

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

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN AKTİF VE İNAKTİF
BİLEŞENLİ SİLİSYUM ESASLI
NANOKOMPOZİT ANOTLAR**

**DOKTORA TEZİ
Tuğrul ÇETİNKAYA**

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

Mart 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN AKTİF VE İNAKTİF
BİLEŞENLİ SİLİSYUM ESASLI
NANOKOMPOZİT ANOTLAR

DOKTORA TEZİ

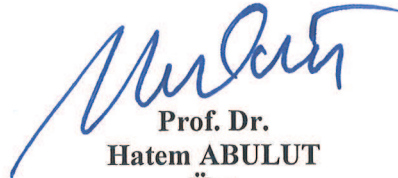
Tuğrul ÇETİNKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 11 / 03 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Şaduman ŞEN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hatem ABULUT
Üye



Doç. Dr.
İlkey ŞİŞMAN
Üye



Prof. Dr.
Erdan ÇELİK
Üye



Doç. Dr.
Özgür KELEŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Akademik anlamda bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi olan, bilgisi ve tecrübeleri ile yol gösteren, tezimin her aşamasında yanımda olan, her zaman desteğini ve güvenini hissettiğim çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkür ederim. Tez çalışmamın tamamlanmasında yönlendirmeleriyle destek ve katkı sağlayan hocalarım Sayın Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e ve Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmalarını 111M021 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), teşekkür ederim

Doktora dönemi boyunca tecrübeleri ile hem bilimsel hem de manevi olarak yol gösteren değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. Dr. Mehmet Uysal'a teşekkür ederim. Çalışmama olan manevi katkılarından dolayı çalışma arkadaşlarım, Araş. Gör. Dr. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Mahmud TOKUR'a, Araş. Gör. Hasan ALGÜL'e, Araş. Gör. Muhammet KARTAL'a, Araş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU'na, Uzman Fuat KAYIŞ'a, Dr. Miraç ALAF'a ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, annem Fatma ÇETİNKAYA'ya, babam Uğur ÇETİNKAYA'ya ve kardeşlerim Mustafa Yavuz ÇETİNKAYA ve Zeynep ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim. Tez yazım sürecinde sağladığı destek ve gösterdiği sabır için sevgili eşim Nela ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

LİTYUM İYON PİLLER.....	6
2.1. Giriş.....	6
2.2. Temel Pil Kavramları.....	7
2.2.1. Çalışma prensibi.....	7
2.3. Bazı Önemli Tanımlar.....	9
2.3.1. Hücre voltajı.....	9
2.3.2. Kapasite.....	10
2.3.3. C hızı.....	10
2.3.4. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu.....	10
2.4. Lityum İyon Piller.....	11
2.4.1. Elektrolitler.....	12
2.4.2. Ayıraçlar.....	14

2.4.3. Katot malzemeler.....	14
2.4.4. Anotlar.....	16
2.4.4.1. Grafit anotlar.....	16
2.4.4.2. Lityum metal alaşımları.....	17
BÖLÜM 3.	
SİLİSYUM ESASLI ANOTLAR	18
3.1. Nano Yapılı Silisyum Anotlar.....	19
3.2. İnaktif Bileşenli Kompozit Anotlar.....	20
3.3. Aktif Bileşenli Kompozit Anotlar.....	22
3.3.1. Silisyum/amorf karbon kompozit anotlar.....	22
3.3.2. Silisyum/KNF ve silisyum/KNT kompozit anotlar.....	23
3.3.3. Silisyum/Grafen kompozit anotlar.....	24
BÖLÜM 4.	
AKIMSIZ KAPLAMA VE MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMLERİ....	25
4.1. Akımsız Kaplama.....	25
4.2. Mekanik Alaşımlama.....	26
4.2.1. Gerçekleşe me prosesi.....	28
4.2.2. Başlangıç malzemeleri.....	29
4.2.3. Değirmenler.....	31
4.2.3.1. Spex shaker değirmen.....	32
4.2.3.2. Gezegensel değirmen.....	33
4.2.3.3. Atritör değirmen.....	35
BÖLÜM 5.	
DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....	37
5.1. Akımsız Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş İnaktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Elektrotlar.....	37
5.1.1. Silisyum tozlarının bakır, nikel ve kobalt ile kaplanması.....	37

5.2. Mekanik Alaşım Yöntemi İle Üretilmiş Aktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar.....	40
5.2.1. Si/ÇDKNT kompozit anotlar.....	43
5.2.2. Si/KNF/ÇDKNT kompozit anotlar.....	44
5.3. Kompozit Elektrotların Fiziksel Karakterizasyonu.....	45
5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	45
5.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi.....	46
5.3.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri.....	47
5.3.4. Raman spektroskopisi.....	48
5.4. Kompozit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	48
5.4.1. CR2016 buton tipi pil hücrelerinin hazırlanması.....	48
5.4.2. Çevrimsel voltametri (CV).....	50
5.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri.....	51
5.4.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	51

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
6.1. Mekanik Alaşım Yöntemi İle Üretilmiş Aktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar	54
6.1.1. Akımsız kaplama yöntemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar.....	55
6.1.2. Si/Cu kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri.....	58
6.1.3. Si/Ni kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri.....	68
6.1.4. Si/Co kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri.....	77
6.1.5. Akımsız kaplama yöntemi ile kapasite korunumu.....	86
6.2. Mekanik Alaşım Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNF Nanokompozit Elektrotlar.....	87

6.2.1. Si/ÇDKNT kompozit elektrotların fiziksel karakterizasyon ve lityum iyon pil özellikleri.....	88
6.2.2. Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotların fiziksel karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri.....	101
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	119
7.1. Genel Sonuçlar.....	119
7.2. Öneriler.....	122
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	140

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CV	: Çevrimsel Voltametre
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
d	: Düzlemler arası mesafe
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
g	: Gram
KNF	: Karbon nanofiber
KNT	: Karbon nanotüp
LiPF ₆	: Lityum hekza floro fosfat
nm	: Nanometre
PAN	: Poliakrilonitril
PVDF	: Poliviniliden florür
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
λ	: Kullanılan X-ışınının dalga boyunu
Ω	: Ohm

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Şarj edilebilir pillerin kütleli ve hacimsel enerji yoğunlukları ...	6
Şekil 2.2.	İkincil pillerin a) şarj ve b) deşarj sırasında çalışma durumu.....	7
Şekil 2.3.	Ticari lityum iyon pilin şarj ve deşarj durumundaki davranışı ve benzetilen salıncaklı sandalye modeli.....	12
Şekil 2.4.	Tabakalı LiCoO ₂ , spinel LiMn ₂ O ₄ ve Olivin LiFePO ₄ katot malzemelerinin yapıları.....	16
Şekil 2.5.	a) Hegzagonal grafit yapısı, b) LiC ₆ yapısı ve c) LiC ₆ yapısında lityumun düzlem dağılımı.....	17
Şekil 2.6.	Grafit anoda alternatif metal ve yarı iletken anotların kapasiteleri.	17
Şekil 3.1.	Silisyum anot ve Lityum metal oksit katot kullanılan bir lityum iyon pil hücrenin şarj ve deşarj durumu	18
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal test sonrası silisyum elektrotun yapısındaki bozunma.....	19
Şekil 3.3.	Cui ve arkadaşlarının ürettiği silisyum nano teller ve elektrokimyasal çevrim testi.....	20
Şekil 3.4.	Wang ve arkadaşları tarafından üretilen Ni/Si-MKP elektrot ve elektrokimyasal çevrim testi.....	21
Şekil 3.5.	Huixin ve arkadaşları tarafından üretilen bakır kaplanmış Si-NW'ler ve elektrokimyasal çevrim testi.....	21
Şekil 3.6.	Tang ve arkadaşları tarafından üretilen Co-NT/Si anotlar ve elektrokimyasal çevrim.....	22
Şekil 3.7.	GaO ve arkadaşlarının ürettiği Si/C kompozit anot ve elektrokimyasal çevrim.....	22
Şekil 3.8.	DHKNF'ler üzerine kaplanmış ince silisyum anot ve lityum girişi ve çıkışı sonrası davranışı.....	23

Şekil 3.9.	Fu ve arkadaşları tarafından üretilen Si/KNF yapısı ve farklı sürelerde karbon kaplandıktan sonra elektrokimyasal çevrim testi sonuçları.....	23
Şekil 3.10.	Luo ve arkadaşları tarafından üretilen Grafen kapsülleri içerisinde hapsedilmiş Si anot ve elektrokimyasal çevrim testi.....	24
Şekil 4.1.	Yıllara göre mekanik alışım ile ilgili yapılan yayın sayısındaki değişim	29
Şekil 4.2.	Mekanik alışım prosesi; Tozlardan üretilen bir ürünün farklı işlem safhalarının şematik gösterimi.....	30
Şekil 4.3.	Spex 8000 mixer/mill yüksek enerjili değirmen.....	32
Şekil 4.4.	Tungsten karbür havan, kapak, conta ve bilyeler	33
Şekil 4.5.	Pulverisette P-5 gezegensel değirmen	34
Şekil 4.6.	Gezegensel değirmen içinde bilye hareketlerinin şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.7.	Akron, Model 01-HD Atritör değirmen.....	36
Şekil 4.8.	Bir atritör değirmende shaft üzerinde dönen kolların şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.1.	Si/Metal kompozit üretimi için akımsız kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	40
Şekil 5.2.	Üretilmesi hedeflenen Si/ÇDKNT kompozit elektrot yapısının şematik gösterimi.....	41
Şekil 5.3.	Üretilmesi hedeflenen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapısı.....	42
Şekil 5.4.	Mekanik işlemlerin gerçekleştirildiği gezegensel değirmen ve paslanmaz çelik havanın resmi.....	43
Şekil 5.5.	a) doktor blade ile elektrot çamurunun sıvanması ve kurutulan elektrotların uygun boyutta kesilmesini, b) CR2016 test hücresinin parçaları ve birleştirme sonrası görüntüsünü ve c) CR2016 test hücrelerinin hazırlandığı eldivenli kutunun resimleri.....	49
Şekil 5.6.	Silisyum kompozit elektrotlardan elde edilebilecek muhtemel Nyquist eğrileri.....	53

Şekil 6.1.	a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) bakır kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) bakır kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.	59
Şekil 6.2.	Kaplanmamış ve farklı CuSO ₄ konsantrasyonları kullanılarak bakır kaplanmış silisyum tozlarının X-ışınları kırınım sonuçları....	60
Şekil 6.3.	Farklı CuSO ₄ konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.....	61
Şekil 6.4.	a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CuSO ₄ konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Cu kompozit tozların SEM resimleri.....	62
Şekil 6.5.	Silisyum tozunun SEM kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.....	63
Şekil 6.6.	Kaplanmamış ve farklı CuSO ₄ konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Cu kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.....	64
Şekil 6.7.	Üretilen Si/Cu kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.....	65
Şekil 6.8.	a)10 g/l, b)20 g/l ve c)40 g/l CuSO ₄ kullanılarak üretilen Si/Cu kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.....	66
Şekil 6.9.	Kaplanmamış ve farklı CuSO ₄ konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.....	67
Şekil 6.10.	a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) nikel kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) nikel kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.....	69
Şekil 6.11	Kaplanmamış ve farklı NiCl ₂ konsantrasyonları kullanılarak nikel kaplanmış silisyum tozlarının X-ışınları kırınım sonuçları.....	69
Şekil 6.12.	Farklı NiCl ₂ konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.....	71
Şekil 6.13.	a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l NiCl ₂ konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Ni kompozit tozların SEM resimleri.....	72
Şekil 6.14.	Nikel kaplanmış silisyum tozunun kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.....	73

Şekil 6.15.	Kaplanmamış ve farklı NiCl_2 konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Ni kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.....	73
Şekil 6.16.	Üretilen Si/Ni kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.....	74
Şekil 6.17.	a)10 g/l, b)20 g/l ve c)40 g/l NiCl_2 kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.....	75
Şekil 6.18.	Kaplanmamış ve farklı NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.....	76
Şekil 6.19.	a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) kobalt kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) kobalt kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.....	78
Şekil 6.20.	Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonları kullanılarak kobalt kaplanmış silisyum tozlarının X-ışınları kırınım sonuçları..	79
Şekil 6.21.	Farklı CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.....	80
Şekil 6.22.	a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Co kompozit tozlarının SEM resimleri...	81
Şekil 6.23.	Kobalt kaplanmış silisyum tozunun kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.....	81
Şekil 6.24.	Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Co kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.....	82
Şekil 6.25.	Üretilen Si/Co kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.....	83
Şekil 6.26.	a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CoSO_4 kullanılarak üretilen Si/Co kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.....	84
Şekil 6.27.	Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.....	85
Şekil 6.28.	Nano bakır taneleri ile kaplanmış silisyum tozunun elektrokimyasal test sonrası davranışı.....	87
Şekil 6.29.	Takviyesiz silisyum elektrotun a) SEM resmi ve b) EDS analizi...	88

Şekil 6.30.	SC10 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.....	89
Şekil 6.31.	SC30 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.....	90
Şekil 6.32.	SC50 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.....	91
Şekil 6.33.	Takviyesiz silisyum ve SC10, SC30, SC50 nanokompozit elektrotların XRD analizi.....	92
Şekil 6.34.	a) SC10, b) SC30 ve c) SC50 nanokompozit elektrotların dönüşümlü voltametri eğrileri.....	93
Şekil 6.35.	Takviyesiz silisyum elektrotun şarj-deşarj davranışı.....	94
Şekil 6.36.	SC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı.....	94
Şekil 6.37.	SC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı.....	95
Şekil 6.38.	Şekil 6.38. SC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı...	96
Şekil 6.39	a) SC10, b)SC30 ve c) SC50 nanokompozit elektrotların çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist grafikleri.....	97
Şekil 6.40.	Şekil 6.40. Nyquist grafiklerine uydurulan eş devre.....	98
Şekil 6.41.	Takviyesiz silisyum, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların a) elektrokimyasal çevrim testleri ve b) kolombik verimlilik değerleri.....	99
Şekil 6.42.	SC50 nanokompozit elektrotların farklı akım hızlarında kapasite davranışı.....	101
Şekil 6.43.	SP nanokompozit yapısının a)SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi ve d) silisyumun EDS haratılama analizi.....	102
Şekil 6.44.	Üretilen SPC10 nanokompozitin SEM resmi ve EDS analizi.....	103
Şekil 6.45.	Üretilen SPC30 nanokompozitin SEM resmi ve EDS analizi.....	103
Şekil 6.46.	Üretilen SPC50 nanokompozitin SEM resmi ve EDS analizi.....	103

Şekil 6.47	Üretilen SPC30 nanokompozitin a),b) farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri, c),d) yüksek büyütme TEM resimleri ve e) EDS analizi.....	105
Şekil 6.48.	Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların XRD analizi.....	106
Şekil 6.49.	Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların Raman spektroskopisi analizleri.....	107
Şekil 6.50.	SP nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.....	108
Şekil 6.51.	SPC10 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.....	108
Şekil 6.52.	SPC30 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.....	109
Şekil 6.53.	SPC50 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.....	110
Şekil 6.54.	SP nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.....	110
Şekil 6.55.	SPC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.....	111
Şekil 6.56.	SPC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.....	111
Şekil 6.57.	SPC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.....	112
Şekil 6.58.	SP nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve sonrası nyquist eğrileri.....	112
Şekil 6.59.	SPC10 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve sonrası nyquist eğrileri.....	114
Şekil 6.60.	SPC30 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve sonrası nyquist eğrileri.....	114
Şekil 6.61.	SPC50 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve sonrası nyquist eğrileri.....	115
Şekil 6.62.	Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların a) elektrokimyasal çevrim testleri ve b) kolombik verimlilik değerleri.....	116
Şekil 6.63.	Üretilen SPC30 nanokompozit elektrotun farklı akım hızlarında kapasite davranışı.....	118

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Akımsız kaplama banyosunda kullanılan indirgeyiciler ve özellikleri.....	15
Tablo 4.2.	Mekanik alaşımlamanın öznelikleri.....	15
Tablo 4.3.	Mekanik alaşımlamanın kilometre taşları	17
Tablo 5.1.	Akımsız bakır (Cu) kaplama banyosu	38
Tablo 5.2.	Akımsız nikel (Ni) kaplama banyosu	38
Tablo 5.3.	Akımsız kobalt (Co) kaplama banyosu	38
Tablo 5.4.	Si/ÇDKNT üretimi için başlangıç malzemeleri, mekanik alaşımlama parametreleri ve üretilen kompozit elektrotların kodları.....	44
Tablo 5.5.	Si/KNF/ÇDKNT üretimi için başlangıç malzemeleri, mekanik alaşımlama parametreleri ve üretilen kompozit elektrotların kodları.....	45
Tablo 6.1.	Üretilen Si/Cu Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.....	68
Tablo 6.2.	Üretilen Si/Ni Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.....	77
Tablo 6.3.	Üretilen Si/Co Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.....	86
Tablo 6.4.	Üretilen Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotların çevrim öncesi, R _{sei} , R _{int} ve R _{ct} değerleri.....	98
Tablo 6.5.	Üretilen takviyesiz Si, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların belirli çevrimlerden sonra deşarj kapasite değerleri .	100
Tablo 6.6.	Üretilen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların çevrim öncesi, R _{sei} , R _{int} ve R _{ct} değerleri.....	115

Tablo 6.7. Üretilen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasite değerleri..... 118

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, silisyum, bakır, nikel, kobalt, ÇDKNT, KNF, akımsız kaplama, mekanik alaşımlama, kompozit elektrot

Günümüzde lityum iyon piller, bilgisayarlar, cep telefonları, tabletler ve elektrikli araçlar olmak üzere birçok alanda güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari lityum iyon pillerde kullanılan grafit anot ve lityum metal oksit katot malzemeler sahip oldukları düşük spesifik kapasite değerleri ile günümüz ihtiyaçlarına cevap verememektedir. Günlük hayatımızda akıllı telefon şarjlarının bir veya iki gün içerisinde bitmesi bunların başında gelmektedir. Ayrıca ticari lityum iyon pillerde kullanılan şuan ki anot ve katot malzemeleri elektrikli araçların hızlı şarj edilebilme ve daha uzun süre seyahat edilebilme özelliklerini sınırlamaktadır. Bu nedenle ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerdeki anot ve katot malzemelerine alternatif yüksek spesifik kapasiteye sahip anot ve katot malzemeleri araştırılmaktadır. Alternatif anot malzemeleri arasında silisyum sahip olduğu 4200 mAh/g spesifik kapasite ile en yüksek spesifik kapasiteye sahip anot malzemesidir. Ancak silisyum elektrotun şarj ve deşarj işlemleri sırasında gösterdiği yüksek hacimsel genleşme ve düşük iletkenlik özelliği elektrottun parçalanmasına sebep olmaktadır. Silisyum esaslı elektrotlardaki bu sorunu engellemek için iki farklı strateji ortaya konulmuştur. Bunlardan bir tanesi Cu, Ni, Co v.b inaktif metalik katkıları ile silisyum esaslı elektrotların sünekliğini ve iletkenliğini arttırmaktır. Bir diğeri ise KNT, KNF ve grafit gibi yüksek iletkenlik ve mekanik özelliklerine sahip aktif karbon içerikli malzemelerin takviye edilmesidir.

Bu doktora tez çalışmasında iki farklı bakış açısıyla ve iki farklı üretim yöntemi kullanılarak silisyum esaslı kompozit elektrotların elektrokimyasal özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İlk bakış açısında akımsız kaplama yöntemi kullanılarak silisyum tozlarının yüzeyi kabuk:çekirdek yapısı oluşturacak şekilde bakır, nikel ve kobalt gibi metalik bileşenler ile kaplanmıştır. Bu sayede hem elektrotun iletkenliği artırılmış hem de hacim genleşmesine karşın gerilim tamponlama etkisi sağlanmıştır. Üretilen bu kompozitler arasında 40 g/l NiCl₂ hammaddesi kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit 30 çevrim sonunda gösterdiği 246 mAh/g deşarj kapasitesi ile en iyi elektrokimyasal reaksiyonu göstermiştir. Diğer bakış açısında ise mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotlar üretilmiştir. Burada ise ÇDKNT ve KNF'in sahip olduğu yüksek iletkenlik ve mekanik mukavemet özellikleri ile elektrotların elektrokimyasal özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda özellikle ÇDKNT miktarının kompozit elektrotların elektrokimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu kompozit elektrotlarda ise ağırlıkça %30 ÇDKNT içeren Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrot 100 çevrim sonunda 1127 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.

ACTIVE AND INACTIVE COMPONENT SILICON BASED NANOCOMPOSITE ANODES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithium-ion battery, silicon, copper, nickel, cobalt, MWCNT, CNF, electroless coating, mechanical alloying, composite electrode

Nowadays, lithium ion batteries have been used as power sources in many areas such as computers, mobile phones, tablets and electrical vehicles. However, graphite anode and lithium metal oxide cathode materials used in commercial lithium ion batteries unable to meet the needs today with low specific capacities. In our daily life, the one of the most problem is failed charge of the smart mobiles in one or two days. Moreover, the used anode and cathode materials in commercial lithium ion batteries is limited to high charge rate and travel to long distance properties of electric vehicles. Therefore, it is researched that high specific capacity alternative anode and cathode materials instead of commercially used anode and cathode materials. Silicon, which has the 4200 mAh/g specific capacity, is the highest capacity in alternative anode materials. But huge volume change and low electrical conductivity of the silicon leads to pulverization of the electrode during charge and discharge. It has been presented two strategies to overcome these problems in silicon based electrodes. One of them is supporting of silicon based electrodes with inactive metallic additives such as Cu, Ni, Co etc. due to increasing ductility and conductivity of the electrodes. Another one is reinforcing high conductive and mechanical strength active carbon sources such as CNT, CNF and graphene.

In this PhD thesis, it was studied that enhancing electrochemical properties of the silicon based composites using two different production methods with two different perspectives. In the first perspective, surface of the silicon powders were coated with metallic compounds such as copper, nickel and cobalt to obtain core:shell structure by electroless coating method. By this way, both increasing electrode conductivity and strain buffering effect was provided against volume change of electrode. Among produced composites, Si/Ni composite electrode produced (40 g/l NiCl₂) exhibited 246 mAh/g discharge capacity after 30 cycles, which showed the best electrochemical reaction. In another perspective, Si/MWCNT and Si/CNF/MWCNT composite electrodes were produced by mechanical alloying process. In this composite structure, it was studied to enhance electrochemical reaction of the electrodes by high conductive and mechanical properties of MWCNT and CNF. Especially, it was investigated effect of MWCNT amount in composite structure on the electrochemical properties of the composite electrodes. Among produced composite electrodes, Si/CNF/MWCNT composite electrode reinforced 30 wt.% MWCNTs showed 1127 mAh/g discharge capacity after 100 cycles.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada ki toplam petrol talebinin 2030 yılında 1500 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Bu enerji talebi, enerji ihtiyacının karşılanmasına yönelik baskı oluşturmakta ve alternatif enerji kaynaklarına yönelme konusunda Ülkelerde bir baskı oluşturmaktadır [1,2]. Ayrıca, fosil yakıtlardan elde edilen enerji, arzu edilmeyen sera gazları açığa çıkarmaktadır ve yenilebilir enerji kaynakları bu emisyon probleminin çözümüne yardımcı olabilecek en büyük araç olarak görülmektedir [3]. Aynı zamanda eğer günümüzde petrol kullanılan araçların % 30'u yenilebilir enerji kaynakları ile elde edilen enerjiyi kullansa talep edilen petrol miktarı %22 azalacaktır [4]. Bu nedenle güneş ve rüzgâr enerjileri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjilerin sağlanması giderek artan bir şekilde talep görmektedir. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynaklarında enerji verimliliği sürekli aynı oranda değildir. Bu nedenle bu enerjilerin verimli bir şekilde depolanması gerekir. Elektrik enerjisi depolama cihazlarının görevi, enerjiyi verimli bir şekilde depolayıp, elektrik şebekesine kesintisiz bir elektrik enerjisi sağlamaktır. Bütün elektrikli cihazlarda, enerji depolama cihazlarına ihtiyaç olduğundan enerji depolama cihazlarının gelişimine yoğun bir şekilde ihtiyaç duyulmuştur [5, 6].

Kimyasal enerji depolama teknolojilerinin başında şarj edilebilir lityum iyon piller gelmektedir. Lityum iyon piller ticari olarak 1991 de Sony tarafından ilk kez üretilmiş ve geleceğin şarj edilebilir pilleri olarak ortaya çıkmıştır. Lityum iyon pillerin elektrikli cihazlar ve hareketsiz güç sistemlerinde kullanılması arzulanmıştır. Günümüzde ise portatif enerji depolama cihazlarında neredeyse tamamen lityum iyon piller, şarj edilebilir pil olarak kullanılmaktadır. Geleceğe dönük olarak, benzin ile çalışan araçların yerini tamamen elektrikli araçların alacağı düşünülmektedir. Bunun için lityum iyon pillerden yüksek enerji ve güç yoğunluğu, hızlı şarj yeteneğine karşın uzun deşarj sürelerinin sağlanması gereklidir [6,7].

Lityum iyon piller şuanda geniş bir şekilde güç kaynağı uygulamalarında, dijital kamera, diz üstü bilgisayarlar, telefon ve video kamera pilleri gibi alanlarda kullanılmaktadır. Diğer şarj edilebilir pillerle karşılaştırıldığında, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu, düşük maliyetler ile daha hızlı şarj edilebilme özelliği ve yüksek çevrim ömrüne sahiptir [8]. Lityum piller üzerine yapılan ilk çalışmalarda metalik lityumlar kullanılmış ancak özellikle lityum metalinin nem ile yüksek reaktiviteye sahip olması bu pillerde yanmalara ve patlamalara sebep olmuştur. Ayrıca lityum metali uzun çevrimlerde dentritik büyüme göstermesinden ötürü pilin kısa devre olmasına sebep olması lityum metalinin bu pillerde anot kullanılmasını engellemiştir. Bu nedenle lityum iyon pil çalışmalarında, lityum anot yerine karbon anot kullanımı başlamış ve bu problem çözülmüştür. Ancak kullanılan karbon anotun kapasitesi metalik lityumdan oldukça düşüktür [9].

Ticari lityum iyon pillerde genel olarak karbon anot malzemesi olarak grafit kullanılmakta ve grafit anotta yaklaşık olarak 372 mAh/g deşarj kapasitesi göstermektedir. [10]. Daha açık bir ifadeyle, bir gram ağırlığına sahip bir grafit elektrot bir saat içerisinde teorik olarak 372 mA' lik bir akım sağlayabilmektedir. Grafitin göstermiş olduğu bu düşük kapasite değeri, günlük hayatta kullandığımız taşınabilir akıllı telefonlar, diz üstü bilgisayarlar, ipad v.b. cihazların kullanımını ve gelişimini sınırlamaktadır [11]. Akıllı telefonların şarjlarının 1 veya 2 gün içerisinde bitmesi, günlük hayatta karşılaştığımız en büyük sorunlardan bir tanesidir. Kullanılan grafit anot, aynı zamanda lityum iyon pillerin kullanıldığı elektrikli araçların yaygınlaşması konusunda da sınırlamalar getirmektedir. Örneğin günümüzde üretilen elektrikli arabalar tam olarak şarj edildikleri takdirde maksimum 150 km yol alabilmektedir ve bu mesafe elektrikli arabaların hayatımızın bir parçası haline gelmesini kısıtlamaktadır. Diğer bir konu ise elektrikli arabaların şarj edilebilme durumlarıdır. Elektrikli arabalar standart şarj durumunda yaklaşık 6 saat'te tam olarak şarj edilebilmektedir. Hızlı şarj durumunda bu süre 30 dakika ile 1 saat arasında değişmektedir. Ancak hızlı şarjda, lityumun hızlı bir şekilde elektrota girmeye zorlanması elektrotların ömrünü kısaltmaktadır. Bu yüzden grafit alternatif olabilecek ve lityuma ev sahipliği yapabilecek Sn, Si, Sb, Al, v.b yeni anot malzemeleri gösterdikleri yüksek kapasite değerleri ile alternatif anot malzeme çalışmalarında kullanılmaktadır [12]. Bu alternatif anot malzemeleri arasında

silisyum en yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip olması ile gelecek nesil anot malzemesi olarak görülmektedir. Bir silisyum atomu maksimum 4.4 lityum atomu ile birleşerek $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımı oluşturmaktadır [13,14] ve bu alaşımın teorik kapasitesi yaklaşık 4200 mAh/g'dır. Bu kapasite değeri geleneksel karbon/grafit anotlardan yaklaşık olarak 11 kat daha fazladır [15]. Bu nedenle lityum iyon piller için anot malzemesi olarak en büyük aday silisyumdur. Ancak silisyum anotların, pratik uygulamalara aktarılması konusunda çok ciddi sorunlar vardır. Örneğin saf silisyum çok yüksek bir spesifik kapasiteye sahip olmasına rağmen, çok hızlı bir şekilde kapasite kaybı göstermekte ve birkaç çevrim sonrasında nerdeyse kapasitesinin tamamını kaybetmektedir. Bu durum lityumun silisyum kafesine girmesi sonucu oluşan büyük hacim değişimine (yaklaşık %400) bağlanmaktadır [16-18]. Çünkü şarj durumunda lityumun silisyum kafesine girmesiyle meydana gelen hacim genişmesi, deşarj sırasında lityum iyonlarının elektrotu terk etmesi ile büzülme davranışına dönüşmekte ve birkaç çevrim sonra oluşan gerilmeler, çatlakların oluşmasına ve oluşan bu çatlaklarda elektrotun parçalanmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla elektrotların kapasite kararlılıklarını korumak ve çevrim ömürlerini arttırmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmış ve temel olarak üç farklı bakış açısı geliştirilmiştir. Bu bakış açılarından bir tanesi Cu, Ni, Mo, Co v.b aktif olmayan (lityum ile reaksiyona girmeyen) sünek ve iletkenliği yüksek olan elementlerin ilave edilmesidir [19-21]. Diğer bir yöntem ise amorf karbon, karbon fiber, karbon nanotüp ve grafen gibi aktif olan (lityum ile reaksiyona giren) karbon içerikli malzemelerin kullanılmasıdır [22-25]. Üçüncü yöntem ise hem inaktif hemde aktif yapıların birlikte kullanılmasıdır [26, 27].

Yapılan sayısız çalışmaya rağmen silisyum esaslı elektrotların yüksek çevrimlerde kapasite korunumları hala başarısızdır. Ancak literatür çalışmaları Cu, Ni ve Co gibi metalik ilavelerin sünek, iletken yapısı ve plastik deformasyona uğrayabilme kapasiteleri ile silisyum anotta meydana gelen gerilmeyi tamponlama ile dağıttığı ve iletkenliğin artırılması ile silisyum anodun lityum iyonları ile gösterdiği reaksiyon kinetiğini arttırıldığından bahsedilmiştir [28, 29]. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) göstermiş olduğu mükemmel elektrik iletkenliği, mekanik özellikleri, yüksek esnek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile günümüzde yoğun bir ilgi görmekte ve elektrokimyasal enerji depolama alanında, lityum pil elektrotların geliştirilmesi

konusunda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [30,31]. Silisyum anotların kapasitelerini arttırmada ÇDKNT elektrotların sahip olduğu yüksek iletkenlik ve mekanik özellikleri ÇDKNT'lerin silisyum esaslı elektrotlarda kullanılmasının temel iki sebebi olarak görülmektedir. Çalışmalardaki genel amaç, genellikle ÇDKNT'ler üzerine silisyum tanelerinin biriktirerek, lityum ile reaksiyona giren silisyum kristalinin ÇDKNT'ler boyunca akım transferini rahat gerçekleştirmesi, sahip olduğu yüksek mekanik özellikler ile elektrotta çatlak ilerlemesini ve elektrotun akım toplayıcı ile bağlantısının kopmasını engellemesi olarak görülmektedir [32,33]. Benzer uygulamalar KNF'ler üzerine'de gerçekleştirilmiş ancak ÇDKNT'lerin daha yüksek mekanik ve iletkenlik özelliğine sahip olması, araştırmacıları genellikle ÇDKNT'lerin kullanılmasına yöneltmiştir [34].

Bahsedilen aktif ve inaktif katkılar ile silisyum esaslı kompozit elektrotların üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Literatür incelendiğinde genellikle metalik Cu, Ni ve Co v.b. inaktif metalik katkılar fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile üretilirken, ÇDKNT ve KNF gibi aktif katkılar, kimyasal buhar biriktirme (CVD), PVD veya mekanik alaşımlama gibi yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Silisyum esaslı kompozit elektrotların hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılmasına rağmen toz metalurjisi yöntemleri kullanılarak elektrotların hazırlanması ve üretilmesi ticari uygulamalara en kolay geçilebilecek yöntem olarak görülmektedir. Bunun sebebi günümüzde üretilen ticari lityum iyon pil elektrotlarının toz grafitler veya toz LiMO_2 yapılarından üretiliyor olmasıdır [35]. Yani eğer kararlı ve yüksek çevrim ömrüne sahip bir silisyum esaslı elektrot toz formunda üretilebilirse, bunun ticari uygulamalara aktarılması çok kolay olacaktır.

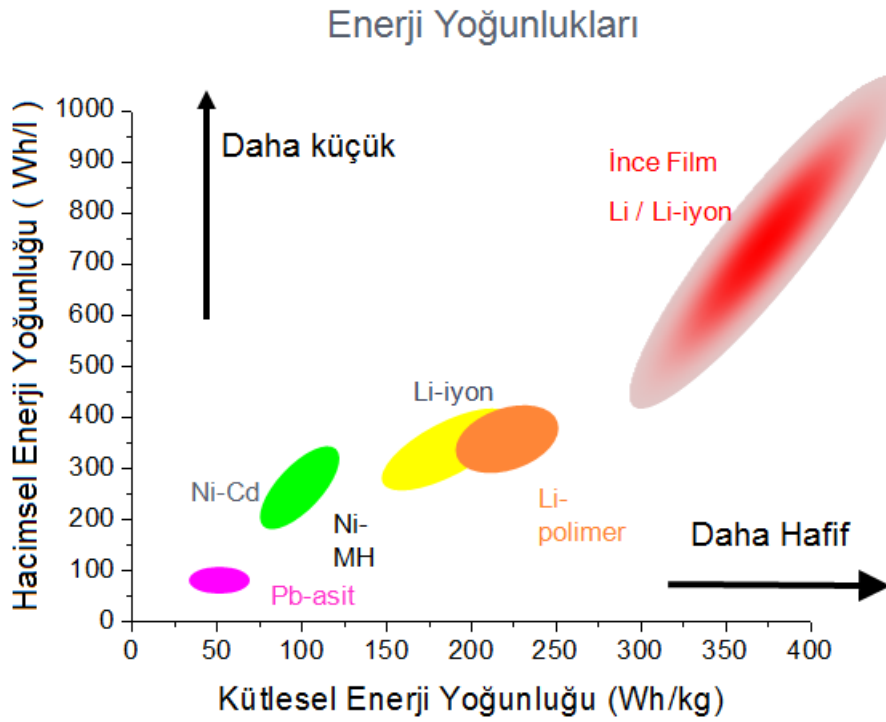
Bu tez çalışmasında silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin artırılmasında iki farklı bakış açısı geliştirilmiş ve bu yaklaşımlar iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerden ilki, akımsız kaplama yöntemi kullanılarak, silisyum toz yüzeylerinin metalik nano taneli Cu, Ni ve Co ile kaplanmasıdır. Literatürde Cu, Ni ve Co kaplamalar ile ilgili birkaç yayın ile karşılaştırılabilir ancak akımsız kaplama tekniği kullanılarak silisyum tozlarının kaplanması ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ilk kez bu tez çalışması ile gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak

Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar üretilmiştir. Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar üzerine birçok çalışma vardır ancak nano silisyum tozları kullanılarak, ÇDKNT miktarının silisyum esaslı elektrotlar üzerine etkisi tam olarak incelenmemiştir. Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların üretimi için mekanik alaşımlama yöntemi ile birlikte ısıtma işlemi tekniği kullanılmıştır. KNF kaynağı olarak Polyacronitrille (PAN) kullanılmış ve ısıtma teknikleri ile elektrot yapısında PAN esaslı KNF yapıları elde edilmiştir. Üretilen Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar üretim tekniği, elde edilen morfolojik yapı ve ÇDKNT miktarının morfolojiye ve elektrokimyasal sonuçlara etkisinin incelenmesi ile özgün değerlere sahiptir.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Piller hayatımızın her alanında yerini almış günlük hayatta hayatımızın önemli bir parçasıdır. Kişisel amaçlarla veya ev kullanımlarında bir aile Amerika'da ortalama 50 pil tüketmektedir. Elektronik teknolojilerinde ve elektrikli araçlar ile ilgili diğer alanlardaki gelişmeler, kütleyle bağlı olarak yüksek güç üreten şarj edilebilir pillerin gelişimini gerekli kılmaktadır. Lityum piller şarj edilebilir piller arasında hem yüksek enerji yoğunluğuna hem de spesifik enerjiye sahip olduğu için yüksek güç uygulamalarında şarj edilebilir piller arasında öne çıkmaktadır. Şekil 2.1'de şarj edilebilir pillerin spesifik enerji ve enerji yoğunluğu grafiği gösterilmiştir [36,37].



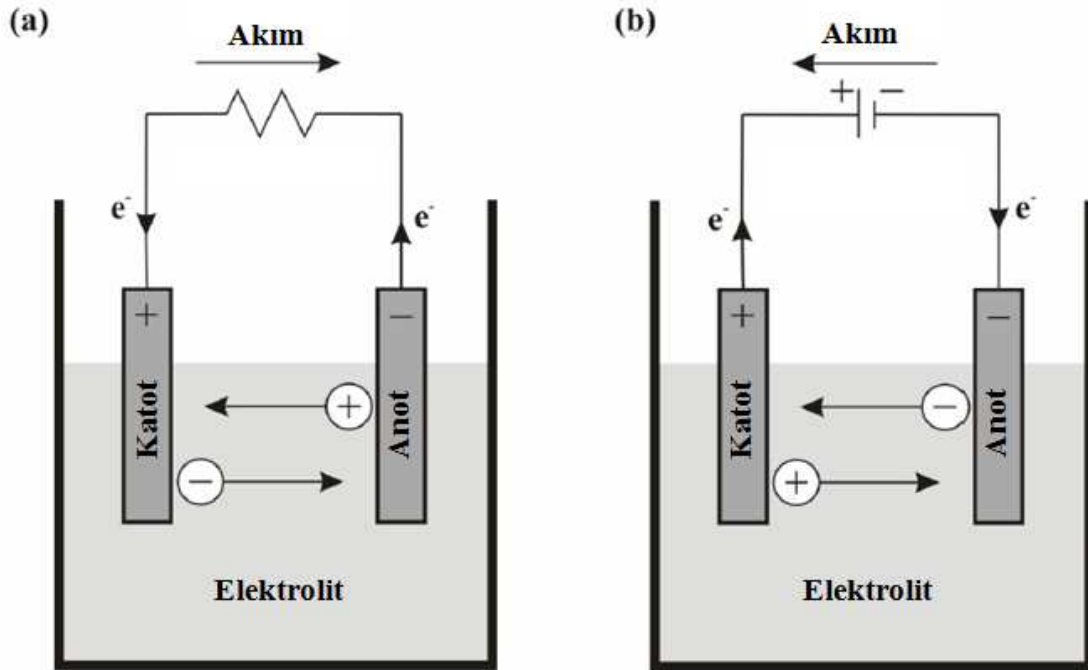
Şekil 2.1. Şarj edilebilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları [38].

2.2. Temel Pil Kavramları

2.2.1. Çalışma prensibi

Bir pil gerekli voltaj ve kapasitenin sağlanması için iki veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin seri, paralel veya hem seri hem paralel bağlanması ile oluşur. Pil, terimi elektrokimyasal güç sağlayan, birkaç elektrokimyasal hücreden meydana gelen cihaz anlamına gelir [36].

Bir elektrokimyasal hücre, elektrotlarında meydana gelen redoks reaksiyonları ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisi olarak depolar. Eğer gerçekleşen bu redoks reaksiyonları tersinir değilse birincil piller veya şarj edilemeyen piller olarak isimlendirilir. Eğer gerçekleşen reaksiyonlar tersinir ise ikincil piller yani şarj edilebilir piller olarak isimlendirilir. İkincil pillerin şematik gösterimi Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere bir pil temel olarak üç ana aktif bileşenden oluşmaktadır [39-43].



Şekil 2.2. İkincil pillerin a) şarj ve b) deşarj sırasında çalışma durumu [36]

Negatif Elektrot; deşarj boyunca oksidasyonun gerçekleştiği bölge olarak isimlendirilir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi oksidasyon reaksiyonu sırasında

elektronlar serbest kalır ve dış devreden elektronlar diğer elektroda transfer olur. Hücre şarj edildiğinde ise bu reaksiyonun tam tersi meydana gelir [36].

