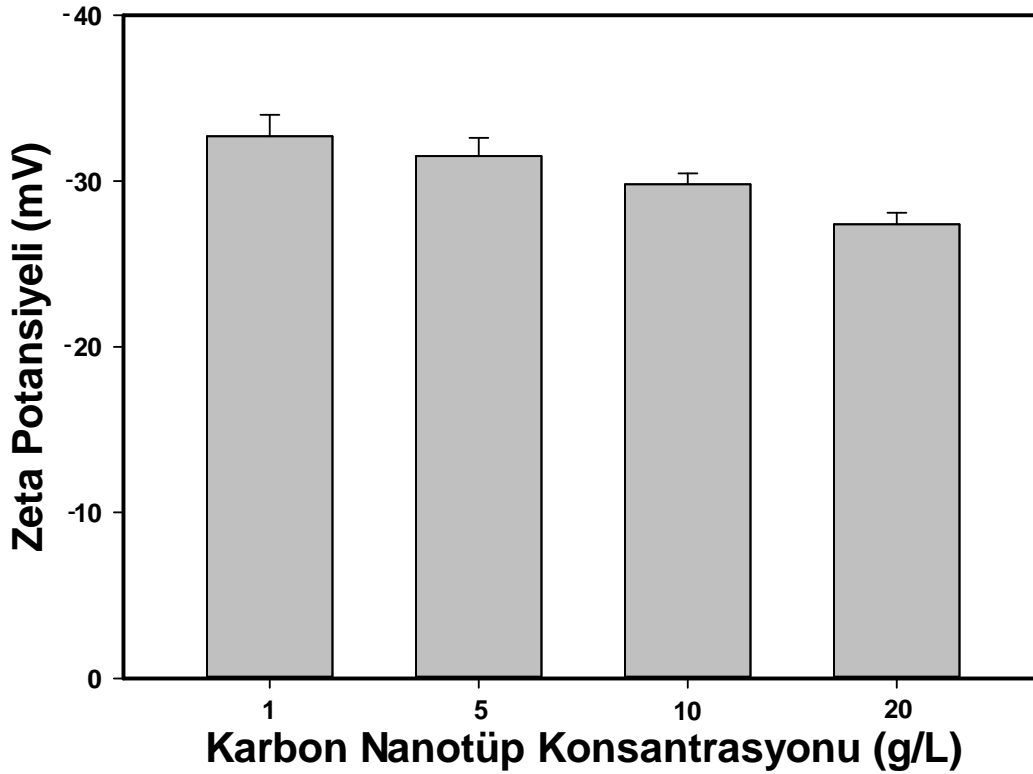
Şekil 6.9’da kompozit anotlara ait 0,05-1,5 V potansiyel aralığında 0,5 mV/s tarama hızı ile uygulanan çevrimsel voltametri analizinin sonuçları yer almaktadır. Şarj ve deşarj esnasında alınmış çevrimsel voltametri eğrileri ilk dört çevrim için verilmiştir. Çevrimsel voltametri analizi sonucunda hücrede meydana gelen anot ve karşıt elektrot (saf Li metali) arasındaki reaksiyonların tersinir olarak meydana geldiği görülmektedir. Voltametrde 0,3 V ve 0,64 V civarında gözükten katodik pikler Li ile Sn arasında meydana gelen alaşımlanmadan kaynaklanmaktadır [117]. Sn-Cu alaşım anodlar kullanılarak yapılan farklı çalışmalarda da 0,3V ta görülen pikin  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  oluşumundan, 0,64V’ta görülen pikin ise  $\text{Li}_{0,4-1,0}\text{Sn}$  oluşumundan kaynaklandığı ifade edilmiştir [54, 55, 58, 83]. Voltamogramın anodik bölgesinde görülen ve yaklaşık 0,72V ve 0,93V civarındaki pikler, oluşan Li-Sn alaşımının tersinir olarak bozunmasından (dealaşım) kaynaklanmaktadır [83, 118, 119]. Anodik ve katodik bölgede ilk çevrim sonrası pik şiddetlerinde de farklı artışların meydana geldiği görülmektedir. Öncelikle anodik pikler katodik piklere göre biraz daha belirgin ve katodik piklere göre daha büyüktür. Ancak katodik piklerde artan çevrim sayısı ile pik büyüklükleri daha hızlı artmaktadır. Anodik büyük pikler de artan çevrimle az da olsa büyümektedir. Bunun anlamı başlangıçta anodik reaksiyonların daha etkin meydana geldiği, buna karşılık katodik reaksiyonların daha az oluştuğunu,

ancak ilerleyen süreçlerde anodik ve katodik reaksiyon hızlarının artarak birbirine yaklaştığını, artışına bakıldığında katodik pik şiddetlerinin de oransal olarak anodığe göre daha fazla olduğunun müşahade edildiği görülmektedir. Bu da pilin anot ve katodunun her ikisinde de reaksiyonların ilerleyen çevrimlerde etkin bir şekilde ve paralel olarak ve uyumla meydana geldiğini göstermektedir.

## **6.2.2. Kesikli akım (PC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda KNT konsantrasyonunun etkisi**

### **6.2.2.1. Farklı KNT konsantrasyonlarında (PC) elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi**

Önceki deneylerden elde edilen sonuçlar ile belirlenen sabit kesikli akım (PC) değerinde üretilen elektrokompzit kaplama çalışmalarında KNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiş olup, kaplama çalışmalarında kullanılan banyo bileşenleri ve çalışma koşulları Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'de verilen şartlar altında gerçekleştirilen kaplama işleminde dört farklı KNT konsantrasyonu kullanılmıştır. 1, 5, 10 ve 20 g/L olmak üzere KNT konsantrasyonuna bağlı olarak sırasıyla B1, B2, B3 ve B4 kodlu banyolardan elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. KNT'ün üretilen anodun yapısı içerisine girmesini etkileyen parametrelerden biri de zeta potansiyeli olduğundan dolayı çözeltideki KNT konsantrasyonunun zeta potansiyeli üzerine etkisi de incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen KNT konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi Şekil 6.10'da verilmiştir.

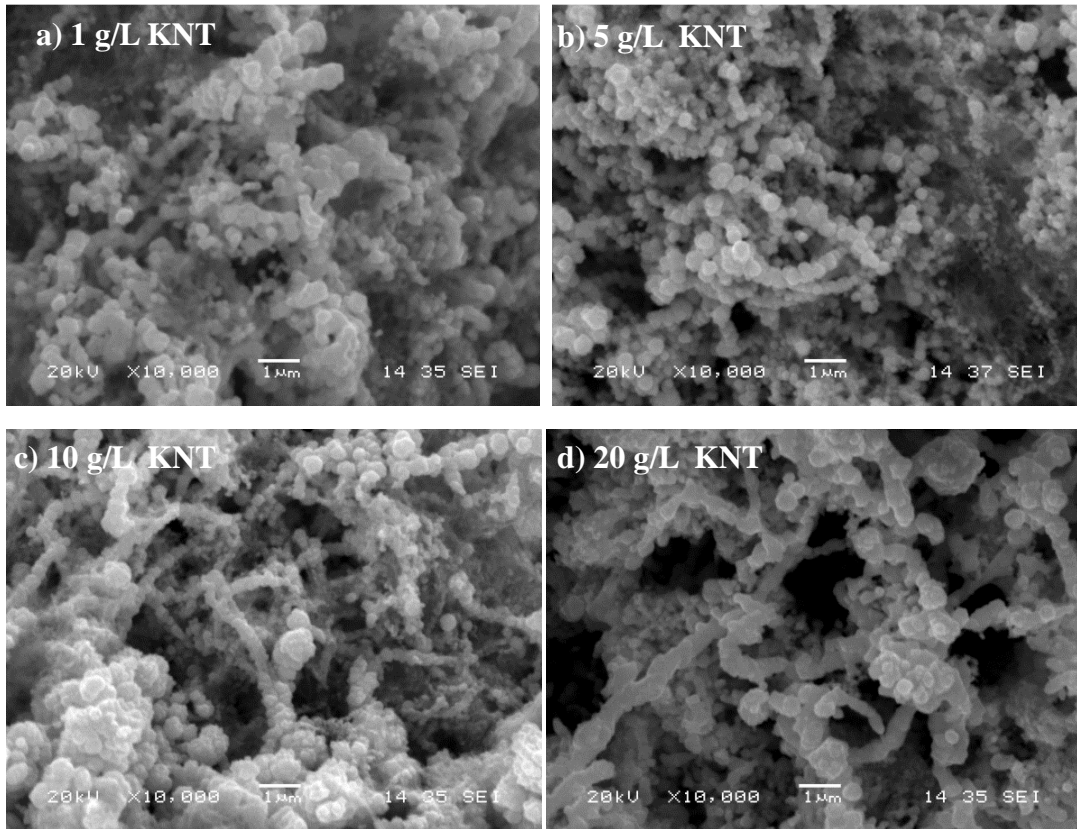


Şekil 6.10. Karbon nanotüp konsantrasyonu-zeta potansiyeli eğrisi.

Bilindiği üzere zeta potansiyeli, koloidal süspansiyonların kararlı olup olmadıklarını ortaya koymak için yapılan bir analizdir. Zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda elde edilen voltaj değeri,  $\pm 25$  mV değerinden mutlak değer olarak daha yüksek olması durumunda kararlı bir yapı oluştuğunu, düşük olması durumunda ise kararsız bir yapının oluştuğunu ifade eder [87-89]. Bu çalışmada oluşturulan Sn-Cu/KNT kaplama banyosu içerisinde yer alan KNT'lerin çözelti içerisinde askıda kalabilmesi için kararlı yapıya sahip olduğunu gösteren zeta potansiyeli değerlerinin elde edilmesi gerekmektedir. KNT'lerin askıda kalması kaplama içerisine giren KNT miktarının artmasına neden olduğu için mümkün olan en kararlı yapının elde edilmesi önemlidir. Yapılan ölçümler sonucunda farklı konsantrasyonlarda (1, 5, 10 ve 20 g/L KNT) hazırlanmış olan koloidal çözeltilerin tamamında kararlı durumun hakim olduğu görülmektedir (Şekil 6.10). KNT konsantrasyonunun artışına bağlı olarak zeta potansiyeli değeri azalma eğilimindedir. Fakat bu azalma eğilimine rağmen tüm konsantrasyonlar için kararlı duruma işaret eden  $\pm 25$  mV değerinden daha yüksek zeta potansiyeli değerleri elde edilmiştir. Bu da artan konsantrasyonun KNT'ler arasında artan etkileşiminden dolayı zeta potansiyelini düşürme eğiliminde olduğunu fakat yine de kararlı durumun muhafaza edildiğini ortaya koymaktadır.

Yani KNT'ler tüm konsantrasyon değerleri için çözelti içerisinde askıda kalabilme yeteneğine sahip tutularak (kolloidal çözelti hazırlanarak) kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

KNT miktarının etkisini daha ayrıntılı bir şekilde ortaya koyabilmek için üretilen kaplamaların mikroyapısal incelemesi SEM ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



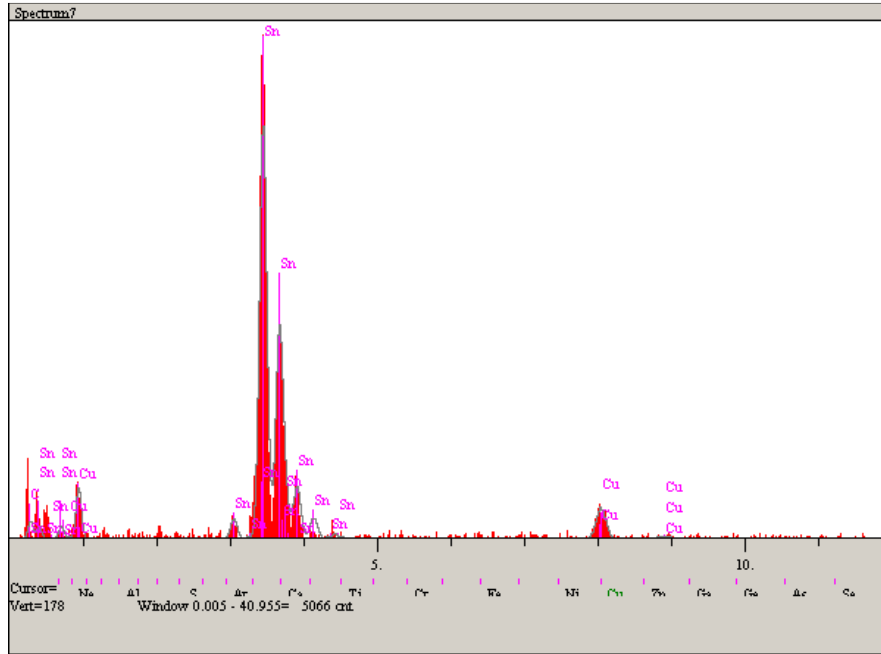
Şekil 6.11. Kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara KNT konsantrasyonunun etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SED); a) 1 g/L, b) 5 g/L, c) 10 g/L ve d) 20 g/L KNT.

Kesikli akım (PC) yöntemiyle üretilen ve KNT konsantrasyonunun etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit kaplama çalışmalarında, kaplama banyosu çözeltisine ilave edilen KNT konsantrasyonunun artışı ile kaplamada matris içerisine giren KNT miktarının arttığı, Şekil 6.11'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Literatürde de yapılan çalışmalarda artan KNT konsantrasyonunun kaplama tabakasına giren KNT miktarını arttırdığı ifade edilmektedir [120]. Ayrıca verilen mikroyapı görüntülerinden Sn-Cu matrisinin karbon nanotüpler üzerinde çekirdeklenmesiyle oluşan çekirdek-kabuk (core shell) yapısı da görülmektedir. Bilindiği üzere çekirdek-



kabuk yapısı elde edildiği durumlarda yüzey alanı ve buna bağlı olarak aktif madde miktarı etkilendiğinden dolayı elektrodun elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkilenmektedir. Ayrıca bunların yanısıra çekirdek-kabuk yapısının oluşumu sayesinde KNT'ler kalayın hacimsel genişmesinin de önüne geçmektedirler. Renzong ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada çekirdek-kabuk yapısının oluşumunun elektrodun elektrokimyasal performansını arttırdığını vurgulamışlardır [115]. Ayrıca artan KNT konsantrasyonu, kaplama tabakasına giren KNT miktarına ilave olarak çekirdek-kabuk yapısının oluşumu da artmaktadır. Özellikle çözelti içerisine ilave edilen KNT miktarının 20 g/L değerine kadar artırılmasıyla kaplama tabakasına giren KNT miktarının da arttığı ve buna bağlı olarak çekirdek-kabuk yapısının oluşumunun da arttığı anlaşılmaktadır. Artan KNT etrafında çevrelenen alaşım matrisi sayesinde (yani çekirdek-kabuk yapısının oluşumu) aktif madde miktarı artmakta ve kalayın yüksek hacimsel genişmesinin önüne geçilmektedir. Bu nedenle artan KNT konsantrasyonunun çekirdek-kabuk yapısının oluşumunu tetiklediği ifade edilebilir.

KNT ilavesi, çekirdek-kabuk yapısının oluşumu ve intermetalik faz oluşumu elektrokimyasal olarak anodun daha kararlı bir pil performansı sergilemesini sağladığından dolayı araştırmacılar tarafından alaşım matrisli yada intermetalik anotlar son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [55-58, 121-123]. Bu amaçla alaşım esaslı olan kompozit anodun bileşenlerinin varlığını ortaya koymak için kompozit anotlara SEM ile Energy Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi yapılmış olup, sonuçlar Şekil 6.12'de verilmiştir.

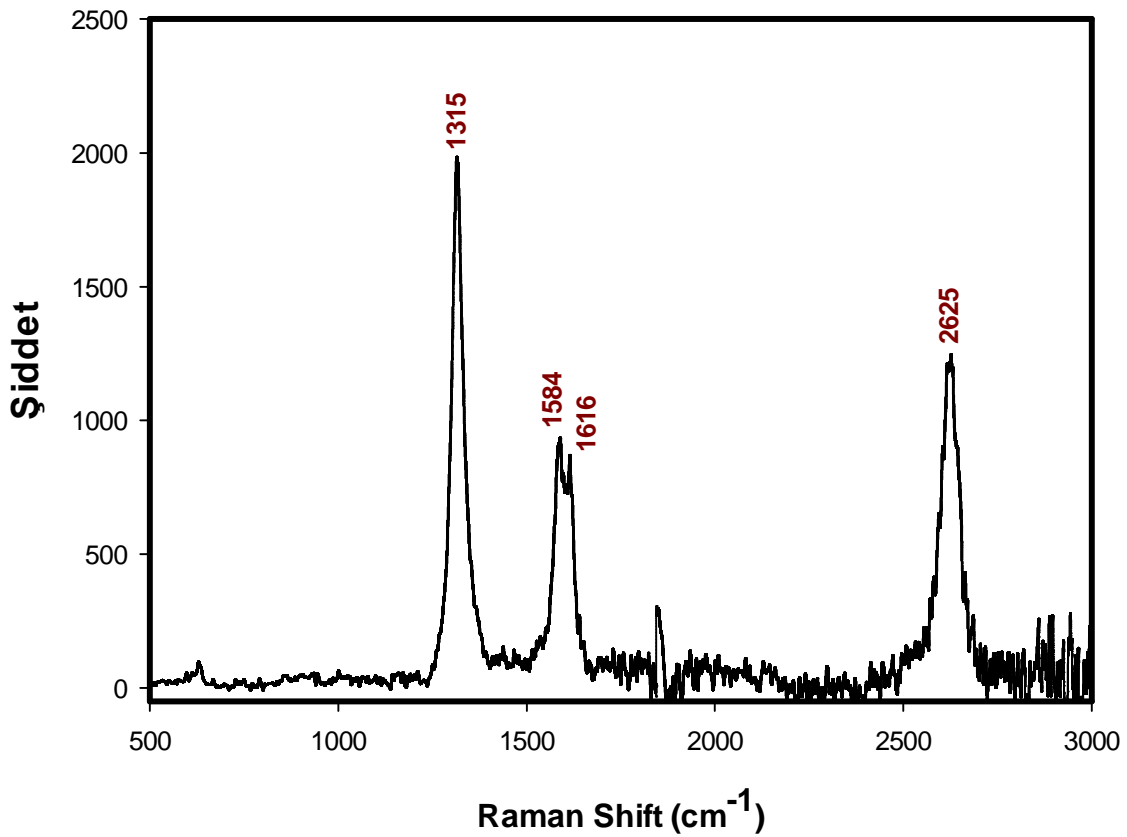


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc
C	Ka	5.78	1.520	21.021	2.828
Cu	Ka	17.87	2.673	12.683	9.027
Sn	La	179.46	8.471	66.296	88.145
				100.000	100.000

Şekil 6.12. Kesikli akım (PC) yöntemiyle ve 10 g/L KNT konsantrasyonu kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anottan alınan genel EDS analizi.

Şekil 6.12’de kesikli akım (PC) yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anottan alınan EDS analiz sonucu görülmektedir. EDS analizi sonucuna göre kompozit anotta kalay, bakır ve karbon pikleri görülmektedir. Alaşım matristen kaynaklanan kalay ve bakır pikleri ile birlikte görülen karbon piki ise KNT varlığından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca Sn-Cu/KNT kompozit anottaki KNT varlığını doğrulamak amacıyla üretilen kompozit anotlardan 20 g/L KNT konsantrasyonu kullanılarak üretilen kompozit anoda Raman Spektroskopisi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.13’te gösterilmiştir.