Pozitif Elektrot; Hücre deşarj olurken elektrokimyasal indirgemenin meydana geldiği bölgedir. Pil şarj edildiğinde bu reaksiyonun tam tersi gerçekleşir [36].

Elektrolit; iyonların elektroda doğru hareketine izin verir ve devreyi tamamlar. Elektrolitler genellikle tuzlu, alkali, veya asidik çözeltilerdir. Ancak polimerik veya katı elektrolitlerde kullanılabilir [36].

Hücre deşarj olduğunda anot terimi negatif elektrot için ve katot pozitif elektrot için kullanılır. Piller için pratik elektrot malzemelerin seçimi oldukça önemlidir. İyi bir elektrot aşağıdaki gereksinimleri sağlamalıdır [36].

1. Yüksek potansiyele sahip katot ve düşük potansiyele sahip anot
2. Deşarj boyunca sınırlı bir potansiyel değişimi
3. Düşük ağırlık, yüksek spesifik kapasite (Ah/kg)
4. Düşük yoğunluk, yüksek hacim kapasitesi (Ah/L)
5. İyi bir elektronik iletkenlik, iyi bir iyon difüzyonu
6. Diğer pil bileşenlerine karşı kararlılığa sahip
7. Düşük maliyet
8. Güvenlik
9. Düşük toksisite

Elektrolit pil bileşenlerinin önemli bir diğer parçasıdır ve hücre içerisinde anot ve katot arasında bulunarak iyon transferini sağlayan iyonik iletken olarak tanımlanır. Tipik bir sıvı elektrolit tuz ve bir çözücüden oluşmaktadır. Sürdürülebilir pil teknolojisi kararlı çevrim ömrü gösterecek güçlü elektrolitleri gerekli kılmaktadır. Bir elektrolit pillerde kullanılabilmesi için aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [36].

1. Yüksek iyonik iletkenlik
2. Pilin kendi kendine deşarjını engellemek için çok düşük elektronik iletkenlik
3. Hücrenin diğer bileşenleri ve elektrotlarla reaktifitesinin çok düşük olması
4. Belirlenen voltaj aralığında termodinamik ve kinetik olarak kararlı olması
5. Çalışma sıcaklığında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olması
6. Düşük maliyet, düşük toksisite ve güvenlik

2.3. Bazı Önemli Tanımlamalar

2.3.1. Hücre Voltajı

Bir elektrokimyasal hücrenin teorik voltajı E_{oc} (açık devre voltajı) elektrot malzemelerin termodinamik özelliklerine bağlıdır. Açık devre voltajı temel olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır (Eşitlik 2.1).

$$E_{oc} = \Phi_c - \Phi_a \quad (2.1)$$

Burada Φ_c ve Φ_a , sırayla katot ve anodun elektrokimyasal potansiyelidir. Ancak anot katot, gözlemlenen voltaj E_d her zaman E_{oc} değerinden daha düşük elde edilmektedir. Bunun sebebi hücrenin iç direncinden kaynaklanan kayıplar ve elektrotlardan kaynaklanan polarizasyon kayıplarıdır [36].

$$E_d = E_{oc} - (\eta^{(c)}_{act} + \eta^{(c)}_{conc}) - (\eta^{(a)}_{act} + \eta^{(a)}_{conc}) - iR_i \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de $\eta^{(c)}_{act}$ ve $\eta^{(a)}_{act}$ sırayla katot ve anodun aktivasyon polarizasyonları veya yük transfer aşırı voltajıdır. $\eta^{(c)}_{conc}$ ve $\eta^{(a)}_{conc}$ ise katot ve anottaki konsantrasyon polarizasyonunu ifade etmektedir. Konsantrasyon polarizasyonu yavaş difüzyondan dolayı elektrota yakın bölgelerdeki elektroaktif türlerin tükenmesi ve birikmesinden kaynaklanmaktadır. i uygulanan akım değerini ve R_i ise hücrenin iç direncini göstermektedir. Polarizasyon değerleri uygulanan akımın artması ile artmaktadır [36].

2.3.2. Kapasite

Elektrokimyasal kapasite C , elektrokimyasal reaksiyonları içeren toplam elektrik akımının miktarı olarak tanımlanır (Eşitlik 2.3).

$$C = \int_0^t i dt \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'deki galvonostatik proses Eşitlik 2.4'deki gibi yeniden yazılabilir

$$C = it \quad (2.4)$$

Kapasite birimi ya kolomb (C) veya sıklıkla kullanıldığı gibi amper-saat olarak gösterilir. (1Ah= 3600 C)

Her bir elektrotun kapasitesi içerdiği aktif malzeme miktarına göre belirlenir. Bir pil elektrodun spesifik kapasitesi (C_{elektrot}) genellikle mAh/g olarak ifade edilir. Burada kapasite, uygulanan akım (i), aktif elektrot malzemesinin ağırlığı (M) ve reaksiyonun gerçekleşme zamanı (t) ile aşağıdaki şekilde hesaplanır (Eşitlik 2.5) [36].

$$C_{\text{elektrot}} = it / M \quad (2.5)$$

2.3.3. C Hızı

C hızı, elektrotun teorik kapasitesine ulaşması için gerekli olan süreye bağlı olarak belirlenir. Örneğin elektrotun teorik kapasitesi bir saat şarj ve bir saat deşarj sonrası elde ediliyorsa, C hızı 1C olarak ifade edilir. İki saatte şarj ve iki saatte deşarj işlemi tamamlanıyorsa $C/2$ olarak ifade edilir [36].

2.3.4. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu

Spesifik enerji, depolanan toplam enerji miktarını ifade etmektedir ve uygulanan voltaj ve kapasitenin bir ürünü olarak ortaya çıkar. Spesifik enerjinin birimi kilogram

başına Watt-saat (Wh/kg) olarak ifade edilir. Hacimsel enerji yoğunluğu ise litre başına Watt-saat (Wh/L) olarak ifade edilir [36].

Depolanan enerjinin artması için voltaj ve kapasite değerleri maksimum olmalıdır. İkincil pillerde modern uygulamalar için tercih edilen durum düşük ağırlığa sahip pillerdir, böylece daha yüksek spesifik enerji elde edilebilir. Enerji yoğunluğu minyatür boyutlara sahip pillerin önemli bir karakteristiğidir. Bu pillerde ağırlık yerine elektrotun boyutları daha önem kazanmaktadır [36].

2.4. Lityum İyon Piller

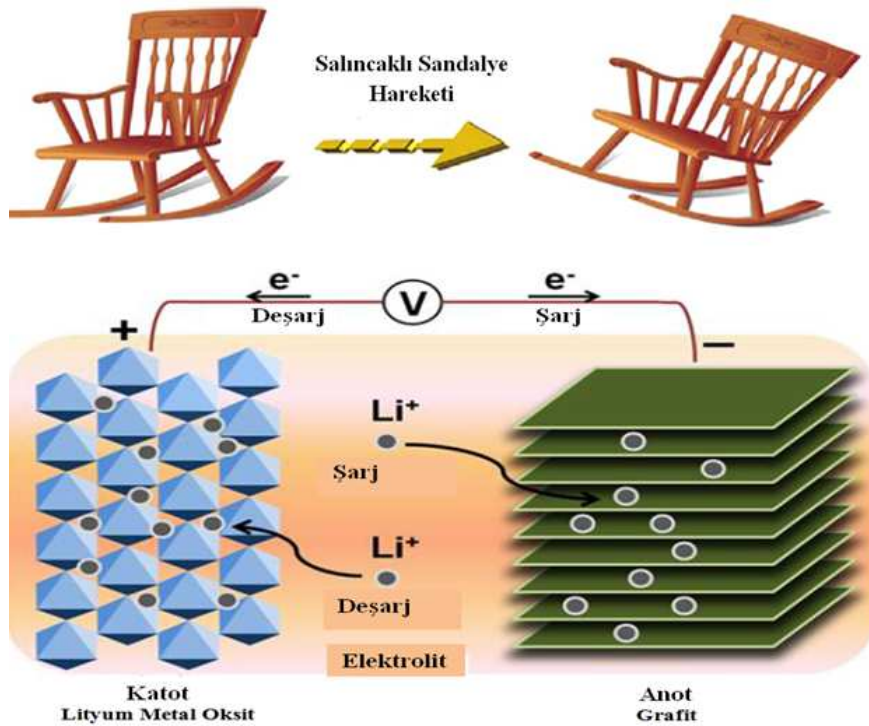
Lityum bilinen en hafif metal olması (yaklaşık ağırlığı - 6.94 g/mol, yoğunluk – 0.53 g/cm³) ve en yüksek elektropozitif element olması nedeniyle pil araştırmalarında en öne çıkan malzeme olmuştur [44]. Lityumun düşük elektronegativitesi yüksek hücre voltajı sağlarken, düşük atomik ağırlığı her elektron tranferine karşılık daha yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. 1960'ların sonlarında Matsushita şirketi tarafından birincil Li/(CF)_n pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra, pozitif elektrot olarak tabakalı yapıya sahip titanyum disülfür TiS₂ ve molibden disülfür MoS₂ elektrotlar geliştirilmiş ve bu malzemeler şarj edilebilir pillerin önünü açmıştır.

Grafit anot ve metal oksit katot temelli lityum iyon piller 1990'larda ticari uygulamalara geçiş yapmış ve günümüzde hala etkisini devam ettirmektedir [44-46]. Lityum iyon piller hem katotta hemde anotta lityumun ev sahibi edilmesi ile çalışır. Pil deşarj sırasında lityum iyonları anodu terk ederek katot tabakaları arasına yerleşir. Bu durum, şarj durumunda lityum iyonlarının ters yönde hareket etmesi ile sonuçlanır. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi bu hücreler salıncaklı sandalye sistemine benzetilir ve şarj-deşarj sırasında lityum iyonları elektrotların arasına girer ve geri çıkar. Lityum iyon pillerin temel yapısında anot, katot, elektrolit ve ayıraç olmak üzere dört temel bileşen vardır [36].

2.4.1. Elektrolitler

Lityum iyon pillerde yeterli polarlığa sahip yeterli lityum tuzunu çözebilen susuz çözücüler kullanılır. Lityum iyon pillerde beş farklı elektrolit kullanılmaktadır.

1. Sıvı elektrolitler
2. Polimer jel elektrolitler
3. Polimer elektrolitler
4. İyonik sıvılar
5. Seramik elektrolitler



Şekil 2.3. Ticari lityum iyon pilin şarj ve deşarj durumundaki davranışı ve benzetilen salıncaklı sandalye modeli [47].

Sıvı elektrolitler polar organik çözücülerde lityum tuzlarının çözülmesi ile hazırlanan solüsyonlardır. Sıvı elektrolit kompozisyonlarının optimize edilmesine yönelik literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Genellikle çözücüler lineer karbonatlar, esterler, eterler ve lityum perklorat LiClO_4 , hexafluoroarsenate LiAsF_6 , lityum tetrafloraborat LiBF_4 gibi farklı tuzlar içeren elektrolitler oldukça iletken, kararlı toksik olmayan, çevre dostu ve ucuz kavramları en uygun elektrolit bulunmaya

çalışılmıştır. En uygun elektrolitin bulunamamasına karşın, genel olarak ideal kullanım için bir elektrolit geliştirilmiştir. Bir çok çalışmada etilen karbonat (EC) ve genellikle dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) olmak üzere bir tane daha karbon içerikli bir çözücü ile LiPF_6 tuzunun çözüldüğü elektrolitler tercih edilmektedir. Polimer-jel elektrolitler, ticari sıvı elektrolitlerin jelleştirilmiş elektrolitleridir. Genellikle kullanılan polimer jel elektrolit bir organik çözücü içerisinde çözülmüş poly(vinylidene-fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP ve LiPF_6 'dır. Polimer elektrolitlerin avantajlarından biri sıvının polimer tarafından emilerek, hücre içersindeki sızıntıları engellemesidir [48].

Polimer elektrolitlerde, yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler hem lityum tuzunun çözünmesini artırırken hem de mekanik kararlılık sağlar. Bu elektrolitlerde genellikle polietilen oksit (PEO) veya diğer eter bazlı polimerler kullanılır. PEO iyi bir mekanik mukavemet sağlarken, iletkenlikte de makul bir artış sağlar. Ancak, 3,5V - 4,0V değerini aşan voltaj değerlerinde katotta meydana gelen oksidasyona karşın kararsız olduklarından bu malzemeler düşük voltajlı pillerde kullanılabilir.

İyonik sıvılar, elektrolit malzemelerinde umut vaat eden yeni bir sınıftır. Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olarak kalabilirler, uçuculukları düşüktür, bozunma sıcaklıkları yüksektir, tutuşma özellikleri çok düşüktür ve geniş bir voltaj aralığında kararlıdır. Ancak oda sıcaklıklarındaki yüksek viskozite değerlerinden dolayı ticari uygulamalara aktarılmamıştır [49].

İnorganik seramik elektrolitler ince film katı hal pillerinde kullanılır. Bu lityum iyon pil sistemi devre kartları ve yarı iletkenler için geliştirilmiştir. Mikroelektronik cihazlarda çipler veya devreler üzerinde güç kaynağı olarak ince film katı hal pilleri kullanılır. Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olması ve silisyum waferlar üzerine biriktirme teknikleri ile üretilebilirler. Lityum fosfor oksitür (LiPON) gibi iletken lityum malzemeleri bu hücrelerde elektrolit olarak kullanılabilir [50].

2.4.2. Ayıracılar

Sıvı elektrolitlerin kullanıldığı pillerde elektrotlar arasında fiziksel bağlantıyı kesecek ve lityum iyon transferine izin verecek bir ayıracın kullanılması gereklidir. Ayıracılar lityum iyon pil hücresi içerisinde herhangi bir reaksiyona katılmamasına rağmen, kullanılan ayıracın yapısı pilin enerji ve güç yoğunluğu karakteristiklerini, çevrim ömürlerini ve pilin güvenliğini etkilemektedir. Ayıracılar elektrolitler ve elektrolitlere karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı ve pil montajı sırasında meydana gelen mekanik zorlanmalara karşı güçlü olmalı. Yüksek iyonik iletkenlik için ıslatılabilirliği iyi olmalı, yeteli elektroliti emebilmeli ve gerekli gözeneğe sahip olmalıdır. Ayıracıların ince, yeterli gözeneğe sahip ve mekanik dayanımın yüksek olması istenir. Pil ayıracıları, mikroporlu polimer membranlar, dokusuz kumaş membranlar, inorganik kompozit membranlar olmak üzere üç gruba ayrılır. Polietilen esaslı poliolefin membranlar ve polipropilen veya karışımları güvenlik, maliyet ve performans avantajlarından dolayı en fazla tercih edilen membranlardır [51].

2.4.3. Katot malzemeler

Günümüzde grafit esaslı ve LiCoO_2 esaslı şarj edilebilir piller ticari uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle cep telefonları, kameralar ve diz üstü bilgisayarlar da LiCoO_2 katotların kullanımı çok yaygındır. Ancak, LiCoO_2 esaslı elektrotların karsız olması, lityumun LiCoO_2 yapısından ayrılması sonucunda oluşan $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ yapısının ($x > 0.5$ iken) uygulanan voltaj aralığını 4,2V'un altına sınırlaması ve pratik uygulamalardaki kapasitesinin (140 mAh/g) teorik kapasitesinden (273 mAh/g) oldukça düşük olması bu katodun kullanımındaki dezavantajlar olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca LiCoO_2 oldukça pahalı bir malzemedir ve Co'un dünya üzerindeki rezervi oldukça düşüktür. Bu nedenle özellikle büyük çaplı elektrotların kullanılacağı elektrikli araçlar için alternatif katot malzemesi arayışı başlamıştır [52,53]. Tabakalı geçiş metal oksit (LiMO_2) katotlar, Mn ve Ni gibi diğer geçiş metallerinin Co ile yer değiştirmesini amaçlar ve bu katotlar üzerine çok yoğun bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Üretilen LiMO_2 katotlar arasında LiCoO_2 ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ yapılarının bir katı eriyiği olan $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($0 < y <$

½) yapısı çok iyi bir elektrokimyasal göstermiş ve bu katot üzerine yoğun bir araştırma alanının oluşmasını sağlamıştır.

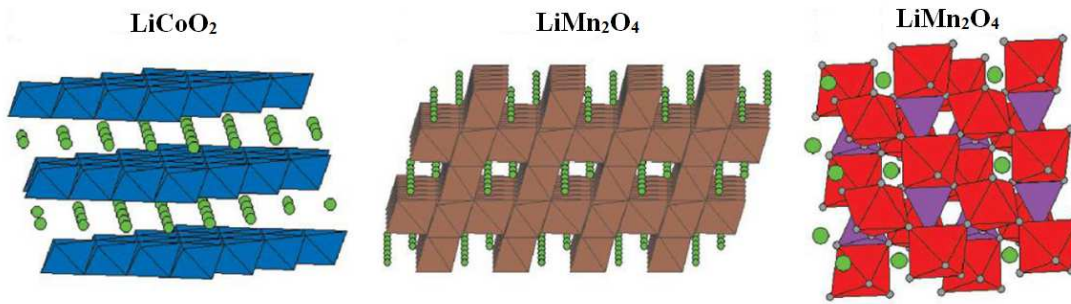
Tabakalı yapıların yanı sıra, spinel yapıya sahip olan LiMn_2O_4 katotlar ilk kez Tahackeray ve arkadaşları tarafından gündeme getirilmiştir. Bu elektrot sahip olduğu düşük toksisite ve maliyet ile önemli bir alternatif katot malzemesi olmuştur. Bu katodun çalışma voltajı yaklaşık 4,0V'dur ve termal kararlılığı LiCoO_2 yapısından oldukça iyidir. Bu katodun dezavantajı ise gösterdiği düşük spesifik kapasite (120 mAh/g) ve çevrim sırasında Mn^{3+} iyonu olarak elektrolit içerisine çözünmesi ile meydana gelen kapasite kayıplarıdır. İki boyutlu tabakalı malzemeler ile kıyaslandığında LiMn_2O_4 üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Üç boyutlu yapıya sahip olmasına karşın LiMn_2O_4 yapısı tabakalı yapılara benzemektedir. Bu benzerlik tabakalı-spinel kompozit katotların gelişimini sağlamıştır. Bu kompozit katotlar LiMn_2O_4 veya $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ve farklı tabakalı katotların karışımı ile elde edilir. Elde edilen bu kompozit yapı ile termal kararlılığı ve çevrim ömrü yüksek katotlar üretilmiştir [54-56].

Katot malzemelerinde en çarpıcı gelişme olivin tipi LiFePO_4 katotların kullanılmasıdır. LiFePO_4 katotların çalışma voltajı 3,4V'tur ve elde edilen kapasite değerleri teorik kapasitesine (170 mAh/g) yakındır. Ayrıca bu katotlar hiç kapasite kaybı göstermeden yüzlerce çevrim kararlılığını koruyabilmektedir. LiFePO_4 katotlar çevreye duyarlı, ucuz ve kararlı bir yapıya sahip olduğu için enerji depolama uygulamalarında büyük bir etki oluşturmuştur. LiFePO_4 katotlar ilk olarak Goodenough tarafından üretilmiş ancak düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı çok fazla ilgi görmemiştir. LiFePO_4 katotların elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için katyon doplama, karbon kaplama, partikül boyutunu küçültme, farklı üretim tekniklerinin denenmesi gibi farklı yaklaşımlar gerçekleştirilmiştir. Bu konuda en iyi çalışmalardan bir tanesi Chiang ve arkadaşları tarafından yapılmış ve çalışmalarında LiFePO_4 'ün elektriksel iletkenliğini sadece % 0,5 Nb doplayarak yaklaşık 10^{-9} S/cm değerlerinden 10^{-1} S/cm değerlerine indirmişlerdir. Ulaşılabileceği görülen bu iletkenlik değerleri LiFePO_4 katotları yüksek güç gerektiren sistemlerde tercih edilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.4'de tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 , spinel

yapıya sahip LiMn_2O_4 ve olivin yapıya sahip LiFePO_4 'ın yapıları gösterilmiştir [57-64].

2.4.4. Anotlar

2.4.4.1. Grafit anotlar

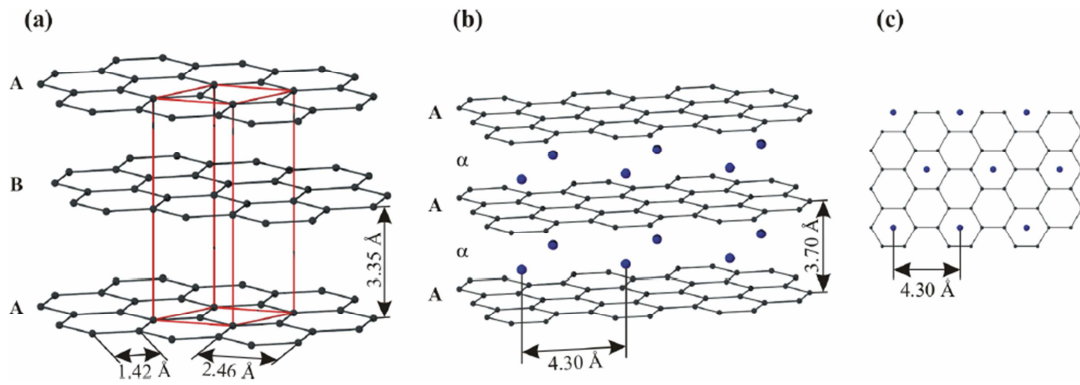


Lityum iyon piller için kullanılabilecek anotlar arasında hala karbonlar başı çekmektedir. Lityumun grafit tarafından ev sahibi edilmesi ilk kez 1976'nın başlarında rapor edilmiş ve 1990'lı yılların başlarında karbon esaslı lityum iyon piller ilk kez ticari uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [66].

Grafitler düzlemsel grafen tabakalarının istiflenmesiyle oluşan tabakalı yapılardır. Hekzagonal grafit ABABAB şeklinde istiflenmiş yapıdan oluşmaktadır. Her bir karbon atomu toplam altı lityum iyonuna ev sahipliği yaparak LiC_6 kompozisyonunu oluşturur ve bu durum 372 mAh/g'lık sınırlı bir kapasite değeri verir (Eşitlik 2.6).



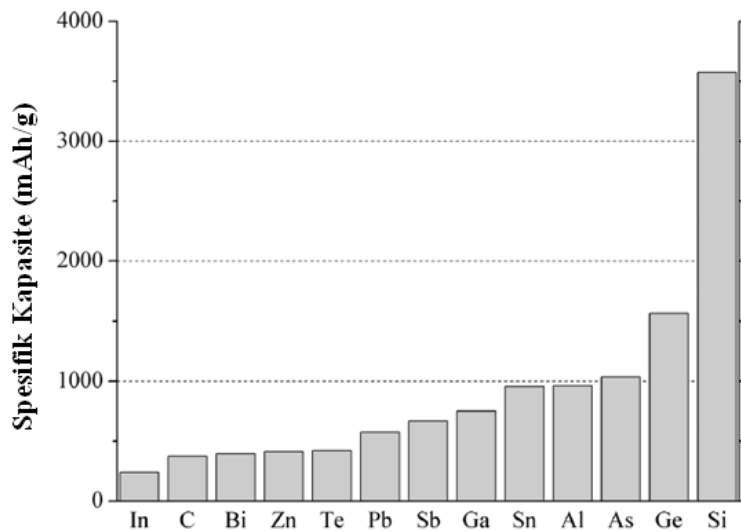
Grafen düzlemlerindeki istiflenme lityum girişi sırasında değişir ve grafen petekleri karşılıklı olarak yüz yüze gelir. Yani istiflenme dizisi AAA'ya dönüşür. LiC_6 oluşumunda grafitin tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık % 9 artar. Bu genişleme deşarj sırasında tekrar eski haline gelir (Şekil 2.5) [67].



Şekil 2.5. a) Hegzagonal grafit yapısı, b) LiC_6 yapısı ve c) LiC_6 yapısında lityumun düzlem dağılımı [36]

2.4.4.2. Lityum metal alaşımları

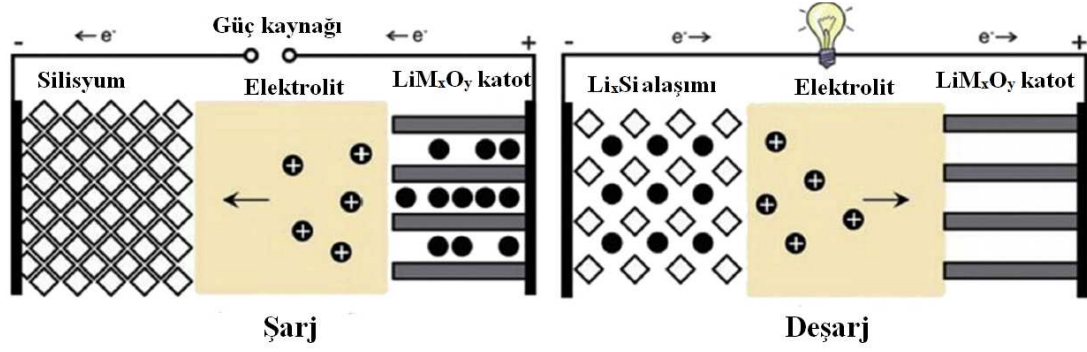
Birçok metal ile muhtemel elektrokimyasal lityum alaşımları 1971'in başlarında Dey tarafından ortaya konulmuştur. Şekil 2.6'da gösterildiği üzere bu malzemelerin spesifik kapasitesi grafit ve diğer karbon anotlardan oldukça yüksektir. Bu anot malzemeleri arasında maliyet, toksisite ve dünya üzerindeki bolluğuna bakıldığında alüminyum, kalay ve silisyum karbon anotlara alternatif anot malzemesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların arasında silisyum grafitten 11 kat, kalay ve alüminyumdan 4 kat daha fazla spesifik kapasiteye sahip olması ile öne çıkmaktadır. Bahsedilen yüksek kapasite avantajlarına rağmen, bu pillerin ticari uygulamaları sınırlıdır. Bunun sebebi ise bu elektrotlarda çevrim sırasında meydana gelen parçalanma sonucu akım toplayıcı ile bağlantının kesilmesidir [68,69].



Şekil 2.6. Grafit anoda alternatif metal ve yarı iletken anotların kapasiteleri [36].

BÖLÜM 3. SİLİSYUM ESASLI ANOTLAR

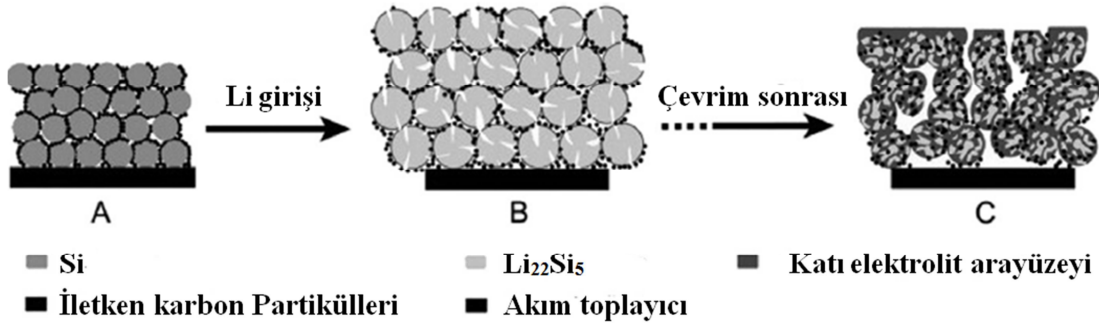
İncelenen alternatif anot malzemeleri arasında silisyum lityum ile reaksiyonu sonucunda oluşturduğu $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımıyla 4200 mAh/g'lık bir teorik kapasite göstermektedir. Bu değer alternatif anot malzemeleri arasında en yüksek spesifik kapasite değeridir. Şekil 3.1'de silisyum anot ve lityum metal oksit (LiM_xO_y) katot kullanılan bir lityum iyon pilin şematik gösterimi sunulmuştur [70-72].



Şekil 3.1. Silisyum anot ve Lityum metal oksit katot kullanılan bir lityum iyon pil hücrenin şarj ve deşarj durumu [3].

Ancak yaklaşık % 400'lerde gerçekleşen yüksek hacim değişimi, aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında bağlantının kopmasına yol açmakta ve bu durum kapasitenin hızlı bir şekilde düşmesi ile sonuçlanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek için fiziksel metotlardan kimyasal metotlara, organik yöntemlerden inorganik yöntemlere varana kadar birçok yöntem denenmiş ve hala denenmektedir. Bu yöntemler arasında silisyum malzemelere karbon ve metal gibi farklı bileşenlerin katkısı en fazla öne çıkan strateji olmuştur. Silisyum anotlarda şarj/deşarj sırasında elektrotta meydana gelen genleşme/daralma durumu bu elektrotların kullanımındaki en büyük engel olarak görülmektedir. Şekil 3.2'de silisyum partikülleri ile hazırlanmış elektrotun lityum girişi sonrası meydana gelen hacim genleşmesi ve çevrim sonrası dağılan tozların şematik gösterimi verilmiştir. Çünkü hacim genleşmesi ve daralmasıyla meydana gelen gerilme, elektrotlarda çatlakların oluşmasına ve dağılmasına sebep olmaktadır [73-77].

Bu bölümde silisyum anotların kapasitelerinin ve çevrim ömürlerinin artırılması için üretilen nano yapılı silisyum anotlar, silisyum/metal kompozit anotlar ve silisyum/karbon kompozit anotlar hakkında bilgi verilecek ve silisyum anotlar ile ilgili yapılan son çalışmalar tartışılacaktır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal test sonrası silisyum elektrotun yapısındaki bozunma [74].

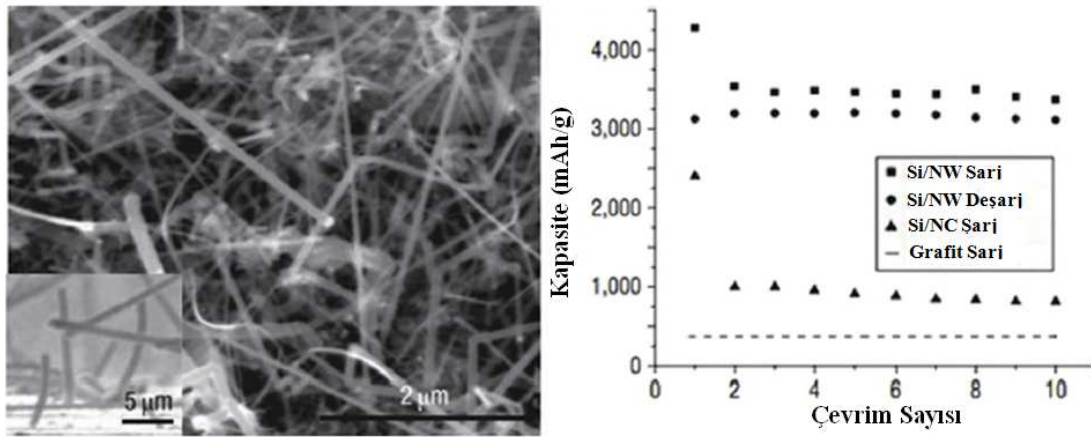
3.1. Nano Yapılı Silisyum Anotlar

Üretilen nano yapılı silisyum anotlarda, dört temel nano silisyum yapısı en öne çıkmıştır. Bunlar, içi boş silisyum kürecikleri, nano tüpler, nano teller ve gözenekli silisyum yapılarıdır [78].

İçi boş kürecik yapısına sahip silisyum partikülleri ile silisyum nanotüplerin reaksiyon mekanizması birbirine benzerdir. Burada, anoda lityum girişi sırasında yapı bozunmadan ince olan dış bölge kalınlaşır veya içeriye doğru genişler. Lityum çıkışı sırasında ise yapı tekrar eski haline döner. İç boş kürecik yapılı silisyum partiküller, iyi bir elektrokimyasal performans gösterir. Song ve arkadaşları, içi boş silisyum partiküller üretmiş ve üzerini iletken germanyum ile kaplamıştır. Ürettikleri bu kompozit yapı ile yaklaşık olarak % 85 kapasite korunumu gerçekleştirmişlerdir. Park ve arkadaşları ise silisyum hammaddesini alüminyum altıklar üzerine indirgeyip daha sonra yaptıkları dağlama işlemi ile silisyum nano tüpler üretmişlerdir. Üretilen bu yapı ile Park ve arkadaşları 200 çevrim sonra yaklaşık % 89 kapasite korunumu elde etmiştir [78-81].

Lityum iyon pillerde silisyum nano tellerin (NW) anot olarak kullanılmasına yönelik son yıllarda yoğun bir çalışma başlamıştır. Silisyum nano tellerin bu kadar öne

çıkması, silisyum nano tellerin üç temel özelliği ile açıklanmıştır. Birincisi silisyum nano tellerin herhangi bir yapıştırıcı ve polimer katkısına ihtiyaç duymadan akım toplayıcı ile direkt bağlanmasıdır. İkincisi, yükün hızlı bir şekilde transfer edilmesi için tek boyutlu bir elektronik yol sağlaması. Üçüncüsü, hacimlerine kıyasla sahip oldukları yüksek yüzey alanı, hızlı şarj deşarj işlemlerin uygulanmasını sağlar. Son olarak küçük boyutlu silisyum nano teller hacim genişmesi sonucu meydana gerilmeye dayanabilmektedir [82-85]. Cui ve arkadaşları silisyum nano teller üretmiş ve hacim genişmesine karşı yaklaşık % 75 kapasite korunumu sağlamıştır (Şekil 3.3) [83].

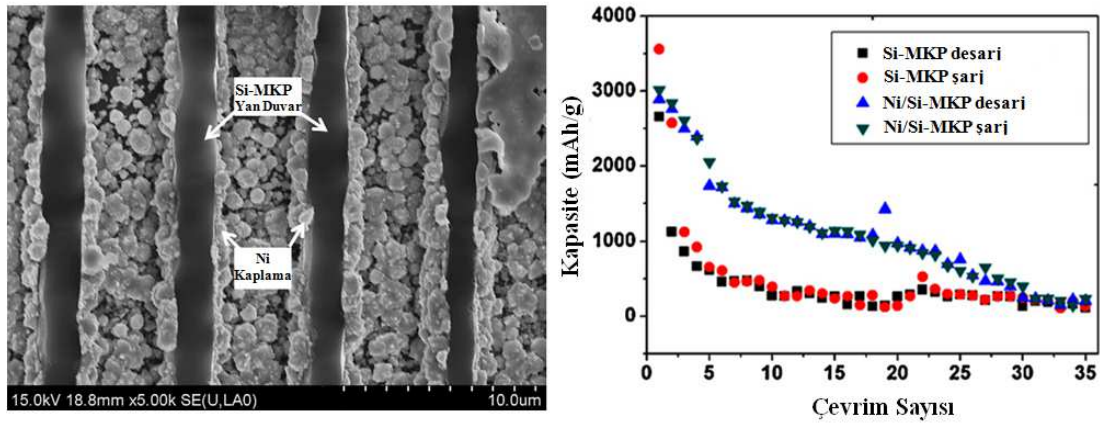


Şekil 3.3. Cui ve arkadaşlarının ürettiği silisyum nano teller ve elektrokimyasal çevrim testi [83].

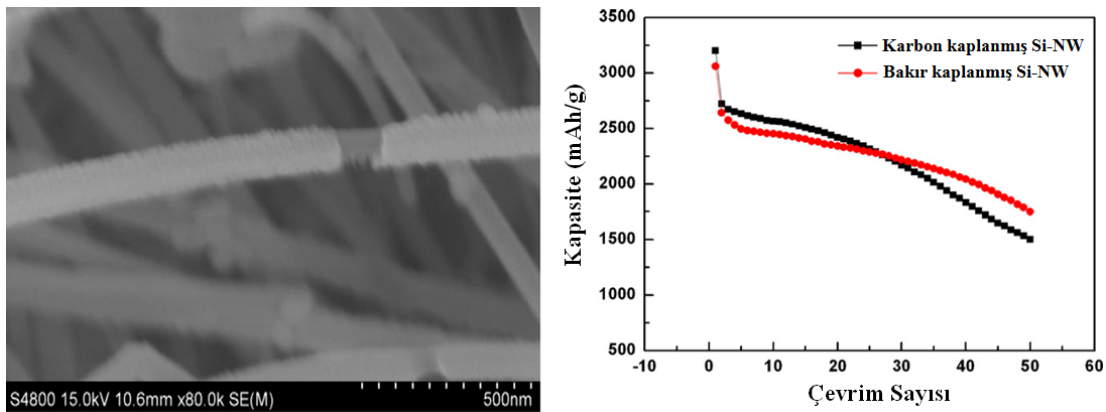
3.2. İnaktif Bileşenli Kompozit Anotlar

Ohara ve arkadaşları nikel altlık üzerine biriktirilmiş silisyum film anotlar üzerine çalışmalar gerçekleştirmiş ve elektrotların kapasite korunumlarında mükemmel bir artış gözlemlemiştir. Bu kapasite korunumunu nikelin silisyum ile mükemmel bir birleşme sağlamasına bağlamıştır [86]. Başka bir çalışmada Soo ve arkadaşları Si-Ni-Ti kompozit anot malzemeler elde edilmiş ve silisyum tozlarının Ni-Ti matrisi içerisine gömülmesi sonucu iyi bir kapasite korunumu elde edilmiştir [87]. Zang ve arkadaşları üç boyutlu silisyum yapısına nano Ni ile kaplamıştır. Elde edilen bu yapı ile hem iyi bir iletken ağ oluşturulurken hem de mekanik olarak bir destek sağlanmıştır. Bu yapıda çevrim sırasında yapının kararlı bir şekilde korunmasını sağlamıştır. Üretilen bu elektrot ile % 85 kapasite korunumu ile 1450 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [88]. Wang ve arkadaşları nikel kaplanmış mikro kanal

panel (MKP) elektrotlar üretmiş ve 30 çevrim sonunda yaklaşık 300 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir (Şekil 3.4) [89]. Joyce ve arkadaşları silisyum üzerine bakır kaplamanın hem bağlayıcı madde olarak hem de iletken ilavesi olarak etkisini incelemiştir. Bu çalışmada araştırmacılar bakırın silisyum üzerinde iyi bir iletken ağ oluşturarak silisyumun elektrokimyasal aktivitesini arttırdığını bulmuştur [90]. Huixin ve arkadaşları CVD yöntemi ile silisyum nano teller üretmiş ve daha sonra ürettikleri bu nano telleri PVD yöntemi ile nano bakır kaplamıştır ve 30 çevrim sonunda araştırmacılar yaklaşık 1500 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir (Şekil 3.5) [91].



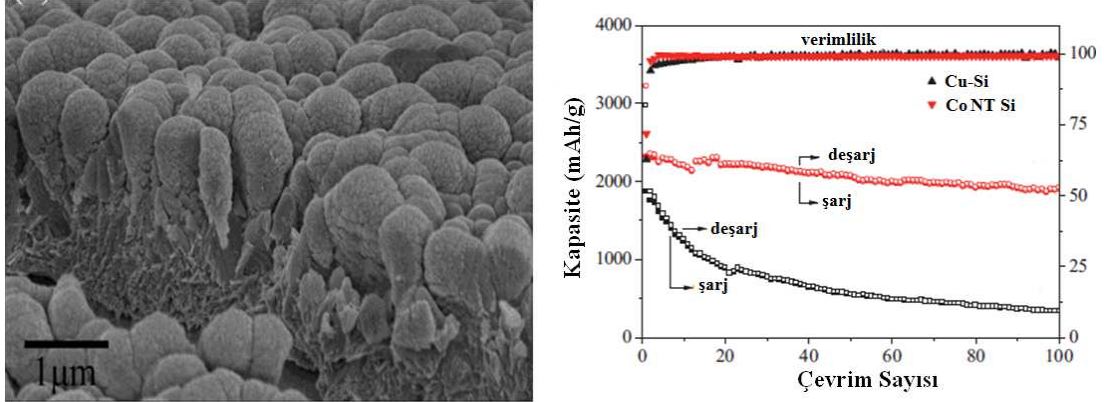
Şekil 3.4. Wang ve arkadaşları tarafından üretilen Ni/Si-MKP elektrot ve elektrokimyasal çevrim testi [89].



Şekil 3.5. Huixin ve arkadaşları tarafından üretilen bakır kaplanmış Si-NW'ler ve elektrokimyasal çevrim testi [91].

Yapılan bu çalışma sonrasında da araştırmacılar bakır kaplamanın silisyumun elektrokimyasal aktivitesini arttırdığını ve daha kararlı bir kapasite korunumunun başarıldığını gözlemlemişlerdir. Tang ve arkadaşları elektrolitik biriktirme yöntemi ile silisyum filmi üzerine kobaltları nano tepecikler (Co NT) şeklinde kaplamış ve 100 çevrim sonunda 1900 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir (Şekil 3.6).