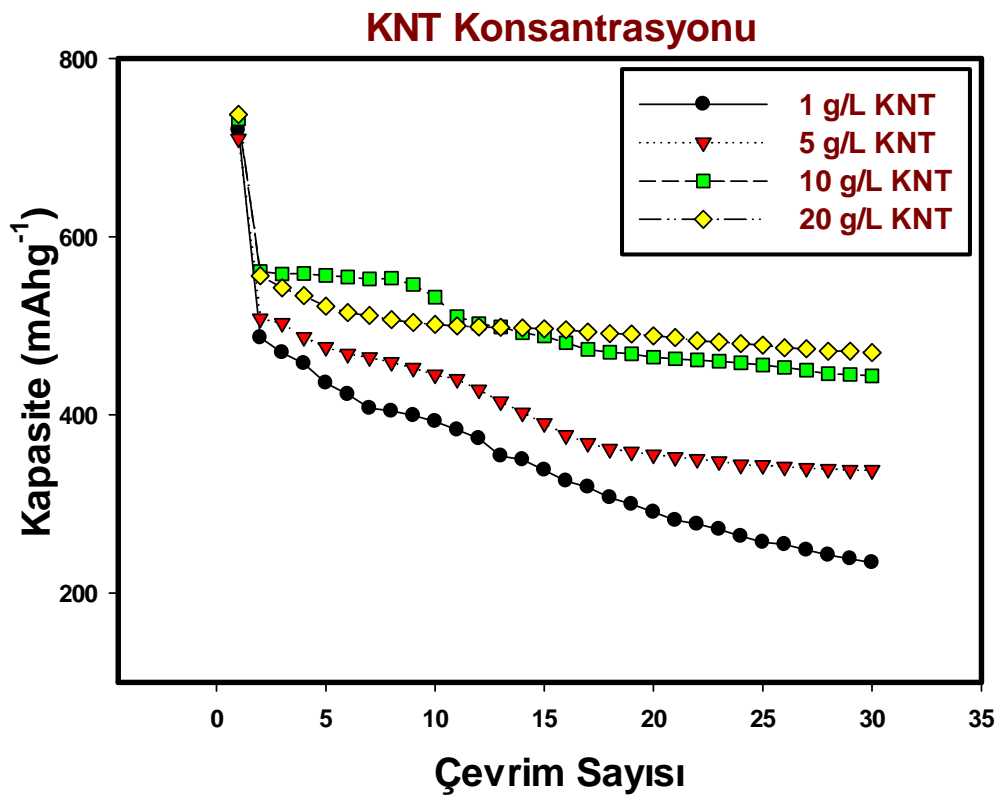
Şekil 6.13. Kesikli (pulse) akım yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anodun Raman Spektroskopisi.

Kesikli (pulse) akım yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonu içeren elektrolit kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anodun Raman spektroskopisi Şekil 6.13’de gösterilmiştir. KNT içeren malzemelerin Raman spektrumlarında en baskın olan pikler radyal soluklanma modu (radial breathing mode - RBM), D bandı ve G bandı olduğundan dolayı bu konuda yapılan çalışmalarda da genellikle bu bantlar üzerine incelemeler yapılmıştır [124, 125]. Bir karbon nano tüp içeren maddenin spektrumundan elde edilen piklerin çoğu bir grafit spektrumundaki piklerle aynı yapıya ve frekansa sahiptir. Ancak düşük frekanslı RBM sadece karbon nano tüpe özgüdür [126, 127]. Tek duvarlı karbon nano tüplerde RBM, spektrumda 150–350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer alır. Bazı çok duvarlı karbon nano tüpler ve karbon fiberler geniş bir alanda RBM bölgesinde görülebilir. Fakat bu alan karbon yapıların çap ve boyu ile ilişkili olup belirgin değildir [32, 46]. Yüksek frekanslı G bandı, Raman spektrumunda 1500–1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer alır ve tüm  $\text{sp}^2$  yapılı karbonlu yapılarda gözlenir [128]. Kusur kaynaklı mod olan D bandı, grafit için oldukça uzun bir süredir bilinmektedir. KNT’deki D bandı da grafitten ileri gelmekte olup,

spektrumunda  $1315\text{ cm}^{-1}$  spektrasında yer almaktadır [129, 130].  $G^1$  bandı, D bandının harmonik frekans modu olup, D bandının ikinci bir yansımasıdır ve oldukça saçılımlı özellik göstermektedir [129, 131-133]. Elde edilen raman spektrumundaki bu pikler anod olarak kullanılmak üzere üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun içerisindeki KNT varlığına işaret etmektedir. KNT varlığı ile üretilen kompozit elektrotlardan daha yüksek kararlılığa sahip elektrot davranışı beklenmektedir.

#### 6.2.2.2. Farklı KNT konsantrasyonunda (PC de) elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Kesikli akım ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların KNT konsantrasyonundan elektrokimyasal performans açısından nasıl etkilendiğini ortaya koymak amacıyla elektrokimyasal testler yapılmıştır. Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elektrodun performansının bir göstergesi olan kapasite-çevrim sayısı eğrisine Şekil 6.14'te yer verilmiştir.

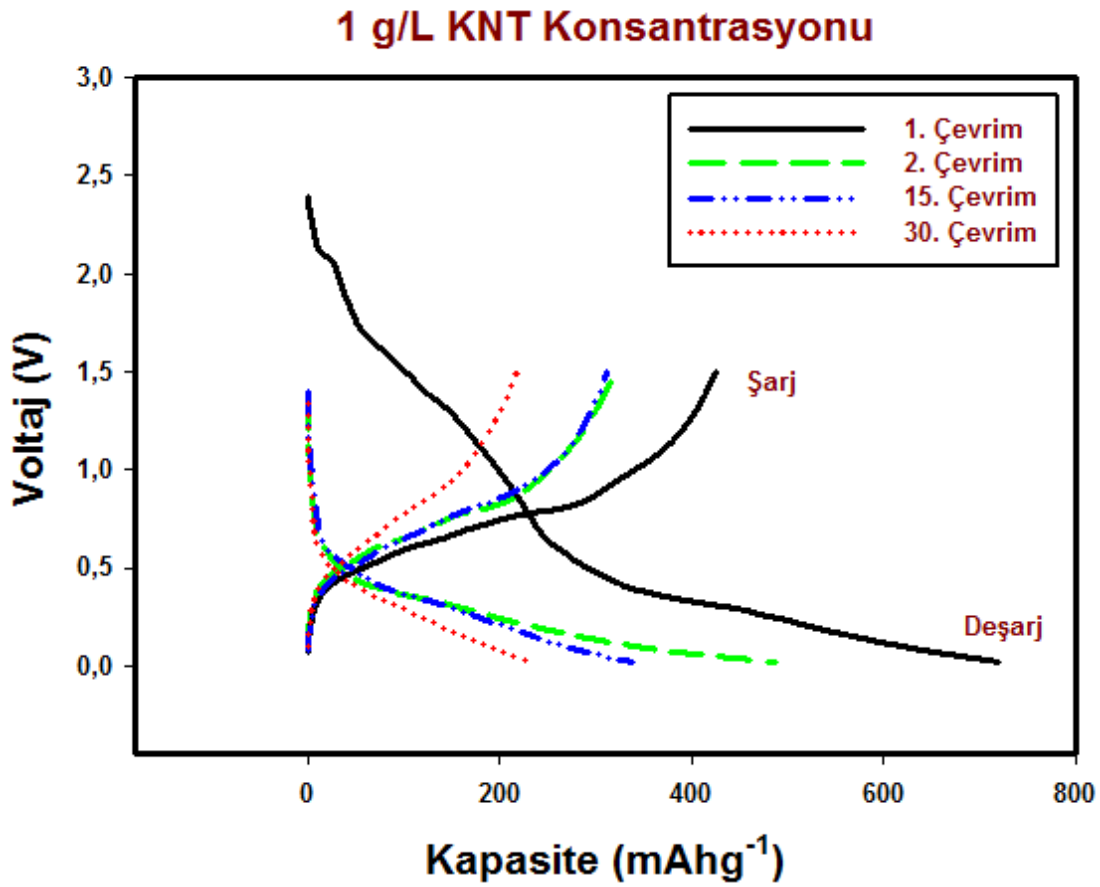


Şekil 6.14. Kesikli (pulse) akım yöntemiyle farklı KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anotlara ait kapasite-çevrim sayısı eğrisi.

Farklı KNT konsantrasyonunun Sn-Cu/KNT kompozit anotlar üzerine etkisini gösteren kapasite-çevrim sayısı eğrisi incelendiğinde artan KNT konsantrasyonu ile birlikte kompozit elektrotların kapasitelerinin ve kararlılıklarının arttığı anlaşılmaktadır. Artan kapasitenin sebebi olarak artan KNT miktarıyla yüzey alanı artışına bağlı olarak Li ile reaksiyona girecek olan aktif madde miktarının KNT yüzeyinde daha da artması gösterilebilir. Artan KNT miktarı KNT'lerin etrafında oluşan çekirdek-kabuk yapısının oluşumunun da artmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak çekirdek-kabuk yapısının oluşması daha fazla kalayın lityum ile reaksiyona girmesine olanak sağladığından dolayı artan KNT konsantrasyonu ile kapasite değerleri artmaktadır. Kapasite değerlerinin artmasının yanında artan KNT konsantrasyonu ile elektrotların davranışı da daha kararlı hale gelmektedir. Kararlı hale gelmede rol oynayan kalayın hacimsel genişmesinin önüne geçilmesinde daha çok yapı içerisine giren KNT ve oluşan intermetalik fazlar ile sağlandığı söylenebilir. Sn-Cu alaşımlarında oluşan  $Cu_6Sn_5$  intermetalik bileşik, kalayın hacimsel genişmesinin önüne geçmede araştırmacılar tarafından özellikle elde edilmek istenen bir bileşiktir. Kaplama sırasında Sn-Cu alaşımlarından  $Cu_6Sn_5$  ve  $Cu_3Sn$  gibi çeşitli intermetalik bileşikler oluşabilmektedir [54, 58]. Literatürde verilen bilgilere göre  $Cu_6Sn_5$  fazının elde edilmesi, üretilen elektrotlarda daha yüksek kararlılığa sahip bir davranış sergilenmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle alaşım matrisli elektrotlarda içinde Sn-Cu matrisli elektrotların payı önemli bir yere sahipken, Sn-Cu alaşımlı elektrotların içinde de  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının eldesi özel bir öneme sahiptir. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalarda  $Cu_6Sn_5$  fazı eldesi üzerinde daha yoğun durulmaktadır [54, 55, 57, 58, 116]. Şekil 6.14'te verilen kapasite-çevrim sayısı eğrisi incelendiğinde artan konsantrasyona bağlı olarak kapasite değerinin 30. çevrim sonunda 1 g/L KNT ile üretilen kompozit anotta 234 mAh/g, 5 g/L KNT ile üretilen anotta 337 mAh/g, 10 g/L KNT ile üretilen anotta 444 mAh/g ve 20 g/L KNT ile üretilen anotta ise 470 mAh/g olarak elde edildiği ve artan konsantrasyonla artış gösterdiği net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Elektrodun davranışının daha net bir şekilde ortaya konulması için kapasite-voltaj çalışmaları yapılmış olup, kesikli (pulse) akım yöntemiyle ve 1 g/L KNT konsantrasyonu kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anoda ait voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6.15'te verilmiştir.

1 g/L KNT konsantrasyonu ile üretilen kompozit anoda ait voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında çevrim sayısına bağlı olarak 1., 2., 15. ve 30. çevrim için şarj ve deşarj kapasitesi değerleri verilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda artan çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesi değerinin azaldığı görülmektedir. Deşarj kapasitesi değerleri verilen çevrim sayıları için sırasıyla 720 mAh/g, 486 mAh/g, 338 mAh/g ve 234 mAh/g olarak tespit edilmiştir.



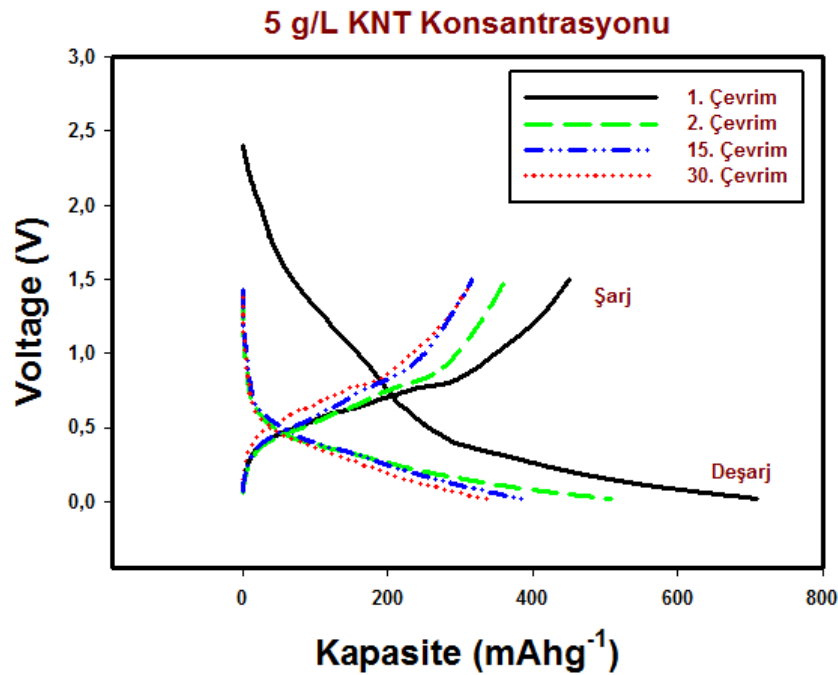
Şekil 6.15. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 1 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.

Kapasite korunumu açısından yapılan değerlendirmede 2. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi korunumunun % 67,5 olduğu, 15. çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumunun % 46,9 ve son çevrim sayısı olan 30. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi korunumunun ise % 32,5 olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan kapasite korunumu değerlendirmesinden de artan çevrim sayısı ile kapasite korunumu değerinin % 67,5 değerlerinden % 32,5 değerlerine kadar gerilediği net olarak anlaşılabilir. Düşük KNT konsantrasyonunun neden olduğu etkilerden

dolayı nispeten düşük kapasite değerlerinin elde edildiği ve kapasite korunumunun düşük kaldığı görülmektedir.

Düşük KNT konsantrasyonuna bağlı olarak kaplama içerisine giren KNT miktarı azalmaktadır. Böylece KNT'ün ortaya koyduğu koruma etkileri de azalmaktadır. Bu koruma etkileri sadece hacimsel genleşmenin önüne geçmekten ibaret olmayıp, çekirdek-kabuk yapısı oluşumunun azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca daha az nüfuz eden KNT miktarı ile yüzey alanı etkisinden dolayı bir kayıp ortaya çıkmaktadır. Tüm bunların dışında yeni çekirdek bölgeleri de azalmakta ve buna bağlı olarak tane boyutunun daha da düşmesi engellenmiş olmaktadır. Tüm bu etkilerden dolayı en düşük konsantrasyon olan 1 g/L KNT miktarının Sn-Cu/KNT kompozit anotlar için düşük kaldığı ortaya çıktığından bundan sonraki çalışmalar 5 g/L KNT konsantrasyonunda yapılmıştır.

KNT konsantrasyonunun etkisini daha net ortaya koymak amacıyla yapılan bir diğer konsantrasyon olan 5 g/L KNT konsantrasyonu ile üretilen elektroda yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elde edilen voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6. 16'da yer almaktadır.



Şekil 6.16. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 5 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.

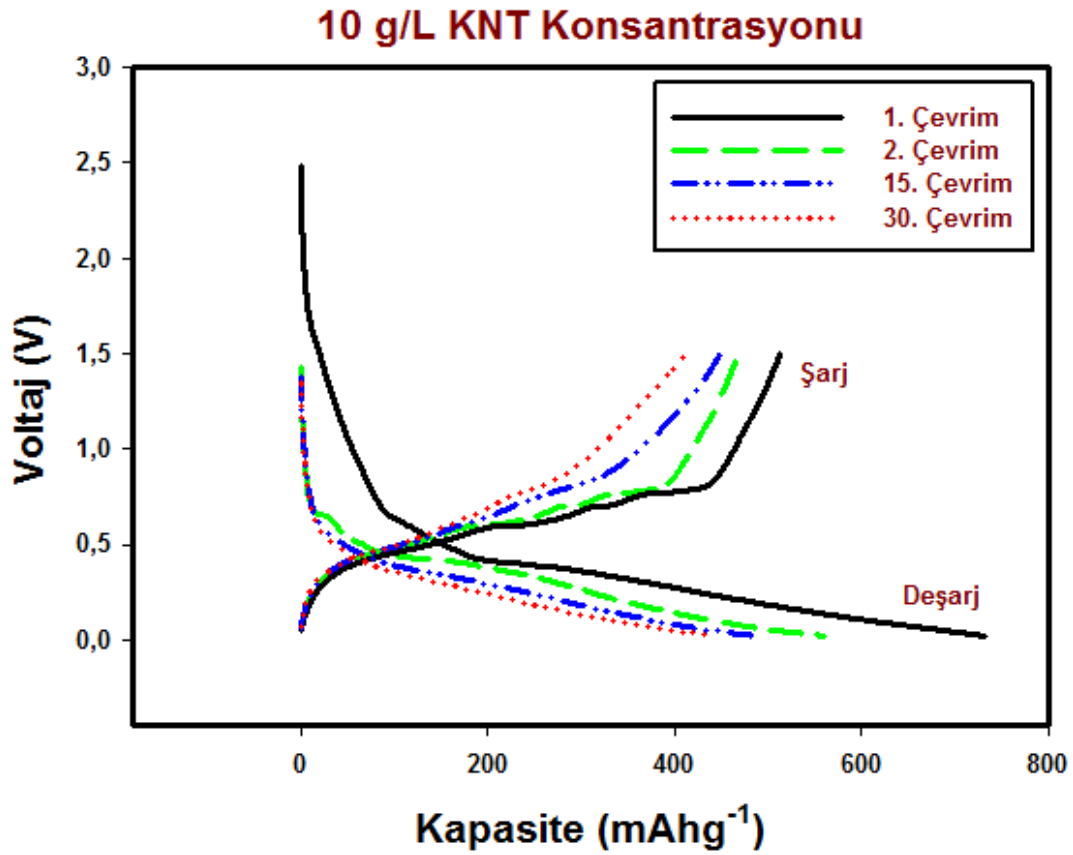
Kesikli akım (PC) yöntemiyle 5 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi incelendiğinde çevrim sayısına bağlı olarak şarj ve deşarj kapasite değerlerinin azaldığı anlaşılmaktadır. Yapılan incelemede verilen her bir çevrim sayısı değeri için sırasıyla, 1. çevrim sonunda 710 mAh/g, 2. çevrim sonunda 508 mAh/g, 15. çevrim sonunda 390 mAh/g ve 30. çevrim sonunda ise 337 mAh/g deşarj kapasitesi değerleri elde edilmiş ve kapasite değerlerinin azaldığı görülmüştür. 1 g/L KNT konsantrasyonu için Şekil 6.15'te verilen değerler ile karşılaştırıldığında elde edilen kapasite değerlerinin daha yüksek olduğu ve kapasite kayıplarının azaldığı anlaşılmaktadır.

Kapasite korunumu değerlerine bakıldığında 2. çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumu değerinin % 71,5 olduğu, 15. çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumu değerinin % 54,9 ve 30. çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumu değerinin ise % 47,4 olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bu değerler göstermektedir ki artan KNT konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kapasite değerlerinin artmasının yanında kapasite kayıpları da azalmaktadır. Bu da artan KNT konsantrasyonu ile birlikte kaplama tabakasına giren KNT miktarı ile ilişkilidir. Artan KNT miktarı ile kapasite korunumu artmakta ve elektrot nispeten daha kararlı bir davranış sergilemeye başlamaktadır.

KNT konsantrasyonunun etkisi incelenen Sn-Cu/KNT elektrotlarından 10 g/L KNT konsantrasyonu ile üretilen elektrodun elektrokimyasal testleri sonucunda elde edilen voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6. 17'de verilmiştir.

10 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisi artan çevrim sayısına bağlı olarak verilmiştir. Artan çevrim sayısına bağlı olarak 1., 2., 15. ve 30. çevrim sonrası için kapasite değerleri sırasıyla 732 mAh/g, 561 mAh/g, 488 mAh/g ve 444 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerler de artan çevrim sayısı ile kapasite değerlerinin azaldığını ortaya koymakla birlikte azalma hızının düştüğü net bir şekilde anlaşılmaktadır.