Araştırmacılar silisyum anottaki bu kapasite artışını, yükün toplanması ve transferinin kobalt kaplama ile daha kolaylaştırılması ve kobaltın elektrotun parçalanma davranışına karşı destek olması gösterilmiştir [92].

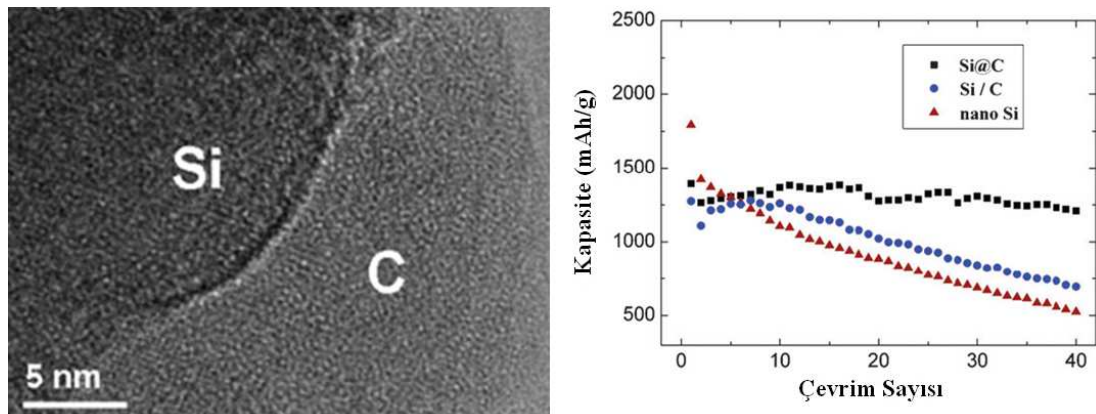


Şekil 3.6. Tang ve arkadaşları tarafından üretilen Co-NT/Si anotlar ve elektrokimyasal çevrim testi [92].

3.3. Aktif Bileşenli Kompozit Anotlar

3.3.1. Silisyum/amorf karbon kompozit anotlar

Son yıllarda nano silisyumların yüzeyinin amorf karbon ile kaplanması yoğun bir şekilde çalışmaktadır ve düşük akım hızlarında elektrotun kapasite korunumunu belirgin bir şekilde arttırmıştır. Yüzeyi karbon kaplanmış silisyum elektrotlarda 1000 mAh/g deşarj kapasitene dahi ulaşılmıştır [93].



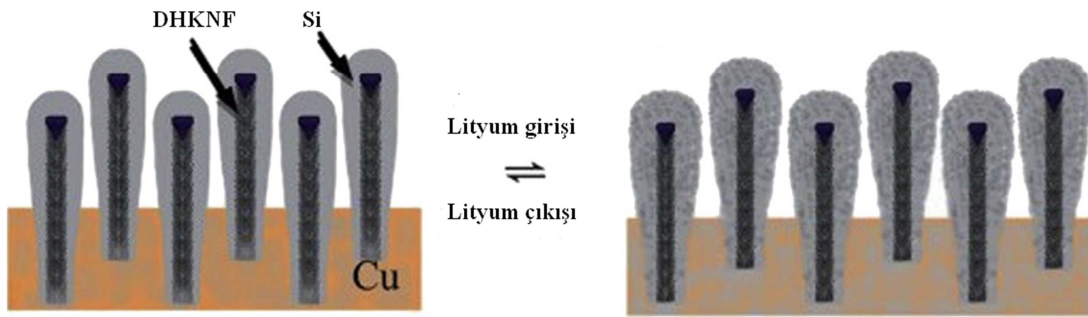
Şekil 3.7. GaO ve arkadaşlarının ürettiği Si/C kompozit anot ve elektrokimyasal çevrim testi [95].

Ng ve arkadaşları küresel yapıya sahip karbon kaplanmış silisyum kompozit anotlar üretmiş ve başlangıçta 2600 mAh/g deşarj kapasitesi ve 1857 mAh/g şarj kapasitesi

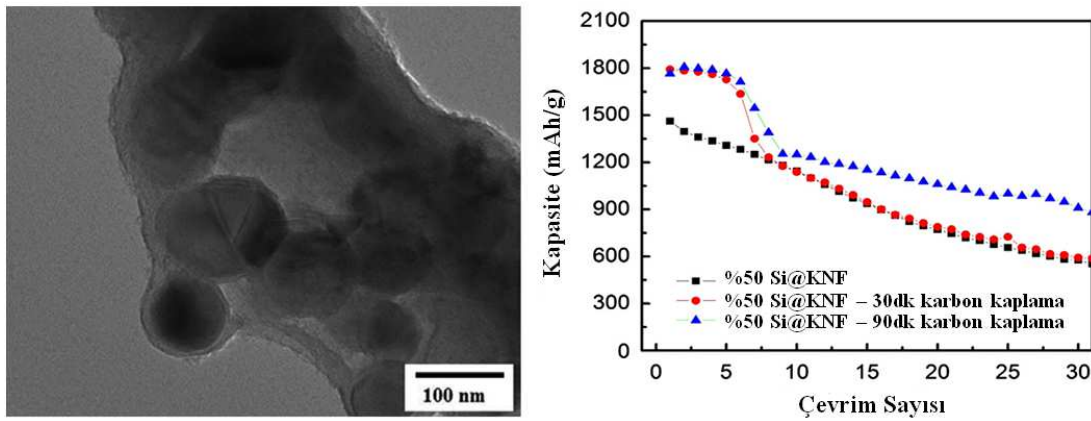
elde etmiştir [94]. GaO ve arkadaşları silisyum nano partiküllerinin üzerini mikro gözenekli karbon ile kaplamış ve 400 çevrim sonunda yaklaşık 1250 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir (Şekil 3.7) [95].

3.3.2. Silisyum/KNF veya Silisyum/KNT kompozit anotlar

Silisyum esaslı elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde en güçlü yöntemlerden bir tanesi KNT takviyesidir. 5 nm çapına sahip ince KNT'ler üzerine 10 nm kalınlığında nano silisyumların kaplanması ile yaklaşık 3000 mAh/g deşarj kapasitesine sahip anotlar üretilmiştir. Li ve arkadaşları Si/Karbon/KNT anot malzemeleri üretmiş ve karbon matrisin hacim değişimini bastırırken, KNT'lerin verimli bir yük transferi sağladığından bahsetmiştir [96].



Şekil 3.8. DHKNF'ler üzerine kaplanmış ince silisyum anot ve lityum girişi ve çıkışı sonrası davranışı [98].



Şekil 3.9. Fu ve arkadaşları tarafından üretilen Si/KNF yapısı ve farklı sürelerde karbon kaplandıktan sonra elektrokimyasal çevrim testi sonuçları [98].

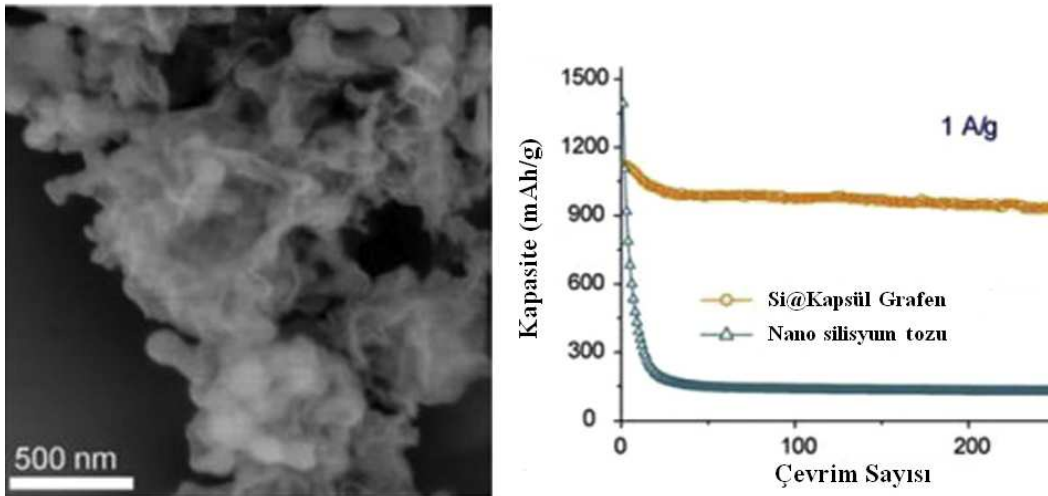
KNT'ler elektrotun elektronik iletkenliğini ve elektrokimyasal performansını arttırmıştır. KNF'lerde de benzer şekilde kaplama işlemleri uygulanarak silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin artırılması hedeflenmiştir [97]. Klankowski ve

arkadaşları dikey olarak hizalanmış KNF'ler (DHKNF) üzerine nano silisyum kaplamış ve 100 çevrim sonunda 3000 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir (Şekil 3.8) [98].

Fu ve arkadaşları PAN esaslı polimeri kullanarak Si/KNF kompozit elektrotlar üretmiş ve 30 çevrim sonunda yaklaşık 600 mAh/g deşarj kapasitesi elde etmiştir. Ürettiği anotların yüzeyini CVD yöntemi ile karbon kaplayarak, kapasitelerini 30 çevrim sonunda 1000 mAh/g'e çıkarmıştır (Şekil 3.9) [99].

3.3.3. Silisyum/Grafen kompozit anotlar

Lityum iyon pil performanslarının artırılmasında Grafen günümüzde yoğun bir ilgi görmektedir. Lee ve arkadaşları silisyum nano partiküllerini grafen tabakarı arasına çok iyi bir şekilde dağıtmıştır. Kapasite korunumun sağlana bilmesi için silisyum nano partikülleri ile grafen tabakalarının birbirine teması önemli görülmektedir. Üretilen bu kompozit yapı ile yaklaşık 1500 mAh/g deşarj kapasitesi 200 çevrim sonunda elde edilmiştir [100]. Luo ve arkadaşları silisyum nano partiküllerini saran kapsül elektrotlar üretmiş ve yaklaşık 1200 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir (Şekil 3.10). Grafen takviyeli elektrotların kapasite gelişimleri, Grafenin yüksek iletken yapısına, bu sayade elektron transferi için mükemmel bir yol oluşturarak yüksek akım hızlarında dahi elektrotun yapısını koruması şeklinde açıklanmaktadır [101].



Şekil 3.10. Luo ve arkadaşları tarafından üretilen Grafen kapsülleri içerisinde hapsedilmiş Si anot ve elektrokimyasal çevrim testi [101].

BÖLÜM 4. AKIMSIZ KAPLAMA VE MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMLERİ

4.1. Akımsız Kaplama

Dünya ekonomisinde metal kullanımının artışına paralel olarak, bu metallerin tahrip olma tehlikesi de artmaktadır. Modern yüzey teknolojisinin esas amacı; endüstriyel, taşıma ve servis araç gereçlerinin ömrünü arttırmak ve bunlara uygun olarak dekoratif ve fonksiyonel kaplamalar sunmaktır. Kaplama teknolojilerinde son yıllarda hızlı bir gelişme meydana gelmiştir. Bunun nedeni kaplamaların malzeme özelliklerine kazandırdığı fonksiyonel üstünlüklerdir. Akımsız nikel ve bakır kaplama uygulamaları, birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Akımsız kaplama tekniğinin sağladığı homojen kaplama yapısı, iyi bir korozyon direnci, yüksek aşınma mukavemeti ve yüksek kaplama sertliği gibi üstünlükleri bu kaplama tekniğini öne çıkarmaktadır. Ayrıca akımsız kaplama yöntemi karmaşık şekilli parçalarda dahi rahatlıkla uygulanmakta ve başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir. Akımsız kaplama elektrik akımı kullanmadan metal atomlarının otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilen bir kaplama tekniğidir [102].

Akımsız metal kaplama ilk kez 1946 yılların başlarında Brenner ve Riddel tarafından herhangi bir akım uygulanmadan kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kaplama banyosuna bir indirgeyici ilavesi ile gerçekleştirilmekte ve proses kendiliğinden aktifleştirilmiş yüzeyler üzerinde gerçekleşmektedir. Metallerin akımsız kaplama yöntemleri ile kaplanması pil teknolojilerinde, medikal uygulamalarda, korozyona dirençli malzemelerin üretiminde ve elektronik uygulamalarda teknolojik öneme sahiptir. Bir akımsız kaplama banyosu genellikle aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır [103,104].

1. Akımsız Biriktirme yönteminde genellikle bulunması gerekenler şöyle sıralanabilir;
2. Çözücü (genellikle su)
3. Kaplama metalini oluşturacak çözülebilen bir metal tuzu
4. İndirgeyici bir madde
5. Bileşik oluşturucu bir madde veya reaksiyon inhibitörleri
6. pH'ı kontrol etmek için tampon madde nemlenmeyi ve dağılmayı kontrol etmek için yüzey gerilimini azaltan maddeler (stabilizatör, kompleksleştirici ajanlar)
7. Kaplama biçimini şekillendirmek için kullanılan ek maddeler. Tüm akımsız biriktirme banyoları bu öğeleri içermez ancak kullanılan elektrolit banyosu temelde üç bileşenden oluşur. Bunlar metal tuzları, indirgenler ve yüzey aktif maddelerdir.

Tablo 4.1'de akımsız kaplama banyolarında kullanılan indirgeyici maddeler verilmiştir. Akımsız kaplama için bir akımsız kaplama banyosu hipofosfit, borhidrat, alkilamin boran veya hidrazin gibi indirgeyici maddelerden ve biriktirilecek metal kaynağından oluşmaktadır [104].

Tablo 4.1. Akımsız kaplama banyosunda kullanılan indirgeyiciler ve özellikleri [104].

İndirgeyiciler	Redoks Potansiyeli
Sodyum Hipofosfit	-1,40
Hidrazin	-1,16
Dimetilamin boran (DMAB)	-1,20
Dietilamin boran (DEAB)	-1,10
Sodyum borhidrat	-1,20

4.2. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama tekniği yüksek enerjili öğütme yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Mekanik alaşımlama sürecinde toz partiküllerin önce birbirine soğuk kaynaklanması, daha sonra kırılması ve yeniden kaynaklanması şeklinde devam eden bir mekanizma meydana gelmektedir. Mekanik alaşımlama süresince oluşan enerji, tozlarda hatalar ve dislokasyonlar oluşturarak, tozlar içerisinde

gerilmeler meydana getirir. Aynı zamanda tozların partikül boyutu ve tane boyutu da küçülmektedir. Mekanik alaşımlama süresince oluşan enerji ayrıca tozların sıcaklıklarında düşük miktarlarda artışa sebep olur. Sonuç olarak mekanik alaşımlama ile katı eriyikler, kararlı, kararsız veya yarı kristalin intermetalik fazlar ve amorf fazlar oluşur. Bunların yanı sıra mikro yapısal değişimlerle çok küçük taneli ve nano yapılı fazlarda oluşabilmektedir [105].

Mekanik alaşımlama tekniği 1966 da nikel bazlı süper alaşımların üretilmesinde karşılaşılan zorluklar nedeniyle ilk kez geliştirilmiştir. Mekanik alaşımlamanın tarihi son 40 yıla dayanmaktadır ve gelişimi üç farklı döneme ayrılmaktadır. İlk dönem 1966 – 1985 yılları arasındadır. Bu dönemde genellikle uzay endüstrisinde oksit dispersiyonlu süper alaşımların üretilmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. İkinci dönem 1986 – 2000 yılları arasındadır. Bu ikinci dönemde mekanik alaşımlama süresince gerçekleşen proseslerin temelleri anlaşılmış ve birçok gelişme görülmüştür. Mekanokimyasal işlemlere (MCP) yoğun bir ilgi olmuş ve çeşitli yeni maddelerin sentezlenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Düşük bir başarı oranına rağmen, birçok mikro yapı ve fazların elde edilmesine karşın belirlenen öngörüler gerçekleştirilmiştir. Üçüncü dönem ise 2001 yılında başlamış ve mekanik alaşımlama ile üretilen malzemeler için yeni uygulama alanları ortaya çıkmıştır [106,107].

Bu üç döneme ayrılan mekanik alaşımlama tekniğinin tarihinde, bazı araştırmalar mekanik alaşımlama tekniğinde kilometre taşı oluşturmuş ve mekanik alaşımlamanın öz niteliklerini daha açık bir şekilde ortaya konulmasını sağlamıştır. Bu çalışmalardan bahsedecek olursak; 1981 de Y-Co intermetalik bileşiminin mekanik öğütülmesi ve yine aynı şekilde 1983 de Ni-Nb tozlarının öğütülmesi ile amorf fazlar elde edilmiştir ve bu nedenle mekanik alaşımlama potansiyel bir denge dışı proses tekniği olarak adlandırılmıştır. 1980' lerin başlarında, çeşitli kararlı ve aşırı doymuş katı eriyik içeren yararlı kararlı fazlar, kristalin ve yarı kristalin ara fazlar üzerine birçok inceleme yapılmıştır. Ayrıca, toz karışımların mekanik olarak aktive edilerek kimyasal reaksiyonlara girmesi kolaylaştırılmış ve normalde saf metallerin, nanokompozitlerin veya ticari olarak kullanılan çeşitli malzemelerin üretilmesinde kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklıklar yerine daha düşük sıcaklıklarda (hatta oda sıcaklığında) kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği

gözlenmiştir. Bu nedenle reaksiyonlarla gerçekleştirilen işlemler mekanokimyasal işlemler olarak adlandırılmıştır. Çeşitli modellemelerle 1990'lı yılların başlarından beri mekanik alaşımlamanın temellerini anlamak için çaba harcanmıştır [106,107].

Bütün bu spesifik niteliklerden dolayı, bu basit ancak efektif proses tekniği metallere, seramiklere, polimerlere ve kompozit malzemelere uygulanmıştır. Bütün bu mekanik alaşımlamaların öznelikleri Tablo 4.2 ve bazı önemli alanlardaki kilometre taşları Tablo 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.1'de ise mekanik alaşımlama ile ilgili yapılan yayın sayıları yıllık bazda grafik şeklinde gösterilmiştir [107].

Tablo 4.2. Mekanik alaşımlamanın öznelikleri [107].

-
1. İkinci faz partiküllerinin (genellikle oksitler) küçük boyutlarda dağılması
 2. Katı çözünebilirlik aralığının genişletilmesi
 3. Nanometre boyutlarına kadar tane boyutunun inceltilmesi
 4. Yeni kristalin ve yarı kristalin fazların sentezlenmesi
 5. Amorf fazların oluşumu
 6. Düzenli intermetaliklerin düzensizleştirilmesi
 7. Alaşımlanması zor olan metallerin alaşımlanması
 8. Düşük sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi
-

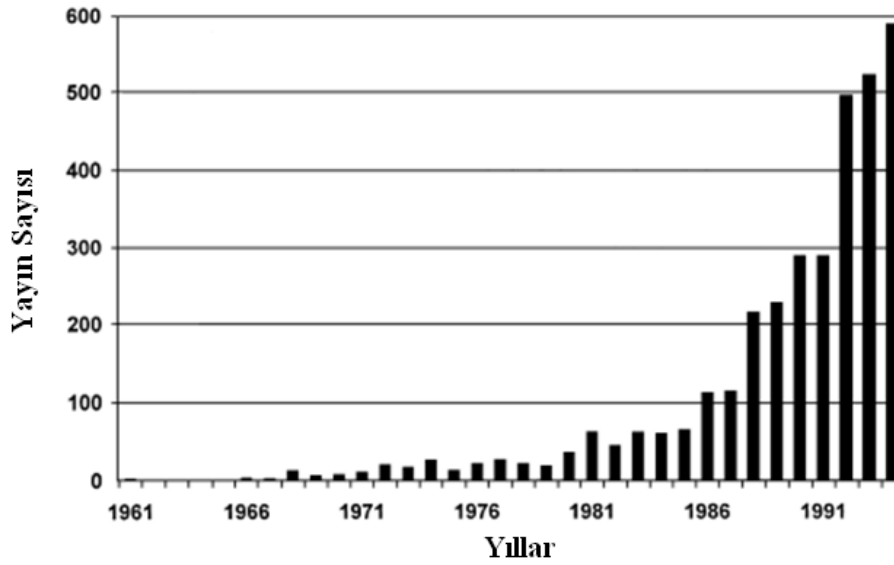
4.2.1. Gerçekleşme prosesi

Mekanik alaşımlama (MA) prosesi, değirmen içine toz karışımının yüklenmesi ve istenen oranda tozların karışımı ile başlar. Bazen prosesin kontrolü için katkı maddesi (process control agent (PCA)) eklenir. PCA ilavesi toz partiküllerinin aşırı soğuk kaynaklanmasını engellemektedir. Oluşturulan toz karışımından (PCA katkılı veya PCA katkısız) sonra istenen kararlı hale ulaşana kadar tozlar öğütülür. Bu şekilde alaşım meydana gelmiş olur. Öğütme sonrası her bir toz partikülün kompozisyonu başlangıç toz karışımındaki element oranıyla aynı kalır. Ancak mekanik öğütme sırasında illaki alaşımlama meydana gelecek diye bir kural yoktur. Öğütme sırasında partikül küçülmesi, tane küçülmesi veya bazı faz dönüşümleri meydana gelebilir. Öğütülmüş ve birleştirilerek şekillendirilmiş tozlar daha sonra arzulanan mikroyapı ve özellikler için ısı işleme tabi tutulur. Şekil 4.2'de MA

prosesi ile meydana getirilen tozlardan başlangıç bileşiminin hazırlanmasındaki farklılıklar şematik olarak gösterilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi MA prosesinin önemli bileşenleri ham maddeler, değirmen ve proses değişkenleridir [106,107].

Tablo 4.3 Mekanik alaşımlamanın kilometre taşları [107].

1966	ODS Nikel bazlı alaşımların geliştirilmesi
1981	İntermetaliklerin amorflaştırılması
1982	Düzenli bileşiklerin düzensizleştirilmesi
1983	Harmanlanmış tozların amorflaştırılması
1987/1988	Nanokristalin fazların sentezlenmesi
1989	Yer değiştirme reaksiyonlarının meydana gelmesi
1989	Yarı kristal fazların sentezlenmesi

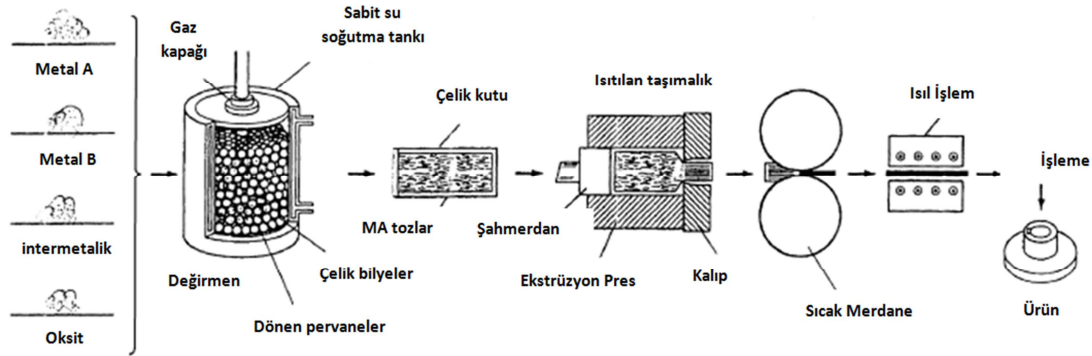


Şekil 4.1. Yıllara göre mekanik alaşımla ilgili yapılan yayın sayısındaki değişim [107].

4.2.2. Başlangıç malzemeleri

Metalik alaşımlama için kullanılan ham maddelerin partikül boyutları genellikle 1 – 200 μm arasında değişen ve ticari olarak kullanılabilen saf tozlardır. Ancak toz partikül boyutu çok önemli değildir. Burada önemli olan nokta öğütmek için kullanılan ham malzemelerin kullanılan bilya boyutundan daha küçük olmasıdır.

Öğütme zamanı ile partikül boyutu üssel olarak azalır ve sadece kısa bir zaman diliminde birkaç mikron değerlerine ulaşır.



Şekil 4.2. Mekanik alaşımlama prosesi; Tozlardan üretilen bir ürünün farklı işlem safhalarının şematik gösterimi [107].

Ham tozlar; saf metaller, alaşımlı, ön alaşımlı ve refrakter bileşenli olmak üzere çok geniş bir kategoriye ayrılmaktadır. Saf metal tozlarının bileşiminde ağırlıkça % 0.05 den % 2 ye değişen oranlarda oksijen bulunmaktadır. Bu nedenle eğer araştırma konusu olarak metal tozlarının faz dönüşümü çalışılıyorsa yüksek saflığa sahip tozlar seçilmelidir. Çünkü sistemdeki emprüte miktarları faz oluşum tipini, alaşımların kimyasal oluşumunu ve dönüşüm kinetiğini etkileyecektir. Farklı saflıktaki ham madde tozları ve boyutları standart kaynaklardan (Goodfellow Metals, Alfa Aesar ve v.b) elde edilir [107].

Dispersiyonla sertleştirilmiş malzemeler içerisinde genellikle oksijen, karbür ve nitrid bileşenleri içerir. Oksitler dispersiyonla sertleştirilmiş malzemelerde ortak olarak bulunur ve bu alaşımlar oksit dispersiyonu ile sertleştirilmiş (ODS) malzemeler olarak bilinir. Mekanik alaşımlamanın başlarında (1970'ler), mekanik alaşımlamalarda en az % 15'i sünek olan tozlar kullanılır ve daha sonra bir bağlayıcı kullanılarak sıkıştırılırdı. Ancak son zamanlarda tamamen sert malzeme kullanılarak da mekanik öğütme başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle başlangıçta gerekli olan sünek metal tozlara artık ihtiyaç kalmamıştır. Sonuç olarak, sünek – sünek, sünek – sert, sert – sert toz karışımlarıyla yeni alaşımlar üretilebilmektedir. Yine son zamanlarda katı toz partikülleri ve sıvıların karıştırılarak öğütülmesi ayrıca çalışılmaktadır. Bu durumda, toz partikülleri ile alaşımlamada sıvı

faz katkısı yapılır. Örneğin bakır (katı) ve cıva (sıvı) birlikte oda sıcaklığında Cu-Hg katı eriyiği oluşturur. Bu işlem için soğuk öğütme prosesi seçilmelidir. Soğuk öğütme ortamı öğütme sıcaklığını düşürmek için kullanılır [107].

Bazen metal toz karışımları sıvı ortamda öğütülür ve bu öğütme işlemi ıslak öğütme olarak isimlendirilir. Eğer proses hiçbir sıvı içermiyorsa kuru öğütme adını alır. Soğuk öğütme ayrıca ıslak öğütmedir. Bu öğütmede sıvı tozların birbirleri ile etkileşimini ve yüksek sıcaklıkları engeller. Önceki çalışmalar göstermektedir ki eğer çok ince bir öğütme gerçekleştirmek isteniyorsa ıslak öğütme kuru öğütmeye göre daha fazla tercih edilmelidir. Çünkü ıslak öğütme için kullanılan sıvı partikül yüzeylerinde oluşan yeni ürünleri absorplayarak partiküllerin yüzey enerjilerini daha düşük tutar, ayrıca ıslak öğütme de toz partiküllerinin topaklanma olasılığı daha düşüktür. Yine aynı şekilde tozların amorflaşma süresi ıslak öğütmede daha kısadır. Islak öğütmenin en büyük dezavantajı öğütülmüş tozların kirliliğini arttırmasıdır. Bu yüzden çoğu mekanik alaşımlama/mekanik öğütme operasyonları kuru ortamda gerçekleştirilmektedir. Ayrıca kuru öğütme bazı durumlarda yaş öğütmeye göre daha etkilidir. Örneğin mekanik aktivasyon ile $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nin parçalanarak Cu oluşturması verilebilir [107].

4.2.3. Değirmenleri

Yüksek enerjili öğütme tozların mekanik alaşımlanması ve öğütülmesi için kullanılmaktadır. Yüksek enerjili öğütme için farklı değirmen türleri kullanılmaktadır. Değirmenlerin farklılığı onların dizaynı, kapasitesi, öğütme verimliliği, soğutma düzenleri gibi özelliklerinin birbirlerinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Farklı yüksek enerjili öğütme değirmenleri ticari olarak kullanılabilir ve standart öğütme operasyonları kolaysa satın alınabilmektedir. Ayrıca araştırmacılar özel amaçlar için kendileri özel değirmenler dizayn edebilmektedir. Aşağıda günümüzde mekanik alaşımlama (MA)/ mekanik öğütme (MM) için kullanılan bazı değirmenlerle ilgili bilgiler verilmiştir. Bu değirmenler ayrıca piyasadan kolaylıkla elde edilebilmektedir [107].

4.2.3.1. Spex shaker değirmen

Bu değirmenler bir kerede yaklaşık 10 – 20 g toz alma kapasitesine sahiptir ve laboratuvar incelemelerinde yoğun olarak tercih edilmektedir. Bu değirmenler SPEX CertPrep şirketi tarafından üretilmektedir. Şekil 4.3 de bir SPEX değirmen türü gösterilmiştir. Bu değirmenlerin tamamında tek havanlı olma, toz numunelerle çalışma, öğütme bilyeleri, kelepçe güvenliği özellikleri ortaktır. Bu değirmenler ileri ve geri olmak üzere dakikada binlerce kez sallanarak öğütme işlemi gerçekleştirmektedir. İleri ve geri sallanma havanın sonundaki yatay hareketle kombine edilmiştir. Bu nedenle havan sekiz (8) şeklinde veya sonsuz sembolü şeklinde görülür. Havanın her sallanması ile bilyeler numuneye ve havanın sonuna darbe uygular. Bu değirmenlerde hız yaklaşık olarak 1200 rpm lere ulaşmaktadır. Bu nedenle bu değirmenler yüksek enerjili tür olarak kabul edilir.



Şekil 4.3. Spex 8000 mixer/mill yüksek enerjili değirmen [107].

SPEX değirmenlerin son zamanlarındaki yeni dizaynı eş zamanlı iki havanda öğütme imkânı vermektedir. Bu soğutma sistemiyle birleştirildiğinde daha uzun sürelerde öğütme gerçekleştirilmektedir. SPEX değirmenlerde, sertleştirilmiş çelik, alumina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik havan ve öğütme bilyeleri kullanılmaktadır. Kullanılan havan bilyeler Şekil 4.4’de gösterilmiştir [107].

SPEX değirmenlerin bazı dezavantajları vardır, birincisi, bilyeler havana vurmadan havanın sonunda yuvarlanmayı tercih edebilir: bu öğütme yoğunluğunu azaltır. İkincisi tozlar sekiz şeklinde toplanabilir ve öğütme işlemi her bölgede aynı oranda gerçekleşmez ve son olarak dönme sonunda havan daha ağırdır, düz durumdayken havan % 30 daha hafiftir. Bu nedenle bilyeler yoğun olarak havanın sonuna etki eder ve kenarlarda kalan ve toplanan tozlarda öğütme gerçekleşmez [107].



Şekil 4.4. Tungsten karbür havan, kapak, conta ve bilyeler [107].

4.2.3.2. Gezegenel değirmen

Mekanik alaşımlama (MA) deneylerinin yapılması için popüler olarak çalışılan diğer değirmen türü gezegenel değirmenlerdir (Şekil 4.5). Bu değirmen türleri Fritsch GmbH şirketi tarafından üretilmektedir. Bu değirmenlerin Amerika ve Kanada da pazarlanmasını ise Gilson Cooperation tarafından yapılmaktadır. Gezegenel değirmen ismi değirmende kullanılan havanların gezegenel şekilde dönmesinden gelmektedir. Burada havanlar kendi etrafında dönerken aynı zamanda bağlı bulunduğu disk ile desteklenerek de döndürülmektedir. Bu dönme etkisi ile bilyelerin malzemeyi kırma etkisi ve havan duvarına çarpması ile öğütme gerçekleşir (Şekil 4.6). gezegenel değirmende meydana gelen öğütme, bilyalı değirmenlerden, santrifüj etkisi ile ve yerçekimi etkisi ile çalışan değirmenlerden daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Bilyelerin uygulayacağı darbe enerjisi gezegenel değirmenin hızına bağlı olarak değişir ve dünya hızının 20 katı kadar bir darbe enerjisi sağlanabilir. Değirmenin hızı azaldıkça darbe enerjisi de azalır ve enerji düşüşü belli

bir değerin altına ulaştığında da öğütme gerçekleşmez, sadece numune karıştırılmış olur [107].

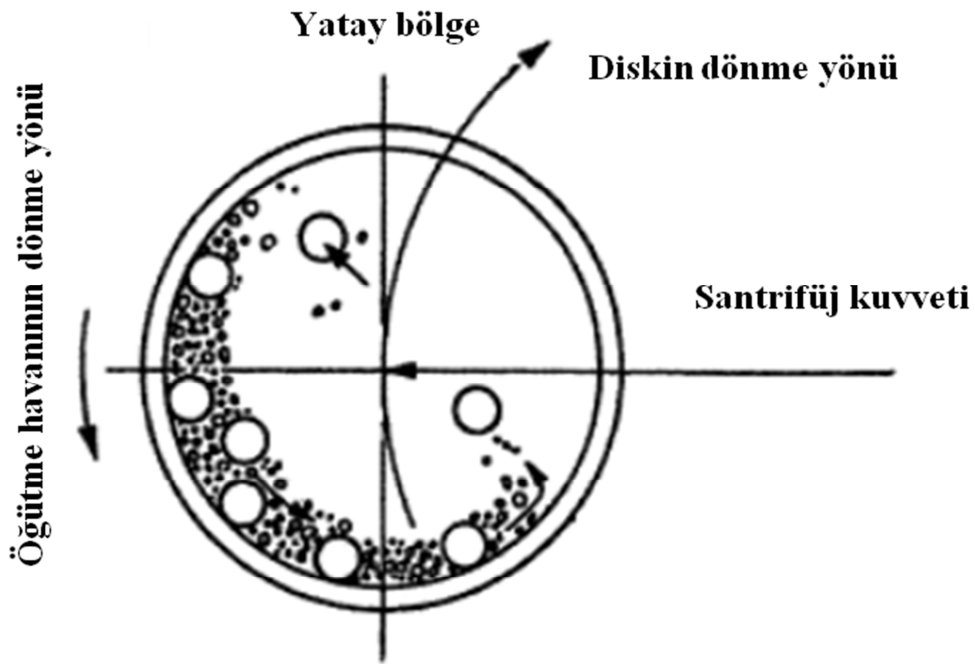
Havan dönme hızları ile disk dönme hız kombinasyonu Fritch gezegensel değirmenlerin ilk versiyonlarında tam kontrol edilememiştir. Ancak bu değirmenlerin modern versiyonlarında bu durum aşılmıştır. Bu değirmen türlerinde değirmenin modeline bağlı olarak (pulverisette 5 veya 8) ikili ya da dörtlü öğütme bölmesi bulunabilmektedir. Son zamanlarda tek bölmeli değirmenlerde (pulverisette 6) geliştirilmiştir. Havanların kapasiteleri 80, 250 veya 500 ml olabilmektedir. Öğütme havanları silisyum nitrür, sintered korundum, zirkonya, kromlu çelik, Cr-Ni çelik, tungsten karbür ve plastik poliamit şeklinde farklı malzemelerden üretilmiş türleri vardır. Bu değirmenler SPEX değirmenleri ile karşılaştırıldığında, bilye hızları SPEX değirmenlere göre daha yüksektir [107].



Şekil 4.5. Pulverisette P-5 gezegensel değirmen [107].

Son zamanlarda geliştirilen Frisch değirmenlerde gaz basıncı ve sıcaklık ölçüm sistemleri de bulunmaktadır. Bunlar öğütme sırasında havan içerisinde oluşan sıcaklık ve basınç değişimleri ile ilgili dataları elde etmemizi sağlar. Genellikle bu

ölçümler öğütülen tozlarda meydana gelen faz dönüşümlerinin yorumlanmasında kullanılmaktadır. Gaz basıncının ve sıcaklığın ölçümü sadece sürtünmelerden, kuvvet darbelerinden ve faz dönüşümlerinden oluşan sıcaklığı değil aynı zamanda öğütme operasyonu boyunca meydana gelen gazların kendi aralarında meydana gelen (adsorbsiyon ve desorpsiyon) reaksiyonlar sonucu oluşan basınç ve sıcaklığı da belirlememizi sağlar. Bu değirmenler ile 0 – 700 kPa arasındaki basınç ölçümleri 0.175 kPa hassasiyetle ölçülebilmekte iken aynı şekilde ölçümlerde sıcaklık hassasiyeti ise 0.025 K değerlerindedir [107].



Şekil 4.6. Gezegenel değirmen içinde bilye hareketlerinin şematik gösterimi [107].

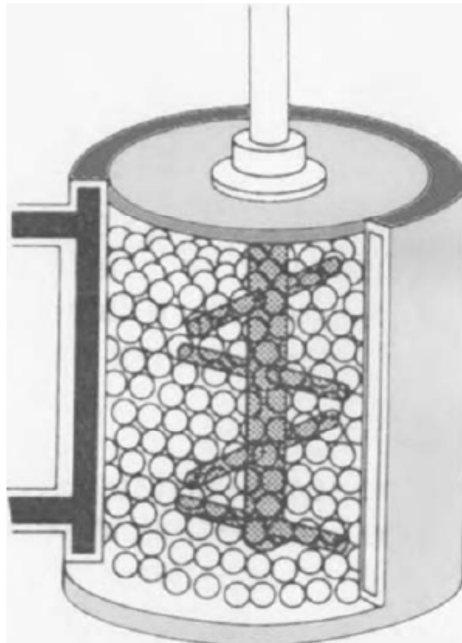
4.2.3.3. Atritör değirmenler

Küçük çelik bilyeler ve yarı doldurulmuş yatay dönen tambur ile oluşturulan geleneksel bir değirmen türüdür. Tamburun dönmesi ile bilyeler metal tozları üzerine düşerek öğütmeyi başlatır ve dönme hızı arttıkça öğütme oranı da artar. Bununla birlikte yüksek hızlarda çekim kuvveti ile santrifüj kuvveti oluşur ve bilyeler tamburun duvarına çarpmaya başlar. Bu noktada öğütme işlemi durmuş olur [183]. Bir atritör değirmen tambur içerisinde seri pervaneler içerir. Pervaneler aynı zamanda çelik bilyeleri de karıştırmaktadır. Pervanelerin dönmesi ile partiküller

dönme, takla atma ve kayma gibi çeşitli kuvvetlere maruz kalırlar. Bu partiküller bilyeler, bilyeler ve konteynır duvarı, bilyeler ve karıştırma mili/pervaneler arasında maruz kaldıkları darbe etkisi sonucunda partikül boyutları düşer. Ayrıca bu değirmenler diğer geleneksel değirmenlere göre daha fazla küresel partikül oluşturmaktadır. Şekil 4.7’de Akron marka bir atritör değirmen ve Şekil 4.8’de ise bir atritör değirmende şaft üzerinde bilyeler ve dönme kolları gösterilmiştir [107].



Şekil 4.7. Akron, Model 01-HD Atritör değirmen [107].



Şekil 4.8. Bir atritör değirmende şaft üzerinde dönen kolların şematik gösterimi [107].

BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Akımsız Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş İnaktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Elektrotlar

Doktora çalışmasının bu bölümünde, silisyum esaslı elektrotların kullanımını engelleyen hacim genleşmesi ve bunun oluşturduğu elektrottaki parçalanma durumu aktif olmayan bakır (Cu), nikel (Ni) ve kobalt (Co) gibi metalik katkıların silisyum tozları etrafına kaplanması ile engellenmeye çalışılmıştır. Buradaki amaç silisyum tozlarının etrafına sünek ve iletken bir yapıya sahip metalik bileşenler ile kontrollü olarak kaplayarak, elektrot iletkenliğinin artırılması, silisyum tozları arasındaki elektron transferinin daha hızlı gerçekleşmesi ve hacim değişimine uğrayan silisyumda meydana gelen gerilmenin tolere edilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca Cu, Ni ve Co ile yapılan kaplamaların silisyum tozlarının sadece birbirleri arasında değil aynı zamanda silisyum tozları ile akım toplayıcı arasındaki bağlantıyı da iyileştireceği düşünülmüştür.

5.1.1. Silisyum tozlarının bakır, nikel ve kobalt ile kaplanması

Çalışmalarda saflığı % 99,5 ve boyutları 1-20 µm arasında değişen silisyum tozları kullanılmıştır. Akımsız kaplama yöntemi dört adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda silisyum tozların yüzeyi hassaslaştırma olarak isimlendirilen bir ön işlemden geçmektedir. Bu adımda, öncelikle tozların yüzeyindeki kirliliklerin giderilmesi için 10 dakika aseton içerisinde bekletilmiştir. Temizlenen tozların yüzeyi 10 g/L SnCl₂ ve 40 ml/L HCl içeren solüsyon içerisinde 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak hassaslaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hassaslaştırma işlemi ile Sn⁺² iyonları silisyum yüzeyine tutunmuş ve aktivasyon işlemi sırasında Pd'un çekirdeklenmesini sağlamıştır. Yani Sn²⁺, Pd²⁺ ile reaksiyona girerek silisyum yüzeyinde homojen bir Pd katalizör çekirdekleyicisinin oluşmasını sağlamıştır

Tablo 5.1. Akımsız bakır (Cu) kaplama banyosu

CuSO₄.5H₂O (g/l)	10, 20, 40
Formaldehit (ml/l)	20
EDTA (g/l)	30
Metanol (ml/l)	100
NaOH (g/l)	20
Toz konsantrasyonu (g/l)	10
Zaman (dak.)	5
pH	12-13
Sıcaklık (°C)	30
Karıştırma hızı (dev/dk)	200

Tablo 5.2. Akımsız nikel (Ni) kaplama banyosu

NiCl₂.6H₂O (g/l)	10, 20, 40
Na-Sitrat (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) (g/l)	90
NH₄Cl (g/l)	45
NaH₂PO₂.H₂PO₂ (g/l)	8
Toz konsantrasyonu (g/l)	10
Zaman (dak.)	5
pH	8-9
Sıcaklık (°C)	70
Karıştırma hızı (dev/dk)	200

Tablo 5.3. Akımsız kobalt (Co) kaplama banyosu

CoSO₄.7H₂O (g/l)	10, 20, 40
Na-Sitrat (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) (g/l)	90
H₃BO₃ (g/l)	45
NaH₂PO₂.H₂PO₂ (g/l)	8
Toz konsantrasyonu (g/l)	10
Zaman (dak.)	5
pH	8-9
Sıcaklık (°C)	50
Karıştırma Hızı (dev/dk)	200

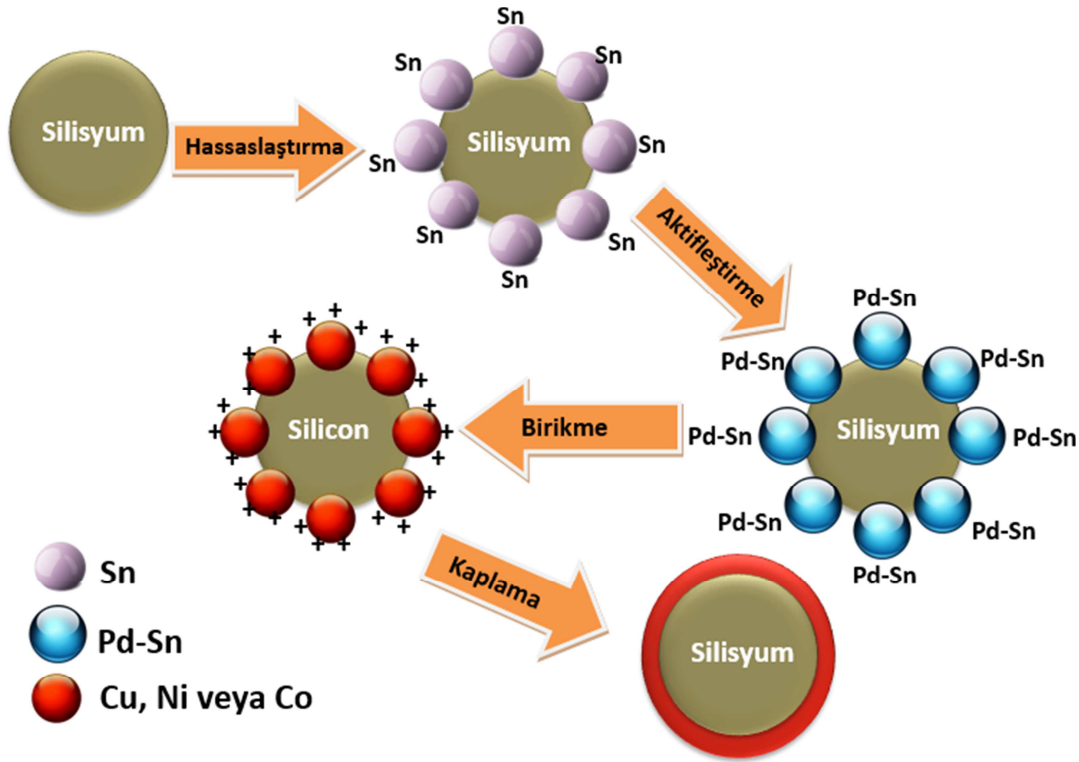
Hassaslaştırma ve aktifleştirme işlemlerinden sonra akımsız kaplama yöntemi ile nano Cu, Ni, ve Co tanelerinin silisyum yüzeyine kaplanması işlemine geçilmiştir. Bu adımda kaplanacak her üç metal için bakır, nikel ve kobalt banyoları olmak üzere

üç farklı banyo hazırlanmıştır. Bu banyoların bileşimleri sırası ile Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3 de gösterilmiştir.

Aktifleştirilmiş silisyum tozları hazırlanan bu akımsız kaplama banyolarına ilave edildiğinde kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar sonucu Cu, Ni ve Co, silisyum tozlarının yüzeyine indirgenerek kaplanmıştır. Cu, Ni ve Co kaplama işlemleri için hazırlanan banyolarda, bakır kaplamak için kullanılan CuSO_4 , nikel kaplamak için kullanılan NiCl_2 ve kobalt kaplamak için kullanılan CoSO_4 hammaddelerinin konsantrasyonu değiştirilerek, bu hammaddelerin kaplama morfolojisine, kaplama homojenliğine ve silisyum tozları yüzeyleri üzerine biriken nano metal kaplamanın içeriğine etkisi incelenmiştir. Tez çalışmasında kullanılan hammadde konsantrasyonlarının miktarları 40 g/L'nin üzerine çıkartılmamıştır. Bunun sebebi iki şekilde açıklanmaktadır, birinci neden elektrotların ağırlıklarının daha fazla artırılmaması ve elde edilen gözenekli kaplama morfoloji yapısının korunmak istenmesidir.

Kaplama banyolarının pH değerleri nikel ve kobalt kaplamada 8-9 aralığında tutulurken, bakır kaplama işleminde 12-13 aralığında tutulmuştur. Tozların kaplama işlemi sonrası bakır, nikel ve kobalt kaplanmış silisyum tozları saf su ile yıkanmış ve 60°C de 12 saat vakum etüvde kurutulmuştur. Bakır, nikel ve kobalt için gerçekleştirilen akımsız kaplama yöntemi adımları ve kaplama işlemi sonrası oluşan Si/Metal (Cu,Ni,Co) kabuk:çekirdek yapısının şematik gösterimi Şekil 5.1 de gösterilmiştir.

Akımsız kaplama işlemi öncesi ve sonrası 0.0001 g hassasiyete sahip analitik terazi ile tozların ağırlıkları tartılmış ve kaplama sonrası ağırlık değişimleri belirlenerek ağırlık kazançları hesaplanmıştır. Ağırlık kazancı hesabı için $\Delta W = W_i - W_0$ formülü kullanılmıştır. Burada W_i ve W_0 sırası ile metal kaplanmış ve kaplanmamış silisyum tozlarının ağırlıklarını vermektedir. Tablo 5.1'den de görüleceği üzere tüm kaplamalarda başlangıç toz miktarları 10 g alınmıştır. Ağırlık kazancı hesaplamalarındaki hata oranının en aza indirilmesi için bu hesaplama işlemi birkaç kez tekrarlanmıştır.



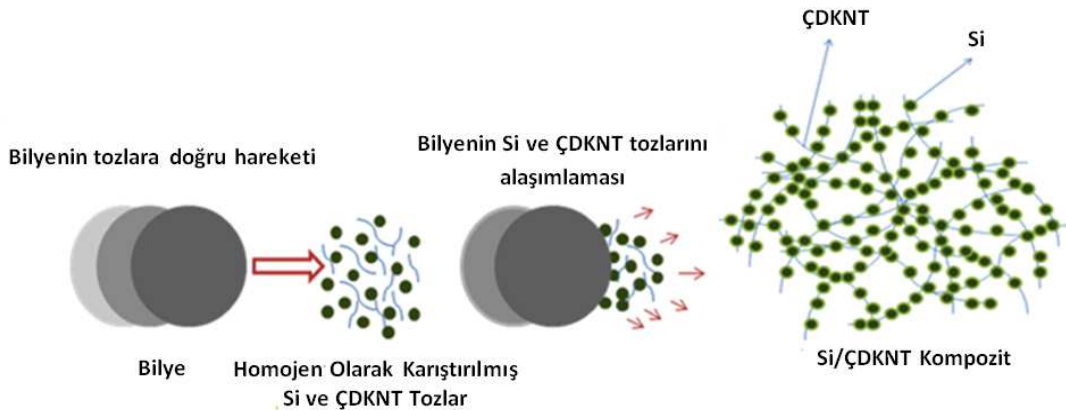
Şekil 5.1. Si/Metal kompozit üretimi için akımsız kaplama yönteminin şematik gösterimi

Üretilen Cu, Ni ve Co ile kaplanmış silisyum nanokompozit tozlarından elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlama işleminde, NMP içerisinde çözülmüş ağırlıkça % 15 PVDF, % 75 kaplanmış aktif silisyum tozu ve % 10 karbon karası karıştırılarak bir çamur hazırlanmıştır. Elde edilen bu çamur bakır folyo üzerine dökülmüş ve daha sonra doktor blade ile kontrollü bir kalınlıkta kaplanmıştır. Bakır folyo üzerindeki numune 120°C’de 12 saat vakum etüvde kurutularak nanokompozit elektrotların hazırlanması işlemi tamamlanmıştır.

5.2. Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmiş Aktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar

Silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin geliştirilmesinde yoğun kullanılan yöntemlerden bir diğeri de karbon nanotüp (KNT) ve karbon nanofiber (KNF) gibi aktif karbon bileşenlerin silisyum esaslı elektrotlar ile oluşturduğu nanokompozit yapılarıdır. Deneysel çalışmaların bu bölümünde mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapıların üretimi açıklanacaktır.

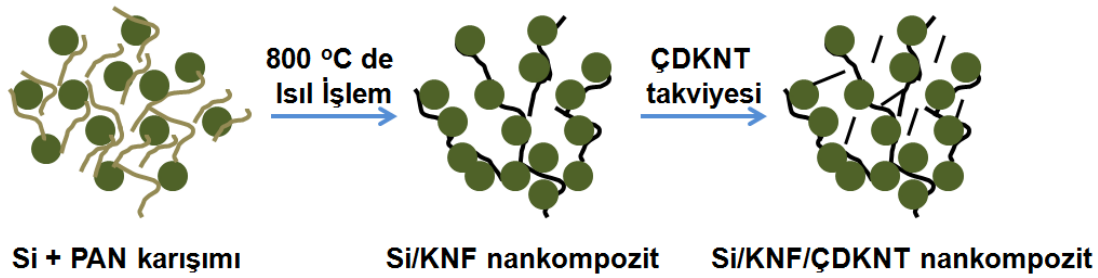
Bölüm 5.2.1’de açıklanacak olan Si/ÇDKNT nano kompozit elektrotların üretiminde, sadece ÇDKNT takviyesi ile silisyum anodun elektrokimyasal performansının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatür çalışmaları incelendiğinde Li-iyon piller için ÇDKNT takviyeli silisyum anotlar üzerine bazı araştırmalar yapılmış olduğu görülebilir ancak silisyum anotlar üzerine ÇDKNT miktarının etkisi tam olarak anlaşılammış ve yeterli düzeyde incelenmemiştir. Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotların üretilmesiyle nanokompozit yapı içerisinde ÇDKNT’ler ile iletken bir ağ yapısının oluşturulması hedeflenmiştir. Bu ağ yapısının yardımı ile elde edilecek gözenekli kompozit elektrot içerisinde silisyum nano parçacıklarının rahat bir şekilde hacim genişlemesini gerçekleştirebileceği bir alan oluşturulması hedeflenmiştir. Ayrıca ÇDKNT’lerin yüksek mekanik dayanımı sayesinde elektrokimyasal çevrim sırasında, elektrotta meydana gelen çatlaklar ve bu çatlakların ilerlemesi ile meydana gelen parçalanma davranışı engellenmeye çalışılmıştır. ÇDKNT’lerin yüksek iletkenlik özelliği ile elektrotların direncinin azaltılması hedeflenmiş ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlantı direncinin düşürülmesi amaçlanmıştır. Üretilmesi hedeflenen Si/ÇDKNT nanokompozit elektrot yapısı Şekil 5.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Üretilen bu nanokompozit yapı ile lityum giriş-çıkışı sırasında gerçekleşen hacim değişiminin olumsuz etkisinin azaltılması hedeflenmiştir.



Şekil 5.2. Üretilmesi hedeflenen Si/ÇDKNT kompozit elektrot yapısının şematik gösterimi.

Bölüm 5.2.2’de açıklanacak olan Si/KNF/ÇDKNT yapısı ile üç bileşenli bir nanokompozit yapının üretilmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın hedefi Polyacrylonitrile (PAN) polimer yapısından ısıl işlem yöntemleri ile KNF büyümesini gerçekleştirmek ve KNF yapısı oluştururken de nano silisyum tozlarını bir ipe boncuk dizer şekilde,

KNF etrafında birikmesini sağlayarak Si/KNF kabuk:çekirdek yapısını oluşturmaktır. Bu kabuk çekirdek yapısı ile hem akımın hem de iyon transferinin KNF boyunca silisyum partiküllerine, silisyum partiküllerinden de akım toplayıcıya hızlı bir şekilde transfer edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, yapıya mekanik alaşımlama yöntemi ile yapılan ÇDKNT takviyesi ile Si/KNF/ÇDKNT üç bileşenli nanokompozit yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. KNF'in bahsedilen bu katkısının yanı sıra ÇDKNT takviyesi ile nanokompozit elektrotların hem mekanik özellikleri hem de iletkenlik özelliği iyileştirilmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda KNF ve KNT'ün esnek ve mukavemetli yapısı elektrotta meydana gelecek çatlağın oluşmasını ve/veya ilerlemesini engelleyeceğinden, silisyum esaslı elektrotların özelliklerinde mükemmel bir iyileşmenin sağlanmasına katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Şekil 5.3'de üretilmesi hedeflenen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapısının şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 5.3'den görüleceği üzere ilk önce PAN ile karışım halinde olan silisyum tozları, ısıtma işlemi sonrası elde edilen PAN esaslı KNF'ler üzerine birikmesi ile Si/KNF kabuk:çekirdek yapısının elde edilmesi amaçlanmış ve bu yapıya ÇDKNT takviyesi de yapılarak Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların üretilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 5.3. Üretilmesi hedeflenen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapısı.

Bu bölümde gerçekleştirilen mekanik alaşımlama işlemleri Fritsch marka Pulverisette 7 (P7) model gezegensel değirmen kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.4'de tez çalışmasında kullanılan gezegensel değirmenin resmi, gezegensel değirmen parametrelerin girildiği dokunmatik ekran ve inert gaz kapağına sahip paslanmaz çelik havanın resmi gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Mekanik işlemlerin gerçekleştirildiği gezegensel değirmen ve paslanmaz çelik havanın resmi.

5.2.1. Si/ÇDKNT kompozit elektrotlar

Si/ÇDKNT kompozitlerin üretimi için takviye malzemesi olarak ÇDKNT (saflığı % 95, ortalama çapı 50 nm) kullanılmıştır. ÇDKNT'ler içerisinde üretim kaynaklı bulunan amorf karbon ve çeşitli metalik empürilerin giderilmesi için ÇDKNT'lere saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Saflaştırma işlemi ÇDKNT'lerin HNO₃ içerisinde 12 saat karıştırılması ve daha sonra filtrelenerek, saf su ile yıkanması ve etüv fırında bir gece kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan silisyum tozlarının saflığı % 99.5 ve boyutu 130 nm dir.

Bu çalışmada üç farklı miktarda ÇDKNT takviyesi yapılarak üç farklı Si/ÇDKNT nanokompozit anot üretilmiştir. Bu üç farklı Si/ÇDKNT nanokompozit anodun üretimi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, içerisi argon doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde nano silisyum parçacıkları ve saflaştırılmış ÇDKNT'ler, NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidinone) solüsyonu içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra silisyum tozları ve ÇDKNT'lerin homojen bir şekilde dağıtılması için 30 dakika ultrasonik homojenleştirici ile karıştırılmıştır. İkinci adımda, bu süspansiyon havana ilave edilmiş ve 500 dev/dk'da 1 saat gezegensel bilyeli değirmen (Fritsch P7) kullanılarak mekanik alaşımlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi için, 80 ml paslanmaz çelik havan ve 5 mm paslanmaz çelik bilye kullanılmıştır. Bilye:toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Son adımda ise, mekanik alaşımlama sonrası elde edilen süspansiyon içerisine NMP solüsyonu içerisinde çözülmüş PVDF (Polyvinylidene Fluoride) yapıştırıcı ilave edilmiş ve manyetik

karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çamur karışımı bakır folyo üzerine dökülmüş, doktor blade ile kaplanmış ve 120°C'de vakum fırında 12 saat kurutulmuştur. Ayrıca, ÇDKNT'ün elektrot performansına etkisini karşılaştırmak için takviyesiz saf silisyum elektrot aynı şartlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı tip elektrotlar Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Si/ÇDKNT üretimi için başlangıç malzemeleri, mekanik alaşımlama parametreleri ve üretilen kompozit elektrotların kodları.

Silisyum (g)	ÇDKNT (g)	Ağırlıkça % ÇDKNT	Numuneler	Öğütme Hızı (dev/dk)
2,0	0	0	Takviyesiz Si	500
1,8	0,2	10	SC10	500
1,4	0,6	30	SC30	500
1,0	1,0	50	SC50	500

5.2.2. Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotlar

Bu çalışmada da Bölüm 5.2.1'de kullanılan nano silisyum tozları ve yine aynı özelliklere sahip ÇDKNT'ler kullanılmıştır. Burada da ÇDKNT'lere benzer şekilde saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada farklı olarak KNF kaynağı olarak PAN kullanılmıştır.

Silisyum nano tozları, ÇDKNT'ler ve PAN solüsyonu kullanılarak dört farklı kompozit yapı üretilmiştir. PAN solüsyonunu hazırlamak için, 0,6 g PAN 10 ml N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan PAN solüsyonu, farklı miktarlardaki ÇDKNT'ler ve nano silisyum tozları, içerisi argon doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde miktarları ayarlanarak paslanmaz çelik havan içerisinde ilave edilmiştir. Bütün nanokompozit bileşimlerinde KNF miktarının aynı kalması için PAN miktarı sabit tutulmuştur. Hazırlanan dört farklı kompozit karışımı ve mekanik alaşımlama parametreleri Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'de görüleceği üzere bu kompozitler SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 tipi kompozitler olarak kodlanmıştır. Bu karışımlar gezegensel bilyeli değirmen (Fritsch, Pulverisette 7) kullanılarak 1 saat mekanik olarak alaşımlanmıştır. Mekanik alaşımlama prosesi için 80 ml paslanmaz çelik havan, 5 mm paslanmaz çelik bilyeler kullanılmış ve bilye:toz oranı ağırlıkça 10:1 olarak seçilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi sonrası elde edilen karışım önce açık hava ortamında 200°C'de 2 saat kurutulmuş ve hemen ardından argon gaz akışı

altında 800°C’de 4 saat bekletilmiştir. Uygulanan bu ısıl işlem ile öncelikle açık hava ortamında PAN yapısı oksitlenerek PANOX yapısına dönüşmesi sağlanmış ve daha sonra argon altında 800°C’de bekletilerek PANOX yapısının KNF olarak büyümesi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan bu yöntemle benzer şekilde Fu ve arkadaşları tarafından da KNF’lerin üretimi gerçekleştirilmiştir [99]. Bu işlem aşamaları ile farklı ÇDKNT takviyesine sahip Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapıları elde edilmiştir. Üretilen Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapıları kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrot hazırlama işlemi için ağırlıkça % 15 PVDF’in çözülmesi NMP solüsyonu içerisine ağırlıkça % 85 Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit tozları ilave edilmiştir. NMP içerisine ilave edilen tozlar ile hazırlanan çamur daha sonra bakır folyo üzerine dökülmüş ve doktor blade ile kontrollü bir kalınlıkta kaplanmıştır. Bakır folyo üzerindeki numune 120°C’de 12 saat vakum etüvde kurularak Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların hazırlanmıştır

Tablo 5.5. Si/KNF/ÇDKNT üretimi için başlangıç malzemeleri, mekanik alaşımlama parametreleri ve üretilen kompozit elektrotların kodları.

Silisyum (g)	ÇDKNT (g)	PAN (g)	Ağırlıkça % ÇDKNT	Numuneler	Öğütme Hızı (dev/dk)
1,4	0	0,6	0	SP	500
1,26	0,14	0,6	10	SPC10	500
0,98	0,42	0,6	30	SPC30	500
0,7	0,7	0,6	50	SPC50	500

5.3. Kompozit Elektrotların Fiziksel Karakterizasyonu

5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Lityum iyon pil uygulamalarında üretilen elektrotların mikro yapıları, pil performansı sonuçları üzerine bize ön bilgi sağlamaktadır. SEM analizleri ile akımsız kaplama yöntemi kullanılarak metal kaplanmış Si/Cu, Si/Ni ve Si/Co nanokompozit yapıların morfolojileri ve kaplama tabakalarının dağılımları hem yüzeyden hem de tozların kesitlerinden alınan SEM resimleri ile incelenmiştir. İncelenen SEM resimleri ile elde edilen elektrokimyasal test sonuçları ile ilişki kurularak, ne tür bir kaplama morfolojisinin elektrokimyasal test sonuçlarında daha faydalı olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemleri ile üretilen Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapılarında, KNT ve nano silisyum toz

dağılımlarının belirlenmesinde SEM analiz sonuçları kullanılmıştır. Bu nanokompozit yapılarında ÇDKNT miktarındaki artışın, nanokompozit yapıların morfolojilerine etkisi incelenmiş ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapılarında KNF yapısının oluşumu ve KNF'in nano silisyum tozları ile etkileşimi incelenmiştir. Bu nanokompozit türlerinde de yine morfoloji değişimi ile nanokompozit elektrotların elektrokimyasal test sonuçları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak, üretilen silisyum esaslı nanokompozit elektrotların mikro yapıları incelenmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile nanokompozit yapıların ve elektrotların yüzeylerindeki elementel dağılım anlaşılmasına çalışılmıştır.

5.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu analizi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri, numune içerisinden geçirilen elektron ışınları tarafından oluşturulmaktadır. Bu analiz yöntemi ile numunelerin iç kısımlarındaki mikroyapı ayrıntıları açık bir şekilde gözlemlene bilmektedir. TEM analizi ile elde edilen görüntülerde farklı kontrastlarda görüntüler oluşabilmektedir. Bu kontrast farklılığının sebebi farklı mikroyapı öğelerinin veya kusurlarının elektron ışınımını farklı açılarda kırması ya da saçınan elektron ışınları sayesinde meydana gelir. Katı malzemeler elektron ışınlarını yüksek orandan absorbe eder. Bu nedenle numune, üzerine gelen elektron ışınlarının geçmesini sağlayacak şekilde çok ince bir folyo halinde hazırlanmalıdır. Görüntünün oluşturulması için, numune içinden geçen elektron ışınları bir floresan ekran veya fotoğraf filmi üzerine yansıtılır.

Bu tez çalışmasında üretilen Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapısı TEM analizi ile karakterize edilerek, Si/KNF kabuk:çekirdek yapısı ayrıntılı bir şekilde ortaya konulmaya ve yapı içerisinde ÇDKNT dağılımı belirlenmeye çalışılmıştır. TEM analizi için JEOL 2100 JEM marka TEM analiz cihazı kullanılmıştır.

5.3.3. X-ışını kırınım (XRD) analizleri

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun (D) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Scherrer denklemidir (Eşitlik 5.1) [108,109];

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

Denkleminde;

D = Ortalama tane boyutunu;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

w = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliği;

θ = Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Mevcut tez çalışmasında akımsız kaplama yöntemi ile üretilmiş Si/Cu, Si/Ni ve Si/Co nanokompozit yapılarında silisyum tozları üzerine biriken metalik nano kaplamaların tane boyutu elde edilen XRD sonuçları kullanılarak Scherrer formülü ile hesaplanmış ve banyo bileşimindeki değişimin kaplama tane boyutuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca akımsız kaplama yöntemi ile üretilmiş Si/Cu, Si/Ni ve Si/Co ve mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapıların ve elektrotların faz yapıları incelenmiştir. Bu tez çalışmasında XRD analizleri Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$ Å) kullanılmış ve X-ışınları taraması 10° ile 80° arasında $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Raman spektroskopisi

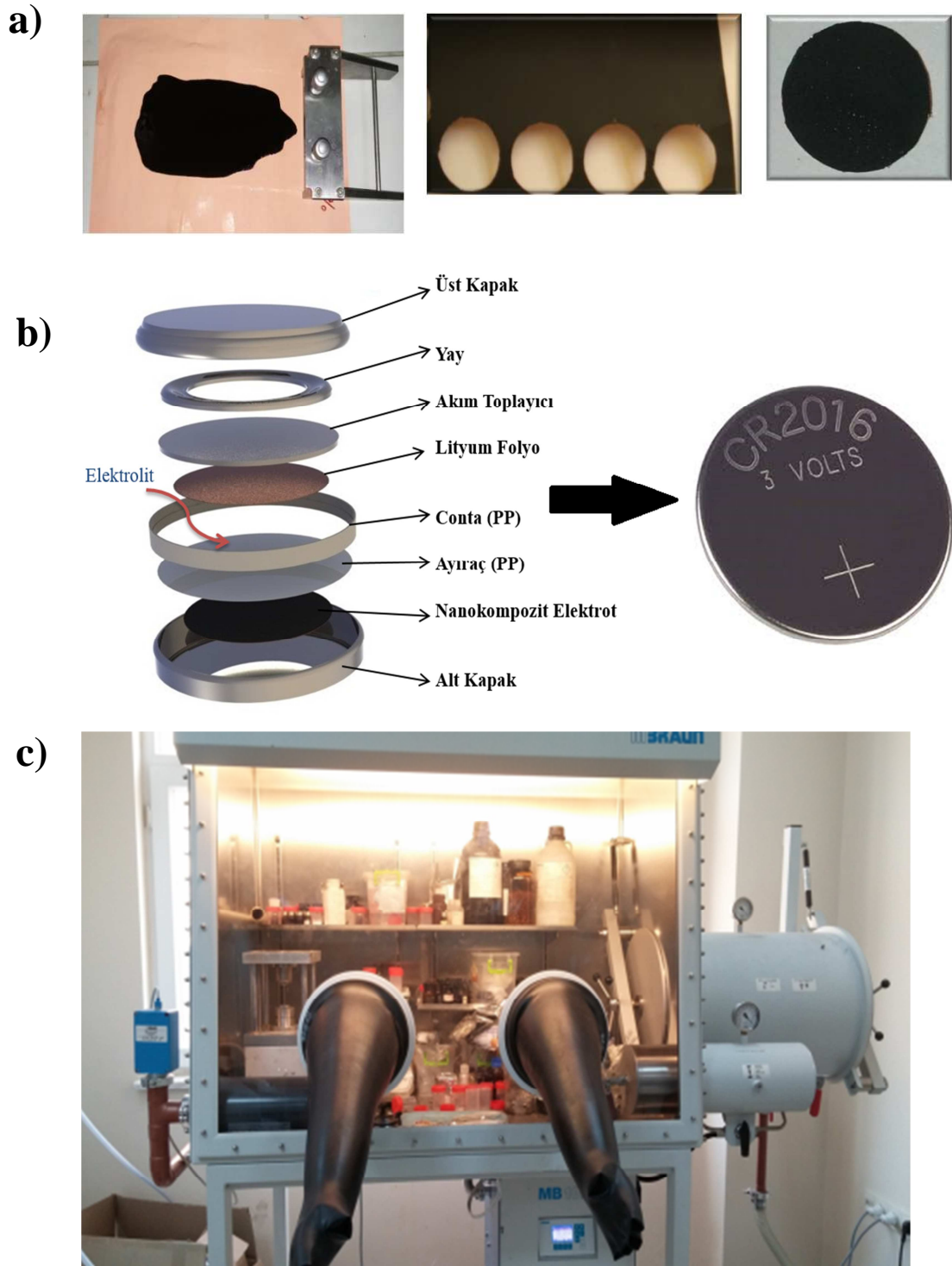
Raman spektroskopisi numunelerin faz bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan alternatif bir tekniktir. Tez çalışmasında Raman spektroskopisi Si/KNF/ÇDKNT nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılmıştır. KNF ve ÇDKNT bileşenleri karbon ailesinden oldukları için XRD analizlerinde hemen hemen aynı derecelerde ($2\theta = 26^\circ$ ve 44°) XRD pikleri vermektedir ve bu nedenle bu iki fazın XRD ile faz ayrımının gerçekleştirilmesi çok zordur. Ancak bu iki farklı karbon bileşeninin verdiği Raman spektraları farklıdır. Örneğin ÇDKNT yapıları D, G ve G' olmak üzere üç farklı banttandır oluşmakta iken KNF yapısında sadece D ve G bantları gözlenmektedir. Bu nedenle KNF ve KNT yapılarının birbirinden ayrılması ve KNT miktarının değişimi ile meydana gelen Raman piklerindeki değişim, bu analiz yöntemi ile incelenmiştir. Raman spektroskopisi analizleri Kaiser RAMANRXN1 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektraları yakın infrared (NIR) dalga boyuna sahip 785 nm Invictus Lazer kaynağı, 50 mW uyarma gücünde kullanılarak elde edilmiştir.

5.4. Kompozit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

5.4.1. CR2016 buton tipi pil hücrelerinin hazırlanması

Tez çalışması kapsamında üretilen elektrotların elektrokimyasal testlerinin gerçekleştirilmesi için CR2016 buton tipi hücreler kullanılmıştır. CR2016 test hücresi ismini boyutlarından almaktadır. CR2016 test hücresi, buton tipi çapı 20 mm, kalınlığı ise 1,6 mm olan test hücresi anlamına gelmektedir.

CR2016 test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak üretilen nanokompozit elektrotlar, karşıt elektrot olarak saf lityum folyo kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrotun birbirine temasının engellenmesi için mikro gözenekli polipropilen Cellgard ayıraç kullanılmıştır.



Şekil 5.5. a) doktor blade ile elektrot çamurunun sıvanması ve kurutulan elektrotların uygun boyutta kesilmesini, b) CR2016 test hüresinin parçaları ve birleştirme sonrası görüntüsünü ve c) CR2016 test hücrelerinin hazırlandığı eldivenli kutunun resimleri.

Çalışma elektrotu ve karşı elektrotun birbirine temasının engellenmesi için mikro gözenekli polipropilen Cellgard ayıraç kullanılmıştır. Hücre içerisinde elektrolit olarak 1M LiPF_6 tuzunun çözöldüğü EC:DMC (Hacimce 1:1) solüsyonu kullanılmıştır. CR2016 test hüresi yukarıda belirtilen parçaların sırayla konulması

ve birleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Pil test hücrelerinin tüm hazırlama işlemi içerisi argon ile doldurulmuş eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.5’de elektrotların hazırlanması, CR2016 test hücrelerini oluşturan parçalar ve CR2616 test hücrelerinin birleştirildiği içerisi argon doldurulmuş Mbroun marka eldivenli kutunun resimleri gösterilmiştir. Üretilen CR2016 test hücreleri için MTI BST8-MA cihazı kullanılarak 0.05 V-1.5 V voltaj aralığında test edilmiş ve testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

5.4.2. Çevrimsel voltametri (CV)

CV yöntemi elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu teknik 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 voltametre (CV) tekniği, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal alışım reaksiyonlarının doğası hakkında önemli bilgiler veren bir yöntemdir. CV yöntemi iki sabit voltaj değeri aralığında (örneğin 0.05V–1.5V), belirli tarama hızında uygulanır ve elektrokimyasal sistemden alınan akım cevabını 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 hangi malzeme ile hangi voltaj değerinde alışım yaptığını anlamak mümkündür. Çünkü her malzemenin alışım yaptığı voltaj değeri farklıdır. Çevrimsel voltametri tekniğinin kullanımı ile elde edilen veri temel olarak belirli voltaj aralığında iki yönlü tarama ile elde edilmiş akım-voltaj eğrileridir. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri testlerini uygulamak için Gamry Reference 3000 tipi potansiyostat kullanılmıştır. Üretilen nanokompozit elektrotlar, dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,05 V-1,5 V aralığında, 0.5 mV/s tarama hızlarında test edilmiş ve elde edilen çevrimsel voltamogram eğrileri ile nanokompozit elektrotların lityum iyonu ile etkileşimi incelenmiştir.

5.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

Bu elektrokimyasal analiz tekniğinde, hazırlanan CR2016 test hücreleri ile belirlenen bir voltaj aralığında (0.05 V – 1.5 V) sabit akımda şarj vedeşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu voltaj aralığı teste başlamadan önce belirlenmiştir. CR2016 test hücrelerinde karşıt elektrot olarak lityum seçildiğinden, silisyumdan ve karbondan lityumun ayrılma reaksiyonu bu voltaj aralığında gerçekleşmektedir. Bu durumda eğer yüksek voltaj sınırı 1.5 V'dan daha yüksek voltajlara örneğin 2.0 V veya 3.0 V'a çıkarılsa dahi 1.5 V'un üzerinde voltaj çok hızlı bir şekilde yükseleceğinden test sonuçlarında herhangi bir değişme olmayacaktır. Şarj/deşarj testlerinin gerçekleştirilmesi için karar verilen sabit akım değeri bakır folyo üzerine kaplanan aktif tozların miktarına göre belirlenmiştir. Bu analiz tekniğinde akım değerini değiştirerek farklı akım hızlarında şarj/deşarj işleminin gerçekleştirilmesi mümkündür. Elektrokimyasal test sonrası, üretilen elektrotların kapasiteleri (mAh) elektrot üzerindeki aktif malzemenin miktarına bölünerek spesifik kapasite (mAh/g) cinsinden hesaplanmış ve farklı nanokompozit yapılar ile elde edilmiş nano kompozit elektrotların pil performansları karşılaştırılmıştır. Galvanostatik şarj/deşarj testlerinin gerçekleştirilmesi için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 0,05 V – 1,5 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir.

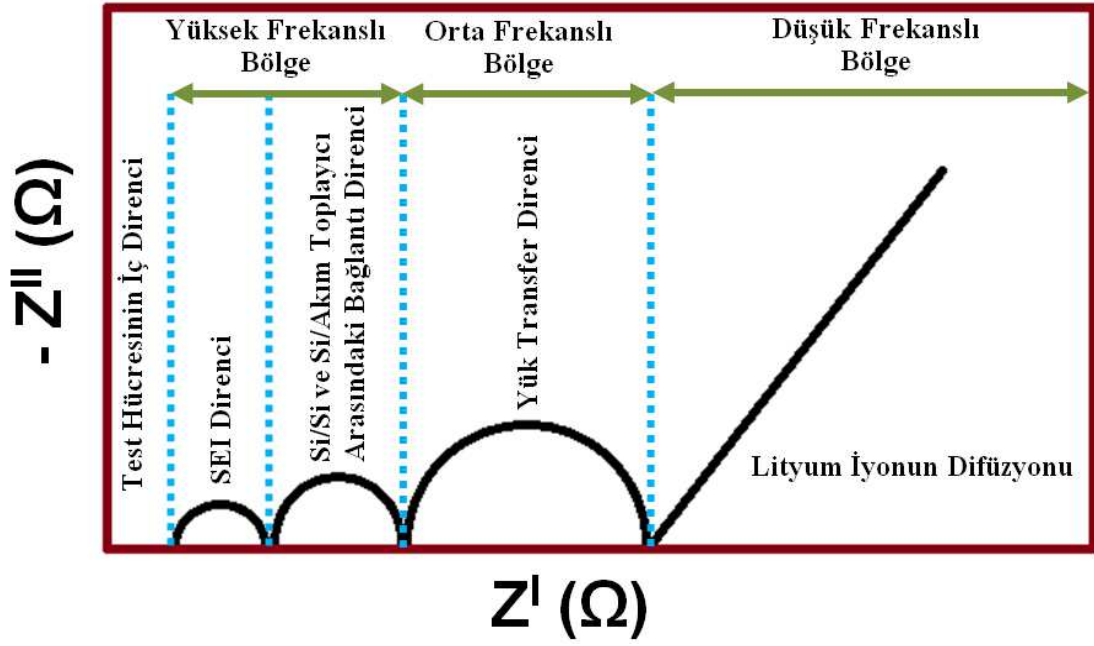
5.4.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği korozyon, ayraçlar, iyonik katılar, katı elektrolitler, iletken polimerler ve sıvı/sıvı ara yüzeylerindeki, difüzyon, çift tabaka, kinetik ve reaksiyon çiftleri arasındaki dirençlerin belirlenmesinde yoğun bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Empedans spektroskopisi, lityum iyon pillerde, lityum iyonun akım toplayıcıdan geçerek transfer olduğu bölgedeki dirençlerin uygun bir elektrik devresine denkleştirilmesi ile belirlenir. Empedans analiz sonuçları, analiz sonunda elde edilen Bode ve Nyquist grafikleri ile yorumlanmaktadır. Lityum iyon pillerin empedans ölçümlerinde genellikle Nyquist grafikleri kullanıldığından bu tez çalışmasında da üretilen nanokompozit elektrotların empedans testleri Nyquist grafiklerinin sonuçlarına göre yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasında üretilen silisyum esaslı nanokompozit elektrotlar ile elde edilebilecek muhtemel Nyquist eğrisi Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Empedans ölçümleri belirli bir frekans aralığında gerçekleştirilmektedir. Empedans testleri yüksek frekans değerinden düşük frekans değerine doğru yapılmaktadır. Şekil 5.5'de görüleceği üzere Nyquist eğrisi sıfır değerinden değil, belirli bir direnç değerinden başlamaktadır. Bunun sebebi lityum iyon pil test hücresinin içerisinde bulunun elektrolit ve ayıraç gibi unsurların oluşturduğu dirençtir. Bu değer genellikle pil test hücresinin oluşturduğu iç direnç olarak isimlendirilmektedir. Yüksek frekanslı bölgede meydana gelen ilk yarı çember, lityum iyon pil elektrotlarının yüzeyinde elektrolitin bozunması ile meydana gelen katı elektrolit ara yüzeyinin oluşturduğu (SEI) direncini göstermektedir. Bu direnç değeri elektrokimyasal test öncesinde alınan empedans değerlerinde, elektrolitin bozunması meydana gelmeyeceği için görülmemektedir. Yüksek frekanslı bölgede meydana gelen ikinci yarı çember, silisyum tozlarının birbirleri arasındaki ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasındaki ara bağ direncini göstermektedir. Orta frekanslı bölgede gözükken son yarı çember ise lityum iyon yükünün transfer olmasına karşın oluşan direnci göstermektedir ve son olarak düşük frekanslı bölgede görülen düz eğim lityum iyonlarının difüzyonunu göstermektedir.

Tez çalışmasında akımsız kaplama yöntemi ile üretilmiş Si/Cu ve Si/Ni ve Si/Co nanokompozit elektrotların elektrokimyasal test öncesi empedans ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist grafikleri ile elektrotların farklı parametreler ile kaplanmasının yük transfer direncini ve lityum iyon difüzyonunu nasıl değiştirdiği yorumlanmaya çalışılmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar da ise hem elektrokimyasal test öncesi hem de elektrokimyasal test sonrası empedans ölçümleri yapılmış ve ÇDKNT ve KNF'nin nanokompozit elektrotların empedans özelliklerini nasıl değiştirdiği belirlenmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmasında üretilen silisyum esaslı nanokompozit elektrotların empedans analizleri 1000 kHz ile 0.01 Hz arasında, sabit alternatif akım (AC) altında 10 mV voltaj genişliği uygulanarak test edilmiştir. Testler Gamry Reference 3000 pontiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. Silisyum kompozit elektrotlardan elde edilebilecek muhtemel Nyquist eğrileri

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Akımsız Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş İnaktif Bileşenli Silisyum Esaslı Kompozit Elektrotlar

Silisyum'un yaklaşık olarak 4200 mAh/g'lık bir spesifik kapasiteye sahip olması, silisyumu alternatif anot malzemeleri arasında en gözde konuma getirmiştir. Ancak daha önceden de bahsedildiği gibi saf silisyum tozlarının kullanımı ile pratik uygulamalara aktarılacak bir anot malzemesinin üretilmesi imkânsız olarak görülmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde silisyum esaslı elektrotlar akımsız kaplama yöntemi ile Cu, Ni ve Co kaplanmış ve elektrotlar üzerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları tartışılmıştır. Aslında silisyum malzemesinde oluşan mekanik gerilmeyi engelleyici ve iletkenliğini artırıcı tampon ilaveleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bu tampon ilavesinin silisyum yüzeyine kaplanması, kullanılan birçok yöntemden bir tanesidir. Araştırmacılar son yıllarda silisyum tozlarının yüzeyini amorf karbon ile kaplayarak silisyum anotların çevrim ömürlerini arttırmaya çalışmıştır [110,111]

Karbona alternatif olarak, farklı yöntemler ile elde edilen Cu, Ni ve Co kaplamalar ile de silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin ve çevrim ömürlerinin artırıldığı literatürde tartışılmıştır. Literatür araştırmalarında, silisyum yüzeylere Cu, Ni ve Co kaplanması veya bu metallerin silisyum elektrot yapısına ilave edilmesi ile silisyum esaslı elektrotların kapasite korunumlarında ve çevrim ömürlerinde iyileşmeler elde edildiği belirlenmiştir. Burada ilave edilen inaktif metalik bileşenler elektrotun parçalanmasına ve dağılmasına karşın bir tamponlama etkisi göstererek, silisyum esaslı elektrotların elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmektedir [112-114]. Ayrıca,

bu ilavelerin elektrotta yükün toplanmasını ve taşınmasını daha da kolaylaştırdığı belirtilmiştir [115].