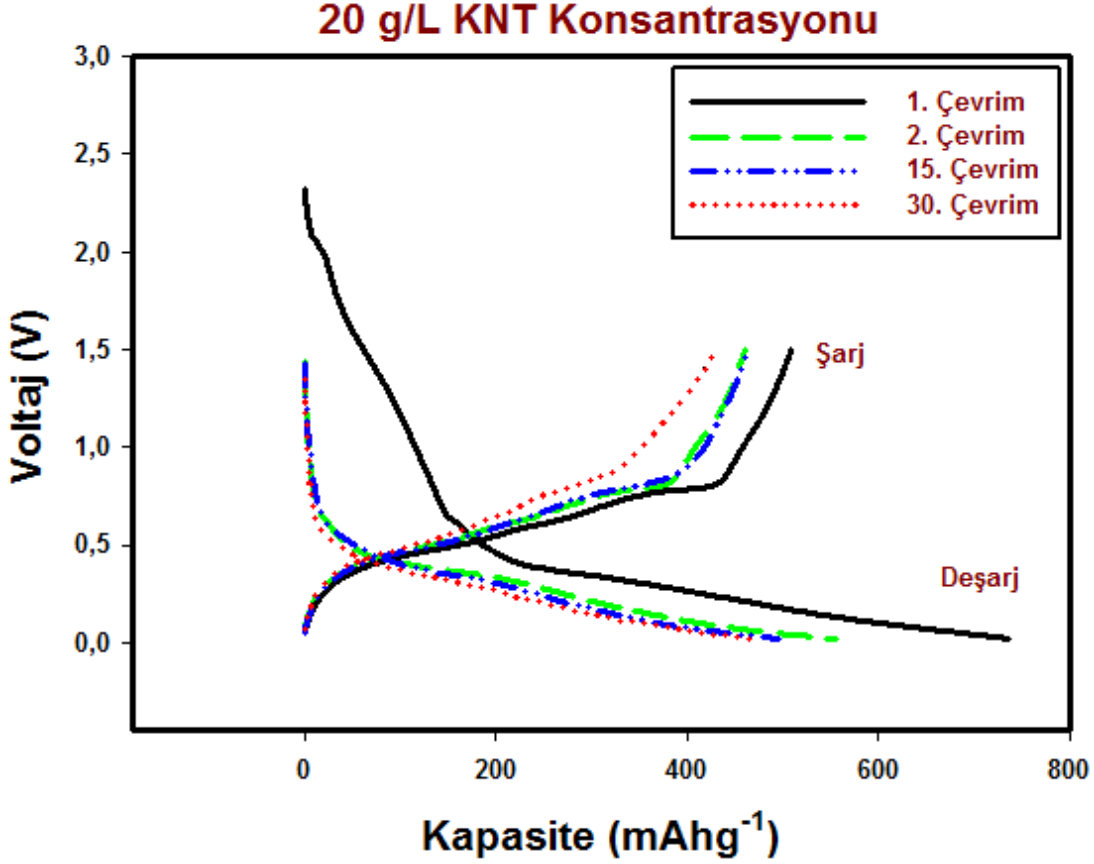




Şekil 6.17. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 10 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.

Elde edilen sonuçlar 10 g/L deki kapasite kayıplarının çevrim sayısına bağlı olarak 1 g/L KNT ve 5 g/L KNT konsantrasyonlarına göre çok daha düşük olduğunu göstermektedir. Kapasite korunumu değerlerine bakılacak olursa 2. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi korunumu % 76,6, 15. çevrim sonunda % 66,7 ve 30. çevrim sonunda % 60,6 olduğu görülmektedir. Diğer iki konsantrasyon değeri olan 1 g/L ve 5 g/L KNT miktarlarına göre 10 g/L KNT konsantrasyonu ile üretilen elektrotta kapasite değerlerinin daha yüksek olduğu ve yüksek kapasitenin yanında yüksek kapasite korunumu değerlerinin elde edildiği anlaşılmaktadır. Yüksek kapasite korunumu ile elektrodun daha kararlı bir davranış sergilediği ve daha yüksek kapasite değerlerinin daha uzun çevrim ömründe korunduğu görülmektedir. Buradan hareketle bu konsantrasyon (10 g/L) değerinin elektrodun kararlı bir davranış sergilemesine yetecek düzeyde olduğunu söylemek mümkün olabilir.

Konsantrasyon parametrelerinin sonucunu olan 20 g/L KNT miktarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6. 18’de yer almaktadır.



Şekil 6.18. Kesikli akım (PC) yöntemiyle 20 g/L KNT konsantrasyonunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait voltaj-kapasite eğrisi.

En yüksek KNT konsantrasyonu olan 20 g/L KNT de üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisi dikkatli bir şekilde incelendiğinde Şekil 6.17’de verilen 10 g/L KNT konsantrasyonu ile üretilen elektroda benzer bir davranış sergilediği görülmektedir. 20 g/L KNT için artan çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasite değerlerinin düştüğü fakat bu düşüşün çok sınırlı kaldığı söylenebilir. Yani bu konsantrasyon (20 g/L KNT) değeri için kapasite değerleri daha yüksek olup, kapasite kayıpları da oldukça düşüktür. Çevrim sayısına bağlı olarak 1. çevrim sonunda deşarj kapasitesi 737 mAh/g, 2. çevrim sonunda deşarj kapasitesi 556 mAh/g, 15. çevrim sonunda deşarj kapasitesi 496 mAh/g ve 30. çevrim sonunda deşarj kapasitesi 470 mAh/g olduğu anlaşılmaktadır. Daha düşük KNT konsantrasyon değerleri için elde edilen deşarj kapasitesi değerleri ile karşılaştırma yapılacak olursa, en yüksek KNT konsantrasyonu olan 20 g/L ile 10 g/l arasında çok

büyük fark olmadığı yine de 10 g/L KNT konsantrasyonunun nispeten daha düşük kapasite değeri verdiği görülmektedir. Daha düşük KNT konsantrasyonu değerleri olan 1 g/L ve 5 g/L değerlerinde ise çok daha düşük kapasite değerleri elde edilmiştir. Kapasite değerlerinin yüksek KNT konsantrasyonu ile yüksek çıkmasının sebepleri olarak artan KNT ile kompozit elektrod içerisine giren (nüfuz eden) KNT miktarında artmaktadır. Literatürde de benzer şekilde artan KNT konsantrasyonu ile kaplama tabakasına giren KNT miktarının arttığı ifade edilmektedir [110]. Buna bağlı olarak KNT'ler yeni çekirdekleyici bölgeler olarak davranmakta ve alaşım matrisin tane boyutunun azalmasına neden olmaktadır. Azalan tane boyutlu aktif madde Li ile daha rahat reaksiyona girerek kapasitenin artmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca KNT miktarı yüzey alanını da etkilediğinden dolayı daha fazla aktif maddenin Li ile reaksiyona girmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı artan KNT ile elde edilen deşarj kapasitesi değerleri de artmaktadır.

Deşarj kapasitesi korunumu açısından bir inceleme yapılacak olursa 2. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi korunumu % 75,4 15. çevrim sonunda deşarj kapasitesi korunumu % 67,3 ve 30. Çevrim sonunda deşarj kapasitesi korunumu % 63,7 olduğu anlaşılmaktadır. Kapasite korunumu açısından artan çevrim sayısı ile kapasite korunumunun azaldığı anlaşılmakla birlikte, daha düşük KNT konsantrasyonu değerlerine göre daha yüksek kapasite korunumu elde edilmiştir. Artan KNT konsantrasyonu ile daha yüksek kapasite korunumu elde edilmesine sebep olarak KNT'lerin hacimsel genişmeden dolayı ortaya çıkabilecek olan olumsuzluğun önüne geçmesi ve artan yüzey alanına balı olarak daha fazla matrisin yapıda birikmesine ve Li ile reaksiyona girmesine olanak tanınması söylenebilir. Bunların yanında yüzey alanının artışına bağlı olarak Li ile reaksiyona giren aktif madde miktarı artışının yanında oluşan intermetalik faz ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) hacimsel genişmenin önlenmesine yardımcı olmakta ve kapasite kararlılığının oluşmasına imkan tanımaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı artan KNT miktarı hem deşarj kapasitesinin artmasına hem de kapasite korunumunun daha iyi sağlanmasına imkan tanımaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda da KNT gibi takviyeler ve alaşım matrisli kompozit elektrodlar üretme gibi yöntemlerle hem kapasitenin korunumu sağlanmakta hem de daha kararlı bir elektrot davranışı elde edilmektedir [112-119, 121,122]. Tablo 6.2'de farklı KNT konsantrasyonları ile üretilen kompozit

elektrodlardan elde edilen deşarj kapasitesi değerleri ve kapasite korunumu değerleri verilmiştir.

Tablo 6.2. Kesikli akım (PC) ile farklı KNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Cu/KNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh <sup>-1</sup> )				Kapasite Korunumu (%)		
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim
KNT Kons.								
1 g/L		720	486	338	234	67,5	46,9	32,5
5 g/L		710	508	390	337	71,5	54,9	47,4
10 g/L		732	561	488	444	76,6	66,7	60,06
20 g/L		737	556	496	471	75,4	67,3	63,7
Grafit	330							
Kalay	990							

Tablo incelendiğinde hem kapasite değerlerinin hem de kapasite korunumu değerlerinin artan KNT ile arttığı görölmektedir. Kapasite değeri en düşük konsantrasyonda (1 g/L KNT) 234 mAh/g iken, en yüksek konsantrasyonda (20 g/L KNT) ise 470 mAh/g olarak elde edilmiştir. Bu da artan KNT ile yüksek oranda kapasite artışına işaret etmektedir. Kapasite korunumu değerleri karşılaştırıldığında en düşük konsantrasyonda % 32,5 değerinde olan kapasite korunumu, 20 g/L KNT konsantrasyonu ile % 63,7 değerlerine çıkarılmıştır.

### 6.3. Kesikli Dönüşümlü Akımın (PRC) Li-İyon Pillerin Performansına Etkisi

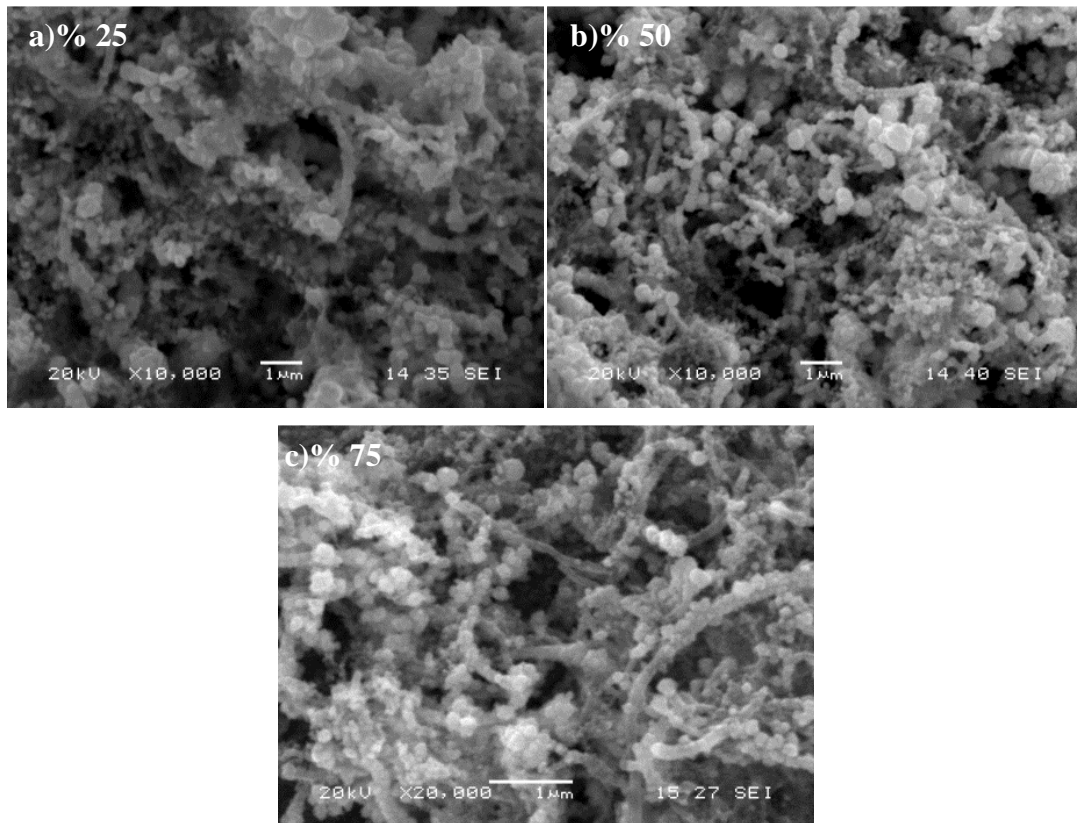
#### 6.3.1. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda iş çevriminin (Duty cycle) etkisi

##### 6.3.1.1. Farklı iş çevriminde elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Literatürde kesikli akım ile üretilen elektrotların özellikleri hakkında çeşitli çalışmalar yapılmış olup, kesikli akımın faydalarından bahsedilmektedir [96, 113]. Fakat akım türünün etkisini inceleyen pek fazla çalışma olmadığından dolayı bu çalışma ile kesikli akım (PC) dışında kesikli dönüşümlü akımın (PRC) üretilen kompozit elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini belirlemek amaçlanmıştır.

Tablo 5.3'te de belirtildiği üzere kesikli dönüşümlü akım kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotlarda 3 farklı iş çevrimi parametresi kullanılmış olup, iş çevriminin etkisi üzerine araştırma yapılmıştır. Kesikli dönüşümlü akımla üretilen kompozit anotlarda akım türüne bağlı olarak akım sadece kesikli olarak verilmekle kalmayıp, belli sürelerde olmak üzere kaplama işlemi esnasında akım yönü değiştirilmektedir. Bu suretle kaplama işlemi sırasında anot üzerinde meydana gelebilecek pasivasyonun önüne geçilmekte, zayıf bağlı yapıların, kirlilik, çökelti vb birikintilerin katot üzerinde oluşması engellenmektedir. Bu amaçla kesikli dönüşümlü akımın üretilen kompozit elektrotlarda hem mikroyapısal hem de elektrokimyasal olarak nasıl bir davranışa neden olacağını ortaya koymak amacıyla iş çevriminin etkisi çalışılmıştır.

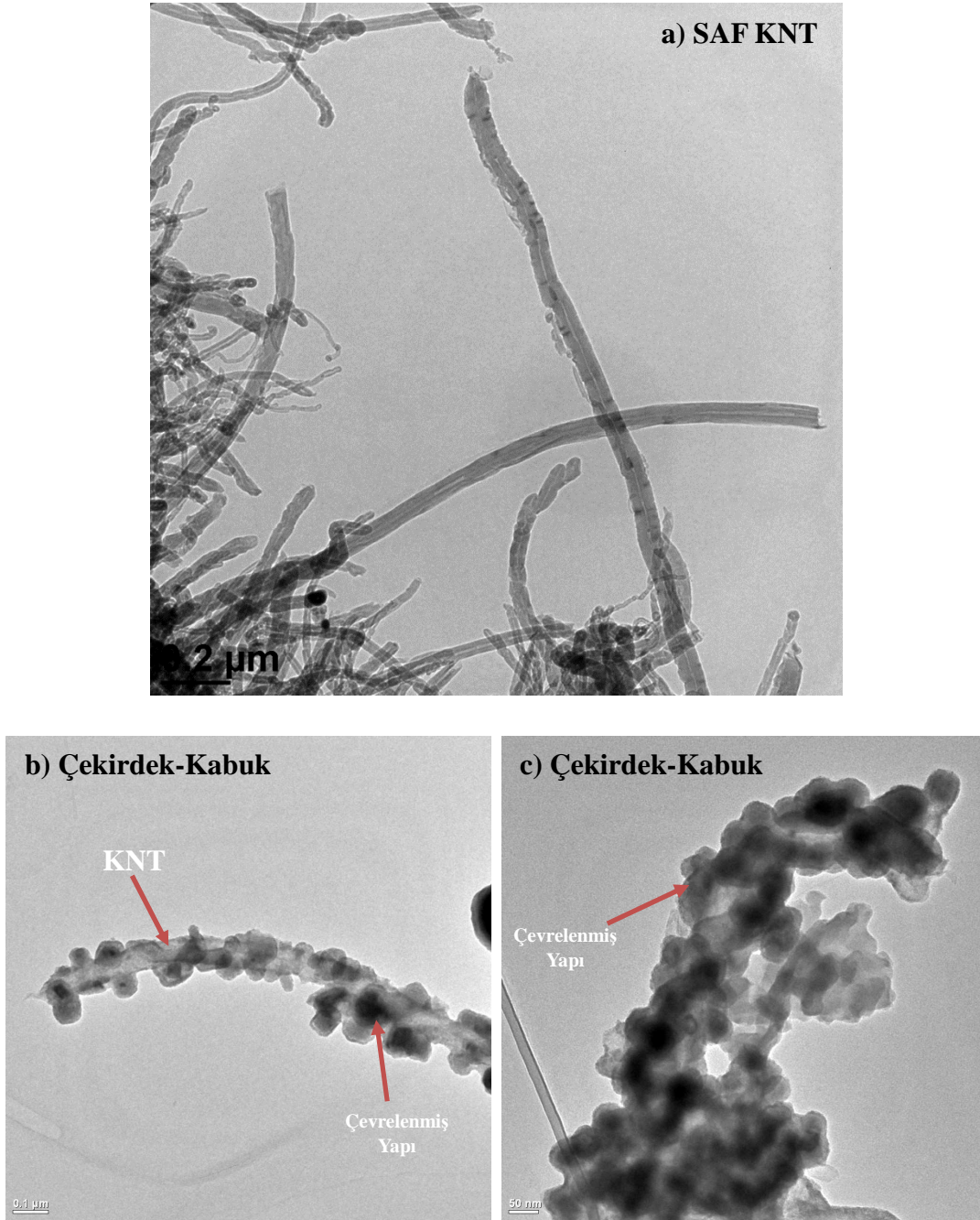
Tablo 5.3'de verilen banyo koşulları altında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait mikroyapı incelemesinin yer aldığı SEM görüntüleri Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara iş çevriminin etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) % 25 b) % 50 ve c) % 75 iş çevrimi.

İş çevriminin Sn-Cu/KNT kompozit elektrodunun mikroyapısına nasıl etki ettiğini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen Şekil 6.19'daki SEM görüntüleri dikkatle incelendiğinde, artan iş çevrimi ile kaplama tabakasına giren (nüfuz eden) KNT miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca artan KNT miktarı ile çekirdek oluşumu hızlanmakta ve buna bağlı olarak matris alaşımının tane boyutu da azalmaktadır. Ayrıca alaşım matriste oluşan intermetalik fazın da ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) katkıları ile olumlu etkiler ortaya çıkmaktadır. Yapılan inceleme neticesinde kaplama tabakası içindeki KNT miktarının artışının yanında yapı içerisine giren KNT'lerin etrafının çok net bir şekilde çekirdek-kabuk (core shell) yapısı olacak şekilde aktif madde ile çevrelendiği anlaşılmaktadır. Yapı hem KNT'ler tarafından bir ağ gibi çevrenmekte hem de KNT'ler matris malzemesi tarafından çekirdek-kabuk (core shell) oluşturacak şekilde çevrelenerek homojen bir yapı oluşmaktadır. Ayrıca tüm iş çevrimi değerlerinde de poroziteli yapıya sahip elektrotların üretilmiş olması da son derece olumlu bir durumdur. Elde edilen bu yapıların elektrodun elektrokimyasal performansı üzerine çeşitli etkileri bilindiğinden dolayı elde edilen mikroyapının önemi daha net anlaşılmaktadır. Literatürde iş çevriminin etkisi üzerine yapılan araştırmalarda da benzer sonuçlar ortaya konmuştur [135-137]. Ayrıca çekirdek-kabuk (core shell) yapısının oluşumunun elektrodun elektrokimyasal davranışı üzerine etkisi çok olumlu olduğundan dolayı bu oluşumu daha net bir şekilde ortaya koyabilmek amacıyla geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla mikroyapı analizi yapılmış ve elde edilen mikroyapılar Şekil 6.20'de gösterilmiştir. Şekil 6.20'de Saf KNT'lere ait TEM görüntülerinin yanında matris malzemesi tarafından çekirdek-kabuk yapısı oluşacak şekilde metal nano partikülleri ile çevrelenmiş KNT'lere ait TEM görüntülerine de yer verilmiştir.

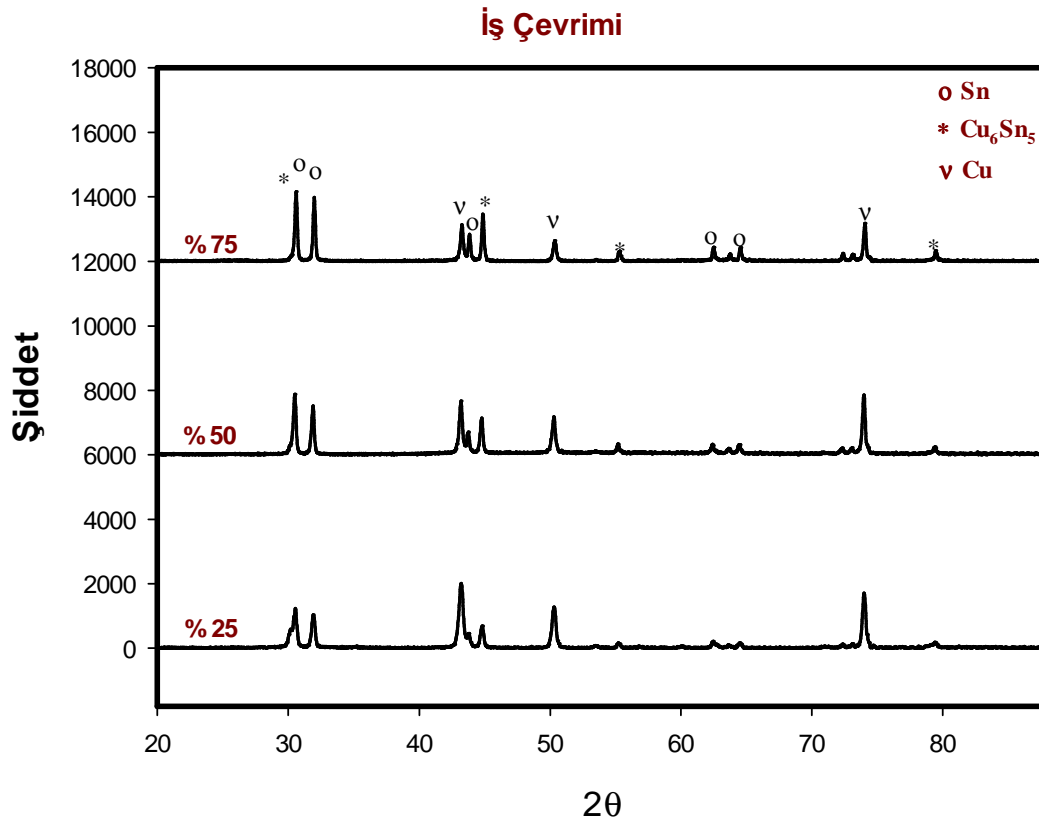
Şekil 6.20'de geçirimli elektron mikroskobu yardımıyla yapılan mikroyapı incelemesinde saf KNT'ler için yapılan analiz neticesinde KNT'lerin yüzeyinin herhangi bir şekilde kaplanmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 6.20a). Çekirdek-kabuk yapısının elde edildiği kompozit elektrottan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla alınan mikroyapı görüntüleri incelendiğinde KNT'ün etrafının alaşım matris tarafından çevrelendiği görülmektedir.



Şekil 6.20. Karbon nanotülele ait geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri, a) Saf karbon nanotüp, b) çekirdek-kabuk yapısının elde edildiği tek karbon nanotüp yapısı ve c) çekirdek-kabuk yapısının elde edildiği çok sayıda karbon nanotüpün bir arada olduğu yapı.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla alınan görüntüler SEM görüntülerinden elde edilen çekirdek-kabuk yapısının oluşumu görüntülerini desteklemekte ve bu yapının oluşumunu net bir biçimde ortaya koymaktadır. Saf KNT yapısına ait (a) TEM görüntüsü ile kompozit anota ait (b ve c) TEM görüntüsü karşılaştırıldığında KNT'lerin alaşım matris tarafından çevrelendiği açıkça görülmektedir. KNT'lerin etrafının çevrelenmesi ile hem daha fazla aktif madde

birikmesi sağlanmakta hem de yeni çekirdekleyici bölgeler oluşumu ile matrisin tane boyutu azalmaktadır. Ayrıca KNT'lerin hasır örgü şeklinde homojen sarılımı sayesinde oluşmuş ara boşluklarla hacimsel genişlemenin de önüne geçilmiş olmaktadır. Tüm bunların yanı sıra kalay ve bakırdan oluşan matris alaşımının iş çevrimi parametrelerinden nasıl etkilendiğini ortaya koymak amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Farklı iş çevrimi değerleri (% 25, % 50 ve % 75) ile üretilen numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 6.21'de verilmiştir.

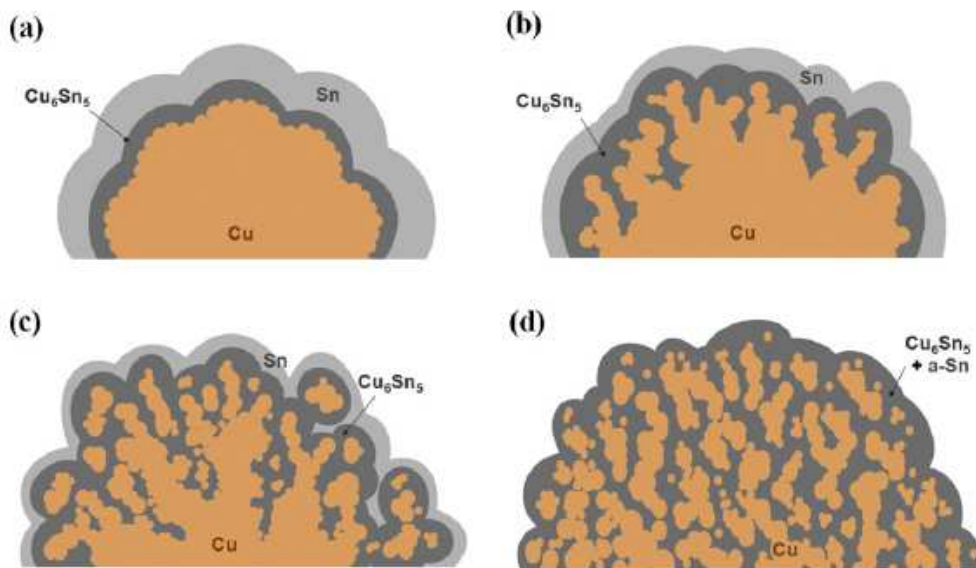


Şekil 6.21. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kaplamalardan alınan XRD analizi sonuçlarına iş çevriminin etkisi.

Şekil 6. 21'de verilen XRD analizi sonuçları iş çevriminin alaşım matrisli kompozit elektrotta oluşan fazların durumunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle XRD analizi sonuçlarına bakıldığında artan iş çevrimi değerleri ile birlikte alaşım matrisin neden olduğu  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının oluşumunun arttığı söylenebilir. Artan iş çevrimi değerleri ile birlikte elde edilen (sağlanan) akım değeri de arttığından dolayı kaplama tabakasında biriken kalay ve bakır miktarları da artmaktadır. Buna bağlı olarak  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının oluşumu da artmaktadır. Ayrıca düşük iş çevrimi değerlerinde en şiddetli pik bakıra aitken (altlığında bakır olmasından kaynaklı),



artan iş çevrimi değerleri ile birlikte aktif madde olan kalayın pik şiddetleri artmakta ve en şiddetli pik kalay piki olmaktadır. Bu da aktif madde olan kalayın artmasının üretilen kompozit elektrodun kapasite açısından performansının olumlu etkilenmesine neden olması beklenebilir. 45,3, 55,3 ve 79,4 derecelik  $2\theta$  açılarında intermetalik faza ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) ait piklerin şiddetlerinin arttığı net bir biçimde görülmektedir. Alaşım matrisli elektrotlarda farklı bileşikler de oluşabildiği literatürde ifade edilmekte olup, kalay ve bakır alaşımli elektrod üretiminde genel olarak  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  bileşiklerinin oluştuğu ifade edilmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  bileşiğinin oluşmasının üretilen elektrodun performansına daha fazla katkı yaptığı vurgulanmaktadır [54, 55, 57, 58, 116]. Yaptığımız çalışmada da daha üstün katkıları olan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının oluşturulmuş olması son derece önemlidir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  gibi intermetalik bileşiklerin kapasitenin korunumunu arttırdığı ve elektrodun daha kararlı bir davranış sergilemesine neden olması yanında hacimsel değişime engel olmada katkı da verdiği bilinmektedir [54-59, 112-114, 116]. Bu katkılarından dolayı alaşım matrisli ve intermetalik anotlar üzerine yoğun çalışmalar yapılmış olup, Sn-Cu dışında Sn-Co, Sn-Fe, Sn-Ni ve Sn-M gibi kalay esaslı alaşım elektrotlar kullanılmıştır [58-60, 63, 111, 117, 136]. Özellikle bizim de yaptığımız çalışmada elde edilen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazının elektrodun korunmasına nasıl katkı sağladığını anlatan modelleme Şekil 6.22'de verilmiştir.

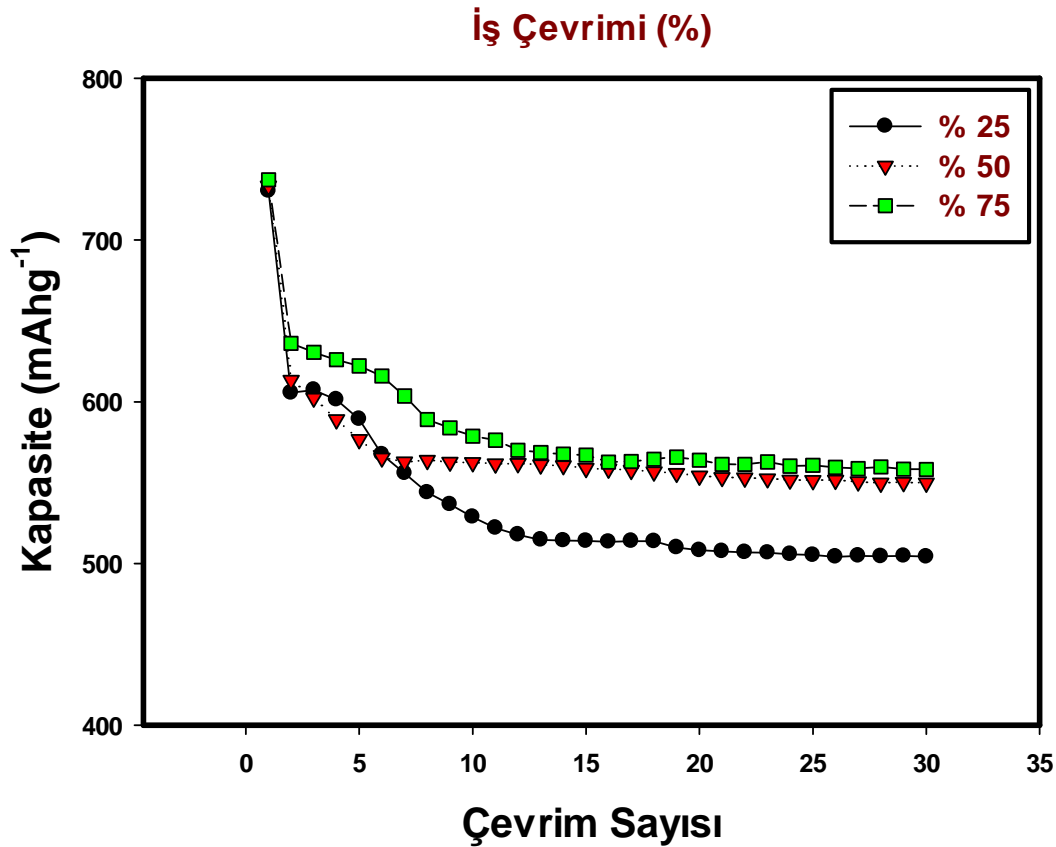


Şekil 6.22. Sn-Cu/KNT elektrotlarda  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının anodu koruma modellemesi [55].

Şekil 6.22’de verilen modellemede intermetalik fazın anodu özellikle hacimsel genişmeden nasıl koruduğu ve nasıl daha kararlı bir davranış sağladığı anlatılmaktadır. Modellemeye bakıldığında oluşan kalayın, bakır taneciklerinin etrafını çevrelediği ve ara yüzeyde  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Ara yüzeyde oluşan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının elektrodun hacimsel genişleme esnasında meydana gelen parçalanma ile birlikte yapı içerisine nüfuz ettiği ve böylece hacimsel genişmeyi engellediği yada geciktirdiği yani elektrodun ömrünü arttırdığı anlaşılmaktadır. İntermetalik bileşik olan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının yapı içerisinde hacimsel genişmeyi engelleyebilecek bir matris oluşumuna neden olduğu, Sn-Cu alaşımli elektrotlar ile çalışan farklı araştırmacılar tarafından da ifade edilmekte ve modellemede ifade edilen benzer bir davranışa sahip olduğu söylenmektedir [54, 55, 58]. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda kalay bakır alaşımli elektrotlarda en başarılı performansı  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  fazının gösterdiği vurgulanmaktadır [55, 58, 116].

### **6.3.1.2. Farklı iş çevriminde (Duty cycle) elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi**

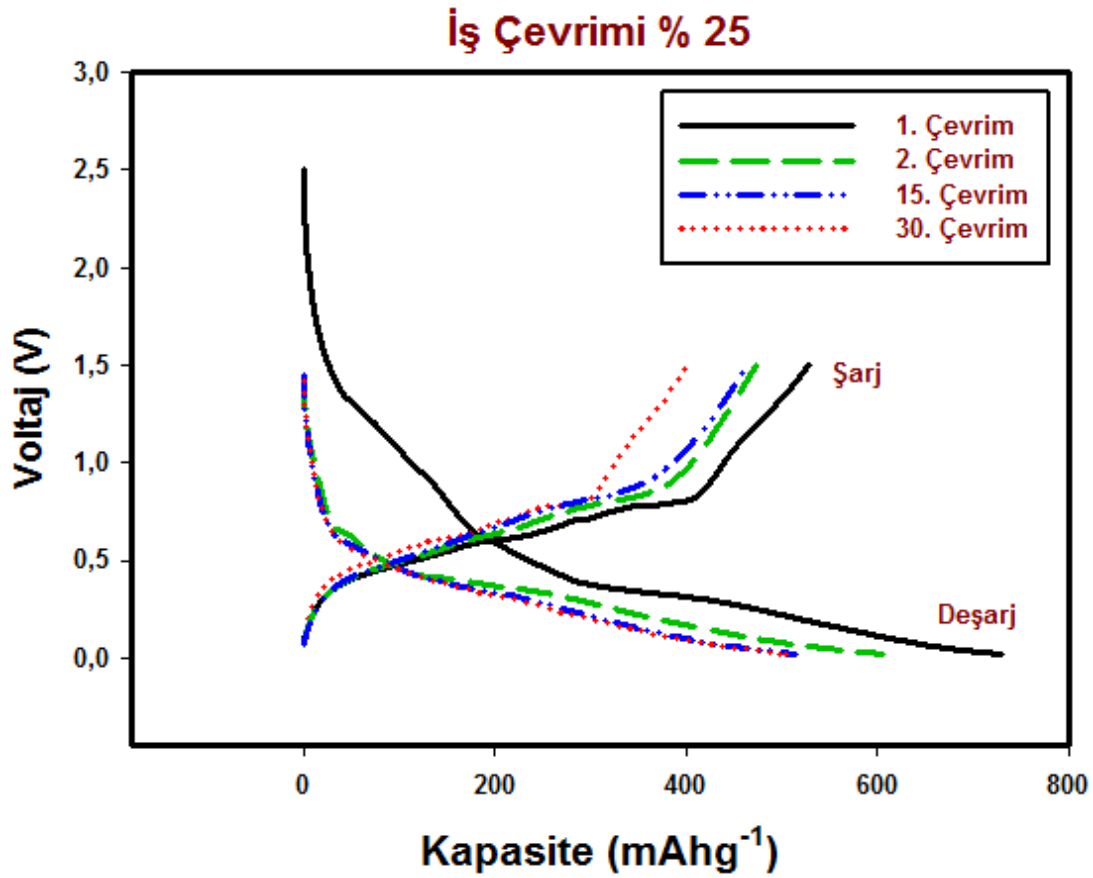
İş çevriminin etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun elektrokimyasal performansının incelenmesi sonucu elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrileri Şekil 6.23’te verilmiştir. İş çevriminin elektrokimyasal performansa olan etkilerini ortaya koyabilmek amacıyla CR2016 pillerin galvanostatik şarj/deşarj testleri 0,02-1,5 V voltaj aralığında ve sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrilerinden de anlaşılacağı gibi artan iş çevrimi ile elektrodundeşarj kapasitesinin arttığı ve daha kararlı bir davranış sergilediği görülmektedir. En düşük iş çevrimi değeri olan % 25 iş çevriminde elektrod en düşük kapasite değerlerini verirken % 50 ve % 75 iş çevrimi değerlerinde birbirine yakın olmakla beraber daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.23. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı değerlerine iş çevriminin etkisi.

İş çevrimi aynı zamanda kaplama esnasında verilen akımı da etkilediğinden dolayı artan iş çevrimi ile daha fazla aktif madde kompozit yapı içerisine girmekte ve bu sayede daha fazla kapasite değerleri elde edilmektedir. Bunun dışında artan iş çevrimi yapı içerisine giren KNT miktarını da etkilediğinden dolayı artan KNT miktarına bağlı olarak elektrodun davranışı da kararlı hale gelmektedir. Optimum KNT konsantrasyonu değeri olan 20 g/L KNT ile üretilen elektrodun bütün iş çevrimi değerlerinde kararlı bir davranış sergilediği görülmektedir. Bu da tüm iş çevrimi değerlerinde yapıya yeteri kadar KNT girdiğini göstermektedir. Ayrıca artan iş çevrimi ile kapasite değerlerinin arttığı anlaşılmakta, bunun da artan iş çevriminin aktif madde (Sn) miktarını arttırmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

İş çevriminin etkilerini daha net bir biçimde anlayabilmek için yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elde edilen voltaj-kapasite değerleri her bir iş çevrimi için çalışılmış olup, bunlardan % 25 iş çevrimine ait voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6.24'te yer almaktadır.