Literatür çalışmalarından anlaşılacağı üzere silisyum elektrotlara yapılan Cu, Ni ve Co ilaveleri elektrotların elektrokimyasal özelliklerini olumlu şekilde etkilemektedir. Ancak literatür çalışmaları incelendiğinde, silisyum esaslı elektrotların yüzeylerini kaplama işlemi ya fiziksel buhar biriktirme (PVD) yada kompleks kimyasal biriktirme metotları ile gerçekleştirildiği görülmüştür [116]. Bu tez çalışması ile bu kaplamaların, maliyeti daha düşük ve uygulanması daha basit akımsız kaplama tekniği ile silisyum tozlarının yüzeyi Cu, Ni ve Co ile kaplanmıştır.

Bu metalik ilavelerin sahip olduğu plastik deformasyon özellikleri ile silisyumda çevrim sırasında oluşan yüksek gerilmenin metalik kaplama boyunca dağıtılacağı ve bu sayede tozların parçalanma davranışını engelleyeceği düşünülmüştür. Ayrıca bu metalik iletken katkıların, elektrotun iletkenliğini artırarak elektrottaki yük transferinde artırması beklenmiştir. Bu bölümde sırasıyla üretilen Si/Cu, Si/Ni ve Si/Co inaktif bileşenli nanokompozit anotların fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları sonrası elde edilen sonuçlar verilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

6.1.1. Akımsız kaplama yöntemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar

Akımsız kaplama işlemi, ön işlem ve birikme olmak üzere temel olarak iki adımda gerçekleşmektedir. Ön işlem ise hassaslaştırma ve aktifleştirme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Hassaslaştırma işlemi tozların yüzeyi SnCl_2 solüsyonuna maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Hassaslaştırma işlemi ile Sn^{+2} silisyum tozları yüzeyine adsorplanmış ve aktivasyon işlemi sırasında Pd'un çekirdeklenmesi için aktif bölgeler oluşturmuştur.

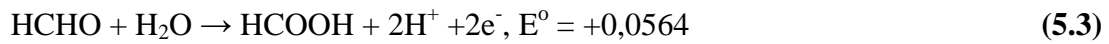
Meydana gelen bu aktifleştirme reaksiyonu Eşitlik 5.1'de gösterilmiştir. Pd'un indirgenme reaksiyonları Kang, Zou ve arkadaşlarının daha önce yaptığı çalışmalarda da benzer şekilde açıklanmıştır [117,118]



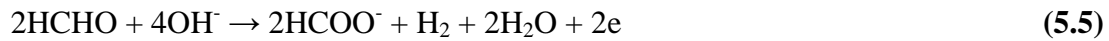
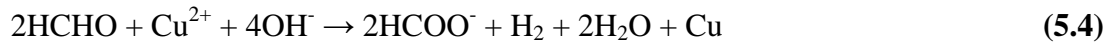
Bu reaksiyonda $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ çiftinin oksidasyon redüksiyon potansiyeli (0,15 V), $\text{Pd}^{+2}/\text{Pd}^0$ çiftininkinden (0,987 V) çok daha düşük olduğu için Pd^{+2} iyonları kolaylıkla indirgenmektedir [119]. Aktifleştirilen tozların santrifüjlenerek 60 °C'de vakum etüvde kurutulması ile tozlara uygulanan ön işlem tamamlanmıştır.

Aktifleştirilmiş silisyum tozları hazırlanan akımsız kaplama banyolarına ilave edildiğinde kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar sonucu Cu, Ni ve Co, silisyum tozlarının yüzeyine indirgenerek kaplanmıştır.

Çalışmalarda bakırın silisyum tozlarının yüzeyine indirgenmesi için bakır kaplama banyosunda indirgeyici olarak formaldehit kullanılmıştır. Bakırın indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmesi için indirgeyicinin bakıra göre daha elektronegatif olması gerekir. Eşitlik 5.2 ve 5.3'de bakırın ve formaldehitin standart potansiyel değerleri verilmiştir. Burada formaldehit, bakıra göre daha elektronegatif olduğu için bakırın kolaylıkla indirgenmesini sağlamaktadır [120].

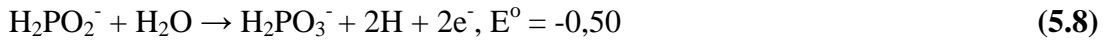
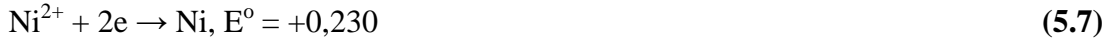


Hazırlanan silisyum tozları bakır banyosuna ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmekte ve silisyum tozlarının yüzeyine bakır birikmektedir.

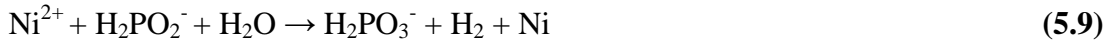


Eşitlik 5.4'den görüleceği üzere, silisyum tozları bakır kaplama banyosuna ilave edildiğinde bakır iyonları silisyum tozları yüzeyine indirgenmiştir [121]. Aynı zamanda Eşitlik 5.5'den görüleceği üzere HCHO, banyonun pH değerini ayarlamak için kullanılan NaOH'un OH^- iyonu ile reaksiyona girmiştir.

Ayrıca, Eşitlik 5.4 ve 5.5 reaksiyonları sonucu ortaya çıkan H₂, yine benzer şekilde bakır iyonları ile de reaksiyona girmiştir (Eşitlik 5.6). Nikelin indirgenmesi için sodyum hipofosfit kullanılmıştır. Eşitlik 5.7’de görüldüğü üzere, nikelin standart potansiyeli +0,230 V (Ni²⁺/Ni) iken, H₂PO₂⁻/ H₂PO₃⁻ çiftinin elektro potansiyeli -0,50 V’dur. Hipofosfitin elektronegatifliği daha yüksek olduğu için nikeli kolaylıkla indirgeyebilmektedir [122].

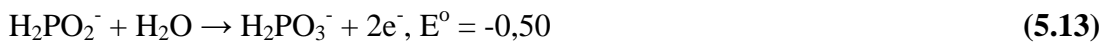


Hazırlanan silisyum tozları nikel banyosuna ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmekte ve silisyum tozlarının yüzeyine nikel birikmektedir.

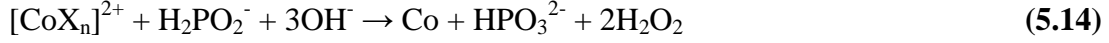


Eşitlik 5.9’dan görüleceği üzere silisyum tozları nikel kaplama banyosuna ilave edildiğinde nikel, silisyum tozlarının yüzeyinde indirgenmiştir [123]. Banyonun pH değerinin 8-9 civarına ayarlamak için NaOH kullanıldığından H₂PO₂²⁻, H₂O ile reaksiyona girmiştir (Eşitlik 5.10). Ayrıca Eşitlik 5.11’den görüleceği üzere Eşitlik 5.11’den üretilen H ile nikel iyonları da reaksiyona girmiştir.

Kobaltın indirgenmesi için ise yine benzer şekilde sodyum hipofosfit kullanılmıştır. Eşitlik 5.12 ve 5.13’den görüldüğü üzere hipofosfitin elektronegatifliği kobaltın indirgenmesi için yeterlidir.



Kobalt banyosuna ilave edilen silisyum tozlarının kobalt kaplanması da aşağıdaki reaksiyonlar sonucu gerçekleşmiştir.



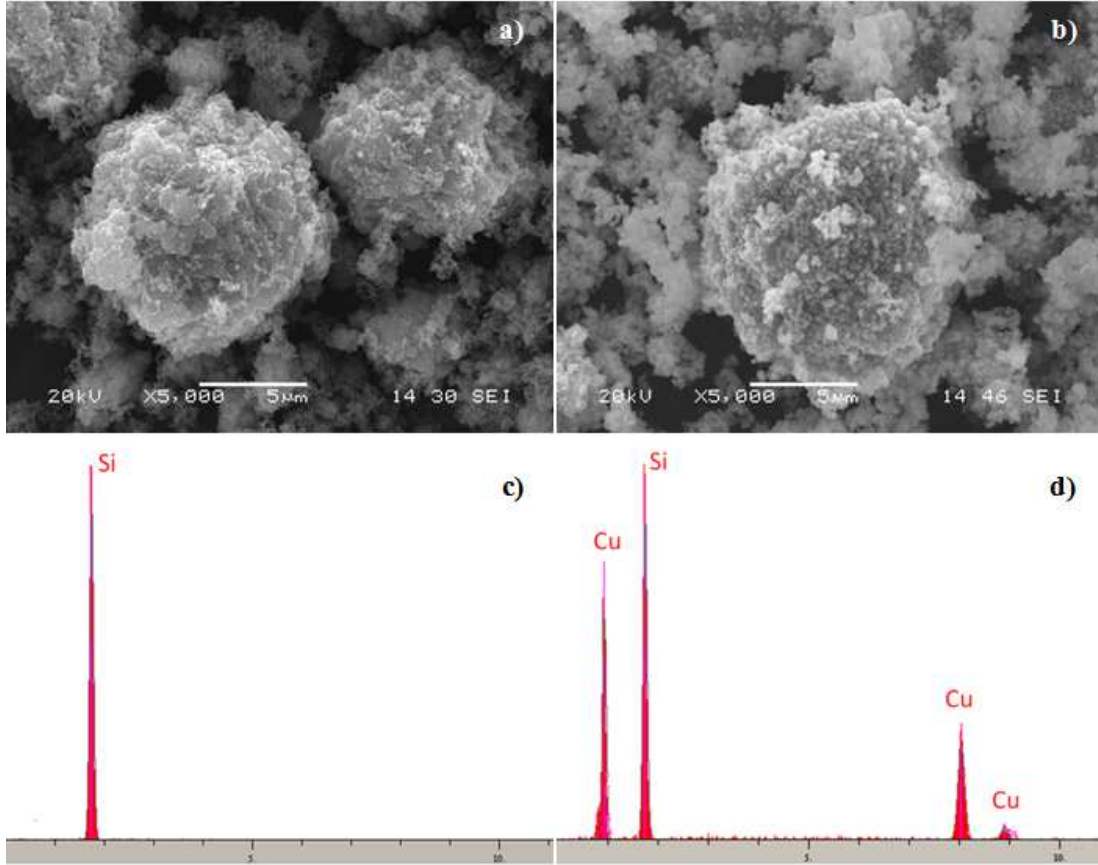
Eşitlik 5.14-5.17'deki reaksiyonlardan görüleceği üzere silisyum tozları kobalt banyosuna ilave edildiğinde kobalt iyonları metalik kobalt olarak indirgenmiştir [124].

6.1.2. Si/Cu kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri

Silisyum tozlarının yüzeyinde biriken nano bakır tanelerinin incelenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış silisyum tozları ve bakır kaplanmış silisyum tozlarının yüzey morfolojileri, EDS analiz sonuçları ile birlikte Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekil 6.1a'da farklı boyutlara sahip saf silisyum tozlarının dağılımı görülürken, Şekil 6.1b'de bakır kaplanmış silisyum tozlarının SEM resmi gösterilmiştir.

Bakır kaplanmış silisyum tozlarının SEM resminden görüleceği üzere bakır taneleri homojen bir şekilde silisyum tozları üzerine biriktirilmiştir. Bakır kaplanmış tozların mikroyapısı dikkatlice incelendiğinde kaplama sonrası tozların en-boy oranında belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Tozların en boy oranının korunması, bakır kaplamanın tozların yüzeyine homojen bir şekilde biriktiğini ortaya koymuştur.

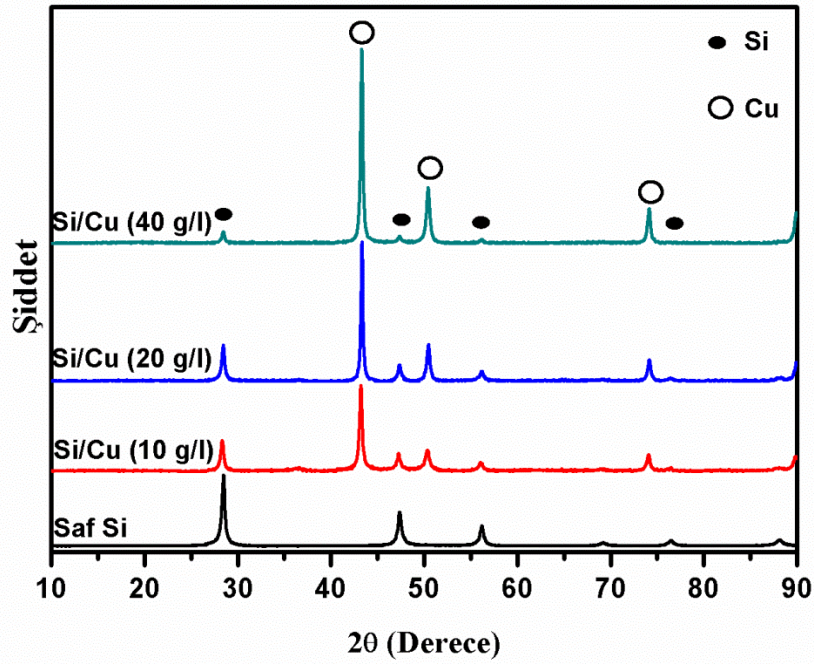
Şekil 6.1c ve 6.1d'de sırasıyla saf silisyum ve bakır kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri gösterilmiştir. Saf silisyum tozlarının EDS analizinde sadece silisyum piki mevcut iken bakır kaplama sonrası EDS analizinde Cu piki görülmüştür. Burada tozların en-boy oranında belirgin bir farklılığın olmamasına rağmen, EDS analizinde bakır pikinin görülmesi kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bir başka etkidir. Şekil 6.2'de kaplanmamış silisyum tozları ile farklı CuSO_4 hammadde konsantrasyonu (10 g/l, 20g/l ve 40 g/l) kullanılarak bakır kaplanmış silisyum tozlarının XRD analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 6.1. a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) bakır kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) bakır kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.

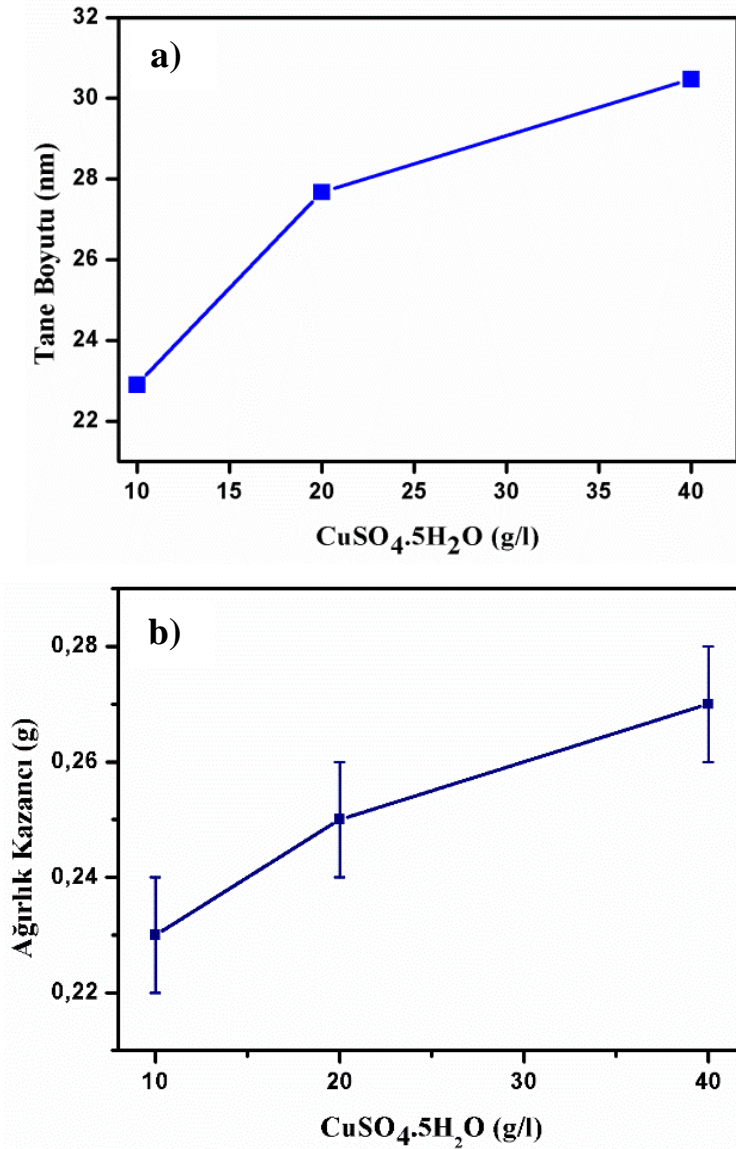
XRD analiz sonuçları incelendiğinde, silisyum tozunun karakteristik pikleri $2\theta = 28^\circ$, 47° , 59° , 69° ve 76° değerlerinde gözlemlenmiştir [125]. Ancak kaplama sonrası $2\theta = 43^\circ$, 50° ve 74° değerlerinde yeni pikler gözlenmiş ve bu yeni piklerin yüzey merkezli kübik yapıya sahip (YMK) bakır kristaline ait olduğu belirlenmiştir [126].

XRD sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde özellikle silisyumun yaklaşık $2\theta = 28^\circ$ değerinde görülen ana pikinin şiddeti, kaplama banyosunda kullanılan CuSO_4 hammadde konsantrasyonunun artışı ile azalmıştır. Ayrıca yine CuSO_4 konsantrasyonunun artışı ile bakır piklerinin şiddeti artmıştır. XRD sonuçlarından elde edilen bu veriler, bakır kaplama banyosunda CuSO_4 konsantrasyonunun artışı ile silisyum tozları yüzeyinde biriken bakır miktarının arttığını ve bu nedenle XRD detektörünün bakırdan daha fazla sinyal alırken, silisyumdan daha az sinyal alması sonucu pik şiddetlerinde bir azalmanın oluşması gözlenmiştir.



Şekil 6.2. Kaplanmamış ve farklı CuSO_4 konsantrasyonları kullanılarak bakır kaplanmış silisyum tozlarının X-Işınları kırınım sonuçları.

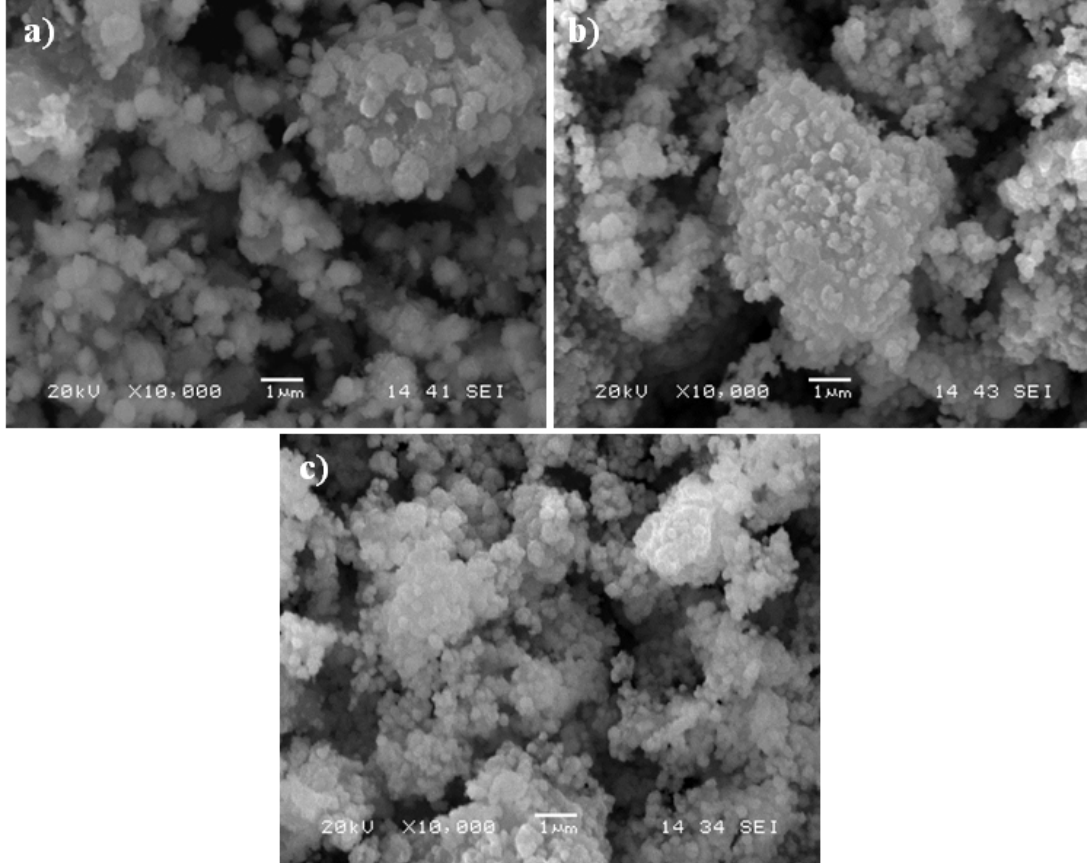
Kaplama banyosunda farklı miktarlarda kullanılan CuSO_4 konsantrasyonunun biriken bakırın tane boyutuna etkisi XRD sonuçlarında gözlemlenen $2\theta = 43^\circ$, 50° ve 74° 'lerdeki bakır pikleri dikkate alınarak Debye Scherer formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 6.3a'da üç farklı CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiş bakır kaplamaların tane boyut değişimi gösterilmiş ve tane boyutları sırayla 22,9 nm, 27,6 nm ve 30,4 nm olarak bulunmuştur. Tane boyutlarında meydana gelen bu artış bakırın indirgenme hızı, yani kaplama hızı ile ilişkilendirilmektedir. Bilindiği üzere indirgeyici miktarının fazlalığı, toz yüzeyinde biriken bakırın çekirdeklenmesini hızlandırmakta ve düşük tane boyutlu kaplamaların oluşmasını sağlamaktadır. Burada CuSO_4 konsantrasyonunun indirgeyiciye miktarına oranının artması ile bu çekirdeklenme hızı yavaşlamış ve daha büyük tane boyutlu bakır taneleri elde edilmiştir. Şekil 6.3b'de ise kaplama banyosunda üç farklı CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak kaplanan tozların, kaplama sonrası ağırlık değişimlerini gösteren ağırlık kazancı grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.3b'den görüleceği üzere CuSO_4 konsantrasyonundaki artış aynı zamanda tozların ağırlıklarında da bir artış olmasına yol açmıştır. Bu sonuçlar bize kaplama banyosunda CuSO_4 konsantrasyonunun ayarlanması ile silisyum yüzeyinde biriken bakır miktarının ve tane boyutunun ayarlanabileceğini göstermiştir.



Şekil 6.3. Farklı CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.

CuSO_4 konsantrasyonundaki değişimin SEM mikro yapılarına etkisi Şekil 6.4'de gösterilmiştir. SEM mikroyapıları incelendiğinde 10 g/l CuSO_4 kullanılarak üretilen kaplamada Cu tanelerinin silisyum toz yüzeylerine küçük benekler halinde geniş aralıklarla dağıldığı görülmektedir. Ancak kaplama banyosunda CuSO_4 konsantrasyonunun öncelikle 20 g/l ve daha sonra 40 g/l'ye artırılması ile bakır tanelerinin silisyum toz yüzeylerine daha yoğun bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Oluşturulmaya çalışılan Si/Cu kabuk:çekirdek yapısının daha net bir şekilde ortaya konulabilmesi için, bakır kaplanmış silisyum tozlarının kesit morfolojisi ve EDS haritalama analizi incelenmiş ve Şekil 6.5'de gösterilmiştir. Si/Cu kompozit yapısının kesit resminden görüleceği üzere etrafı parlak bir alan ile çevrili silisyum

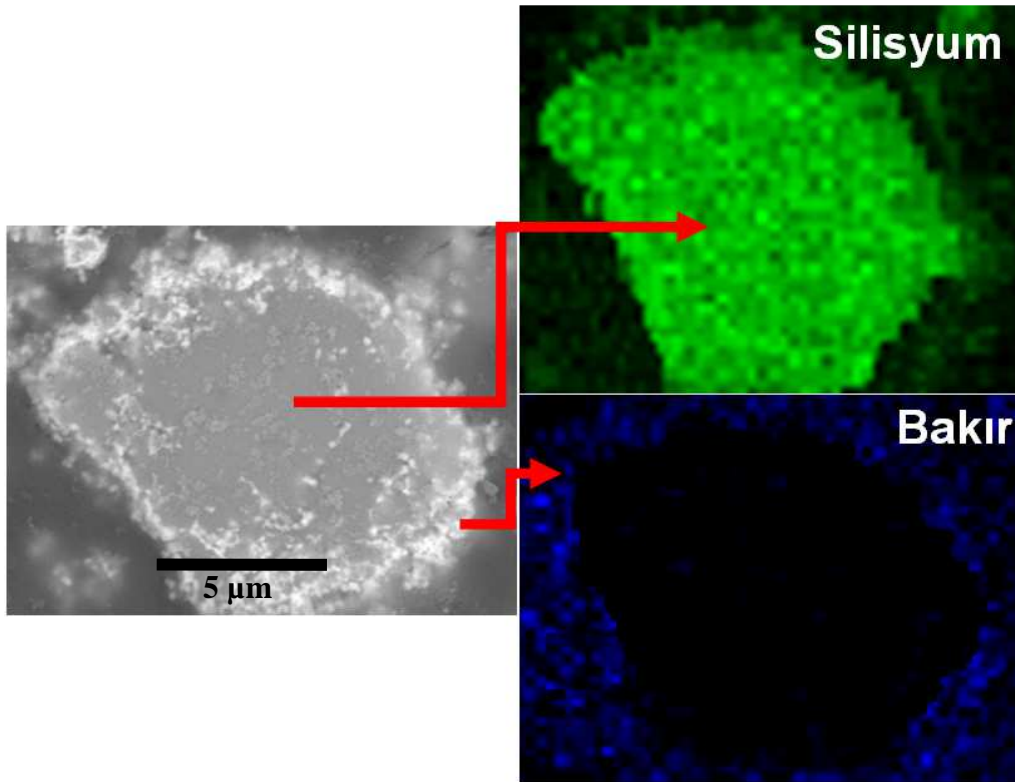
tozu görülmektedir. EDS haritalama analizi sonucunda ise parlak bölgenin silisyum tozlarının etrafını saran bakır taneleri olduğu ve bu şekilde de hedeflenen Si/Cu kabuk:çekirdek yapısının başarılı bir şekilde elde edildiği açık bir şekilde ortaya konulmuştur.



Şekil 6.4. a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Cu kompozit tozların SEM resimleri.

Si/Cu kompozit elektrotların elektriksel direnci üzerine, bakır bileşeninin etkisini incelemek için bakır kaplanmamış ve farklı miktarlarda bakır kaplanmış elektrotların EIS ölçümleri yapılmış ve Nyquist grafikleri ile empedans özellikleri belirlenmiştir. Empedans ölçümleri elektrokimyasal çevrim testi öncesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Elde edilen Nyquist yarı çemberinin çapı elektrotun yük transfer direnci olarak isimlendirilmiştir [127,128]. Şekil 6.6'da görüleceği üzere Si/Cu kompozit elektrotlarından elde edilen Nyquist grafiklerin yarı çember çapı, bakır kaplanmamış silisyum elektrota göre daha düşüktür ve silisyum yüzeyinde biriken bakır miktarının artışı ile yarı çemberin çapı 298Ω değerinden 86Ω değerine düşmüştür. Bu sonuç silisyum yüzeyinde biriken

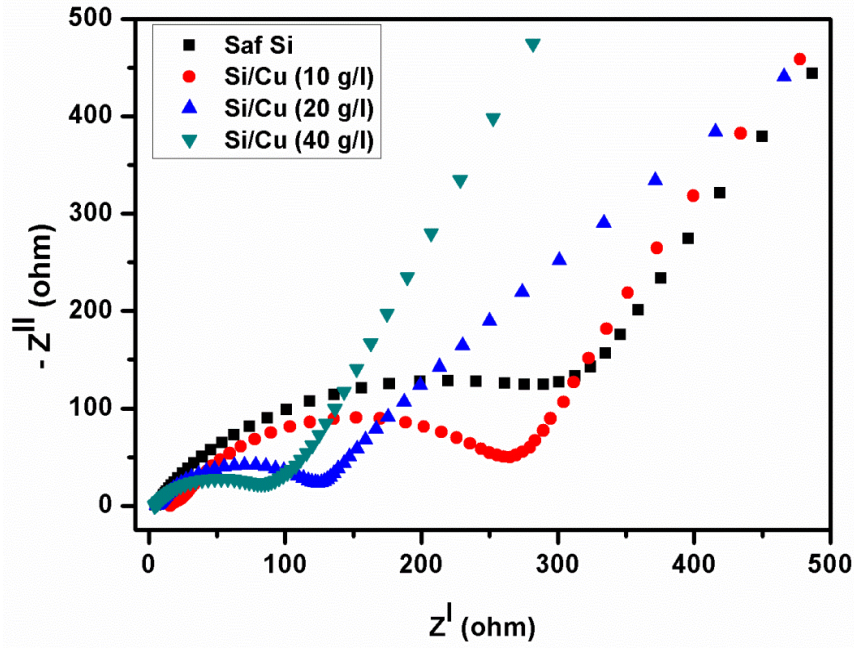
bakırın miktarı artırıldığında, elektrotun yük transfer direncinin ve silisyum tozları ile akım toplayıcı arasındaki bağlantı direncinin azaldığını göstermiştir. Yük transfer direncinin azalması ve bağlantı direncinin düşmesi elektrotların iletkenliğinin artırıldığını göstermektedir. Diğer bir önemli nokta ise düşük frekanslı bölgedeki doğrusal eğrinin artmasıdır, bu artış silisyum toz yüzeylerinin bakır kaplanması ile lityum iyon difüzyon hızının da arttığını göstermektedir.



Şekil 6.5. Silisyum tozunun SEM kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.

Si/Cu kompozit elektrotun elektrolit ile gösterdiği elektrokimyasal reaksiyonunu incelemek için 0,05 V - 1,5 V aralığında 0,1 mV/s tarama hızında çevrimsel test (CV) gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7’de üretilen Si/Cu kompozit elektrotun CV test sonucu gösterilmiştir. Katodik bölümde ilk çevrim boyunca 1,1 V ve 0,5 V arasında görülen pik, devam eden çevrimlerde görülmediğinden ötürü elektrolitin bozulması ile oluşan SEI reaksiyonunu göstermektedir. Bu reaksiyon genellikle literatürde elektrotların ilk çevrim sırasında gösterdikleri kapasite kaybının sebebi olarak görülmektedir [129-130]. 0,05 V - 0,3 V arasında belirgin bir şekilde görülen pik ise lityumun silisyum ile oluşturduğu alaşım reaksiyonunu göstermektedir [120]. Anodik çevrim boyunca 0,3 V ve 0,6 V değerlerinde görülen iki pik, lityumun

silisyum yapısından ayrılma reaksiyonu ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, anodik piklerden görüleceği üzere, pik şiddetlerinde kademeli olarak bir artış meydana gelmiştir. Bu artışın sebebi, Zhou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kristal silisyum yapısının bozularak amorf silisyuma geçişi olarak yorumlanmıştır [131].

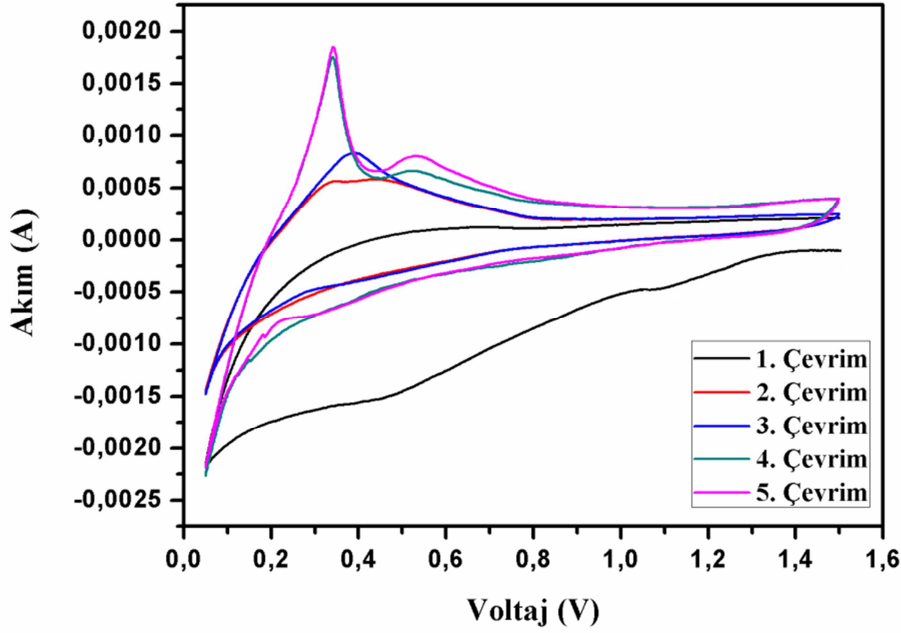


Şekil 6.6. Kaplanmamış ve farklı CuSO_4 konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Cu kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.

Üretilen elektrotların çevrimsel şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.8'de gösterilmiştir. 10 g/l CuSO_4 konsantrasyonu ile üretilen Si/Cu kompozit elektrot başlangıçta 3500 mAh/g'lık birdeşarj kapasitesi göstermesine rağmen bu değer ikincideşarjda 1038 mAh/g değerine düşmüştür. Bu durum elektrotun ilkdeşarj ve şarj işlemi sonrası elektrotun kısmen parçalandığını ve parçalanan silisyum tozları arasına sıkışan lityum iyonlarından ötürü lityum iyon reaksiyonun tersinir olarak meydana gelmediğini göstermektedir.

Ayrıca dağılan silisyum tozları aktif malzeme kaybına neden olmakta ve reaksiyona giren silisyum miktarı azalmaktadır. Ancak 20 g/l CuSO_4 ve 40 g/l CuSO_4 kullanılarak üretilen Si/Cu kompozit elektrotlarda birincideşarj ve ikincideşarj kapasiteleri arasındaki bu farkın azaldığı görülmüştür.

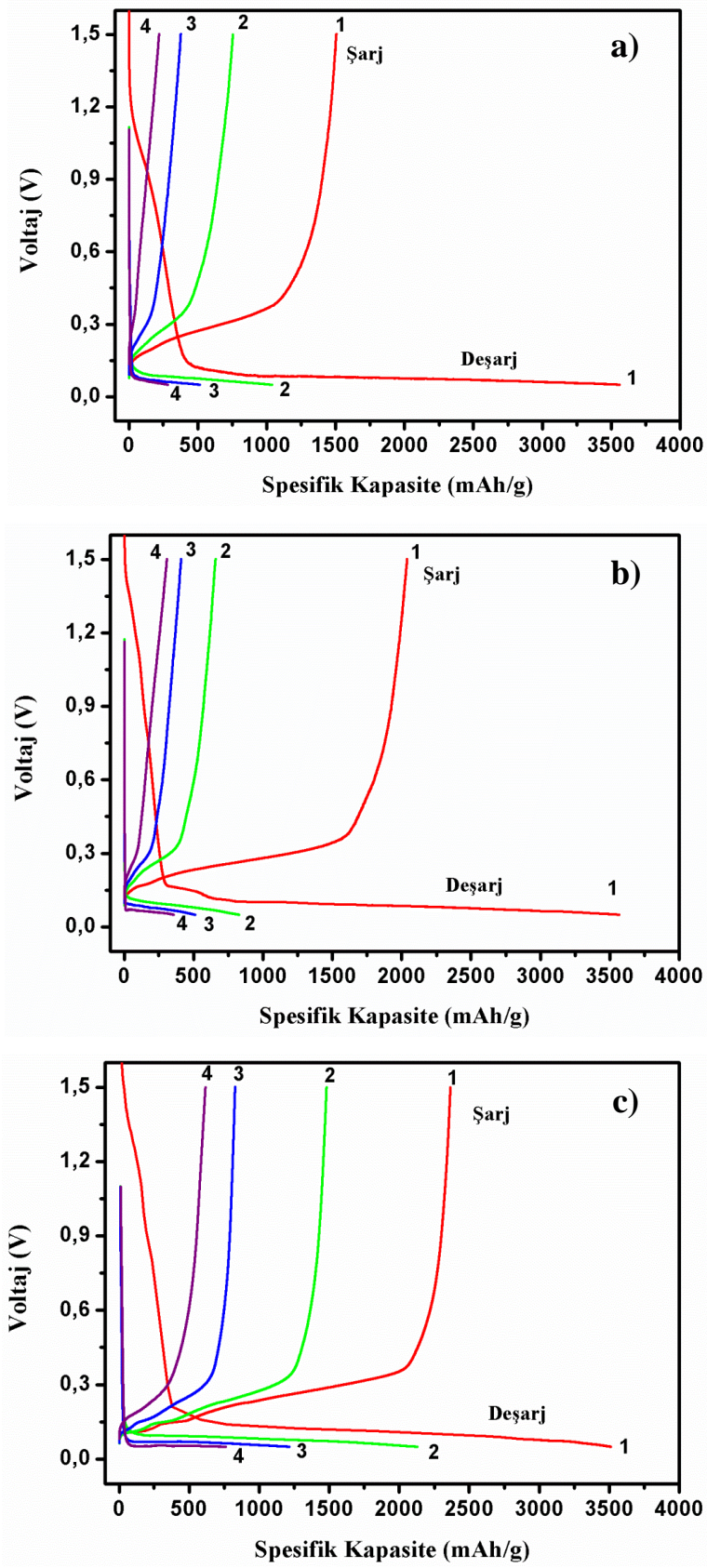
Çevrimsel şarj-deşarj eğrilerinden anlaşılacağı üzere, silisyum yüzeyine biriktirilen bakırın miktarı kaplama banyosunda 40 g/l CuSO_4 kullanılarak arttırıldığında silisyum tozlarının etrafını çevreleyen bakırın silisyum tozlarının kendi arasında ve silisyum tozları ile akım toplayıcı arasındaki bağlantıyı güçlendirdiği ve elektrot aktif malzemesinin parçalanmasını engellediği belirlenmiştir.