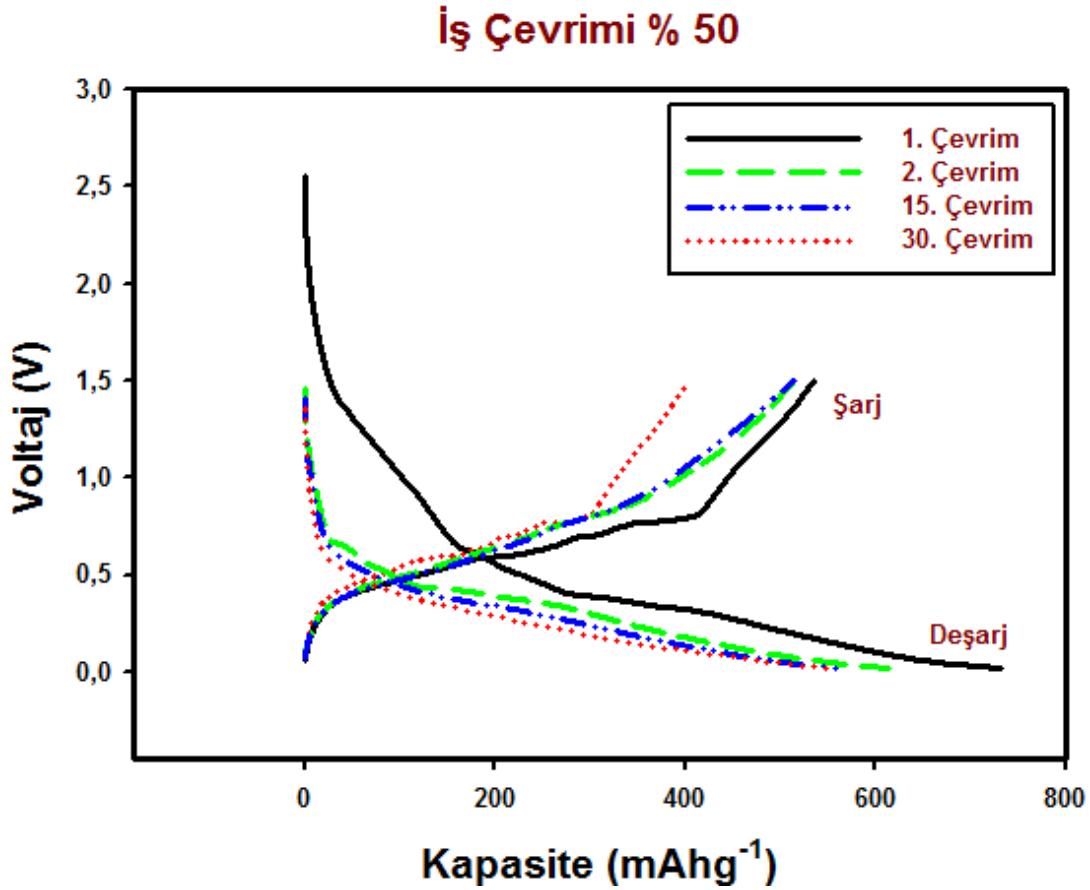


Şekil 6.24. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 25 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

% 25 iş çevrimi ile üretilen voltaj-kapasite eğrisi incelendiğinde 1., 2., 15. ve 30. çevrim sayıları için şarj ve deşarj kapasite değerleri verilmiştir. Voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite değerlerinin düştüğü görülmektedir. % 25 iş çevrimi ile üretilen elektroda ait deşarj kapasite değerleri 1., 2., 15. ve 30. çevrim için sırasıyla 730 mAh/g, 605 mAh/g, 514 mAh/g ve 504 mAh/g olarak bulunmuştur.

Yapılan inceleme neticesinde kapasite değerlerinin 1. çevrimde 730 mAh/g'dan 30. çevrim sonunda 504 mAh/g değerlerine gerilediği görülmektedir. Her ne kadar kapasite kaybı mevcut ise de 30 çevrim sonunda elde edilen kapasite değerinin küçümsenemeyecek bir değer olduğu da anlaşılmaktadır. Kapasite korunumu açısından yapılan değerlendirme ise 2. çevrim sonunda % 82,8 lik bir korunumun, 15. çevrim sonunda 70,4'lük bir korunumun ve 30. çevrim sonunda ise % 69,1'lik bir

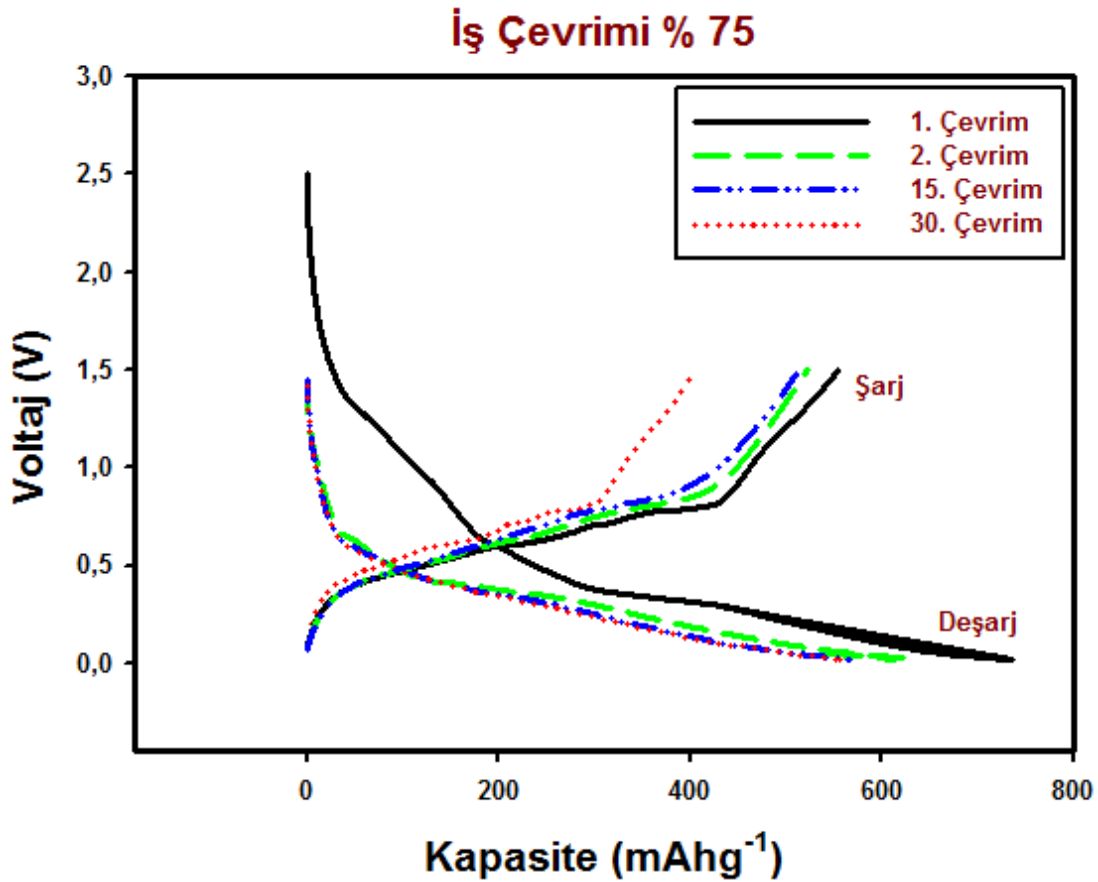
kapasite korunumunun sağlandığını göstermektedir. Bu da kapasite kaybının 30. çevrim sonunda yaklaşık % 30'lar düzeyinde olduğunu ortaya koymaktadır. Bir diğer iş çevrimi değeri olan % 50 iş çevrimi için yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elde edilen voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6.25'da gösterilmiştir.



Şekil 6.25. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 50 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

% 50 iş çevrimi ile üretilen kompozit elektrot için yapılan elektrokimyasal testler sonucunda voltaj-kapasite eğrisinde artan çevrim sayısına bağlı olarak sınırlı düzeyde kalmak şartıyla bir kapasite azalması görülmektedir. Artan çevrim sayısına göre 1. çevrim sonunda 733 mAh/g olan kapasite, 2. çevrim sonunda 615 mAh/g, 15. çevrim sonunda 558 mAh/g ve 30. çevrim sonunda ise 549 mAh/g değerine gerilemiştir. Kapasite değerleri de artan çevrim sayısı ile meydana gelen azalmayı doğrulamakla birlikte çok büyük bir azalma olmadığı anlaşılmaktadır. Kapasite korunumunun düzeyini görebilmek için yapılan hesaplamalar sonucunda 2. çevrim sonunda kapasitenin % 84 korunduğu, 15. çevrim sonunda % 76,1 korunduğu ve 30. çevrim

sonunda ise % 75 korunduğu anlaşılmaktadır. Bu değerler de 30. çevrim sonunda meydana gelen kapasite kaybının % 24'lere gerilediğini göstermektedir. Şekil 6.24'te verilen % 25 iş çevrimi ile üretilen kompozit elektrotta kapasite kaybı yaklaşık % 30 olarak bulunmuşken, iş çevriminin % 50'lere artırılmasıyla kapasite kaybı % 25 olarak gerçekleşmiş ve kapasite kaybında azalma yaşanmıştır. En yüksek iş çevrimi değeri olan % 75'lik iş çevrimi ile üretilen kompozit elektrodun elektrokimyasal performansını görebilmek amacıyla yapılan testler sonucunda elde edilen voltaj-kapasite eğrisi Şekil 6. 26'da yer almaktadır.



Şekil 6.26. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle % 75 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

İş çevriminin % 75'ler düzeyine artırılmasıyla üretilen kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında kapasite değerlerinin çevrim sayısının artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Fakat diğer iki iş çevrimi değeri (% 25 ve % 50) ile mukayese edildiğinde kapasitedeki azalma en düşük düzeyde kalmaktadır. Artan çevrim sayısına bağlı olarak sırasıyla 1. çevrim sonunda 737 mAh/g'lık bir kapasite, 2. çevrim sonunda 636, 15. çevrimde 566 ve 30. çevrimde ise 559 mAh/g'lık bir

kapasite değeri elde edilmiştir. Buradan hareketle yapılan deşarj kapasitesi korunumu hesaplamalarında 2. çevrim sonunda % 86,3, 15. çevrim sonunda % 77,2 ve 30. çevrim sonunda ise % 75,8 kapasite korunumu sağlandığı görülmektedir. Elde edilen deşarj kapasitesi ve kapasite korunumu değerleri Tablo 6.3'te özetlenmiştir.

Tablo 6.3. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile farklı iş çevrimi değerlerinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Cu/KNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg <sup>-1</sup> )				Kapasite Korunumu (%)		
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	2. Çevrim	15. Çevrim	30. Çevrim
İş Çevrimi								
% 25		730	605	513	504	82,8	70,4	69,1
% 50		733	613	558	549	84	76,1	74,9
% 75		737	636	566	558	86,3	77,2	76
Grafit	330							
Kalay	990							

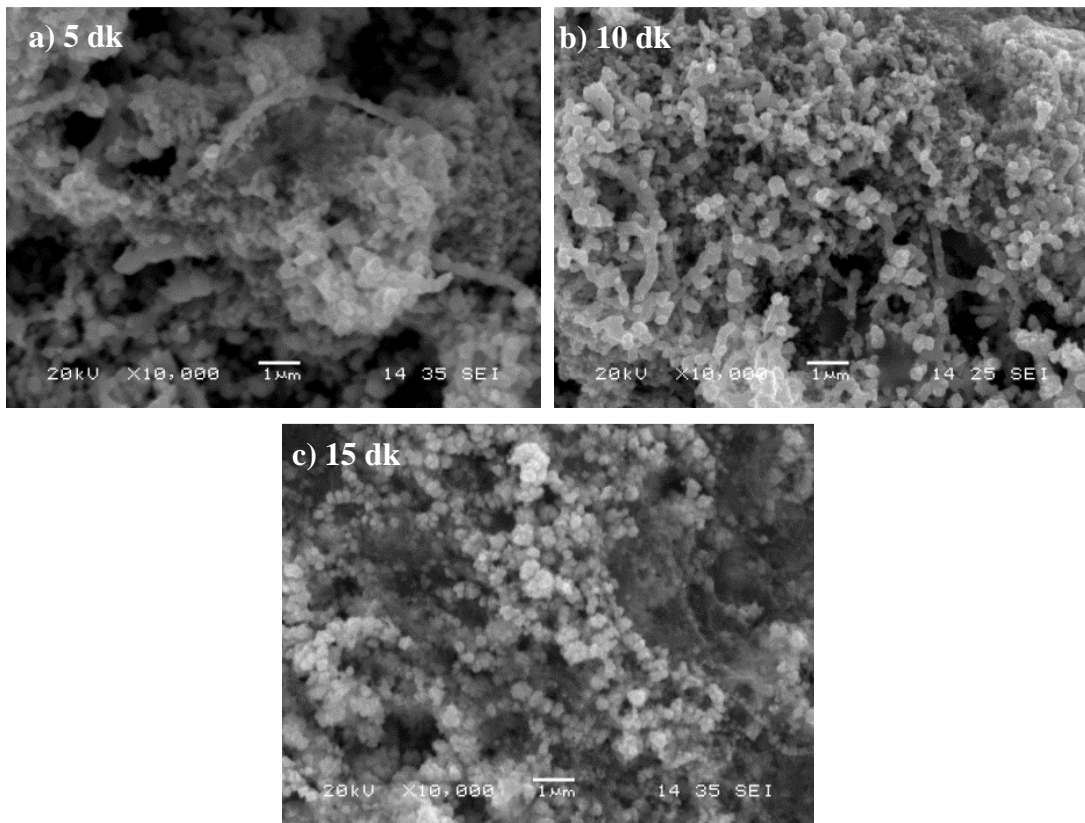
Artan iş çevrimi ile 30. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla % 25 için 504 mAh/g, % 50 iş çevrimi için 549 mAh/g ve % 75 iş çevrimi için ise 558 mAh/g'lık kapasite değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu da 30. çevrim sonunda artan iş çevrimine bağlı olarak elde edilen deşarj kapasitesi değerlerinin arttığını göstermektedir.

Kapasite korunumu açısından yapılan karşılaştırma neticesinde her bir iş çevrimi değeri için (% 25, % 50 ve % 75) sırasıyla % 69, % 75 ve % 76'lık bir kapasite korunumu sağlandığı anlaşılmaktadır. Kapasitede meydana gelen kayıplar açısından bakıldığında % 31 % 25 ve % 24'lük değerler, % 50 ve % 75'lik iş çevrimi değerlerinin birbirine yakın performans sergilediğini göstermektedir. Fakat kapasite değerleri göz önünde bulundurulacak olursa % 50 ve % 75'lik iş çevrimi için 30 çevrim sonrası kapasite sırasıyla 549,6 ve 558,2 olarak bulunmuştur. Bu nedenle hem kapasite korunumu hem de elde edilen deşarj kapasitesi değerleri açısından bakıldığında az da olsa % 75 iş çevriminin daha yüksek değerler verdiği görülmektedir. Bu nedenle yüksek iş çevriminin yüksek performansa neden olduğu ifade edilebilir. Buna sebep olan en büyük neden, devreden geçen akımın süre olarak dolayısı ile de akım miktarının % 75 iş çevriminde diğerlerine göre fazla oluşudur.

### 6.3.2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda kaplama süresinin etkisi

#### 6.3.2.1. Farklı iş çevriminde elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalarda kaplama süresinin etkisinin incelendiği banyoya ait bileşenler ve çalışma koşulları Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4'te verilen şartlar altında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri Şekil 6. 27'de verilmiştir.



Şekil 6. 27. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara sürenin etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) 5 dk b) 10 dk ve c) 15 dk.

Tablo 5.4'te verilen banyo bileşenleriyle ve kaplama koşulları ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamanın Şekil 6.27'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde elektrolitik kaplama işleminde kaplama süresinin etkisi ortaya

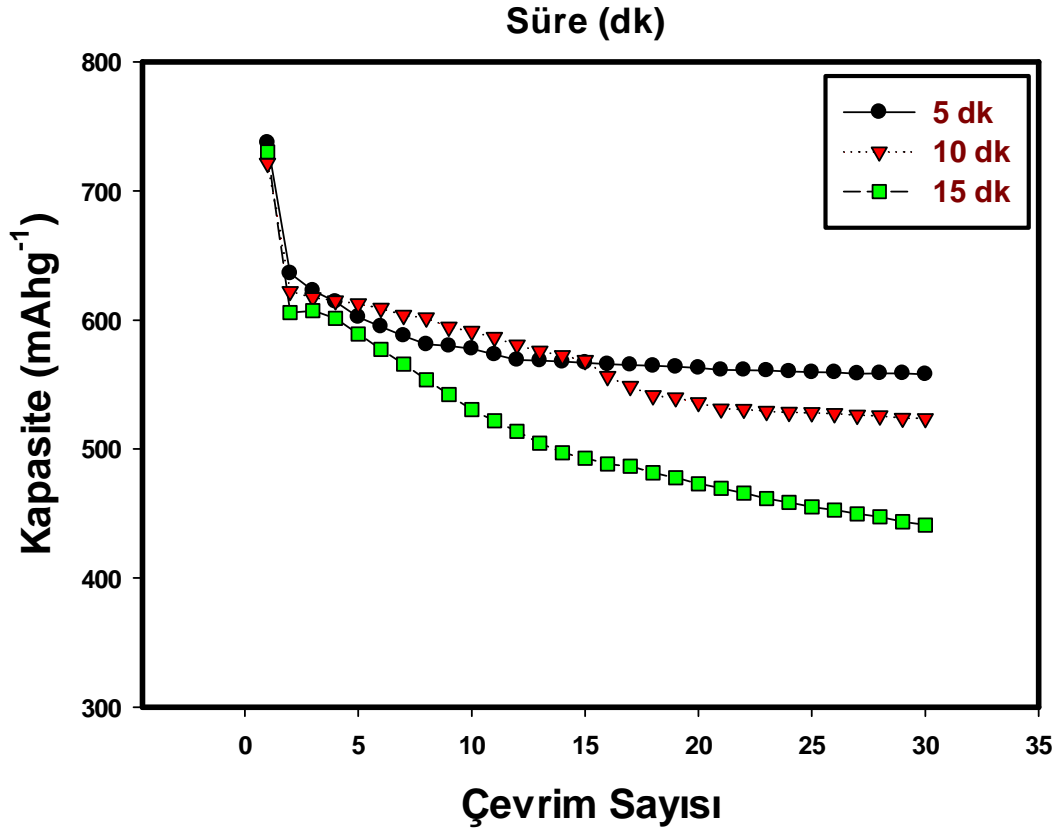


konmaya çalışılmıştır. Kaplama süresinin kompozit elektrod üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla 5 dk, 10 dk ve 15 dk olmak üzere 3 farklı kaplama süresi ile çalışılmış ve Şekil 6.27’de verilen SEM görüntüleri ile kaplama süresinin mikroyapı üzerindeki etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında artan kaplama süresine bağlı olarak kaplamada çekirdek-kabuk yapısının oluşumunun azalması yanında porozitenin de azaldığı net bir şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca kaplama süresine bağlı olarak kaplama tabakasının arttığı da bilinmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda kaplama tabakasının kalınlığı süreye bağlı olarak sırasıyla, 6,5 nm 12,7 nm ve 19,4 nm olduğu tespit edilmiştir. Kaplama tabakasındaki artışa bağlı olarak yapı içerisine giren KNT miktarı ve alaşım matrisin tane büyümesi de artmaktadır. Aktif malzemenin kalınlığına bağlı olarak elektrodun pil performansı da değişiklik göstermektedir [138]. Li iyonlarının difüzyon mesafesindeki artışa bağlı olarak kalın elektrotlarda olumsuz bir etki söz konusudur. Bu nedenle ince kaplama kalınlığına sahip olan elektrot seçilmelidir.

### **6.3.2.2. Farklı kaplama süresinde elde edilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi**

Tablo 5.4’te verilen şartlar altında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların elektrokimyasal testleri sonucunda elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrisi Şekil 6.28’de verilmiştir. Farklı kaplama sürelerinin etkisinin incelendiği kompozit elektrotlara ait kapasite-çevrim sayısı eğrileri incelendiğinde artan süre ile kompozit elektrodun kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Kapasitede meydana gelen azalmanın yanında belki de daha önemli olan, artan kaplama süresi ile elektrodun kararlı davranışının bozulmasıdır. Süredeki artışa bağlı olarak elektrod kararlılığını kaybetmekte ve bunun yanında kapasite değerleri de azalmaktadır. Kaplama süresine bağlı olarak 30 çevrim sonunda elde edilen kapasite değerlerine bakıldığında 5 dk kaplama süresi için 558 mAh/g, 10 dk kaplama süresi için 523 mAh/g ve 15 dk kaplama süresi için 441 mAh/g kapasite değeri söz konusudur. Kapasite değerlerinden de anlaşılacağı üzere artan kaplama süresi ile elektrodun kapasitesi azalmakta ve elektrod kararlı bir davranış sergileyememektedir. Bu nedenle kaplama kalınlığı düşük olan elektrotlar tercih edilmelidir. Kaplama kalınlığındaki artışa bağlı olarak kapasitedeki düşmenin nedenleri olarak, kaplama kalınlığı daha az olan

kaplamalarda, lityumun kalay ile alaşımlama, de-alaşımlama sırasında kalay partiküllerinin pulverize olmasını ve kalayda meydana gelen yüksek hacimsel genişmeyi karşılayabilecek düzeyde kalmasını sağlayabilir.

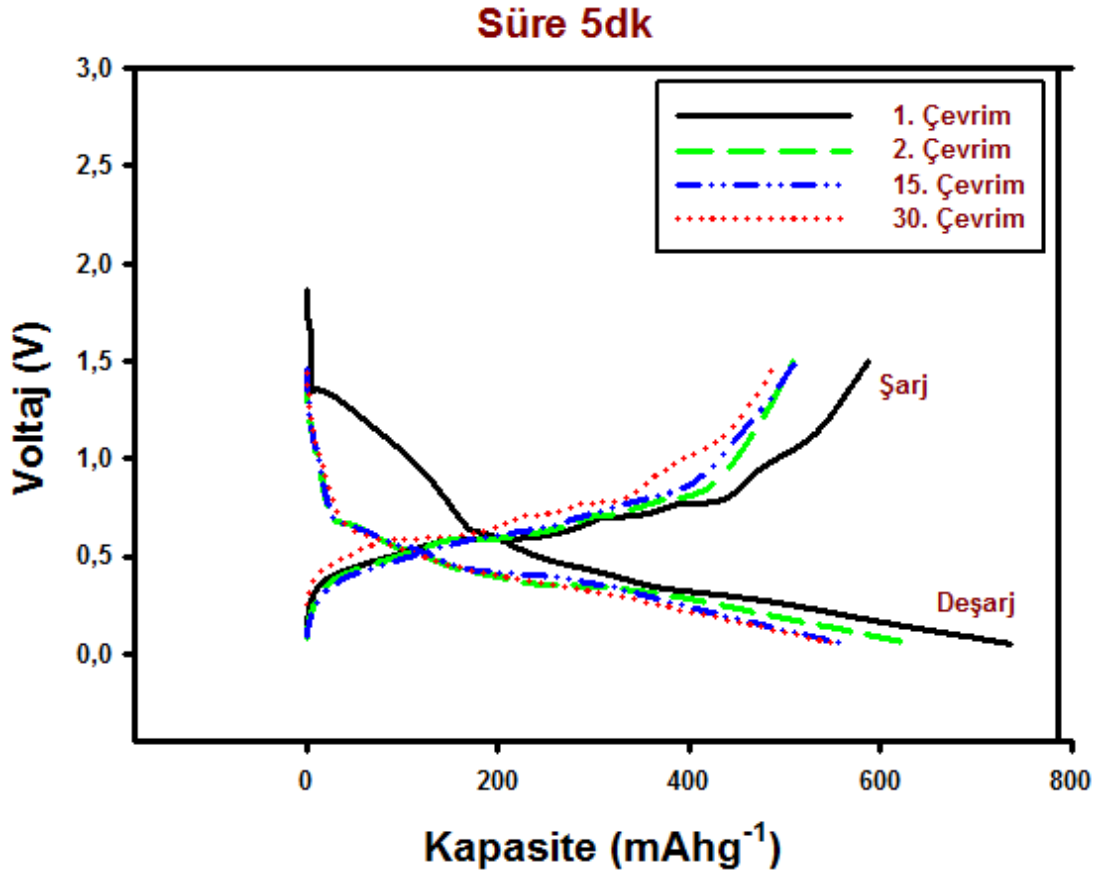


Şekil 6.28. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı değerlerine kaplama süresinin etkisi.

Bunların dışında kalınlığı ince olan kaplamalarda, hacimsel genişmeden kaynaklanan kalıntı gerilmelerin daha kolay transfer edildiği bilinmektedir. Araştırmacılar bunun nedeni olarak, kaplama kalınlığı kalın olan elektrotların içinde hacimsel genişmeden dolayı daha yüksek iç gerilmelerin oluşmasını göstermektedirler. Bu yüzden kaplama kalınlığı yüksek olan elektrotların bozulması ve pulverize olması çok daha şiddetli bir biçimde olur. Elektrot içinde oluşan pulverizasyon ve çatlaklar, partikül izolasyonuna neden olur ve böylece daha şiddetli kapasite kayıpları meydana gelir [139].

Kaplama kalınlığının etkisini daha net bir biçimde ortaya koyabilmek amacıyla Şekil 6.29'da 5 dk kaplama süresi şartlarında üretilen elektroda ait voltaj-kapasite

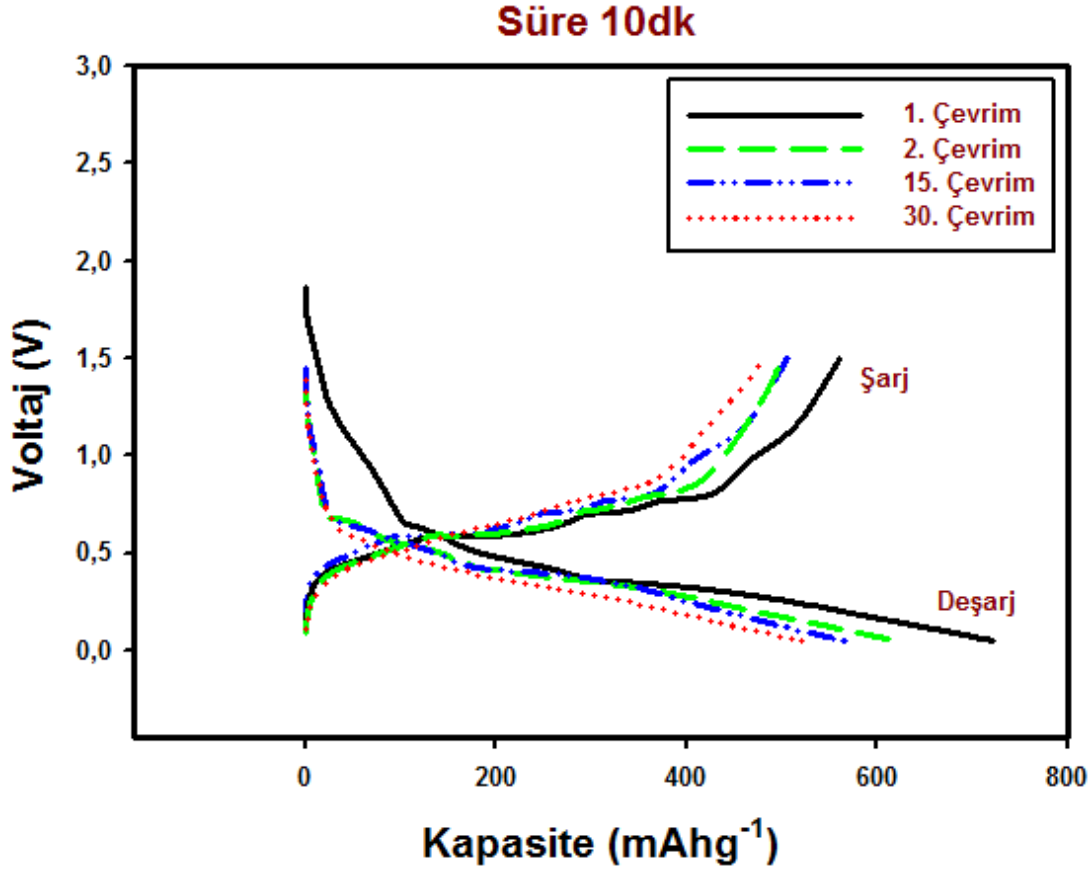
eğrilerine yer verilmiştir. Voltaj-kapasite eğrileri değerlendirildiğinde 1., 2., 15. ve 30. çevrim sayısı için deşarj kapasitesi değerlerinin artan çevrim sayısı ile azaldığı görülmektedir. Fakat artan çevrim sayısına rağmen meydana gelen azalma sınırlı bir düzeyde kalmaktadır.



Şekil 6.29. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 5 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

Çevrim sayısındaki artışa bağlı olarak elde edilen deşarj kapasitesi değerleri 1. çevrim sonunda 737 mAh/g, 2. çevrim sonunda 636 mAh/g, 15. çevrim sonunda 566 mAh/g ve 30. çevrim sonunda ise 558 mAh/g olarak bulunmuştur. Kapasite korunumu açısından bir değerlendirme yapacak olursak, 2. çevrim sonunda kapasite korunumu % 86,3 15. çevrim sonunda kapasite korunumu %76,8 ve 30. çevrim sonunda ise % 75,7 olarak elde edilmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı üzere artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite kayıpları da artmakta fakat sınırlı bir seviyede gerçekleşmektedir.

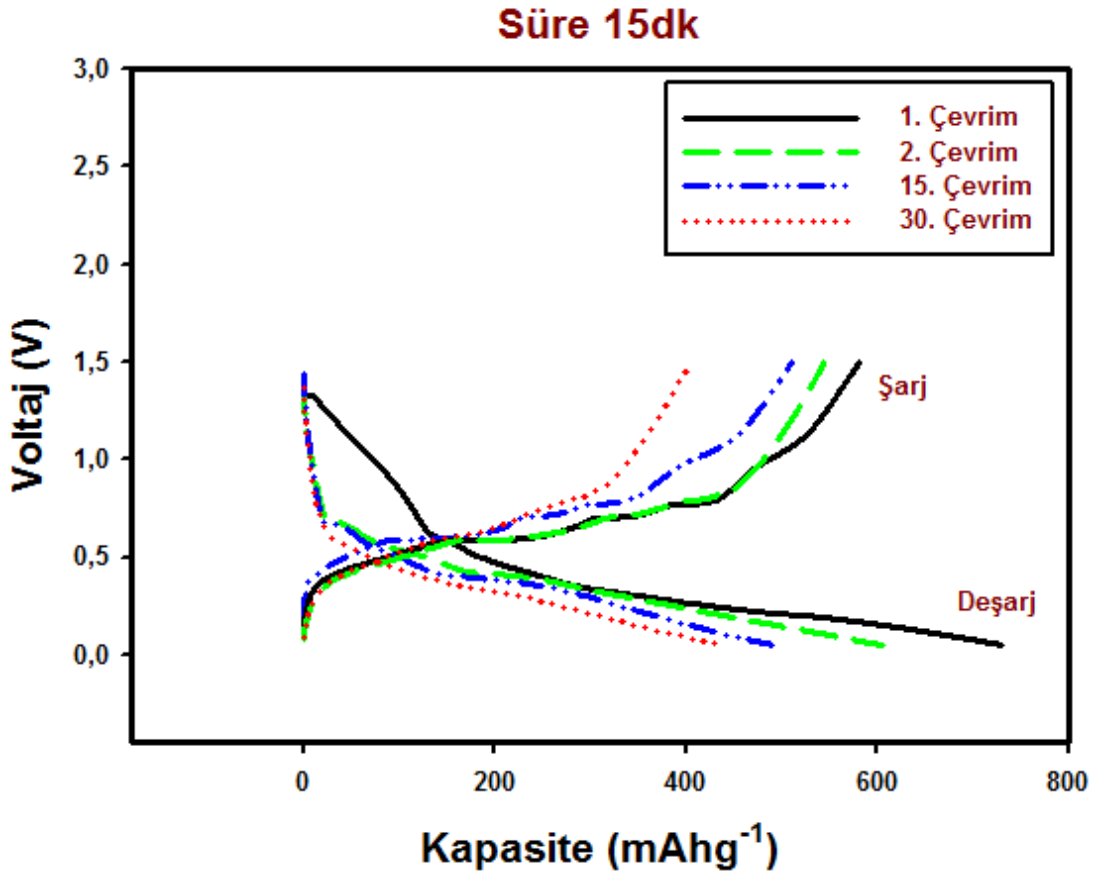
10 dk süreyle kaplama işlemi yapılmış olan kompozit elektroda ait voltaj–kapasite eğrisi Şekil 6.30’da gösterilmektedir.



Şekil 6.30. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 10 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

Şekil 6.30’da 10 dk süreyle kaplama işlemine tabi tutulmuş kompozit elektroda ait voltaj–kapasite eğrilerine yer verilmiştir. 1., 2., 15. ve 30. çevrim sonundaki deşarj kapasiteleri sırasıyla 721 mAh/g, 622 mAh/g, 568 mAh/g ve 523 mAh/g olarak elde edilmiştir. Deşarj kapasitesi değerlerine bakıldığında çevrim sayısının artışına bağlı olarak kapasite değerlerinin de düştüğü ancak artan süre ile kapasitedeki azalmanın daha bariz bir hale geldiği anlaşılmaktadır. Kapasitenin korunum yüzdelere bakıldığında ise ikinci çevrim sonrası % 86,2, 15. çevrim sonrasında % 78,8 ve son çevrim sonrasında ise % 72,5 değerlerinde bir korunma sağlandığı anlaşılmaktadır. Kapasite kayıpları da göstermektedir ki artan süre kapasitenin azalmasına neden olmaktadır.

Kaplama süresi olan 15 dk ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrisi Şekil 6.31'de gösterilmektedir.



Şekil 6.31. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle 15 dk kaplama süresinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

Voltaj-kapasite eğrisi incelendiğinde artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasitede çok daha net bir azalma olduğu görülmektedir. Artan çevrim sayısının kapasite kayıplarının da artmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde de kaplama kalınlığının elektrodun performansını etkilediği vurgulanmıştır [138, 139].

1., 2., 15. ve 30. çevrim sonrası kapasite değerleri 730 mAh/g, 605 mAh/g, 492 mAh/g, 441 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler ışığında kapasite korunumu hesaplandığında 2. çevrim sonunda % 82,8, 15. çevrim sonrasında % 67,3 ve 30. çevrim sonrası % 60,1 olduğu görülmektedir. Elde edilen bu kapasite korunumu değerleri tüm değişkenler için optimum değerler kullanılarak üretilmiş elektroda ait olduğu düşünüldüğünde çok yüksek kapasite kayıplarına işaret ettiği daha net

anlaşılmaktadır. Bu nedenle elektrod olarak kullanılacak kompozit kaplamalarda elektrodun elektrokimyasal performansı büyük ölçüde olumsuz etkilendiğinden dolayı düşük kaplama kalınlığı tercih edilmelidir. Daha önce de belirtildiği üzere düşük kaplama kalınlığının tercih edilmesine yönelik literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [138, 139].

Kaplama kalınlıklarına bağlı olarak deşarj kapasitesi değerleri ve kapasite korunumu yüzdeleri karşılaştırıldığında en yüksek deşarj kapasitesi ve en yüksek kapasite korunumu değerinin en düşük kaplama kalınlığında elde edildiği tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığına bağlı olarak elde edilen deşarj kapasitesi değerleri ve kapasite korunum yüzdeleri Tablo 6.4'te sunulmuştur.

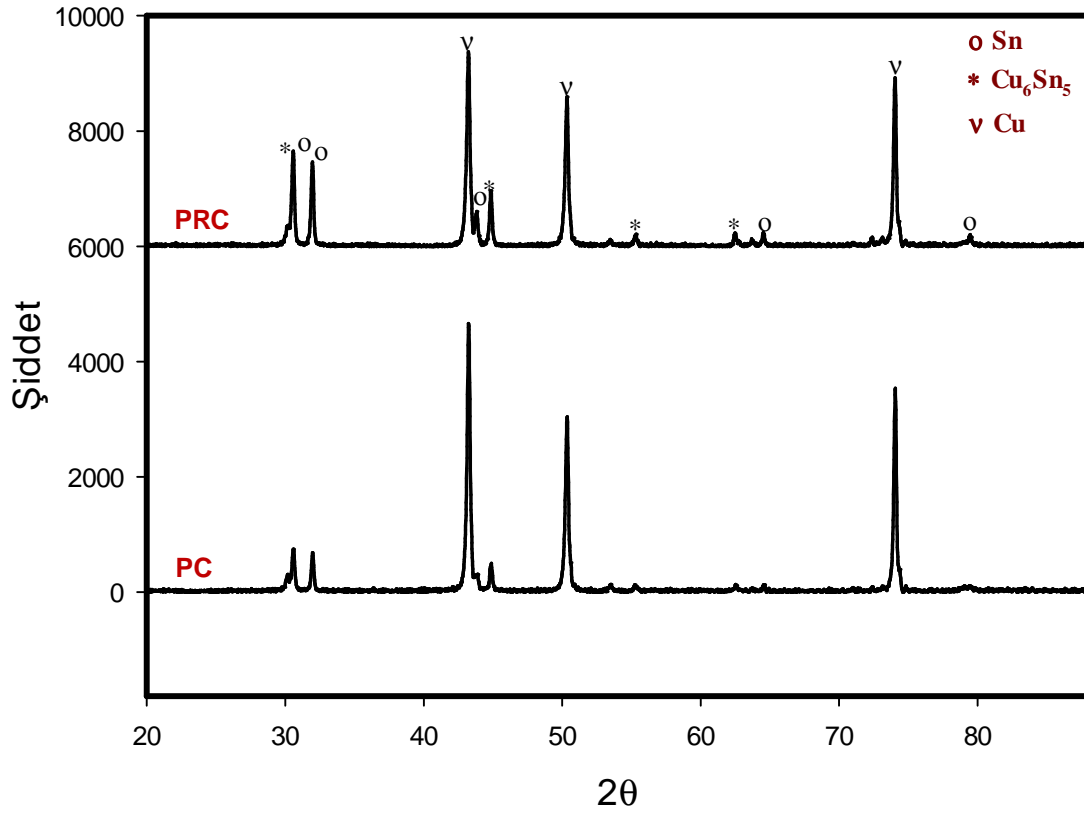
Tablo 6.4. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile farklı kaplama sürelerinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Cu/KNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg <sup>-1</sup> )				Kapasite Korunumu (%)		
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	2. Çevrim	15. Çevrim	30. Çevrim
<b>Kaplama süresi</b>								
<b>5 dk</b>		737	636	566	558	86,3	76,8	75,7
<b>10 dk</b>		721	622	568	523	86,2	78,8	72,5
<b>15 dk</b>		730	605	492	441	82,8	67,3	60,1
<b>Grafit</b>	330							
<b>Kalay</b>	990							

## 6.4. Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların Mukayesesi

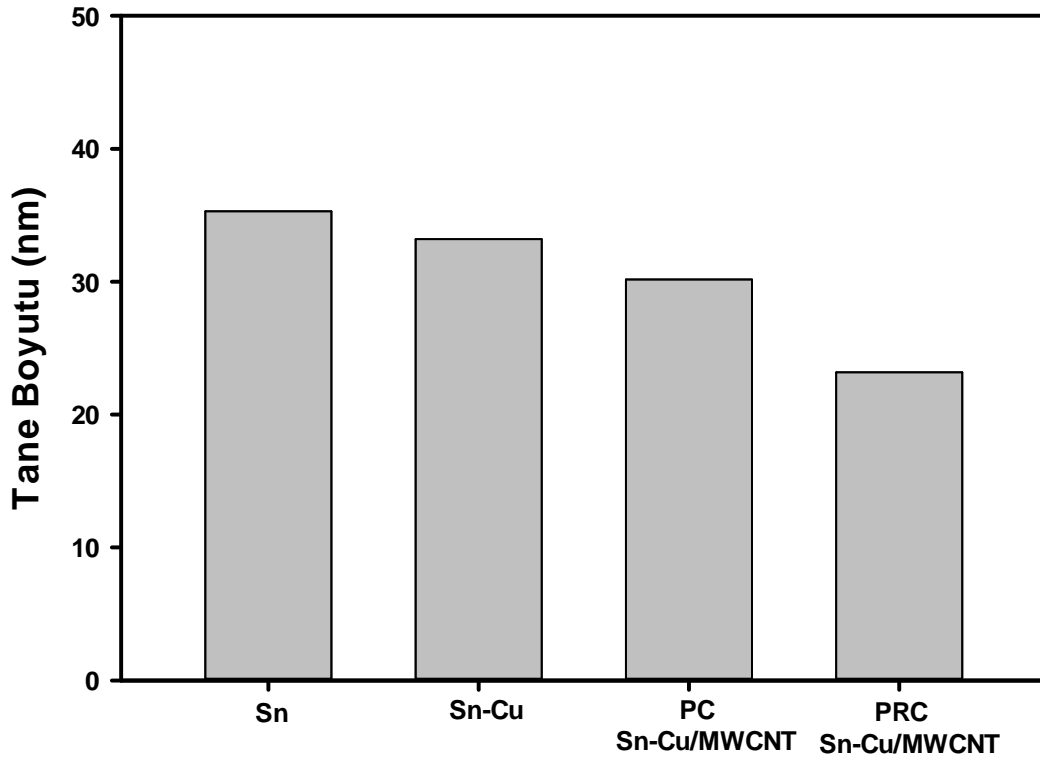
### 6.4.1. Fiziksel karakterizasyon çalışmaları

Üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların sergilemiş olduğu performansları daha net anlayabilmek amacıyla kendi içerisinde mukayesesi yapılmıştır. Bunun sağlıklı bir biçimde yapılabilmesi için Şekil 6.32'de kesikli akım ile üretilen Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT elektroda ait XRD analizi sonuçlarına yer verilmiştir.