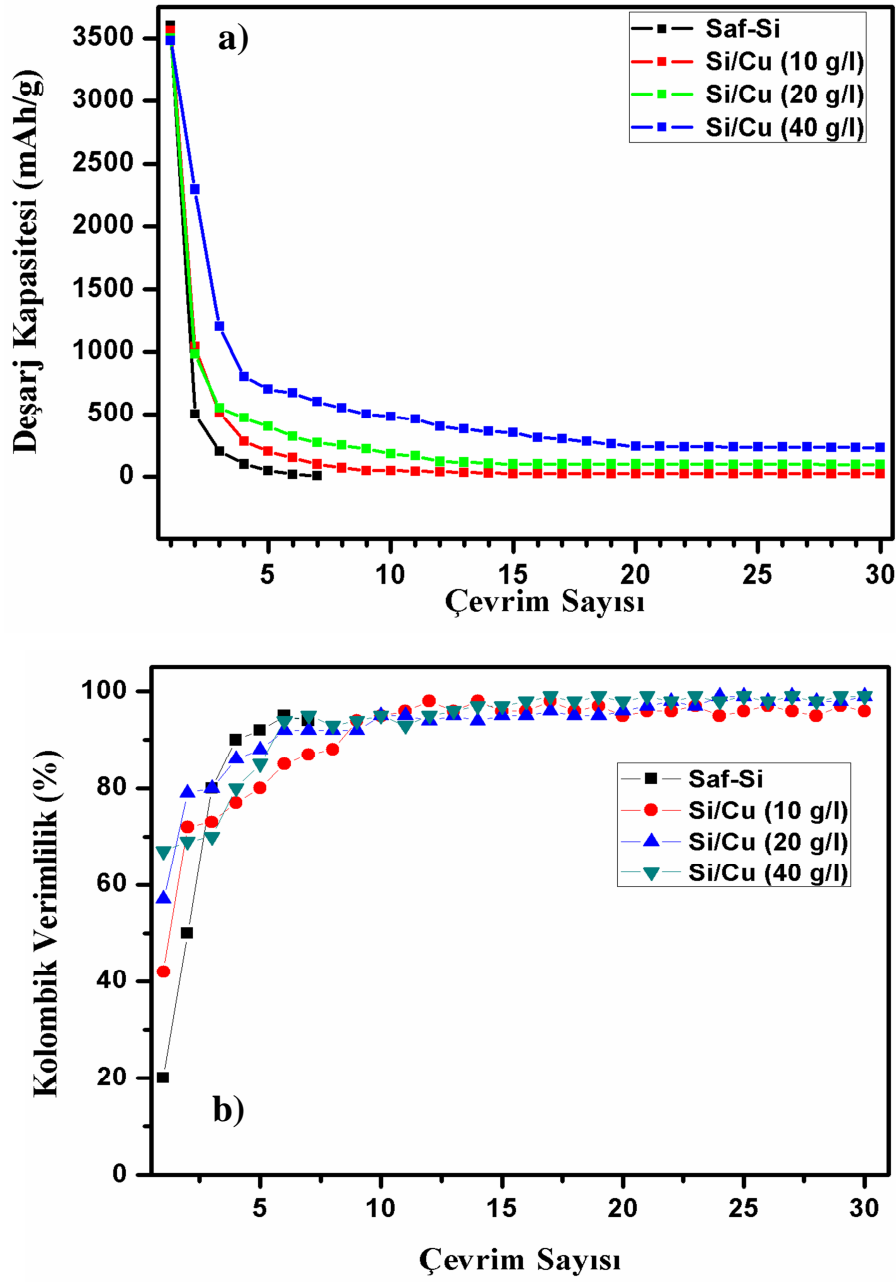
Şekil 6.7. Üretilen Si/Cu kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.

Şekil 6.9 kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda CuSO_4 konsantrasyonu ile bakır kaplanmış elektrotların elektrokimyasal çevrim testi sonuçlarını, kolombik verimlilikleri ile birlikte göstermektedir. Üretilen elektrotların kapasiteleri silisyumun ağırlığına göre hesaplandığından tüm elektrotlar ilk çevrimde yaklaşık olarak 3500 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Silisyum yüzeyine bakırın biriktirilmesi ve biriken bakırın miktarının arttırılması ile çevrim sayısı boyunca elektrotların kapasiteleri artmıştır.

Anlaşılacağı üzere artan bakır miktarı elektrotun hem iletkenliğini arttırmış hem de gerilim tamponlama etkisi ile yük transferini iyileştirmiş ve silisyum elektrotun dağılmasını ve parçalanmasını engellemiştir. 40 g/l CuSO_4 konsantrasyonu ile üretilen Si/Cu kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 230 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir.



Şekil 6.8. a)10 g/l, b)20 g/l ve c)40 g/l CuSO₄ kullanılarak üretilen Si/Cu kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 6.9. Kaplanmamış ve farklı CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.

Bu elektrotun kolombik verimlilik grafiği incelendiğinde, çevrim sayısının artmasıyla kolombik verimlilik değerinin % 100 değerine yaklaştığı görülmüştür. Kolombik verimlilik değerinin % 100 değerlerine yaklaşması elektrotun bundan sonraki çevrimlerde kararlı bir kapasite davranışı göstereceğini ortaya koymaktadır. Üretilen Si/Cu kompozit elektrotların belirli çevrimler sonrasında göstermiş olduğu deşarj kapasite değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

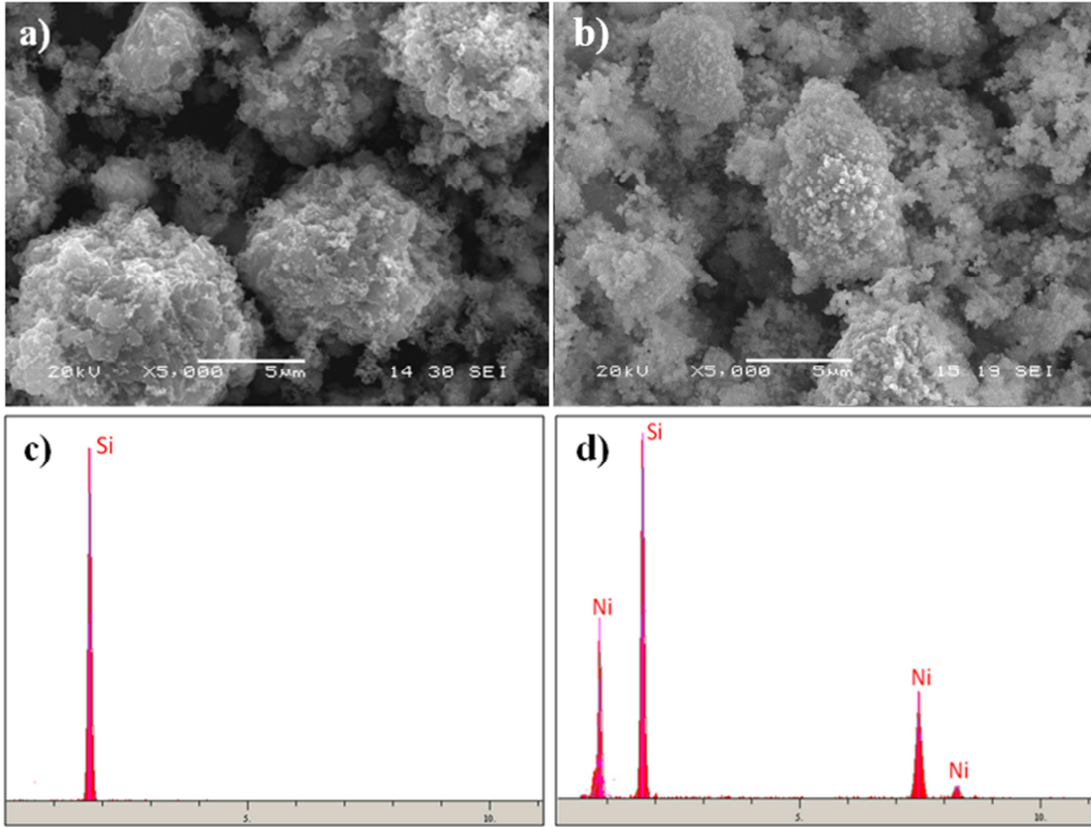
Tablo 6.1. Üretilen Si/Cu Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.

Çevrim Sayısı	Saf Si (mAh/g)	Si/Cu (10g/l) (mAh/g)	Si/Cu (20 g/l) (mAh/g)	Si/Cu (40 g/l) (mAh/g)
1	3520	3510	3500	3498
5	90	200	403	700
10	0	50	180	482
20	0	25	99	241
30	0	24	95	230

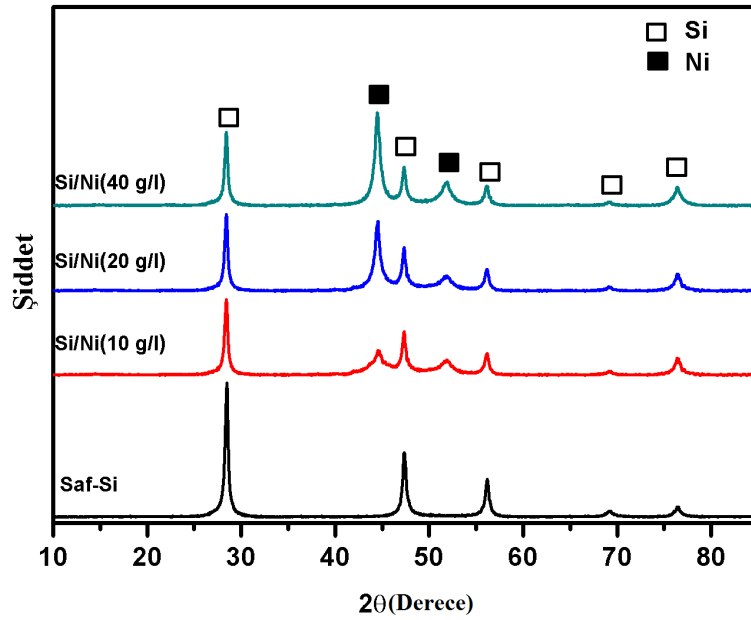
6.1.3. Si/Ni kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri

Kaplanmamış ve nikel kaplanmış silisyum tozlarının yüzey morfolojileri, EDS analiz sonuçları ile birlikte Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Şekil 6.10b'den görüleceği üzere nano nikel taneleri silisyum tozlarının yüzeyine homojen bir şekilde dağılarak silisyum tozlarının etrafını sarmalamıştır. Ayrıca kaplama işlemi sonrası tozların en-boy oranında herhangi bir farklılık görülmemiştir. Şekil 6.10c ve 6.10d'de ise sırasıyla kaplanmamış ve kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri gösterilmiştir. EDS analiz sonuçlarından açıkça görüleceği üzere nikel kaplama işlemi sonrası saf silisyumun EDS analizinde mevcut olmayan nikel piki silisyum piki ile birlikte görülmüştür. Bu sonuç, silisyum tozlarının etrafının nikel taneleri ile başarılı bir şekilde kaplandığı yorumunu yapmamızı sağlamıştır.

Şekil 6.11'de kaplanmamış ve NiCl₂'nin farklı konsantrasyonları kullanılarak (10 g/l, 20 g/l ve 40 g/l) nikel kaplanmış silisyum tozlarının XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde silisyumun karakteristik piklerinin yanı sıra nikel kaplama sonrası $2\theta = 44^\circ$, 51° ve 76° değerlerinde yeni pikler elde edilmiştir ve bu piklerin yüzey merkezli kübik yapıya (YMK) sahip nikel kristal yapısına ait olduğu belirlenmiştir [132]. Ayrıca kaplama banyosunda NiCl₂ konsantrasyonunun 10 g/l'den 40 g/l'ye artırılmasıyla nikel piklerinin şiddeti belirgin bir şekilde artmıştır. Pik şiddetlerindeki bu belirgin artış silisyum tozlarının yüzeyine biriken nikel miktarının arttığını göstermiştir. 10 g/l, 20 g/l ve 40 g/l NiCl₂ konsantrasyonu kullanılarak üretilen silisyum yüzeylerine biriktirilen nikelin tane boyutları XRD analiz sonuçlarında görülen $2\theta = 44^\circ$, 51° ve 76° değerlerindeki nikel pikleri kullanılarak Debye Scherrer formülü yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 6.10. a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) nikel kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) nikel kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.



Şekil 6.11. Kaplanmamış ve farklı NiCl_2 konsantrasyonları kullanılarak nikel kaplanmış silisyum tozlarının X-ışınları kırınım sonuçları.

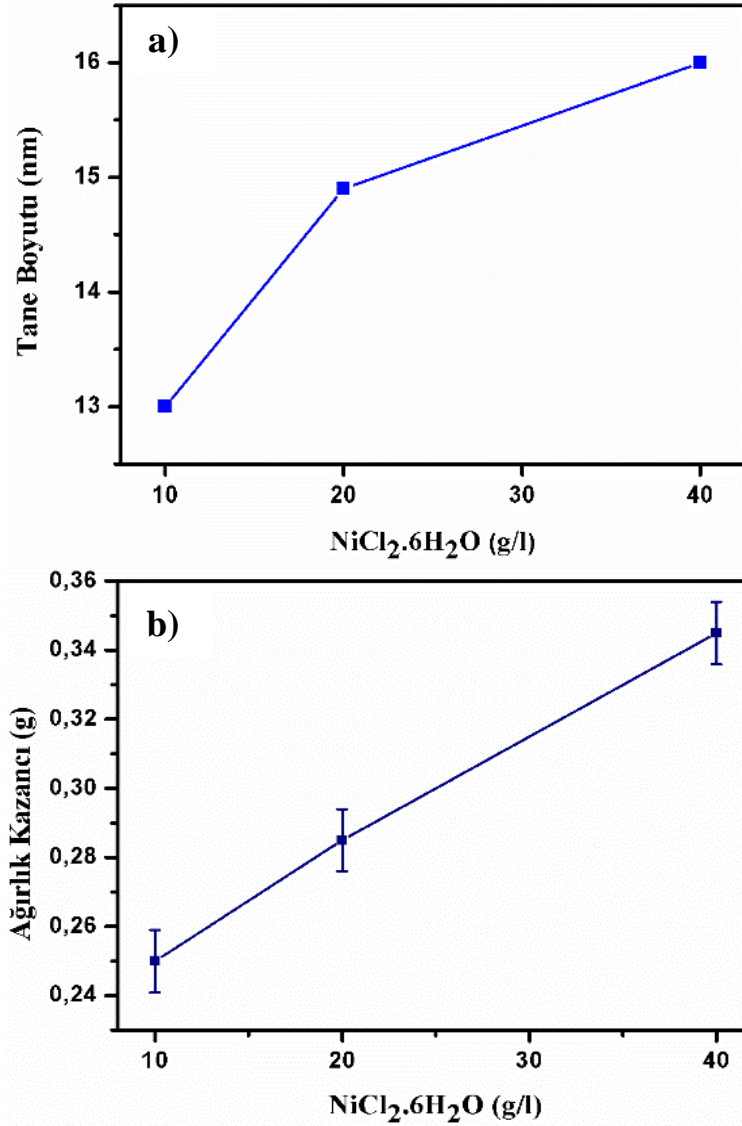
Şekil 6.12a'dan görüleceği üzere 10 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen nikel kaplama tanelerinin boyutu yaklaşık 13 nm iken bu değer 20 g/l NiCl_2 kullanılarak üretilen nikel kaplamada 14,9 nm ve 40 g/l NiCl_2 kullanılarak üretilen

nikel kaplamada 16 nm olarak elde edilmiştir. Deneysel çalışma bölümünde bahsedildiği gibi kaplama banyosunda indirgeyici miktarı sabit tutulmuştur. Banyo içerisinde NiCl_2 konsantrasyonunun artışı da $\text{NiCl}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2$ oranının artmasına neden olmuş ve bu durum çekirdeklenmenin yavaş gerçekleşmesi sonucunu doğurmuştur. Bilindiği gibi çekirdeklenmenin yavaş gerçekleşmesi tane boyutunda artışa neden olmaktadır. Tane boyutu hesaplamalarından görüleceği üzere kaplama banyosundaki NiCl_2 konsantrasyonunun artışı çok yüksek miktarda olmasa da kısmi ölçüde biriken nikel tanelerinin boyutunda bir artışa sebep olmuştur. Kaplama banyosunda NiCl_2 konsantrasyonunun artması ile meydana gelen tane boyutu artışı literatürde daha önceki çalışmalarda da gözlenmiş ve benzer şekilde açıklanmıştır [133, 134].

Şekil 6.12b’de ise 10 g/l, 20 g/l ve 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak kaplanan tozların, kaplama sonrası ağırlık değişimlerini gösteren ağırlık kazancı grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.12b’den görüleceği üzere NiCl_2 konsantrasyonundaki artış aynı zamanda tozların ağırlıklarında da bir artış olmasına yol açmıştır. NiCl_2 konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen bu sonuçlar bize kaplama banyosunda NiCl_2 konsantrasyonunun ayarlanması ile silisyum yüzeyinde biriken nikel miktarının belirli bir ölçüde ayarlanabileceğini de göstermektedir.

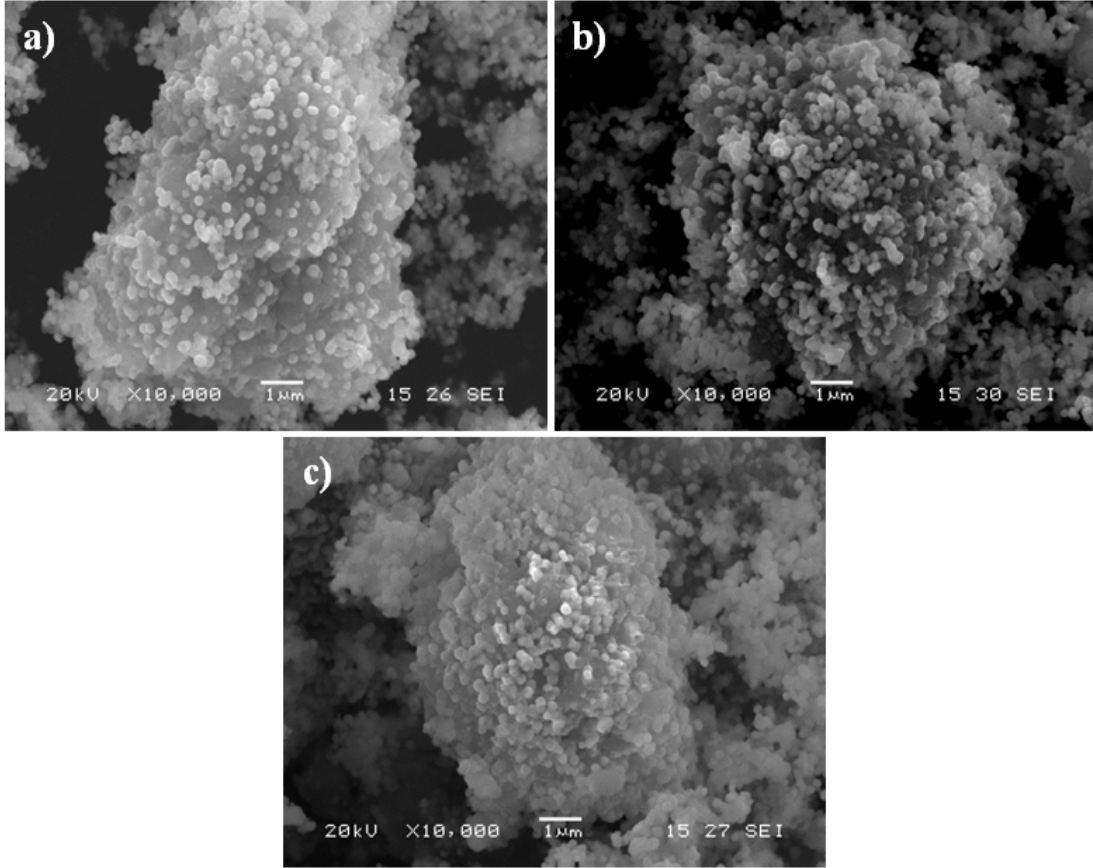
10 g/l, 20 g/l ve 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak nikel kaplanmış silisyum tozlarının yüzey morfolojileri SEM analizi ile karakterize edilmiş ve Şekil 6.13’de gösterilmiştir. SEM mikroyapılarından açıkça görüleceği üzere 10 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen nikel kaplanmış silisyum tozlarının yüzeyinde nikel taneleri belirgin bir şekilde görülmekte ve nikel tanelerinin herhangi bir topaklanma olmaksızın silisyum tozlarının etrafına dağıldığı gözlenmektedir.

Nikel tanelerindeki bu dağılım NiCl_2 konsantrasyonunun artışı ile daha yoğun bir hal almış ve 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen nikel kaplanmış silisyum tozda, toz yüzeyinin etrafı parlak bir nikel tabakası ile homojen bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 6.12. Farklı NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.

Şekil 6.14'de Si/Ni kompozit yapısının kesit SEM resmi ve bu kesitten alınmış EDS haritalama analiz sonucu gösterilmiştir. EDS haritalama analizinden açıkça görüleceği üzere, SEM resmi üzerinde toz etrafında parlak şekilde görülen tanelerin nano nikel taneleri olduğu ve silisyum tozunun etrafını çevreleyerek, kabuk/çekirdek kompozit yapısının oluşumunun başarılı olduğu gözlenmiştir. Benzer bir kabuk:çekirdek yapısı Kang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da elde edilmiştir [135]. Si/Ni kompozit elektrotların elektriksel direncinin nikel bileşeninin etkisine bağlı olarak incelenmesi için nikel kaplanmamış ve kaplama banyosunda 10 g/l, 20 g/l ve 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak nikel kaplanmış Si/Ni kompozit elektrotların EIS ölçümleri Nyquist grafikleri ile belirlenmiştir.

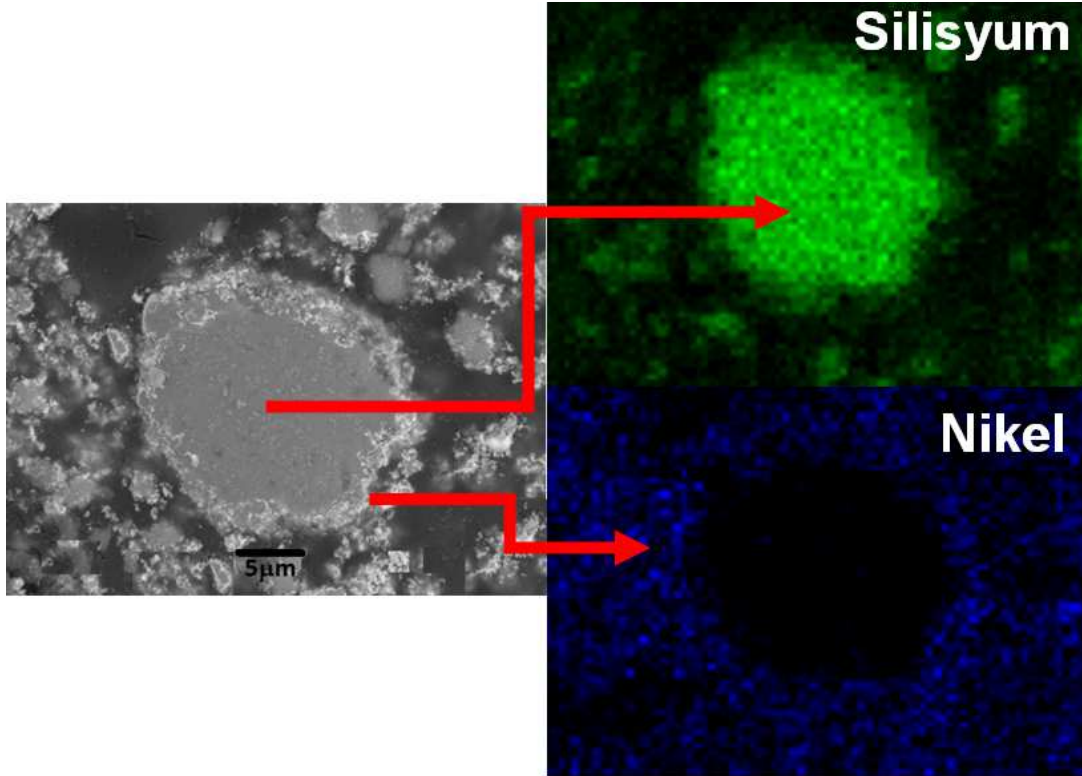


Şekil 6.13. a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Ni kompozit tozların SEM resimleri.

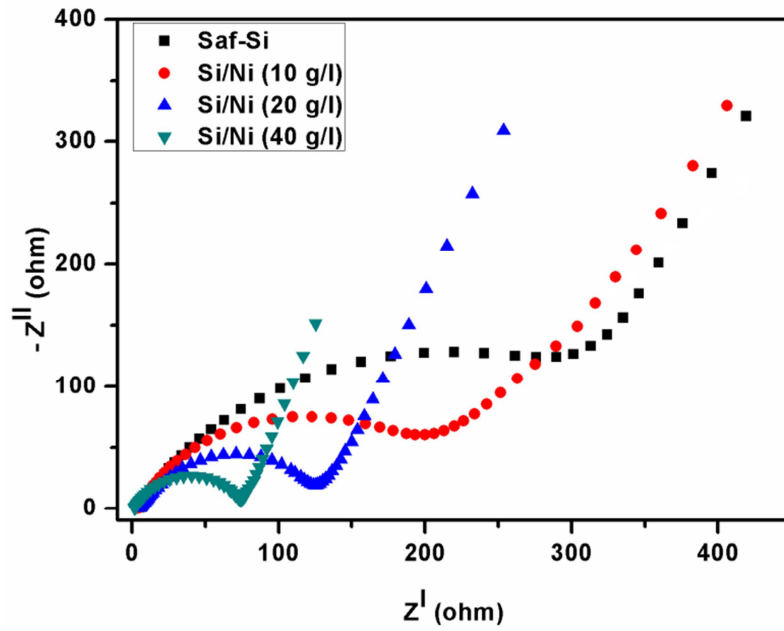
Empedans ölçümleri elektrokimyasal çevrim testi öncesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6.15’de gösterilmiştir. Lityum iyon pillerde genel bilgi olarak Nyquist yarı çemberinin çapı elektrotun yük transfer direncini göstermektedir [127,128]. Elde edilen Nyquist grafiklerinden görüleceği üzere Si/Ni kompozit elektrotların çapı, nikel kaplanmamış silisyum elektrota göre daha düşüktür ve silisyum yüzeyinde biriken nikel miktarının artışı ile yarı çemberin çapı 198 Ω değerinden 74 Ω değerine düşmüştür. Dolayısıyla silisyum yüzeyinde biriken nikel miktarının artırılmasıyla, elektrotun yük transfer direnci azaltılmış ve silisyum tozları ile akım toplayıcı arasındaki bağlantı direnci iyileştirilmiştir. Sonuç olarak, bu durum bize elektrotun nikel kaplama ile iletkenliğinin artırılabilceğini göstermiştir.

CV testi Si/Ni kompozit elektrotların elektrolit ile göstermiş olduğu reaksiyonların anlaşılması için gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.16’da üretilen Si/Ni kompozit elektrotun CV test sonucu gösterilmiştir. CV testinden görüleceği üzere, katodik bölümde ilk

çevrim boyunca 1,0 V ve 0,4 V arasında görülen pik, devam eden çevrimlerde görülmemiştir. Bu nedenle bu pik SEI reaksiyonu olarak isimlendirilmiştir [129,130].

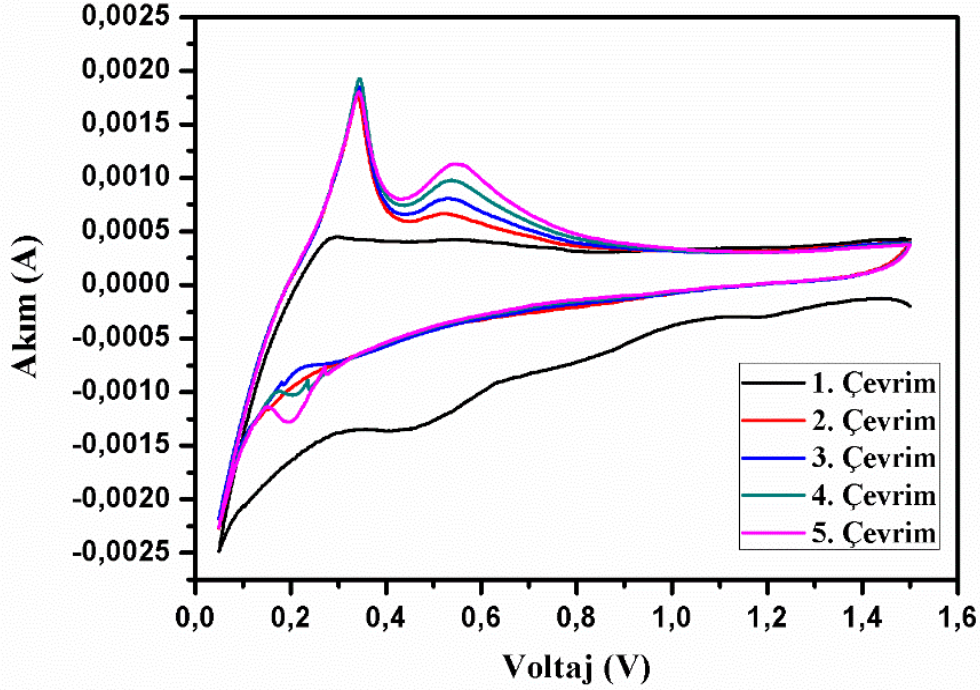


Şekil 6.14. Nikel kaplanmış silisyum tozunun kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.



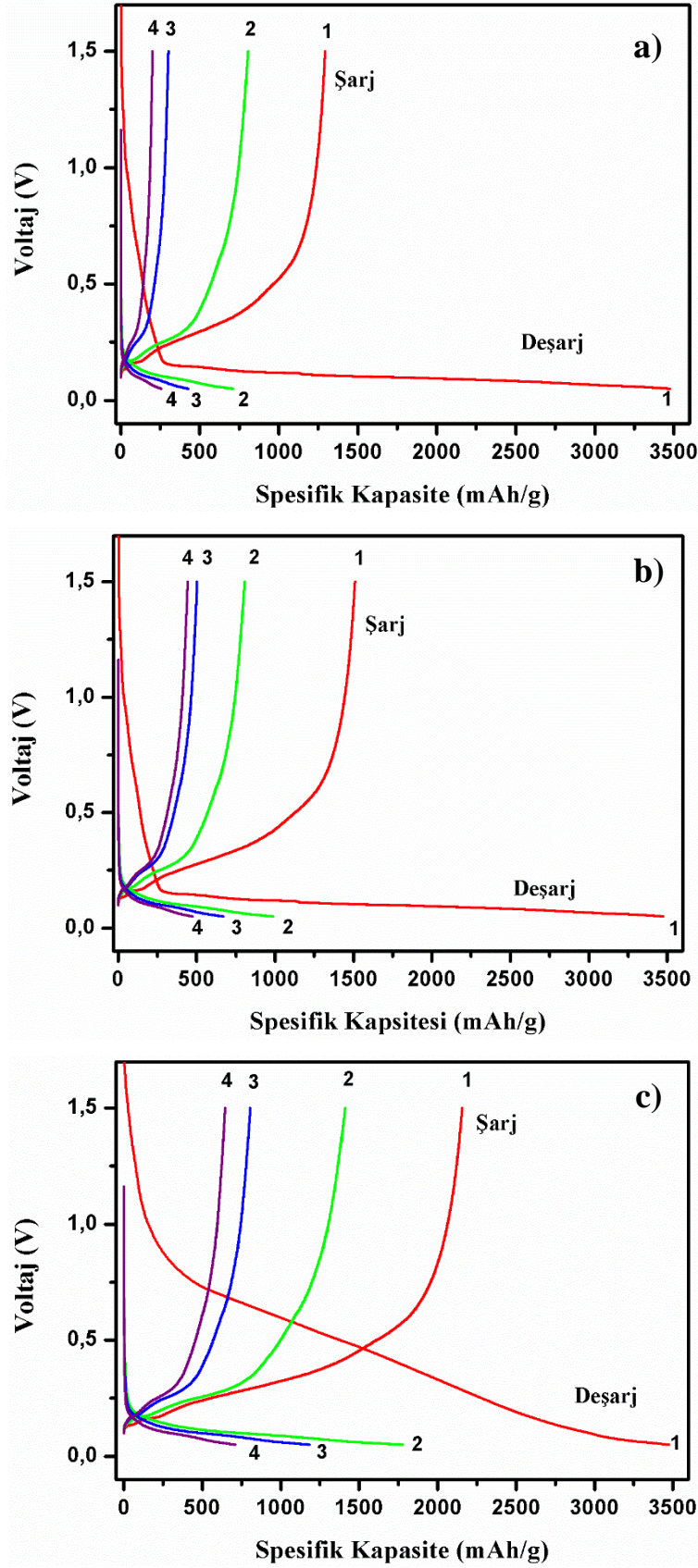
Şekil 6.15. Kaplanmamış ve farklı NiCl_2 konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Ni kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.

Ayrıca, ilk katodik çevrimde görülmeyen ancak daha sonraki çevrimlerden 0,1 V-0,3 V arasında görülen pik kristal yapıya sahip silisyumun amorf yapıya dönüştüğünü ve amorf yapıya dönüşen silisyumun lityum ile alaşımlama reaksiyonunu oluşturduğunu göstermektedir. Anodik çevrim boyunca 0,3 V ve 0,6 V değerlerinde görülen iki pik ise lityumun silisyum yapısından ayrıldığı reaksiyonları göstermektedir [136].

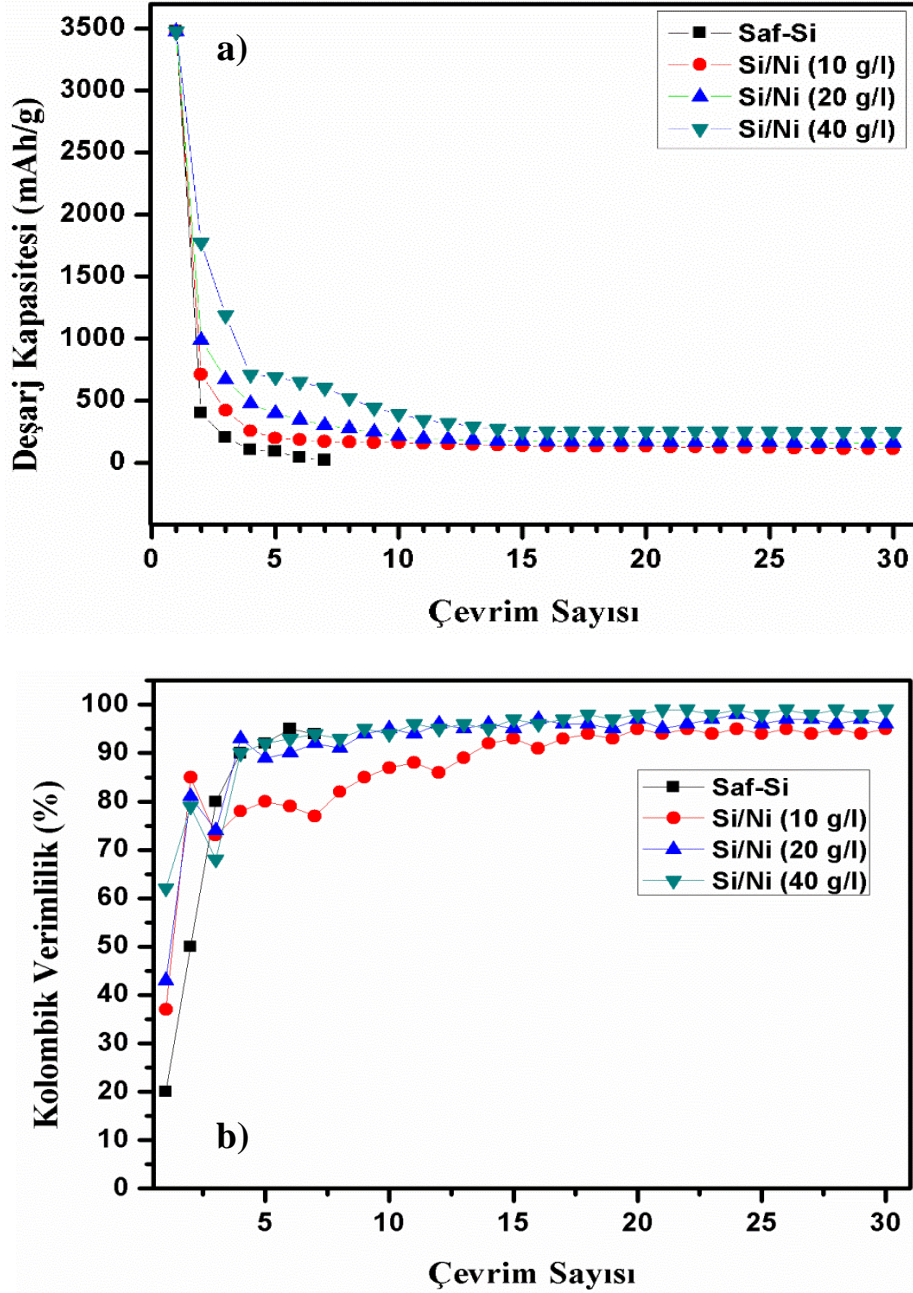


Şekil 6.16. Üretilen Si/Ni kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.

Üretilen Si/Ni kompozit elektrotların çevrimsel şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.17’de gösterilmiştir. Kaplama banyosunda 10 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrot, birincideşarjda yaklaşık 3500 mAh/g’lık spesifik kapasite gösterirken ikincideşarjda bu değer ikincideşarjda 712 mAh/g değerine düşmüştür. 20 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrotta ise ilkdeşarj kapasitesi yaklaşık olarak 3500 mAh/g iken ikincideşarj kapasitesinde bu değer 987 mAh/g değerine düşmüştür. 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrot ise ilkdeşarj işleminden sonra yaklaşık 3500 mAh/g spesifik kapasite göstermesine rağmen bu değer ikincideşarjda yaklaşık olarak 1776 mAh/g elde edilmiştir. Birinci ve ikincideşarj kapasitelerindeki bu fark elektrotun parçalanma davranışı ile doğrudan ilişkilidir.



Şekil 6.17. a)10 g/l, b)20 g/l ve c)40 g/l NiCl_2 kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 6.18. Kaplanmamış ve farklı NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.

SEM resimlerinden de bahsedildiği üzere Silisyum tozlarının yüzeyinde homojen ve yoğun bir kaplama, kaplama banyosunda 40 g/l NiCl_2 kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu homojen nikel kaplamanın elektrotun iletkenliğini artırması ve silisyum elektrot yapısına homojen bir yük transferini sağlaması ile kapasite korunumun daha başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Nikel katkısının bu özelliği Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da gözlenmiştir [137].

Şekil 6.18'den görüleceği üzere silisyum yüzeyine nikel biriktirildiğinde ve silisyum yüzeyinde biriken nikel miktarı artırıldığında, çevrim sayısı boyunca elektrotun kapasitesinde artış gözlenmiştir. 40 g/l NiCl₂ konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrot 30 çevrim sonunda yaklaşık olarak 246 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Şekil 6.18b'den görüleceği üzere 40 g/l NiCl₂ konsantrasyonu kullanılarak üretilen elektrotun son çevrimlerde kolombik verimliliği % 100'lere yaklaşmıştır. Kolombik verimliliğin % 100'lere yaklaşması bu elektrotun devam eden çevrimlerde de kararlı bir kapasite davranışı göstereceğini ortaya koymaktadır. Üretilen Si/Ni kompozit elektrotların belirli çevrimler sonrasında göstermiş olduğu deşarj kapasite değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

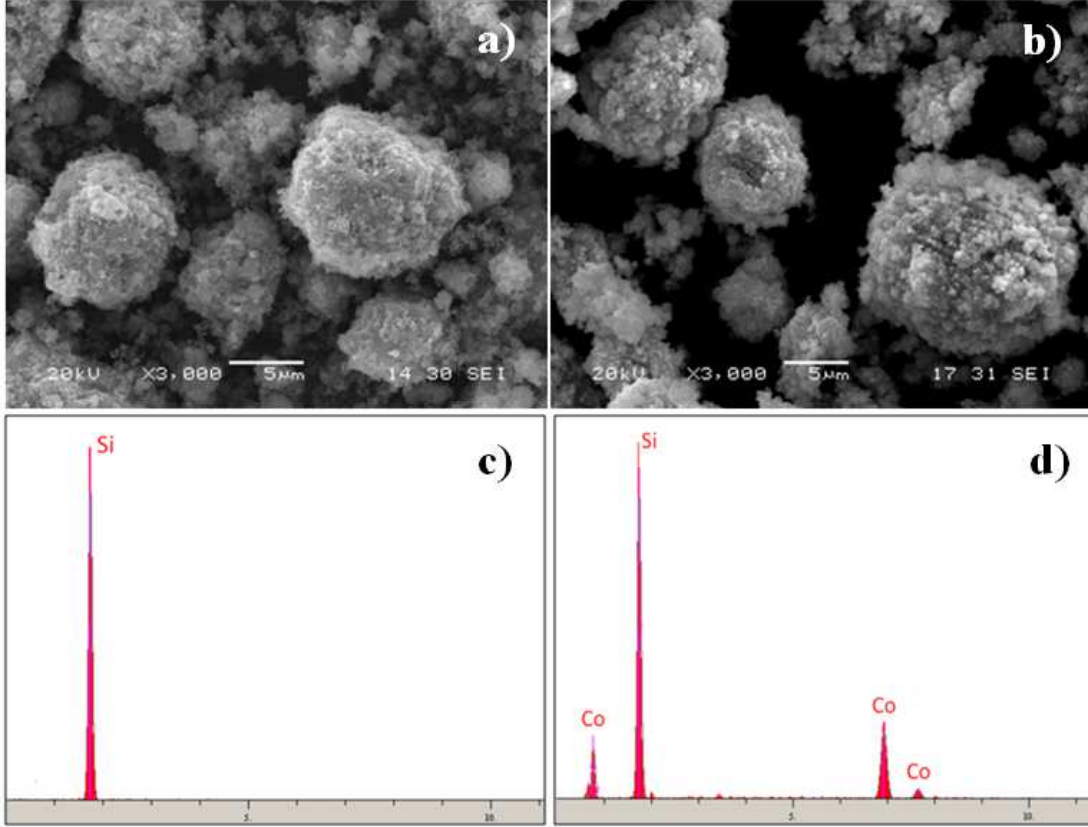
Tablo 6.2. Üretilen Si/Ni Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.

Çevrim Sayısı	Saf Si (mAh/g)	Si/Ni (10g/l) (mAh/g)	Si/Ni (20 g/l) (mAh/g)	Si/Ni (40 g/l) (mAh/g)
1	3520	3506	3503	3497
5	90	198	398	690
10	0	160	210	390
20	0	129	167	249
30	0	110	157	246

6.1.4. Si/Co kompozit elektrotların karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri

Kaplanmamış silisyum tozları ile kobalt kaplanmış silisyum tozlarının yüzey morfolojileri ve EDS analiz sonuçları Şekil 6.19'da gösterilmiştir. Şekil 6.19b'den görüleceği üzere nano kobalt taneleri silisyum tozlarının yüzeyine en-boy oranında bir farklılık oluşturmayacak şekilde homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Şekil 6.19c ve 6.19d'de ise sırasıyla kaplanmamış ve kaplanmış silisyum tozların EDS analiz sonuçları gösterilmiştir. EDS analiz sonuçlarından açıkça görüleceği üzere kobaltla kaplanmış silisyum tozlarında kobalt pikleri silisyum piki ile birlikte gözlenmiştir. Şekil 6.20'de kobalt ile kaplanmamış saf silisyum tozu ile kaplama banyosunda CoSO₄'ün farklı konsantrasyonları kullanılarak (10 g/l, 20g/l ve 40 g/l) kobalt kaplanmış silisyum tozlarının XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Kaplama sonrası, silisyumun karakteristik piklerinin yanı sıra $2\theta = 41,7^\circ$, $44,6^\circ$ ve 76° değerlerinde yeni

pikler gözlenmiştir. Bu gözlenen yeni piklerin hegzagonal sıkı paket (HSP) kobalt kristal yapısına karşılık geldiği anlaşılmıştır [138].

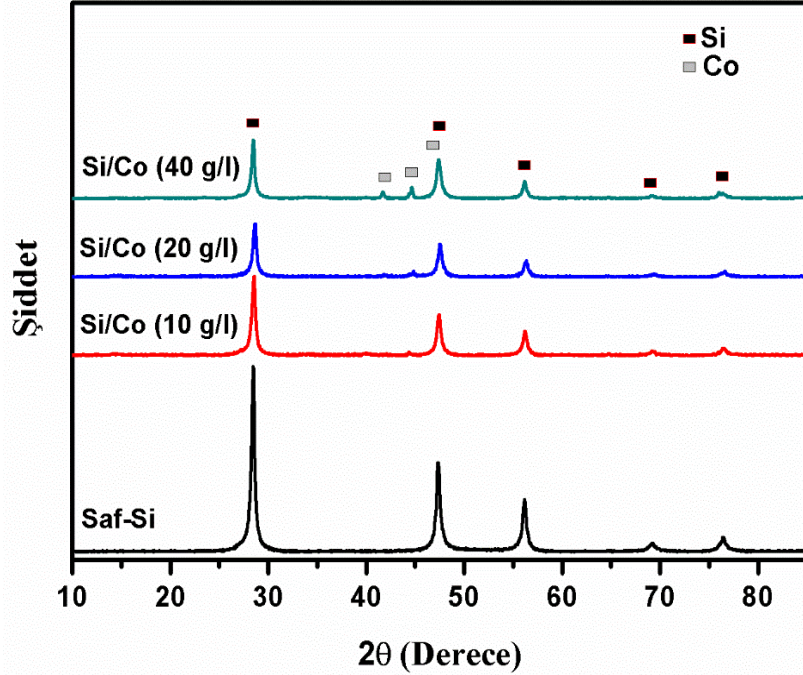


Şekil 6.19. a) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) kobalt kaplanmış silisyum tozlarının SEM resimleri, c) kaplanmamış saf silisyum tozlarının ve b) kobalt kaplanmış silisyum tozlarının EDS analizleri.

XRD sonuçları dikkatlice incelendiğinde kaplama banyosunda CoSO_4 konsantrasyonu artırıldığında, $2\theta = 41,7^\circ$, $44,6^\circ$ ve 76° değerlerinde görülen kobalt pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış, kaplama banyosunda artırılan CoSO_4 konsantrasyonu ile silisyum yüzeyinde daha fazla kobaltın başarılı bir şekilde biriktirdiğini göstermektedir.

Silisyum tozlarının yüzeyine biriken kobaltın tane boyutu XRD sonuçlarından faydalanılarak Scherrer's formülü ile hesaplanmış ve Şekil 6.21a'da gösterilmiştir. 10 g/l CoSO_4 , 20 g/l CoSO_4 ve 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilen kobalt kaplanmış silisyum kompozitlerinde kobalt kaplamaların tane boyutları sırayla 22,16 nm, 25,43 nm ve 27,32 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.21b'de ise kaplama banyosunda 10 g/l CoSO_4 , 20 g/l CoSO_4 ve 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak kaplanan tozların, kaplama sonrası ağırlık değişimlerini gösteren ağırlık

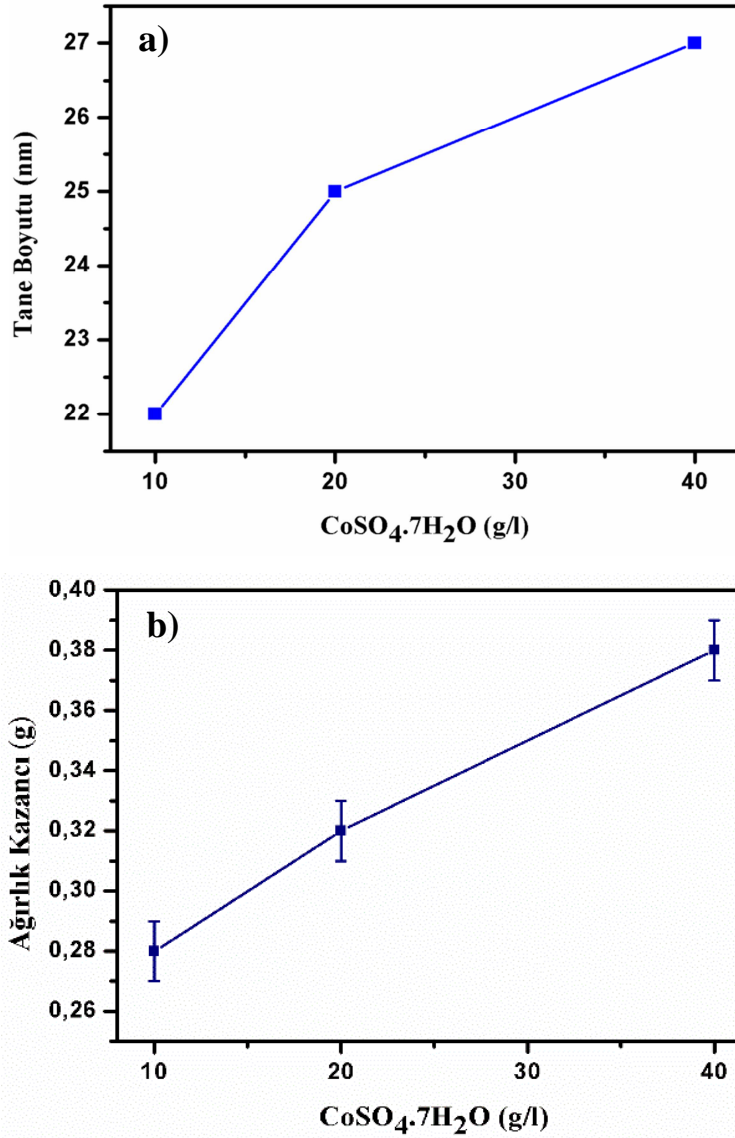
kazancı grafiği verilmiştir. Ağırlık kazancı grafiğinden görüleceği üzere CoSO_4 konsantrasyonundaki artış hem tane boyutunda hem de silisyum tozlarının yüzeyinde biriken kobalt miktarında artışa sebep olmuştur.



Şekil 6.20. Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonları kullanılarak kobalt kaplanmış silisyum tozlarının X-ışınları kırınım sonuçları.

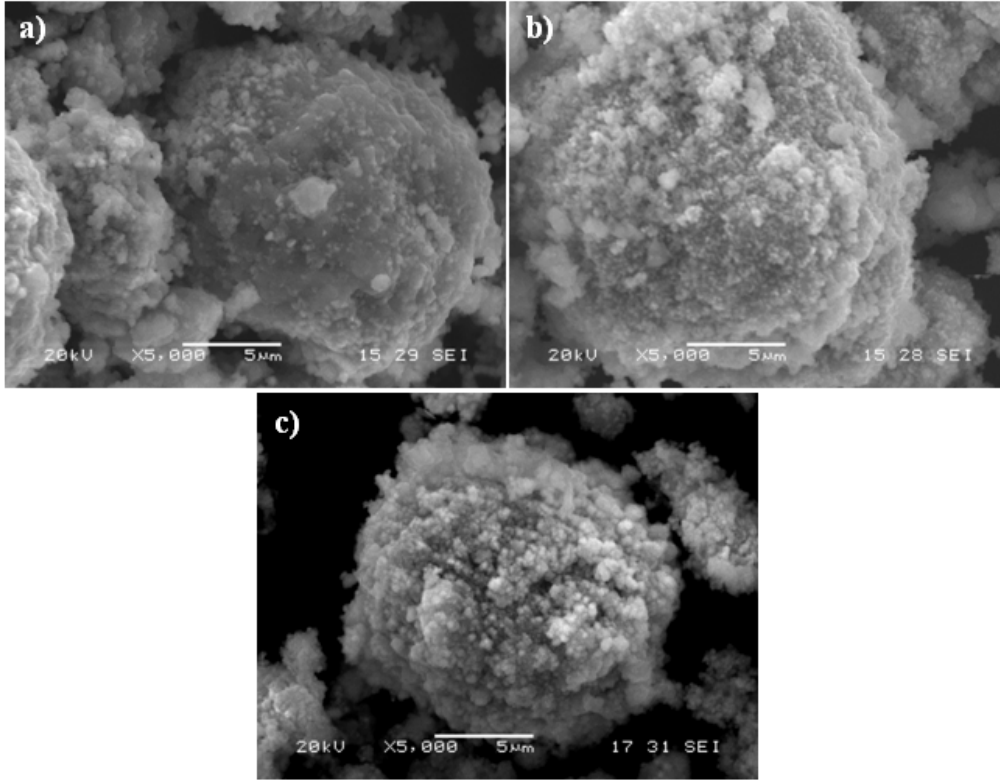
10 g/l CoSO_4 , 20 g/l CoSO_4 ve 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonları kullanılarak üretilmiş Si/Co kompozit yapıların SEM mikroyapıları Şekil 6.22’de gösterilmiştir. SEM mikroyapıları incelendiğinde kaplama banyosunda 10 g/l’den 40g/l’ye arttırılan CoSO_4 konsantrasyonun silisyum tozları yüzeyinde biriken kobaltın miktarında önemli ölçüde bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Çünkü 10 g/l CoSO_4 kullanılarak üretilen Si/Co kompozit elektrot mikroyapısında çok az miktarda kobalt tanesi silisyum partiküllerinin yüzeyini sarmışken, CoSO_4 konsantrasyonun 40 g/l değerine çıkması ile daha homojen ve yoğun bir kobalt kaplaması elde edilmiştir.

Şekil 6.23’de Si/Co kompozit yapısının kesit SEM resmi ve bu kesitten alınmış EDS haritalama analizi gösterilmiştir. EDS haritalama analizinden görüldüğü üzere nano kobalt taneleri silisyum tozlarının etrafını sarak, Si/Co kabuk/çekirdek kompozit yapısının oluşmasını sağlamıştır.

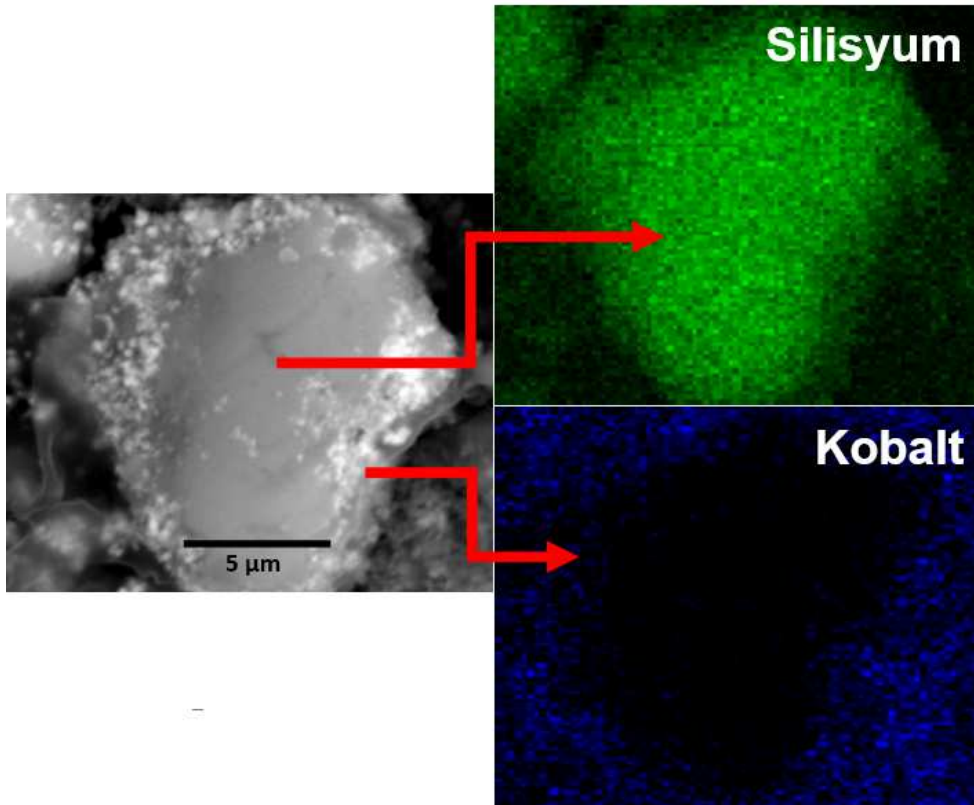


Şekil 6.21. Farklı CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş kaplamaların a) tane boyutu ve b) ağırlık kazancı grafiği.

Kaplama banyosunda 10 g/l CoSO_4 , 20 g/l CoSO_4 ve 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonları kullanılarak farklı miktarlarda kobalt ile kaplanmış silisyum kompozit elektrotların elektriksel direnci üzerine, kobalt kaplama miktarının etkisini incelemek EIS ölçümleri yapılarak Nyquist grafikleri ile empedans özellikleri belirlenmiştir. Empedans ölçümleri elektrokimyasal çevrim testi öncesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6.24'de gösterilmiştir. Elde edilen Nyquist yarı çemberinin çapı elektrotun yük transfer direnci olarak isimlendirilir [139]. Şekil 6.24'den görüleceği üzere Si/Co kompozit elektrotların çapı, kobalt kaplanmamış silisyum elektrota göre daha düşük elde edilmiştir.

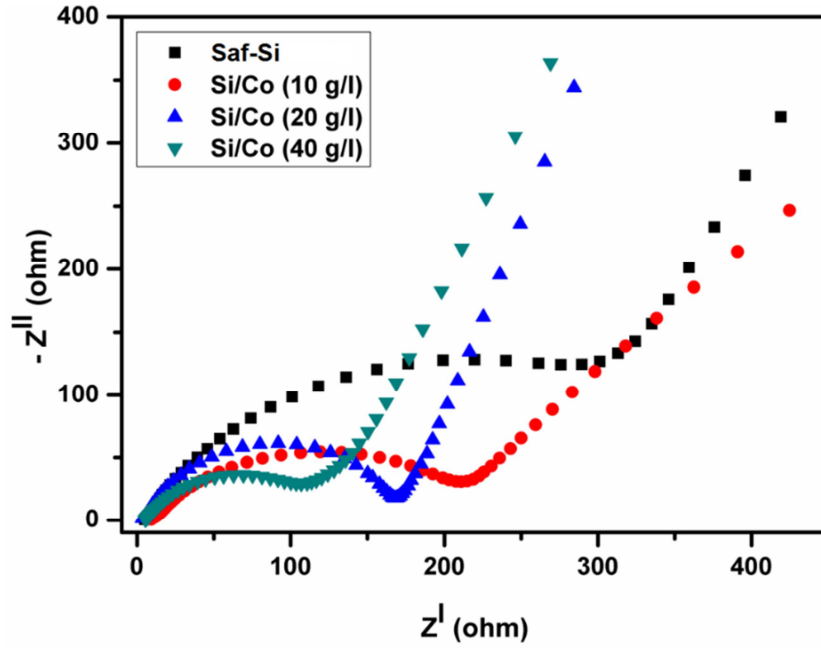


Şekil 6.22. a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CoSO₄ konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş Si/Co kompozit tozlarının SEM resimleri.



Şekil 6.23. Kobalt kaplanmış silisyum tozunun kesit görüntüsü ve EDS haritalama analiz sonucu.

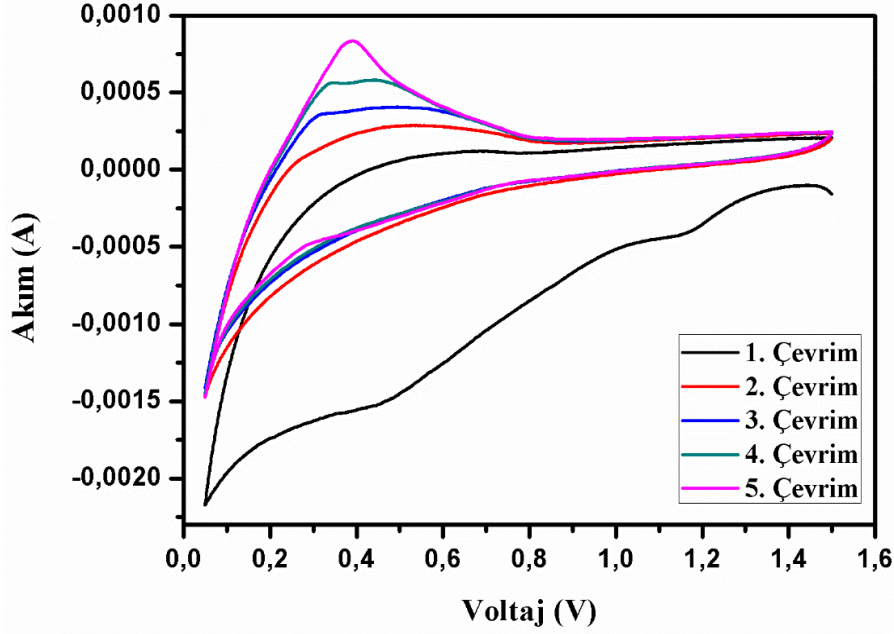
Ayrıca silisyum yüzeyinde biriken kobalt miktarının artışı ile yarı çemberin çapı 208 Ω değerinden 107 Ω değerine düşmüştür. Elde edilen Nyquist grafiklerinden anlaşılacağı üzere silisyum yüzeyinde biriken kobalt miktarının artırılması, elektrotun yük transfer direncinin azalmasına ve silisyum tozları ile akım toplayıcı arasındaki bağlantı direnci iyileşmesine sebep olmuştur. Bu durum bize elektrotun iletkenliğinin artırıldığını göstermektedir.



Şekil 6.24. Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonları ile kaplanmış Si/Co kompozit elektrotların Nyquist grafikleri.

Si/Co kompozit elektrotun elektrokimyasal davranışını incelemek için 0,1 mV/s hızında çevrimsel voltametri testi gerçekleştirilmiştir. Test sonrası elde edilen CV grafiği Şekil 6.25’de gösterilmiş ve gözlemlenen pikler lityumun elektrot yapısına girişi ve çıkışına karşılık gelen pikler olarak yorumlanmıştır. İlk çevrim boyunca 1,10 V ve 0,5 V değerlerinde görülen katodik pikler devam eden çevrimlerde görülmediği için bu piklerin elektrolitin bozunması ile oluşan katı elektrolit arayüzey (SEI) reaksiyonunu sonucu oluştuğu belirlenmiştir [129,130]. Ayrıca katodik çevrim boyunca 0,05 V - 1,5 V arasında belirgin bir şekilde görülen pik silisyum yapısına lityumun girişine karşılık gelmektedir [130]. Anodik çevrimde başlangıçta geniş bir pik iken devam eden çevrimlerde 0,3 V ve 0,6 V değerlerinde iki pike dönen pikler amorf Li-Si alaşımından amorf silisyuma geçişi göstermektedir. Anodik pikler dikkatli bir şekilde incelendiğinde piklerin akım şiddetlerinin kademeli olarak arttığı

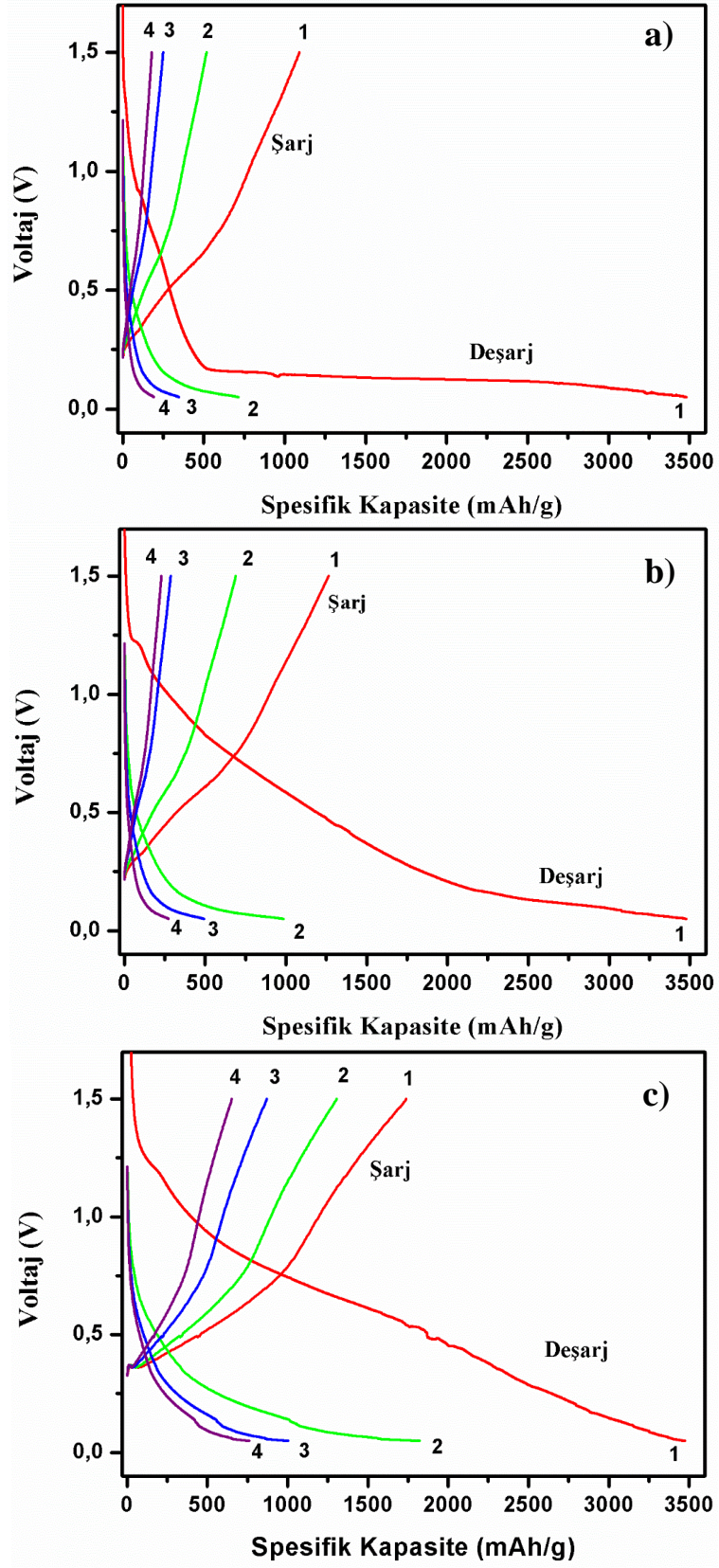
görülmüştür. Bu artışın sebebi kristal silisyum yapısının bozularak amorf silisyuma dönüşmesi olarak yorumlanmaktadır [131].



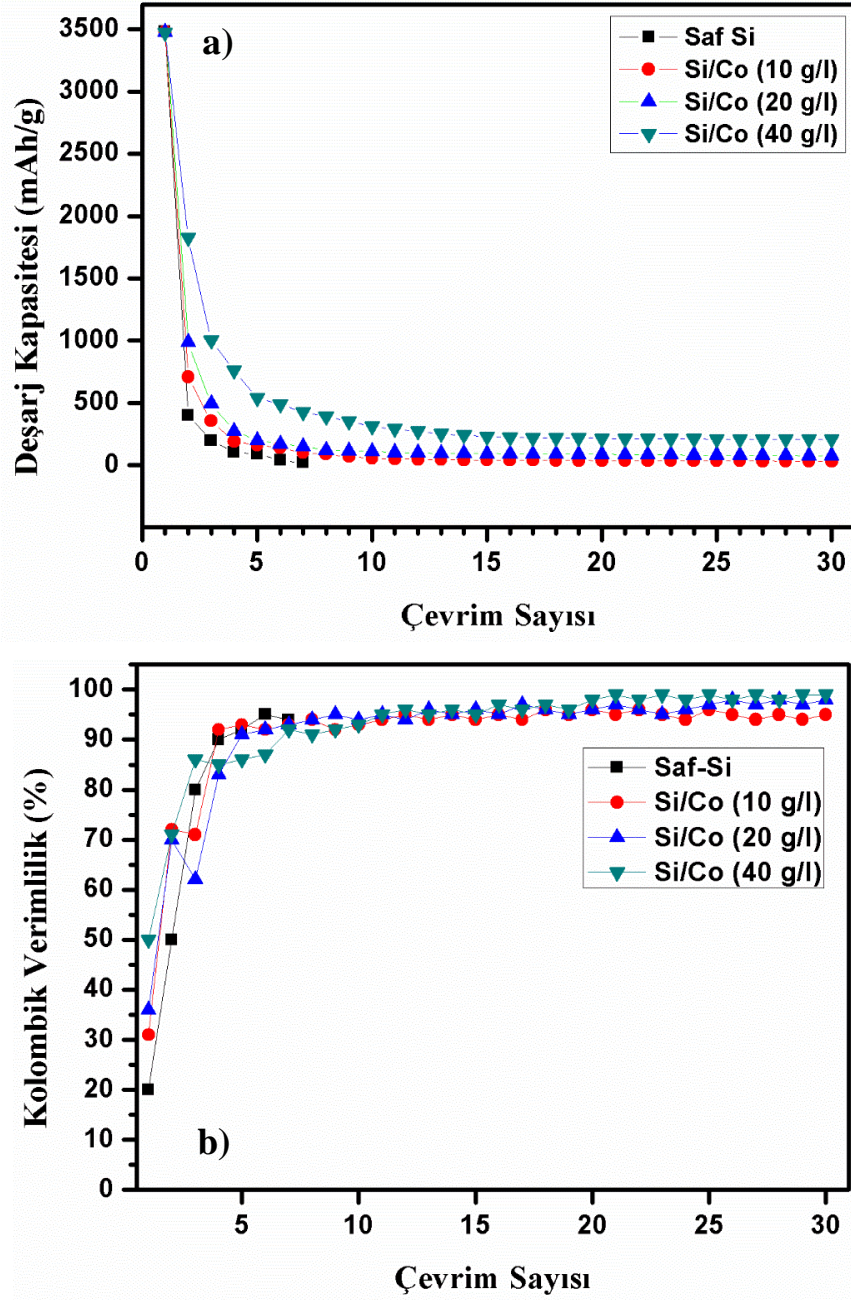
Şekil 6.25. Üretilen Si/Co kompozit elektrotun çevrimsel test sonucu.

Üretilen Si/Co kompozit elektrotların çevrimsel şarj-deşarj eğrileri Şekil 6.26'da gösterilmiştir. Bu eğrilerden 0,1 V – 0,2 V arasında gözlemlenen voltaj platosu lityumun silisyum ile oluşturduğu alaşım ile ilişkilendirilmiştir. Şarj prosesi boyunca, yaklaşık olarak 0,4 V değerinde görülen voltaj platosu ise lityumun silisyum ile oluşturduğu alaşımın bozunmasına atfedilmiştir [140]. Ayrıca şekilden görüleceği üzere, silisyum yüzeyinde biriken kobaltın miktarı arttıkça elektrotların şarj vedeşarj kapasitelerinde belirgin artışlar görülmüştür. Kapasitelerdeki bu iyileşmenin muhtemel sebebi olarak silisyum tozlarının etrafını saran kobaltın, silisyum tozlarının hem kendi arasında hem de akım toplayıcı arasındaki bağlantıyı güçlendirerek elektrot aktif malzemesinin parçalanmasını engellemesi gösterilmiştir.

Şekil 6.27'de kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda CoSO_4 kullanılarak kobalt kaplanmış elektrotların elektrokimyasal çevrim testi sonuçları, kolombik verimlilikleri ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 6.26. a) 10 g/l, b) 20 g/l ve c) 40 g/l CoSO_4 kullanılarak üretilen Si/Co kompozit elektrotların dördüncü çevrime kadar şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 6.27. Kaplanmamış ve farklı CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak kaplanmış silisyum elektrotların a) çevrim ömrü ve b) kolombik verimlilik grafiği.

Üretilen elektrotların kapasiteleri silisyumun ağırlığına göre hesaplandığından tüm elektrotlar ilk çevrimde yaklaşık olarak 3500 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Silisyum yüzeyine kobaltın biriktirilmesi ve biriken kobalt miktarının artırılması ile çevrim sayısı boyunca elektrotların kapasiteleri artmıştır. 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonu ile üretilen Si/Co kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 208 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Bu elektrotun kolombik verimlilik grafiği incelendiğinde görüleceği üzere, çevrim sayısının artmasıyla kolombik

verimlilik değeri % 100'e yaklaşmıştır. Bu durum bize elektrotun bundan sonraki çevrimlerde kararlı bir kapasite davranışı göstereceğini ortaya koymaktadır. Üretilen Si/Co kompozit elektrotların belirli çevrimler sonrasında göstermiş olduğu deşarj kapasite değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir

Tablo 6.3. Üretilen Si/Co Kompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasiteleri.

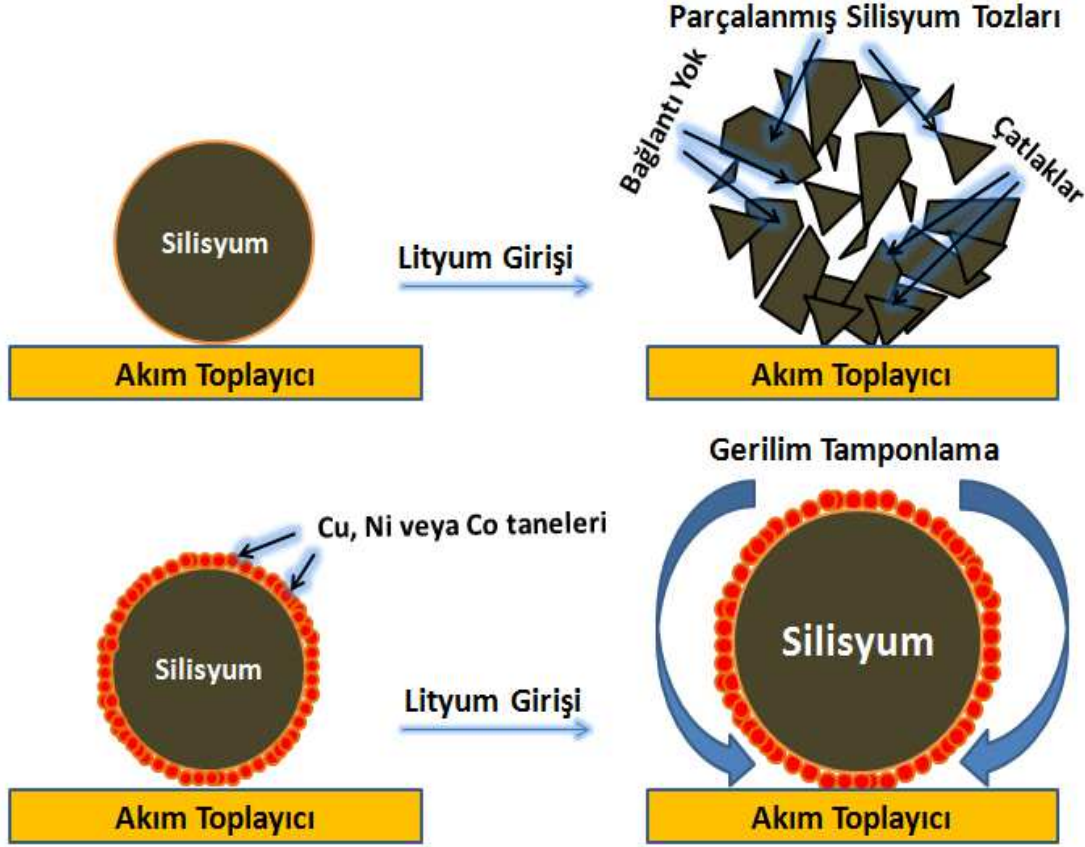
Çevrim Sayısı	Saf Si (mAh/g)	Si/Co (10g/l) (mAh/g)	Si/Co (20 g/l) (mAh/g)	Si/Co (40 g/l) (mAh/g)
1	3520	3507	3509	3495
5	90	160	200	540
10	0	55	112	310
20	0	38	87	215
30	0	32	77	208

6.1.5. Akımsız kaplama yöntemi ile kapasite korunumu

Akımsız kaplama yöntemi ile bakır, nikel ve kobalt kaplanmış silisyum kompozit elektrotların kapasitelerindeki artış, plastik deformasyona uğrayabilme özelliği çok fazla olan Cu, Ni ve Co metallerin, bu özellikleri ile hacim genişmesi sonucu oluşan yüksek gerilme enerjisini azaltma yeteneği ile açıklanabilmektedir. Şekil 6.28'de herhangi bir katkı içermeyen saf silisyum tozunun ve yüksek deformasyon yeteneğine sahip, iletken ve gerilme rahatlama sağlayacak yüzeyi bakır, nikel veya kobalt ile kaplanmış silisyum tozunun lityum girişi sonrası durumu şematik olarak modellenmeye çalışılmıştır. Bakır, nikel ve kobaltın yüksek deformasyon özellikleri, silisyuma lityum girişi veya çıkışı sırasında meydana gelen hacim değişimine karşın silisyum tozu etrafında plastik deformasyona uğrayarak yapının korunmasını yardımcı olmaktadır. Bu şekilde hem silisyum partikülleri arasında hem de akım toplayıcı ile silisyum partikülleri arasında bağlantı korunabilmekte ve çevrim ömrü artmaktadır. Benzer sonuçlar Xia ve arkadaşları tarafından da açıklanmıştır [141].

Şekil 6.28'den görüleceği üzere kaplanmamış silisyum tozu lityum girişi ile meydana gelen hacim genişmesi sonucu düzensiz olarak dağılırken, silisyum tozunun yüzeyi kaplandığında silisyum tozunun parçalanması engellenmiş ve elektrotun iletkenliği korunmuştur. Silisyum tozu yüzeyinde bakır, nikel ve kobalt kaplama miktarının artışı sadece düşük yük transfer direnci değil aynı zamanda yüksek bir tersinir

reaksiyonun gerçekleşmesini ve hacimsel genişleme/büzülme toleransının artmasını sağlamıştır.



Şekil 6.28. Nano bakır taneleri ile kaplanmış silisyum tozunun elektrokimyasal test sonrası davranışı.

6.2. Mekanik Alaşımlama Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNF Nanokompozit Elektrotlar

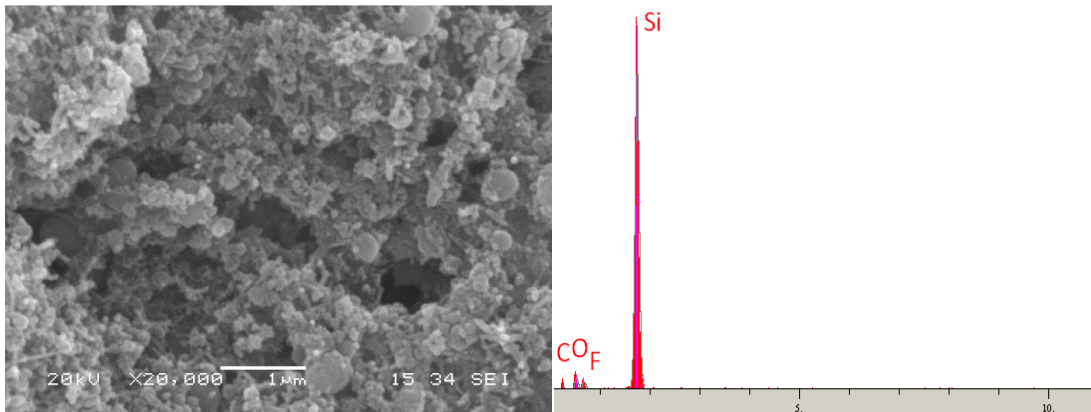
Silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin iyileştirilmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise yüksek iletkenliğe sahip farklı yapıdaki karbon malzemelerin yapıya ilave edilmesidir. Son yıllarda karbon kaynağı olarak KNT ve KNF kullanılarak üretilen kompozit elektrotlarla silisyum esaslı elektrotların kapasitelerinin iyileştirildiğinden tez çalışmasının “silisyum esaslı anotlar” bölümünde detaylı olarak bahsedilmiştir. Tez çalışmasının bu bölümde ilk etapta Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotların karakterizasyonu ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. ÇDKNT’ün silisyum esaslı elektrotlara takviye edilmesi ile üretilen nanokompozit elektrotlarla literatürde karşılaşılabilmektedir. Ancak nano silisyum tozları kullanılarak üretilen elektrotlarda ÇDKNT miktarının etkisi incelenmemiştir. Tezin Si/ÇDKNT nanokompozit

elektrotlar bölümünde farklı miktarlarda takviye edilen ÇDKNT miktarının hem kompozit morfolojisine etkisi hem de elektrokimyasal test sonuçlarına etkisi incelenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde ise mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak Si/KNF/ÇDKNT üç bileşenli kompozit elektrotlar elde edilmiştir. Burada öncelikle Si/KNF kabuk çekirdek yapısı üretilmiş ve daha sonra bu yapıya farklı miktarlarda ÇDKNT takviyesi yapılarak Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar üretilmiştir. Bu elektrotların yine benzer şekilde fiziksel karakterizasyonları yapılmış ve daha sonra elektrokimyasal testleri gerçekleştirilerek KNF ve ÇDKNT miktarlarının kompozit morfolojisine ve elektrokimyasal testlere etkisi incelenmiştir. Literatür araştırmalarımız dâhilinde üretilen Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapısı, elde edilen morfoloji ve elektrokimyasal test sonuçları açısından özgündür.

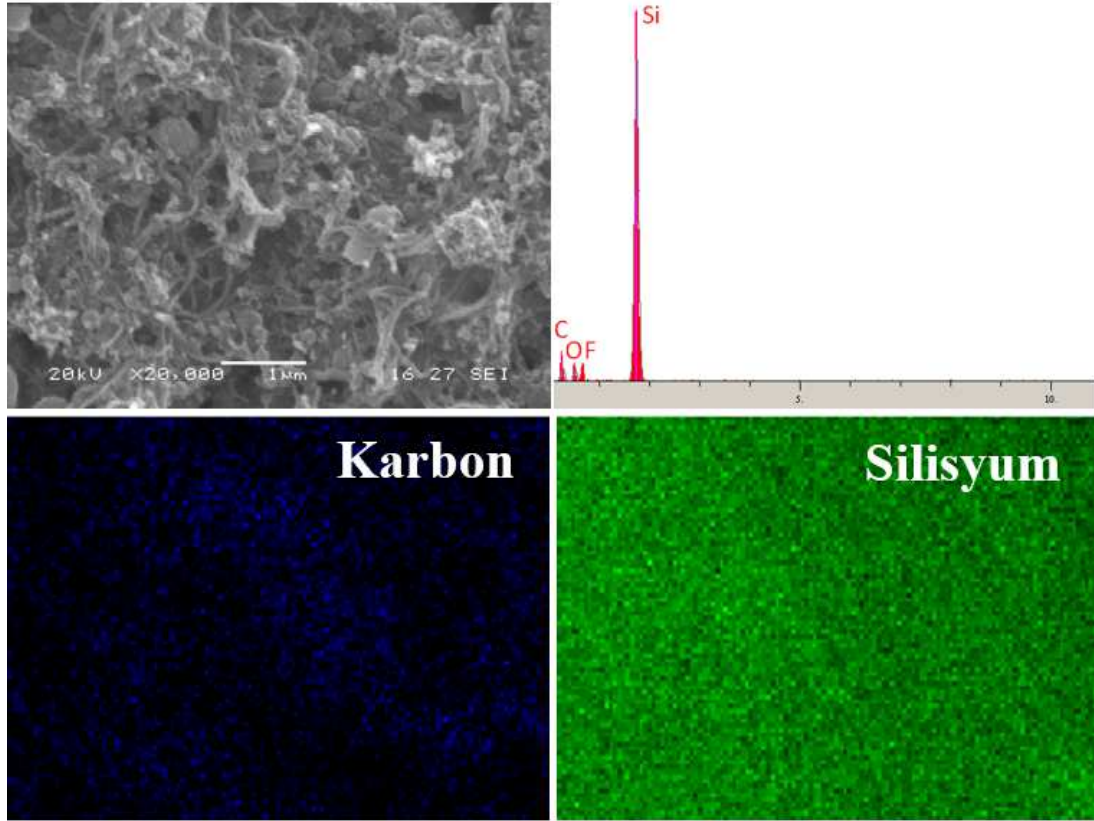
6.2.1. Si/ÇDKNT kompozit elektrotların fiziksel karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri

Şekil 6.29'da ÇDKNT takviyesi yapılmamış saf silisyum elektrotun SEM resmi ve EDS analizi gösterilmiştir. Küçük boyutlu nano silisyum parçacıklarının yanı sıra kısmi bölgelerde topaklanmış silisyum tozları açıkça Şekil 6.29a'da gözlenmiştir. Takviyesiz silisyum elektrotun



Şekil 6.29. Takviyesiz silisyum elektrotun a) SEM resmi ve b) EDS analizi

Şekil 6.29b'de sunulan EDS analizinde görüleceği üzere silisyum piki ve çok küçük miktarda bir oksijen piki belirlenmiştir. Ayrıca karbon (C) ve flor (F) pikleri de elektrot yapımında PVDF kullanıldığı için PVDF'in yapısından gelmektedir.