Şekil 6.32. Kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kaplamaların XRD analizi.

Şekil 6.32'deki XRD analizi incelendiğinde PC ve PRC ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların her ikisinde de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik fazın oluştuğu, saf kalay ve saf bakır piklerinin yer aldığı görülmektedir. XRD analizine dikkatli bir şekilde bakıldığında PC yerine PRC ile üretilen kompozit elektrotta bakır pikinin şiddetinin azalmakta olduğu, kalay pikinin şiddetinin ise arttığı gözlenmektedir. Bunların sebebi olarak artan aktif madde miktarı (Sn) ve KNT miktarı gösterilebilir. Yapı içerisindeki KNT miktarının artmasına bağlı olarak piklerin şiddetlerinde azalma ve  $2\theta$  açılarında ise bir miktar ötelenmeler olmaktadır. Bakır pikin azalması kalay pikininse artmasının yanında  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetalik faza ait pikin de arttığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle hacimsel genişlemenin önüne geçmede önemli rol oynayan  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  oluşumunun artması, aktif madde olan Sn miktarının artması, elektrodun performansının daha iyi olmasına neden olmaktadır. Tüm bunların yanı sıra üretilen kompozit anotların performansını direk olarak etkilediğinden XRD analizinden Scherer formülü yardımıyla elektrotların tane boyutları hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.33'te verilmiştir.



Şekil 6.33. Saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kaplamaların tane boyutu grafiği.

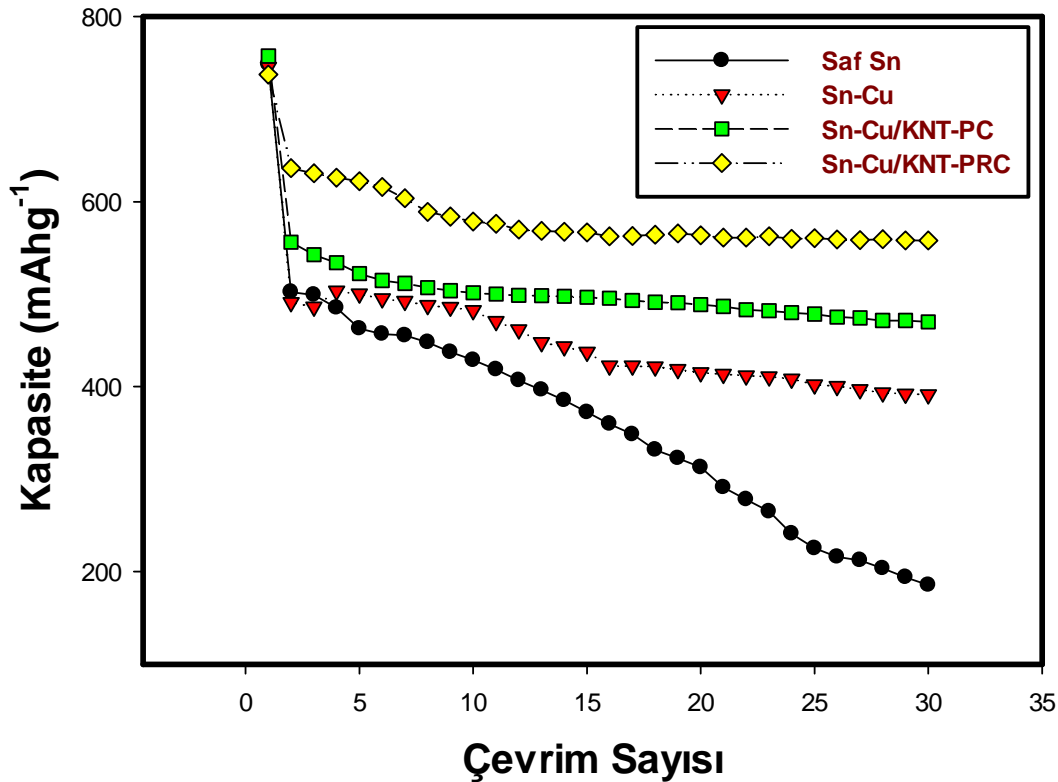
Şekil 6.33'te Saf Sn, Sn-Cu alaşım, Kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kaplamaların tane boyutu grafiği yer almaktadır. Karşılaştırmanın sağlıklı bir biçimde yapılabilmesi için aynı şartlarda üretilen saf Sn ve Sn-Cu alaşım elektroda ait tane boyutu ölçümleri de yapılmış ve grafikte sonuçlara yer verilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda saf kalayın tane boyutu 35,3 nm hesaplanırken Sn-Cu alaşıma ait tane boyutu 33,2 nm olarak tespit edilmiştir. Etkisini incelediğimiz kompozit elektrodların tane boyutu hesaplamaları sonucunda kesikli akım (PC) ile üretilen kompozitin matris tane boyutu 30,16 nm, kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kompozitin matris tane boyutu 23,15 nm olarak hesaplanmıştır. Tane boyutu verileri de göstermektedir ki kompozit anotlarda matrisin ortalama tane boyutu yeni KNT gibi bir yeni çekirdekleyici faktörün olması ve tane büyümesi hızının azalmasından dolayı daha düşük elde edilmektedir [108, 110]. Düşük tane boyutu sayesinde yüzey alanının artmasından dolayı aktif maddenin Li ile daha kolay ve hızlı reaksiyona girmesi sağlandığından dolayı daha üstün elektrokimyasal performanslar elde edilmektedir.



Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kompozitin matris tane boyutunun daha düşük çıkma sebebi olarak yapıya giren KNT miktarındaki artışın yanında akımın dönüşümlü olarak yön değiştirmesine bağlı olarak zayıf bağlanmış tanelerin kırılması suretiyle tane büyüme hızının düşmesi, gösterilebilir. Bu sebeplerden dolayı kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kompozitin matris tane boyutu daha küçük olarak elde edilebilmektedir [140].

#### 6.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları

Eşit şartlarda üretilmiş olan saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırabilmek için yapılan pil testleri sonucunda elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrileri Şekil 6.34'te gösterilmektedir.



Şekil 6.34. Saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı eğrileri.

Elektrokimyasal performansların karşılaştırılması için aynı şartlarda üretilen ve aynı şartlar altında elektrokimyasal testlere tabi tutulan Saf Sn, Sn-Cu alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilmiş Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı eğrileri Şekil 6.35'te yer almaktadır. Kapasite-çevrim sayısı eğrileri incelendiğinde saf kalayın en düşük kapasite değerine sahip olduğu ve kapasitenin sürekli düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durum tipik bir kalay elektrodu davranışına işaretler. Alaşım elektroda ait kapasite-çevrim sayısı eğrisine bakıldığında intermetalik faz oluşumundan kaynaklanan sebeplerden dolayı hacimsel genleşmenin neden olduğu olumsuz etki azaltılmış ve kapasite değeri artmış ve nispeten kararlı bir elektrod davranışı sergilemiştir. Kompozit elektrodların ise hem kapasite değerlerinin arttığı hem de elektrodun kararlı bir davranış sergilediği net bir biçimde anlaşılmaktadır. PRC ile üretilen Sn-Cu/KNT elektroda ait kapasite değeri daha yüksek olup, kararlı bir davranış söz konusudur. PRC ile üretilen kompozit elektrodun daha yüksek kapasite değeri vermesinin sebebi olarak Şekil 6.33'te verilen tane boyutu ölçüm sonuçları gösterilebilir. PRC ile üretilen kompozit elektrotlarda çok daha düşük matris tane boyutu elde edilerek aktif maddenin Li ile rahat bir şekilde reaksiyona girme imkanı sağlanmaktadır. Böylece KNT'ün çekirdekleyici varlığından kaynaklanan Li ile daha fazla reaksiyona girmeyi sağlayacak nano ölçekli kalay tanecikleri, yapının genel anlamda tane boyutunun küçük olmasının etkisi, özellikle uzun çevrim sürelerinde kararlılığı sağlayan intermetalik faz oluşumundan vb sebeplerden ötürü kompozit elektrotlarda daha fazla kapasite elde edilebilmektedir. PRC ile akımın dönüşümlü olarak yön değiştirmesinden dolayı tane büyümesi yavaşlamakta ve küçük taneli bir yapı elde edilmektedir. Tane boyutuna ilave olarak yapı içerisindeki KNT varlığı ile de daha düşük tane boyutlu kompozit elektrot elde edildiğinden dolayı daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip elektrot elde edilmiş olmaktadır.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuçlar

Yapılan çalışmalar sonucunda farklı akım türleri ile üretilen ve kaplama parametrelerinin etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotlar Li-ion pillerde alternatif anot malzemesi olarak başarılı bir şekilde elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda kesikli akım (PC) ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen alaşım matrisli kompozit anot malzemelerine akım türünün etkisi ortaya konmuştur. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlardan en çarpıcı olanları aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

Sn-Cu/KNT kompozit anotlar için kullanılan KNT'lerin FTIR analizi ile doğrulanarak fonksiyonelleştirilme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kesikli akım (PC) ile üretilen ve akım yoğunluğunun etkisi incelenen kompozit üretme çalışmalarında artan akım yoğunluğunun tane boyutunun azalmasına ve kaplama tabakasına biriken (indirgenen) metal miktarının artmasına neden olduğu belirlenmiş olup, en etkili sonuç en yüksek akım yoğunluğu olan  $80 \text{ mA/cm}^2$ 'de elde edilmiştir. Bu elektrotun çevrim kapasitesine bakıldığında  $444 \text{ mAh/g}$  kapasite sergilediği ve kapasite korunumunun % 60,6 düzeyinde olduğu tespit edilmiştir.

Zeta potansiyeli ölçüm çalışmalarında kesikli akım (PC) ile üretilen ve KNT konsantrasyonunun etkisi incelenen kompozitlerde kaplama öncesi yapılan

ölçümlerde KNT konsantrasyonunun artmasının zeta potansiyelini düşürdüğü fakat çözeltide kararlı halde bulunabilecek seviyeyi koruduğu anlaşılmıştır.

Kesikli akım (PC) ile üretilen ve KNT konsantrasyonunun etkisi incelenen kompozitlerde artan KNT konsantrasyonu ile kaplama tabakasına biriken KNT miktarının arttığı buna bağlı olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucu daha kararlı elektrot davranışı sergilediği ve 20 g/L KNT konsantrasyonunda en kararlı elektrodun elde edildiği tespit edilmiştir. Bu elektrot elektrokimyasal olarak 471 mAh/g kapasite değeri verirken kapasite korunumu ise % 63,7 elde edilmiştir.

Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen ve iş çevriminin etkisi incelenen kompozit elektrot üretme çalışmalarında artan iş çevriminin elektrotun elektrokimyasal performansını olumlu etkilediği tespit edilmiştir. İş çevriminin artışına bağlı olarak hem kapasite değerinde artış sağlanmış hemde elektrotun kararlılığı arttırılmıştır. İş çevriminin % 75'lere çıkarılması ile 558 mAh/g'lık kapasite ve % 76'lık bir kapasite korunumu sağlanmıştır.

Yapılan XRD çalışmalarında iş çevriminin XRD analizi üzerinde etkisi incelenmiştir. İş çevriminin artışına bağlı olarak aktif madde olan kalay miktarının ve elde edilen  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının oluşumunun arttığı tespit edilmiştir.

Üretim aşamasında oluşan ve elektrotun performansını direk olarak etkileyen çekirdek-kabuk (core shell) yapısının oluşumunu ve varlığını göstermek amacıyla geçirimli elektron mikroskobu çalışmaları yapılmış olup, saf KNT ile kompozit elektrottaki KNT'lerden elde edilen TEM görüntüleri sonucunda çekirdek kabuk yapısının oluşumu net bir şekilde ortaya konmuştur.

Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen ve kaplama süresinin etkisinin incelendiği çalışmada kaplama süresindeki artışa bağlı olarak artan kaplama kalınlığının elektrodun fiziksel yapısını hacimsel genleşme ve pulverizasyon gibi sebeplerden dolayı bozduğu ve buna bağlı olarak elektrodun olumsuz etkilendiği

tespit edilmiştir. Artan kaplama süresi artan kaplama kalınlığını beraberinde getirdiğinden dolayı hacimsel genişlemenin neden olduğu olumsuz etkiler daha net ortaya çıkmaktadır bu nedenle en düşük kaplama süresi olan 5 dk kaplama süresinde yaklaşık 560 mAh/g'lık kapasite ve % 75,7'lik bir kapasite korunumu elde edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılmış olup, saf kalay, kalay-bakır (Sn-Cu) alaşım, kesikli akım ile üretilen Sn-Cu/KNT ve kesikli dönüşümlü akım ile üretilen sn-Cu/KNT kompozit elektrotlar karşılaştırılmıştır.

Tane boyutu ölçüm çalışması XRD analizinden scherrer formülü yardımıyla yapılmış olup, saf kalay, kalay-bakır (Sn-Cu) alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların ortalama tane boyutu sırasıyla 35,3 nm, 33,2 nm, 30,16 nm ve 23,15 nm olarak tespit edilmiştir.

Saf kalay, kalay-bakır (Sn-Cu) alaşım, kesikli akım (PC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit ve kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların elektrokimyasal testler sonucunda kapasite değerleri karşılaştırılmış, buna bağlı olarak alaşım esaslı elektrotun nispeten saf kalaya göre daha iyi performans sergilediği görülmüştür. Kompozit elektrotlara bakıldığında ise daha kararlı elektrot davranışı söz konusu olmakla birlikte daha yüksek kapasite değerleri de elde edilmiştir. En yüksek kapasite değerinin PRC ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anota ait olduğu tespit edilmiştir.

## 7.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar sonucunda üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotlar Li-iyon piller de alternatif elektrot malzemesi olması açısından üretilmiş ve Li-iyon pillerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Yapılan çalışma elektrolitik kaplama ile kompozit üretme esasına dayanan bir çalışma olup, elektrolitik kaplama parametrelerinin kompozit üretimine, dolayısıyla anot üretimine olan etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışma ile kaplama parametrelerinin önemli bir kısmı incelenmiş olmakla birlikte incelenmeyen parametreler göz önünde bulunduğunda frekans, sıcaklık, vb parametrelerde incelenebilir.

Ayrıca benzer bir çalışma mekanik alaşımlama, CVD, PVD, solgel, vb. farklı bir üretim yöntemi ile de çalışılabilir.

Ayrıca Sn-Cu alaşımı dışında Sn-Co, Sn-Ni, Sn-Fe vb alaşım matrisli ve fiber, grafen, seramik vb farklı takviye fazlarının kullanıldığı kompozit elektrotlarda alternatif anot malzemesi olarak düşünülebilir ve incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ZHOU, S., Nanonet-Based Materials For Advanced Energy Storage. Doctor of Philosophy Boston College The Graduate School of Arts and Sciences Department of Chemistry, U.S.A, 2012.
- [2] DENİZLİ, F., Lityum İyon Pilleri İçin Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme (EBPVD) Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, 2011.
- [3] KUHLMANN, F.J., Deposition Of SnO<sub>2</sub> thin films using reactive rf sputtering. Master of Science Thesis, University of Texas, U.S.A, 2004.
- [4] IL-SEOK, K., Synthesis, structure and properties of electrochemically active nanocomposites. Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, U.S.A, 2003.
- [5] WHITTINGHAM, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes. Solid State Ionics, 97:227-238, 1997.
- [6] DAHN, J.R. ZHENG, T., LIU, Y., XUE, J. S., Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. Science, 270:590-593, 1995.
- [7] THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., Lithium insertion into manganese spinels. Mater. Res. Bull, 18:461-462, 1983.
- [8] KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY, A., GÜRBÜZ, Ü., Enerji Depolama Sistemleri. Termodinamik, 11:1-3, 1993.
- [9] EKİNCİ Y. Katı oksit yakıt pillerinde LSGM-BSCF ve LSGM-SCF arayüzey termokimyası, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, 2011.
- [10] E.G&G Services, Parsons, Inc., Fuel Cell Handbook, Science Applications International Corporation, West Virginia, 2000.
- [11] KIRUBAKARAN, A., JAIN, S., and NEMA, R.K., A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 13:2430-2440, 2009.

- [12] BOUDGHENE, S.A., TRAVERSA, E., Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:297–306, 2002.
- [13] ALAF M., Lityum İyon Piller İçin Sn/SnO<sub>2</sub>/KNT Kompozit Anotlarının Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2014.
- [14] RASHID, M.H., *Power Electronics Handbooks. Energy Storage*, Elsevier, USA, 2011.
- [15] ÖRNEK, O. İletken Polimer Tabanlı Hibrit Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Türkiye, 2012.
- [16] ADAMS, W.G. and DAY, R. E., On the action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25:113-117, 1876.
- [17] SMITH, W., *Nature*, 7:303, 1873.
- [18] BESENHARD, J.A., *Handbook of battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim. 1999.
- [19] POLAT, B.D., KELEŞ Ö., Lityum İyon Pil Teknolojisi. *Metalurji Dergisi*, 162:42-48, 2012.
- [20] LINDEN, D., REDDY, T.B., *Handbook of Batteries*. 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [21] KIM, J. S., JOHNSON, C. S., VAUGHEY, J. T., HACKNEY, S. A., WALZ, K. A., ZELTNER, W. A., VEERSON, M. A., THACKERAY, M. M., The Electrochemical Stability of Spinel Electrodes Coated with ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> from Colloidal Suspensions. *J. Electrochem. Soc.*, 151: A1755-A1761, 2004.
- [22] STROBEL, P., ANNE, M., CHABRE, Y., PALACIN, M. R., SE, L., VAUGHAN, G. AMATUCCI, G., TARASCON, J. M., Characteristics of the 4 V plateau in LiMn<sub>2</sub>(O<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub>) studied by in situ synchrotron X-ray diffraction. *J. Power Sources*, 81-82:458-462, 1999.
- [23] GÜLER, M.O., Li-iyon pillere uygun nanokristal SnO<sub>2</sub> kaplamaların incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Türkiye, 2010.
- [24] GUMMOV, R. J., THACKERAY, M. M., Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400 C for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 53-56: 681-687, 1992.



- [25] ROSSEN, E., JONES, C.D.W., DAHN, J. R., Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ . *Solid State Ionics*, 57:311-318, 1992.
- [26] DELMAS, C., SAADOUNE, I., ROUGIER, A., The cycling properties of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode. *J. Power Sources*, 43-44:595-602, 1993.
- [27] THACKERAY, M. M., Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 142: 2558-2563, 1995.
- [28] OHZUKU, T., UEDA, A., NAGAYAMA, M., IWAKOSHI, Y., KOMORI, H., Comparative study of  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{12}\text{Co}_{12}\text{O}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  for 4 volt secondary lithium cells. *Electrochem. Acta.*, 38:1159-1167, 1993.
- [29] YOSHIO, M., NOGUCHI, H., ITOH, J., OKADA, M., MOURI, T., Preparation and properties of  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a cathode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 90:176-181, 2000.
- [30] OHZUKU, T., MAKIMURA, Y., Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  : A Possible Alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.*, 30:744-745, 2001.
- [31] OHZUKU, T., MAKIMURA, Y., Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.*, 30:642-643, 2001.
- [32] REIMERS, J.N., DAHN, J.R., Electrochemical and *In Situ* X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , *J. Electrochem. Soc.*, 139: 2091-2097, 1992.
- [33] CHEBIAM, R.V., KANNAN, A.M., PRADO, F., MANTHIRAM, A., Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun*, 3:624-627, 2001.
- [34] PALACÍN, M.R., LE CRAS, F., SEGUIN, L., ANNE, M., CHABRE, Y., TARASCON, J. M., AMATUCCI, G., VAUGHAN, G., STROBEL, P. In *Situ* Structural Study of 4V-Range Lithium Extraction/Insertion in Fluorine-Substituted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , *J. Solid State Chem.*, 144: 361-371, 1999.
- [35] CHEBIAM, R. V., PRADO F., MANTHIRAM, A., Soft Chemistry Synthesis and Characterization of Layered  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$  and  $0 \leq y \leq 1$ ), *Chem. Mater.*, 13:2951-2957, 2001.
- [36] CHOI, J., MANTHIRAM, A. J., Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , *Electrochem. Soc.*, 152: A1714-A1718, 2005.

- [37] CHOI, J., MANTHIRAM, A., Structural and electrochemical characterization of the layered  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}\text{O}_2$  ( $0 \leq 2y \leq 1$ ) cathodes. *Solid State Ionics*, 176:2251-2256, 2005.
- [38] WHITTINGHAM, M. S., U. S. Patent 4049887, 1996.
- [39] RAVET, N., GOODENOUGH, J. B., BESNER, S., SIMONEAU, M., HOVINGTON, M., ARMAND M., The 196<sup>th</sup> Electrochemical Soc. Meeting. The Electrochemical Society, New Jersey, U.S.A 127, 1999.
- [40] RAVET, N., BESNER, S., SIMONEAU, M., VALLEE, A., ARMVE, M., MAGNAN, J. F. European Patent 1049182A2, 2000.
- [41] HUANG, H., YIN, S. C., NAZAR, L.F., Approaching Theoretical Capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at Room Temperature at High Rates. *Electrochem. Solid State Lett.* 4:A170-A172, 2001.
- [42] FU, L. J., LIU, H., LI, C., WU, Y. P., RAHM, E., HOLZE, R., WU, H. Q., Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sciences*, 8:113-128, 2006.
- [43] HWANG, B.J., SANTHANAM, R., HU, S.G., Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel,  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ , for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 108:250-255, 2002.
- [44] CHOI, W.C., Understanding The Capacity Fade Mechanisms of Spinel Manganese Oxide Cathodes and Improving Their Performance in Lithium Ion Batteries. Ph.D. Thesis, The University of Texas, Austin, 2007.
- [45] NOH, M., KWON, Y., LEE, H., CHO, J., KIM, Y. and KIM, M.G., Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery. *Chem. Mater.*, 17:8, 1926–1929, 2005.
- [46] SONG, T., XIA, J., LEE, J., LEE, D., KWON, M., CHOI, J., WU, J., DOO, S.K., CHANG, H., PARK, W.I.I., ZANG, D.S., KIM, H., HUANG, Y., HWANG, K., ROGERS, J.A., and PAIK, U., Array of Sealed Silicon Nanotubes as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, 10-5: 1710-1716, 2010.
- [47] HUGGINS, R.A., Alternative materials for negative electrodes in lithium systems. *Solid State Ionics*, 152: 61-68, 2002.
- [48] KANO, R., TAKEDA, Y., ICHIKAWA, T., NAKAMISHI, K., YAMAMOTO, O., Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells. *J. Power Sources*. 26:535-543, 1989.
- [49] WAKIHARA, M., Recent Developments in lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng.* R33:109-134, 2001.

- [50] GOGOTSI Y., *Nanotubes and Nanofibers*. CRC Press, U.S.A, 2006.
- [51] ANDREWS R. J. *Carbon nanotubes: synthesis and functionalization*. Degree of Doctor of Philosophy The University of Edinburgh , UK, 2006.
- [52] LIU X., HUANG Z.D., OH S.W., ZHANG B., MA P., YUEN M.M.F., KIM J., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries. *Composites Science and Technology*, 72:121–144, 2012.
- [53] ZAERI M.M., ZIAEI-RAD S., VAHEDI A., KARIMZADEH F., Mechanical modelling of carbon nanomaterials from nanotubes to buckypaper. *Carbon*, 48: 3916-3930, 2010.
- [54] WEIHUA, P., XIANGMING, H., JIANGUO, R., CHUNRONG, W., CHANGYIN, J., Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 50:4140–4145, 2005.
- [55] DO H.N., RYOUNG H.K., DONG W.H., HYUK S.K., Electrochemical performances of Sn anode electrodeposited on porous Cu foam for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 66:126-132, 2012.
- [56] GUL, H., UYSAL, M., CETINKAYA, T., GULER, M.O., ALP, A., AKBULUT, H., Preparation of Sn-Co alloy electrode for lithium ion batteries by pulse electrodeposition. *Int.J. hydrogen energy*, 39:21414-21419, 2014.
- [57] QIANLEI, J., RUIHENG X., MENGQIU J., Electrochemical performance of Sn–Sb–Cu film anodes prepared by layer-by-layer electrodeposition. *Applied Surface Science*, 258:3854–3858, 2012.
- [58] NORIYUKI, T., RYUJI, O., MASAHISA, F., SHIN, F., MARUO, K., IKUO Y., Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes. *J Power Sources*, 107:48-55, 2002.
- [59] KEPLER, K.D., VAUGHEY, J.T., THACKERAY, M.M., Copperetin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system. *J Power Sources*, 81-82:383-7, 1999.
- [60] SHENG, L., QI L., YUXI, C., FENGJU, Z., Carbon-coated copperetin alloy anode material for lithium ion batteries. *J Alloys Compd*, 478:694-8, 2009.
- [61] YANG, J., TAKEDA, Y., IMANISHI, N., XIE, J.Y., YAMAMOTO, O., Intermetallic SnSb compounds for lithium insertion hosts. *Solid State Ionics*, 133:189-94, 2000.

- [62] CYRIL, M., MOULAY, T.S., DARWICHE, A., JULIEN, F., BERNARD, F., JEAN, C.J., Study of the series  $Ti_{1-y}NbySnSb$  with  $0 < y < 1$  as anode material for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 244:736-41, 2013.
- [63] BO-OK, J., SEOK-HWAN, P., WAN-JIN, L., Electrospun Co-Sn alloy/carbon nanofibers composite anode for lithium ion batteries. *J Alloys Compd*, 574:325-30, 2013.
- [64] CHAN, C.K., PENG, H., LIN, G., MCILWRATH, K., ZHANG, X. F., HUGGINS, R. A., CUI, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotech*, 3:31-35, 2008.
- [65] JOW, T.R., SHACKLETTE, L. W., MAXFIELD, M., VERNICK, D., The role of conductive polymers in alkali-metal secondary electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 134:1730-1733, 1987.
- [66] MARANCHI, P., HEPP, A.F., EVANS, A.G., NUHFER, N.T., KUMTA, P.N., Interfacial Properties of the a-Si/Cu :Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 153: A1246-A1253, 2006.
- [67] OHARA, S., SUZUKI, J., SEKINE, K., TAKAMURA, T., Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil. *J. Power Sources.*, 119:591-596, 2003.
- [68] JUNGWON, P., JIYONG, E., HYUK, S.K., Fabrication of Sn-C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications.*, 11:596-598, 2009.
- [69] CHUN-JING, L., FANG-HONG, X., HAO, H., XIU-HONG, Y., CHANG-JIANG, X., MENG-SHI, S., GUO-ZHONG, C., YOUNG-GUAN, J., XING-LONG, D., Preparation and Electrochemical properties of Fe-Sn (C) Nanocomposites as Anode for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 129:93-99, 2014.
- [70] KASAVAJJULA, U., WANG, C., APPLEBY, A. J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 163:1003-1039, 2007.
- [71] DIMOW, N., FUKUDA, K., UMENO, T., KUGINO, S., YOSHIO, M., Characterization of carbon-coated silicon: Structural evolution and possible limitations. *J. Power Sources*, 114:88-95, 2005.
- [72] LIU, W.R., WANG, J.H., WU, H.C., SHIEH, D.T., YANG, M.H., WU, N.L., Electrochemical Characterizations on Si and C-Coated Si Particle Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 152: A1719-A1725, 2005.

- [73] WINTER, M., APPEL, W.K., EVERS, B., HODAL, T., MOLLER, K.C., SCHNEIDER, I., WATCHER, M., WAGNER, M. R., WRODNIGG, G. H., BESEBHARD, J.O., Studies on the Anode/Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries. *Monatshefte für Chemie*, 132:473-486, 2001.
- [74] NG, S.H., WANG, J., WEXLER, D., KONSTANTINOV, K., GUO, Z.P., LIU, H.K., Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:6896-6899, 2006.
- [75] LI, H., HUANG, X., CHEN, L., ZHOU, G., ZHANG, Z., YU, D., MO, Y. J., PEI, N., The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature. *Solid State Ionics*, 135:181-191, 2000.
- [76] KWON, Y., PARK, G.S., CHO, J., Synthesis and electrochemical properties of lithium-electroactive surface-stabilized silicon quantum dots. *Electrochim. Acta*, 52:4663-4668, 2007.
- [77] KIM, H., CHO, J., Superior Lithium Electroactive Mesoporous Si@Carbon Core-Shell Nanowires for Lithium Battery Anode Material. *Nano Lett.*, 8:3688-3691, 2008.
- [78] ASLAN, S., SiC ve Grafit takviyeli çinko alüminyum hibrit kompozit malzemelerin aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2005
- [79] GÜLTEKİN, D., Metal matrisli kompozit fren diski balatası üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, , Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2007.
- [80] STROUMBOULI, M., GYFTOU, P., PAVLATOU, E. A., PYRELLIS, N. S., Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings. *Surface & Coatings Technology*, 195 : 325-332, 2005.
- [81] GER, M. D., Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants. *Materials Chemistry and Physics*, 87:67-74, 2004.
- [82] DONG, Y.S., LIN P.H., WANG, H.X., Electroplating preparation of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> graded composite coatings using a rotating cathode. *Surface & Coatings Technology*, 200:3633-3636, 2006.
- [83] UYSAL, M., CETİNKAYA, T., KARTAL, M., ALP, A., AKBULUT, H., Production of Sn-Cu/MWCNT composite electrodes for Li-ion batteries by using electroless tin coating. *Thin Solid Films* 572:216-223, 2014.

- [84] LAMPKE, T., WIELAGE, B., DIETRICH, D., LEOPOLD, A., Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano) particles. *Applied Surface Science*, 253:2399-2408, 2006.
- [85] WANG, S.C., WEI, W.C.J., Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. *Materials Chemistry and Physics*, 78: 574-580, 2003.
- [86] RIEDEL, W., *Electroless nickel plating*. ASM International, 40-126, England, 1991.
- [87] <http://www.colloidal-dynamics.com>, Erişim Tarihi: 06.03.2011.
- [88] O'BRIEN, R., Measuring the zeta potential, *Ceramic Industry*, 152, 3, 27, 2002.
- [89] <http://www.zeta-meter.com>, Erişim Tarihi: 05.05.2011.
- [90] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey\\_aktif\\_madde](http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_aktif_madde), Erişim Tarihi: 05.05.2011.
- [91] <http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>, Erişim Tarihi: 06.03.2011.
- [92] GOODWIN, J. W., *Colloids and interfaces with surfactants and polymers – an introduction*. Interfacial Dynamics Corporation, 40-49, USA, 2004.
- [93] CHANDRASEKAR M.S., MALATHY P., Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications, *Electrochimica Acta*, 53, 3313-3322, 2008.
- [94] YUAN X., WANG Y., SUN D., YU H., Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface & Coatings Technology*, 202:1895-1903, 2008.
- [95] BAHROLOLOOM, M.E., SANI, R., The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel–alumina composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 192:154-163, 2005.
- [96] KOICHI U., SHINEI K., YOSHIHIRO K., NAOAKI, K., Shigeru I., Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 189:224-229, 2009.
- [97] EDFOUF Z., FARIAUT-GEORGES C., CUEVAS F., LATROCHE M., HÉZÈQUE T., CAILLON G., JORDY C., SOUGRATI M.T., JUMAS J.C., Nanostructured Ni<sub>3.5</sub>Sn<sub>4</sub> intermetallic compound: An efficient buffering material for Si-containing composite anodes in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 89:365-371, 2013.

- [98] ZHONGXUE C., JIANGFENG Q., XINPING A., YULIANG C., HANXI Y., Preparation and electrochemical performance of Sn–Co–C composite as anode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 189:730-732, 2009.
- [99] CASAGRANDE T., LAWSON G., LI H., WEI J., ADRONOV A., ZHITOMIRSKY I., Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 111:42-49, 2008.
- [100] GUL H., KILIC F., UYSAL M., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 258:4260-4267, 2012.
- [101] YUCA N., Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2010.
- [102] COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLY, S.E., Introduction to infrared and raman spectroscopy. Academic Press Inc. Publications, New York, 1990.
- [103] DATSYUK V., KALYVA M., PAPAGELIS K., PARTHENIOS J., TASIS D., SIOKOU A., KALLITSIS I., GALIOTIS C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46:833-840, 2008.
- [104] LIU L., QIN Y., GUO Z-X., ZHU D., Reduction of solubilized multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41:331-335, 2003.
- [105] GOYANES S., RUBIOLO G.R., SALAZAR A., JIMENO A., CORCUERA M.A., MONDRAGON I., Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond & Related Materials*, 16:412-417, 2007.
- [106] SUNG-KYU, K., SUNG, T., Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21:68-72, 2011.
- [107] ASHUTOSH S., SUMIT B., RANJAN S., REDDY BSB., FECHT HJ, KARABI, D., Siddhartha D. Influence of current density on microstructure of pulse electrodeposited tin coatings. *Materials Characterization*, 68:2-32, 2012.
- [108] SHI L., SUNA CF., GAO P., ZHOU F., LIU WM., Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 200, 4870-4875, 2006.

- [109] CHEN X.H., CHEN C.S., XIAO H.N., CHENG F.Q., ZHANG G., YI G.J., Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surface & Coatings Technology*, 191:351-356, 2005.
- [110] CHEN X.H., CHENG F.Q., LI S.L., ZHOU L.P., LI D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. *Surface and Coatings Technology*, 155, 274–278, 2002.
- [111] YUN-XIAO W., LING H., YU-QING C., FU-SHENG K., JUN-TAO L., SHI-GANG S., Fabrication and electrochemical properties of the Sn–Ni–P alloy rods array electrode for lithium-ion batteries. *Electrochemical Community*, 12:1226–1229, 2010.
- [112] UYSAL M., GUL H., ALP A., AKBULUT H., Sn-Ni/MWCNT nanocomposite negative electrodes for Li-ion batteries: The effect of Sn:Ni molar ratio. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:21391-21398, 2014.
- [113] UYSAL M., ÇETINKAYA T., KARSLIOĞLU R., ALP A., AKBULUT H., Production of Sn/MWCNT Nanocomposite Anodes by Pulse Electrodeposition for Li-ion Batteries. *Applied Surface Science*, 290:6-12, 2014.
- [114] HUI, W., ZHEWEI, C., MENGQI, Y., JIANMING, W., JIANQING, Z., Highly ordered nanoporous Sn-Ni alloy film anode with excellent lithium storage performance. *Materials Letters*, 138:139-142, 2015.
- [115] RENZONG, H., HUI, L., MEIQIN, Z., HUI, W., MIN, Z., Core/shell and multi-scale structures enhance the anode performance of a Sn– C–Ni composite thin film in a lithium ion battery. *Journal of Materials Chemistry C*, 21: 4629-4635, 2011.
- [116] JEONG-HOON, J., WON-SIK, K., SEONG-HYEON, H., Electrochemical deposition of nanodendritic Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> foam. *Materials Letter.*, 138:33-36, 2015.
- [117] HUANG, L., CAI, J.S., HE, Y., KE, F.S., SUN, S.G., Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn–Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun*, 11:950–953, 2009.
- [118] NOEROCHIM, L., WANG, J.-Z., CHOU, S.-L., WEXLER, D., LIU, H.K., Free-standing single-walled carbon nanotube/SnO<sub>2</sub> anode paper for flexible lithium-ion batteries. *Carbon*, 50:1289 –1297, 2012.



- [119] NOEROCHEM, L., WANG, J.Z., CHOU, S.L., LI, H.J., LIU H.K., SnO<sub>2</sub>-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56:314-320, 2010.
- [120] CHEN, X.H., CHENG, F.Q., LI, S.L., ZHOU, L.P., LI, D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes *Surface and Coatings Technology*, 155:274-278, 2002.
- [121] CONGXIANG, L., YU, F., HONG, L., YI, Y., BEN, KANG T., EDWIN, T., QING, Z., Core-shell CNT-Ni-Si nanowires as a high performance anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 63:54-60, 2013.
- [122] HONGKUN, Z., HUAIHE, S., XIAOHONG, C., JISHENG, Z., HUIJUAN, Z., Preparation and electrochemical performance of SnO<sub>2</sub>@carbon nanotubecore-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 59:160-167, 2012.
- [123] QIAO, L., SUN, X., YANG, Z., WANG, X., WANG, Q., HE, D., Network structures of fullerene-like carbon core/nano-crystalline silicon shell nanofibers as anode material for lithium-ion batteries. *Carbon*, 54:29-35, 2013.
- [124] STOBINSKI, L., LESIAK, B., KOVER, L., TOTH, J., BINIAK, S., TRYKOWSKI, G., JUDEK, J., Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 50:177-184, 2010.
- [125] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409:47-99, 2005.
- [126] JORIO, A., SAITO, R., HERTEL, T., WEISMAN, R.B., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., Carbon Nanotube Photophysics. *MRS Bulletin*, 29:276-280, 2004.
- [127] REICH, S., THOMSEN, C., MAULTZSCH, J., Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties. *Chem Phys Chem*, 5: 1913-1915, 2004.
- [128] DRESSELHAUS, M.S., JORIO, A., SOUZAFILHO, A.G., SAITO, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40:2043-2061, 2002.
- [129] CHIPARA, D.M., Raman spectroscopy of carbonaceous materials: a concise review. *Spectroscopy*, 26:2-7, 2011.

- [130] OSORIO, A.G., SILVEIRA, I.C.L., BUENO, V.L., BERGMANN, C.P., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science*, 255:2485- 2489, 2008.
- [131] XINGCAI, W., YOURONG, T., YINONG, L., LIN, D., ZHENG, H., High-pressure pyrolysis of melamine route to nitrogen-doped conical hollow and bamboo-like carbon nanotubes. *Diamond Relative Materials*, 15:164 -170, 2006.
- [132] PAL, AK., ROY, RK., MANDAL, SK., GUPTA, S., DEB, B., Electrodeposited carbon nanotube thin films. *Thin Solid Films*, 476:288 - 294, 2005.
- [133] HUSSAIN, S., PAL, AK., Incorporation of nanocrystalline silver on carbon nanotubes by electrodeposition technique. *Mater Letters*, 62: 1874-1877, 2008.
- [134] CHEN, X.H., CHENG, F.Q., LI, S.L., ZHOU, L.P., LI, D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. *Surface and Coatings Technology*, 155:274-278, 2002.
- [135] AMADEI, I., PANERO, S., SCROSATI, B., COCCO, G., SCHIFNI, L., The Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> intermetallic as a novel electrode in lithium cells. *Journal of Power Sources*, 143:227-230, 2005.
- [136] DONGDONG, J., XIAOHUA, M., YANBAO, F., High-performance Sn–Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42:555-559, 2012.
- [137] RUGUANG, M., ZHOUGUANG, L., SHILIU, Y., LIUJIANG, X., CHUNDONG, W., WANG, H.E., CHUNG, C.Y., Facile synthesis and electrochemical characterization of Sn<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>/C nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 196:536-542, 2012.
- [138] YUHAI, H., XIFEI, L., DONGSHENG, G., MEI, C., RUYING, L., XUELIANG, S., Influence of paper thickness on the electrochemical performances of graphene papers as an anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 91:227-233, 2013.
- [139] HONGHE, Z., JING, L., XIANGYUN, S., GAO, L., VINCENT, S., A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta*, 71:258-265, 2012.

- [140] ATTARCHI, M., Pulse Reverse Electrodeposition Of Spherical Ni-MWCNT Composite. *Skem IJE Transactions B: Applications*, 22:161-168, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

Harun GÜL, 07.04.1983'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında başladığı Sakarya Meslek Yüksek Okulu, Makine Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. 2008 yılından beri Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktorasına devam etmektedir. Ayrıca 2009 yılından bu yana Düzce Üniversitesi Gümüşova Meslek Yüksekokulu Metalurji programında Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.