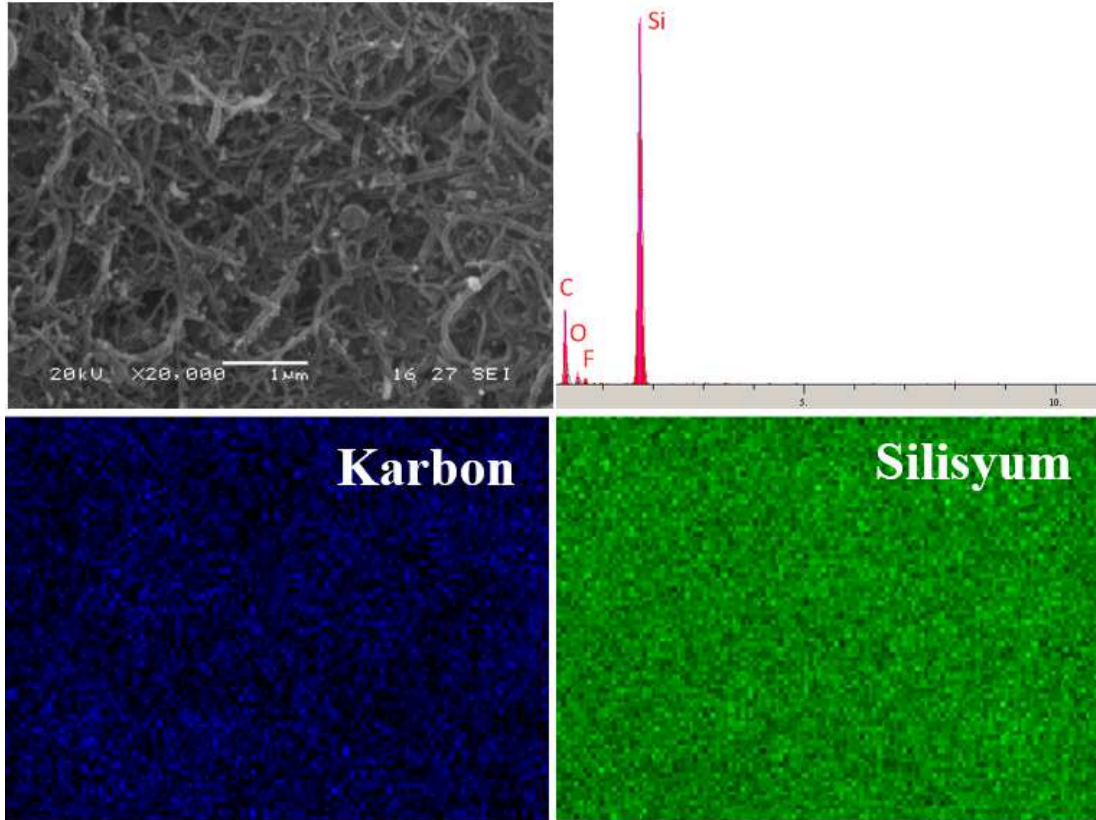


Şekil 6.30. SC10 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.

Şekil 6.30'da SC10 kompozit yapısının SEM resmi, EDS spektrası ve EDS haritalama analizi gösterilmiştir. Şekil 6.31'de SC30 nanokompozit yapısının SEM resmi, EDS spektrası ve EDS haritalama analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekil 6.32'de SC50 nanokompozit yapısının SEM resmi, EDS spektrası ve EDS haritalama analiz sonuçları gösterilmiştir. Üretilen bu üç kompozit yapının SEM resimleri incelendiğinde morfolojik yapıdaki belirgin değişiklikler açık bir şekilde gözlemlenmektedir.

SEM resimlerinde ÇDKNT miktarının artması ile yapıdaki ÇDKNT'ler daha belirgin hale gelmiştir. Üretilen Si/ÇDKNT kompozitlerin SEM resimlerinden görüleceği üzere ÇDKNT'lerin toplanmasının kontrol edilmesi ile ÇDKNT'ler arasındaki mesafenin azalması sağlanmış ve ÇDKNT'ler arasında homojen gözenek dağılımına

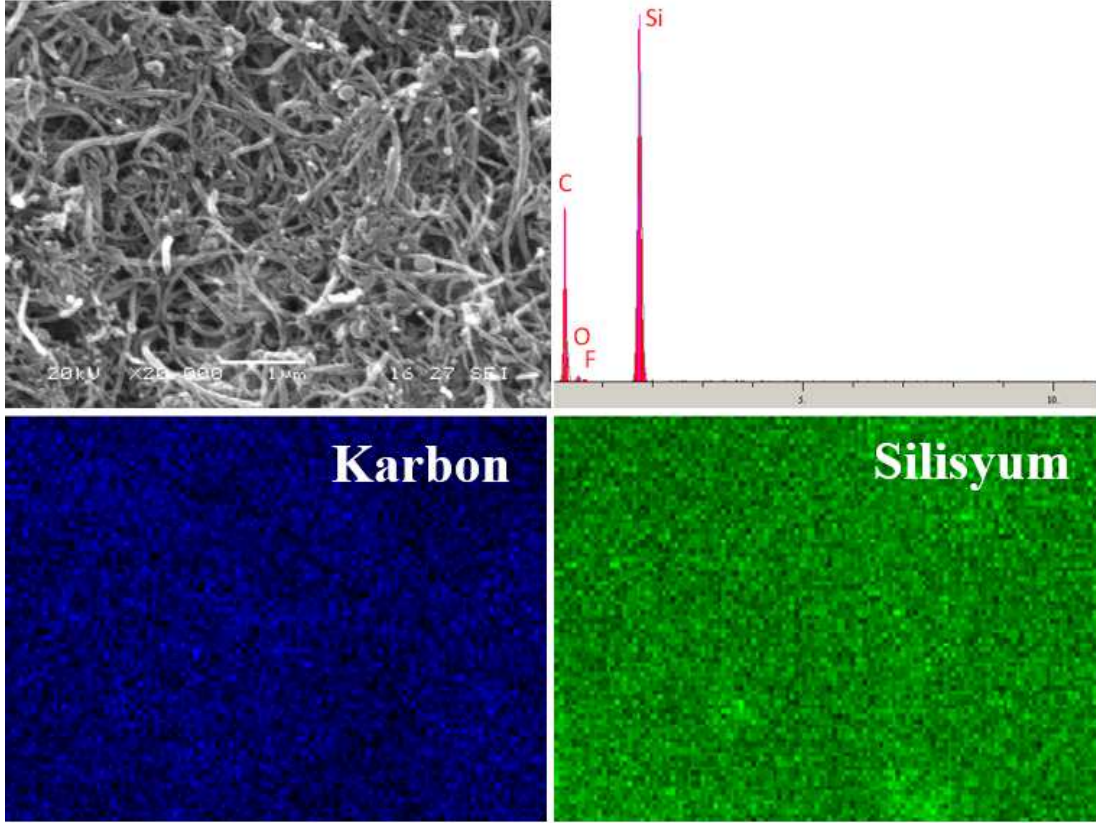
sahip iletken bir ağ yapısı elde edilmiştir. Elde edilen bu yapı elektrolitin elektrot içerisine hızlı bir şekilde difüze olmasına katkı sağlamanın yanı sıra, kompozit yapının elektrik iletkenliğini de etkin bir şekilde artmasına yardımcı olmuştur [142]. Kompozit elektrotların EDS spektraları silisyum ve karbon piklerinden oluşmuştur. Kompozit yapıda ÇDKNT miktarının artması ile de karbon pikinin şiddeti artmıştır.



şekil 6.31. SC30 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.

EDS spektra analizlerinde gözlemlenen çok küçük miktardaki oksijen pikinin sebebi, silisyum yüzeyi üzerinde oluşan düşük oksidasyon tabakasıdır. Takviyesiz silisyum, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozitlerin X-ışınları kırınım analiz sonuçları şekil 6.33'de gösterilmiştir.

ÇDKNT'ün karakteristik (002) ve (101) düzlemleri $2\theta = 26,3^\circ$ ve $44,4^\circ$ değerlerinde gözlemlenmiştir [143]. Silisyumun karakteristik pikleri ise $2\theta = 28,3^\circ$, $47,2^\circ$, 58° , 69° , $76,2^\circ$ değerlerine karşılık gelen sırayla (111), (220), (311), (400) ve (331) düzlemlerinden oluşmaktadır [144].

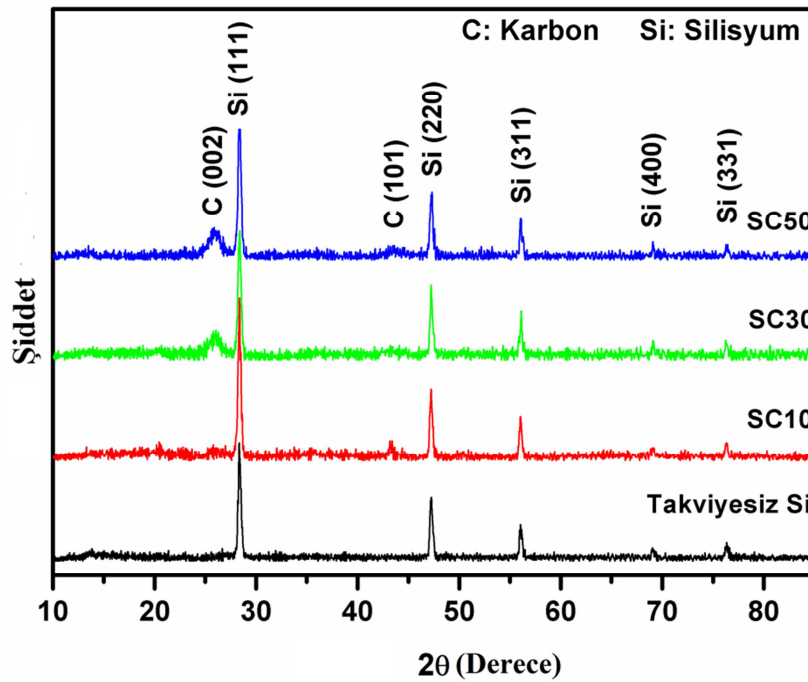


Şekil 6.32. SC50 nanokompozit elektrotun a) SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi, d) silisyumun EDS haritalama analizi.

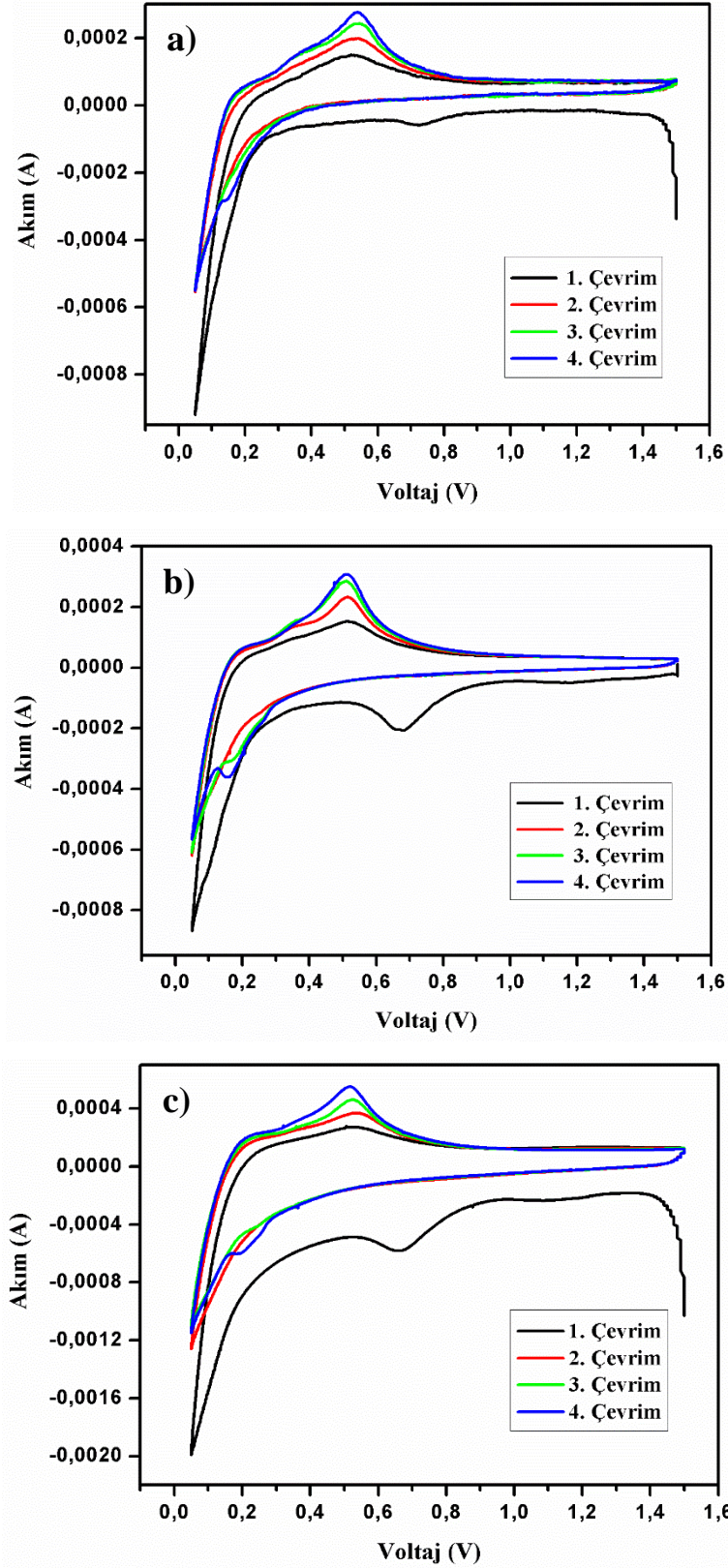
XRD sonuçlarından açıkça görüleceği üzere ÇDKNT miktarının kompozit yapı içerisinde artması ile özellikle $2\theta = 26,3^\circ$ de görülen karbon pikinin şiddeti belirgin bir şekilde artmıştır. Ayrıca XRD sonuçlarından anlaşılacağı üzere, ÇDKNT takviyesi ile kristal silisyumun yapısında belirgin bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir.

Şekil 6.34'de ÇDKNT'ün bir fonksiyonu olarak Si/ÇDKNT kompozit elektrotların CV eğrileri gösterilmiştir. Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotların gösterdiği pikler lityum iyonlarının elektrot yapısına girişi ve yapıdan ayrılması ile ilişkilendirilmiştir. Si/ÇDKNT kompozit elektrotların CV eğrilerinin katodik bölümünde, ilk çevrim boyunca 0,6 V - 0,8 V arasında gözlemlenen pik, tersinmez bir reaksiyon olan SEI oluşumuna atfedilmiştir [145, 146]. Ayrıca ÇDKNT içeriğinin artması ile SEI pikinin alanı da artmıştır, bunun sebebi ÇDKNT'ün oluşturduğu ağ yapısı ile elektrotun yüzey alanının artması olarak gösterilmiştir [147]. Ayrıca Yue ve arkadaşlarının da bahsettiği gibi SEI filmi elektrotların geçişi için yalıtkan iken lityum iyonunun transferinde iyi iletkenlik özelliği göstermektedir. SEI oluşumunun

bu özelliği lityumun yapıya girişini ve çıkışını daha da kolaylaştırmaktadır [148]. Çevrimsel voltametri eğrilerinin katodik bölümünde ilk çevrim sırasında gözlemlenmeyen ancak ikinci çevrimde 0,15 V civarında görülen pik kristal yapının amorf yapıya dönüşümünü ve bu amorf yapı ile lityumun gösterdiği alaşımlanma reaksiyonuna karşılık gelmektedir. Ayrıca yaklaşık 0,2 V civarında görülen pik lityumun ÇDKNT yapısındaki grafen tabakalarına girişini göstermektedir. CV eğrilerinin anodik bölümünde ise 0,2 V civarında görülen pik ÇDKNT'lerin grafen tabakaları arasından lityumun ayrılma reaksiyonunu gösterirken, lityumun silisyum yapısından ayrılma reaksiyonu 0,3 V ve 0,6 V arasında belirlenmiştir [149]. Katodik bölümde görülen 0,5 V civarındaki pik, kompozit yapıda silisyum içeriği arttıkça genişlemiş ve daha yüksek voltajlara doğru kaymaya başlamıştır. Bu durum bize ÇDKNT miktarının artması ile kompozit yapının iletkenliğinin arttığını ve lityumun silisyumdan ayrılma davranışının daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Yine aynı şekilde CV eğrilerinin akım şiddetleri incelendiğinde, Si/ÇDKNT kompozit elektrot yapısında ÇDKNT içeriği arttıkça anodik ve katodik bölgelerde görülen piklerin akım şiddeti de artmıştır. Bu durum Xu ve arkadaşları tarafından elektrotun lityum iyonu ile gösterdiği elektrokimyasal reaksiyonun iyileştirilmesi olarak açıklanmıştır [150, 151].

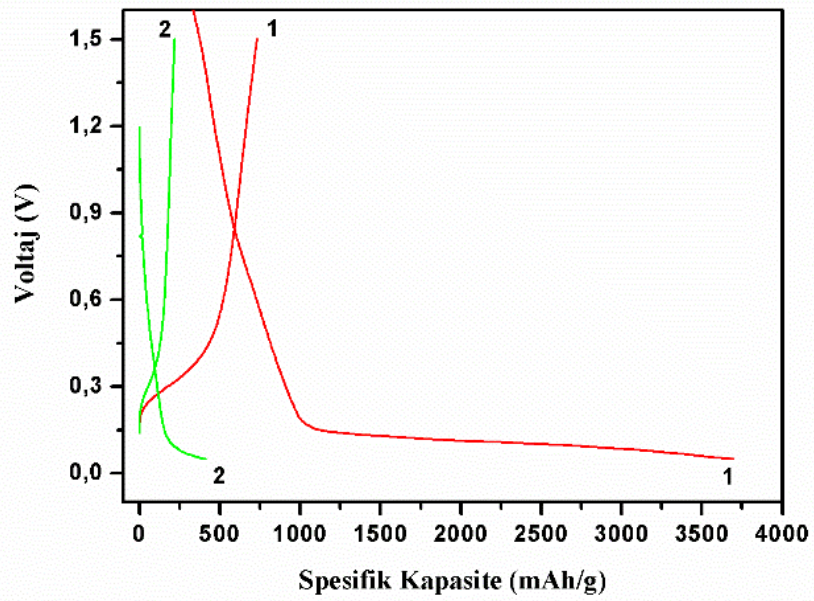


Şekil 6.33. Takviyesiz silisyum ve SC10, SC30, SC50 nanokompozit elektrotların XRD analizi

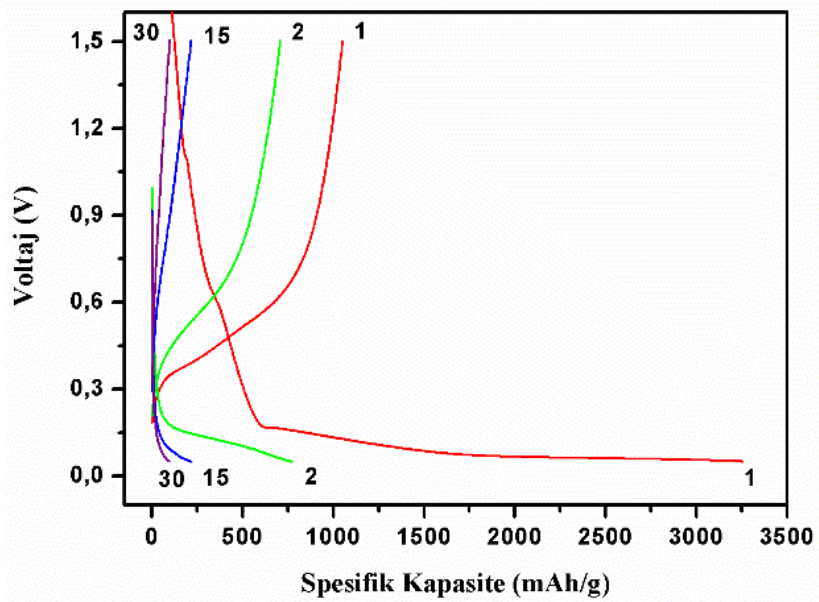


Şekil 6.34. a) SC10, b) SC30 ve c) SC50 nanokompozit elektrotların dönüşümlü voltametri eğrileri.

Şekil 6.35’de takviyesiz silisyum elektrotun şarj-deşarj kapasitesi gösterilmiştir. Takviyesiz silisyum elektrot yaklaşık 3700 mAh/g’lık yüksek bir ilk deşarj kapasite davranışı göstermesine rağmen, ilk şarj kapasitesi sadece 732 mAh/g olarak elde edilmiştir ve bu elektrotun ilk kolombik verimliliği % 19,7 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.36’da SC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasitesi gösterilmiştir. SC10 nanokompozit elektrot 3255 mAh/g’lık bir başlangıç kapasitesi göstermiş ve ilk kolombik verimliliği % 32 ile ilk şarj kapasitesi 1050 mAh/g elde edilmiştir.

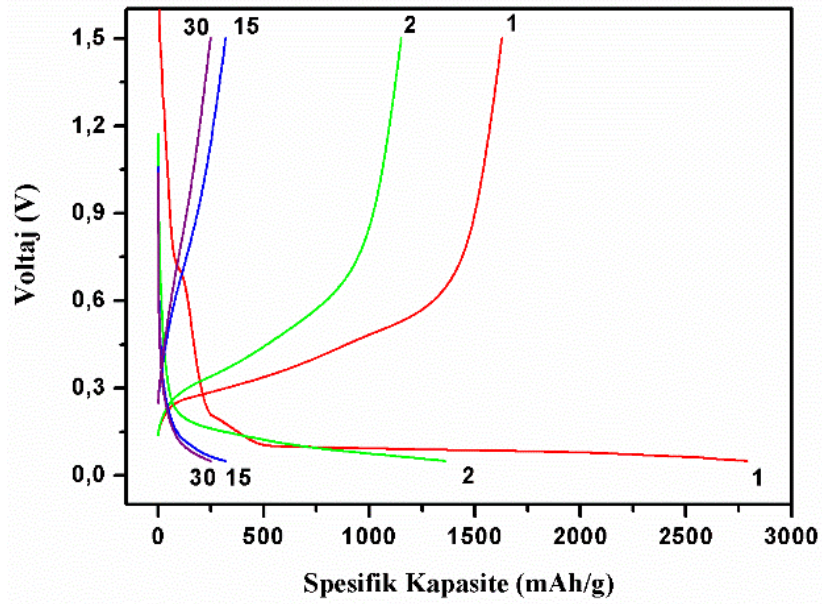


Şekil 6.35. Takviyesiz silisyum elektrotun şarj-deşarj davranışı.



Şekil 6.36. SC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı

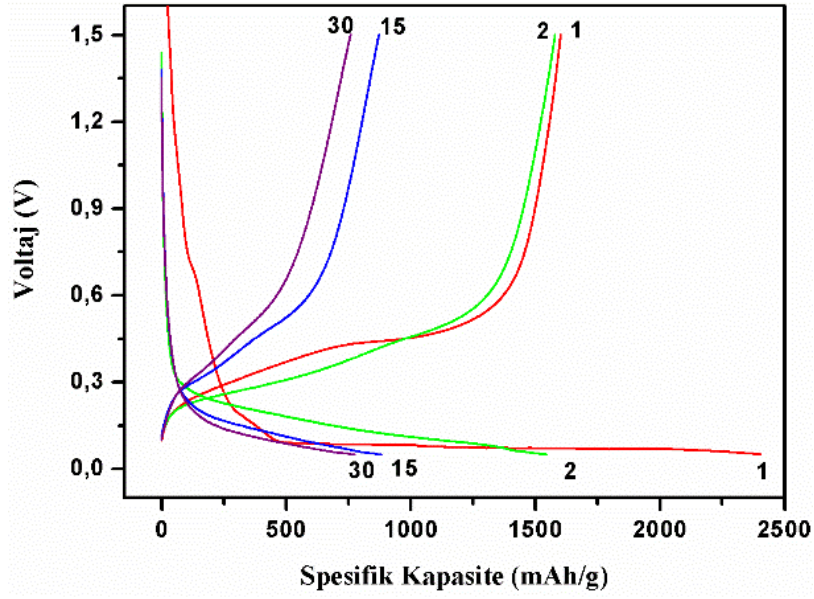
6.37’de SC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışı gösterilmiştir. Şekil 6.37’den görüleceği üzere SC30 nanokompozit elektrot 2790 mAh/g’lık ilk deşarj kapasitesinin yanı sıra % 58 kolombik verimlilik değeri ile 1628 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstermiştir. Şekil 6.38’de SC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışı gösterilmiştir.



Şekil 6.37. SC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı.

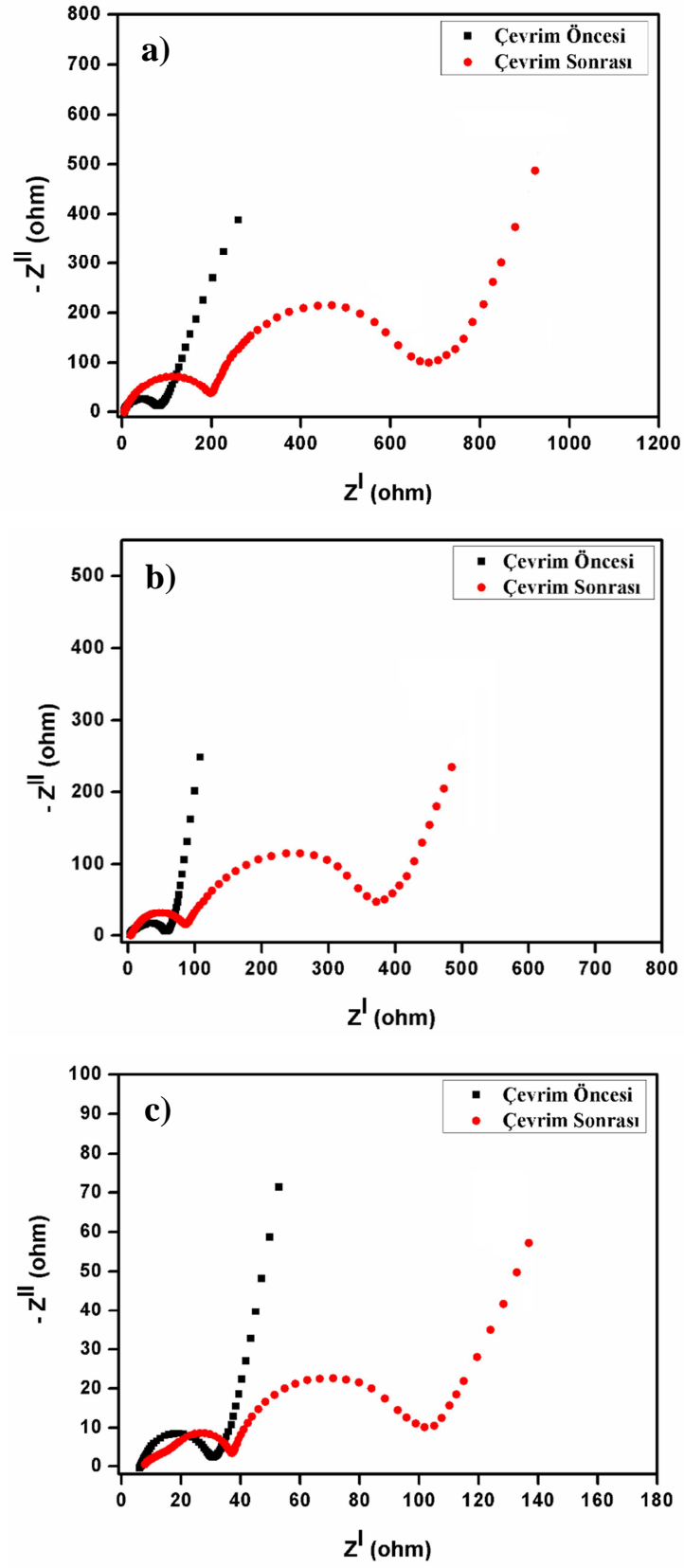
Şekil 6.38’den görüleceği üzere SC50 nanokompozit elektrot 2406 mAh/g’lık ilk deşarj kapasitesi göstermiş ve ilk şarj kapasitesi % 66 kolombik verimlilik değeri ile 1601 mAh/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere ÇDKNT içeriği nanokompozit yapıda arttırıldıkça elektrotların ilk deşarj kapasiteleri düşüş göstermiştir. Ancak nanokompozit elektrotların ilk kolombik verimlilik değerleri artmıştır. İlk deşarj ve şarj kapasiteleri arasındaki farkın sebebi SEI oluşumu ve parçalanan silisyum tozları arasına sıkışan lityum iyonları olarak açıklanmıştır [152].

ÇDKNT’lerin nanokompozit elektrotlar üzerine elektriksel direncini incelemek için SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların elektrokimyasal çevrim testi öncesi ve sonrası EIS ölçümleri yapılmış ve elektrotların Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen EIS spektraları Şekil 6.39’da gösterilmiştir. Hücre içerisinde gerçekleşen dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri Şekil 6.40’da gösterilen devreye iyi bir şekilde denkleştirilmiştir.

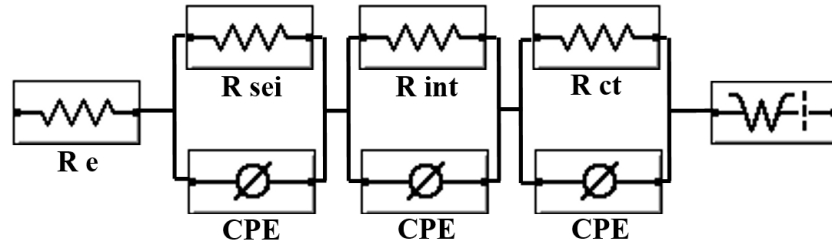


Şekil 6.38. SC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj davranışı.

Devre üzerinde görülen R_e direnci; hücre içerisinde var olan ayıraç ve elektrolit gibi parçaların oluşturduğu direnci göstermektedir. R_{sei} direnci (yüksek frekanslı ilk yarı çember), elektrolitin bozulması ile anot yüzeyine biriken bileşenlerin oluşturduğu direnci göstermektedir. R_{int} direnci (yüksek frekanslı ikinci yarı çember); silisyum tozlarının kendi aralarında ve silisyum tozlarının ÇDKNT'ler ve akım toplayıcı ile arasındaki bağ direncini göstermektedir. R_{ct} direnci (orta frekanslı yarı çember), lityum iyonunun transfer olabilmesi için yük transfer direncini göstermektedir. Düşük frekanslı bölgeden doğrusal bir çizgi şeklinde görülen eğri ise Warburg difüzyon (W) direncini göstermektedir [153, 154]. EIS sonuçlarından görüleceği üzere çevrim sonrası Nyquist grafiklerinin yarı çember çapları artmıştır. Bu artışın temel sebebi, elektrotların çevrim testi sonrası parçalanmasıdır, bu parçalanma aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında bağlantı direncinin kopmasından ileri gelmektedir. Üretilen nanokompozit elektrotların çevrim sonrası Nyquist grafikleri incelendiğinde, kompozit yapıdaki ÇDKNT içeriği arttırıldığında, bu yarı çemberlerin çaplarının azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuç ÇDKNT içeriğinin artışı ile hem elektrot parçalanmasının engellendiğini hem de daha iyi bir yük transferinin sağlandığını göstermiştir [155,156]. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası nanokompozit elektrotlarda meydana gelen R_{sei} , R_{int} ve R_{ct} dirençlerinin değişimi Tablo 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.39. a) SC10, b) SC30 ve c) SC50 nanokompozit elektrotların çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist grafikleri



Şekil 6.40. Nyquist grafiklerine uydurulan eş devre.

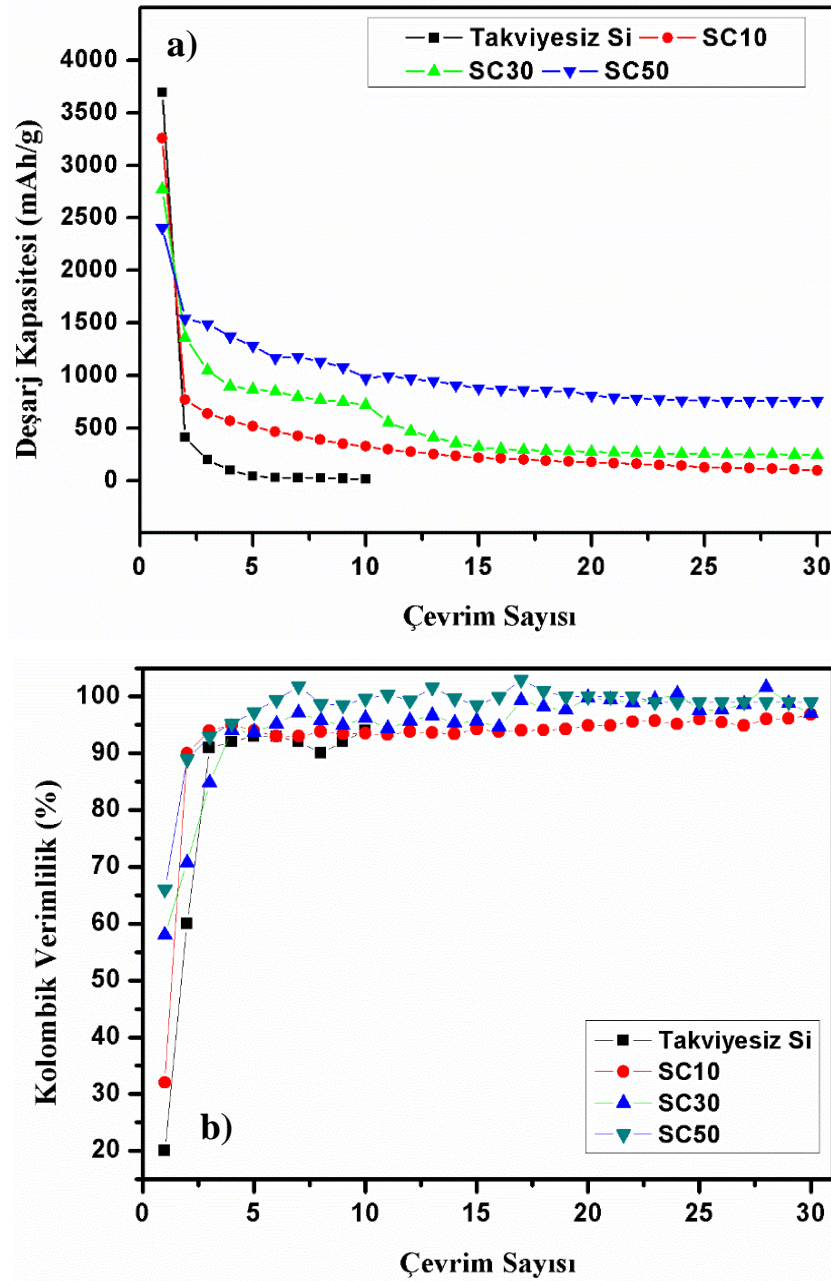
Tablo 6.4. Üretilen Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotların çevrim öncesi, R_{sei}, R_{int} ve R_{ct} değerleri.

Elektrotlar	Test Durumu	R _{sei} (ohm)	R _{int} (ohm)	R _{ct} (ohm)
SC10	Çevrim Öncesi	0,72	70	20
	Çevrim Sonrası	2,05	197	402
SC30	Çevrim Öncesi	0,65	48	16
	Çevrim Sonrası	3,11	86	242
SC50	Çevrim Öncesi	0,72	22	8
	Çevrim Sonrası	5,06	35	54

Çevrim öncesi elektrotlarda herhangi bir R_{sei} direnci oluşmayacağından ötürü, bu değer yaklaşık olarak tüm elektrotlarda aynı gözlenmiştir. ÇDKNT miktarının artışı nanokompozit elektrot yapısında daha gözenekli bir yapı oluşturduğu ve yüzey alanını artması ile daha fazla bir SEI reaksiyonunun meydana geldiği Şekil 6.34'de verilen CV test sonuçlarında tartışılmıştı. Empedans sonuçlarından da görüleceği üzere en yüksek SEI direnci 5Ω değeri ile SC50 nanokompozit elektrotta görülmüştür. Nanokompozit elektrotların çevrim öncesi R_{int} direnç değerleri, elektrot yapısında bir parçalanma olmadığı için çok yüksek değerlerde gözlenmemiştir, ancak ÇDKNT içeriğinin kompozit elektrot yapısında artması aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında daha iyi bir bağlanma sağladığı için R_{int} direncinde azalma görülmüştür.

Çevrim sonrası ise ÇDKNT içeriğinin artışı, elektrotun yüksek hacim değişimine karşı parçalanmasını engellediği ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki bağlantının kopmasını engellediğinden bu direnç değeri daha düşük görülmüştür. Ağırlıkça % 10 ÇDKNT takviyeli Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotta R_{int} direnci 190 Ω olarak elde edilmişken, bu değer % 50 ÇDKNT takviyeli nanokompozit elektrotta 25 Ω olarak belirlenmiştir. ÇDKNT takviyesi elektrotların iletkenliğini

arttırarak, elektrotların daha iyi bir elektrokimyasal reaksiyon göstermesine katkı sağladığı yukarıda ki CV ve şarj-deşarj davranışlarında da bahsedilmiştir. Bu nedenle nanokompozit elektrotların hem çevrim öncesi hem de çevrim sonrası Rct değerleri, nanokompozit elektrot içerisinde ÇDKNT içeriğinin artışı ile daha düşük olarak elde edilmiştir. Çevrim sonrası SC10 nanokompozit elektrotta Rct değeri 400 Ω değerinde iken SC50 nanokompozit elektrotta bu değer 55 Ω değerine kadar düşmüştür.



Şekil 6.41. Takviyesiz silisyum, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların a) elektrokimyasal çevrim testleri ve b) kolombik verimlilik değerleri

Üretilen elektrotların elektrokimyasal çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri Şekil 6.41'de gösterilmiştir. Çevrim testlerinden görüleceği üzere takviyesiz silisyum elektrot birkaç çevrim sonunda, nerdeyse kapasitesinin tamamını kaybetmiştir. Üretilen Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar ise saf silisyum elektrota göre daha iyi bir çevrim ömrü göstermiş ve ÇDKNT miktarının artışı ile çevrim sayısının artışına paralel olarak daha iyi bir kapasite korunumu ve daha kararlı bir kapasite davranışı gözlenmiştir. Kolombik verimlilik değerlerine bakıldığında ise ÇDKNT miktarının artışı, çevrim sayısı boyunca kolombik verimliliğinin artmasını sağlamıştır. Elde edilen bu sonuç ise ÇDKNT miktarının artışı ile nanokompozit elektrotların kapasite korunumlarının belirgin bir şekilde arttığını göstermektedir. Nanokompozit elektrotların 30 çevrim sonunda kapasite korunumları incelendiğinde SC10 nanokompozit elektrot % 3, SC30 nanokompozit elektrot % 9 ve SC50 nanokompozit elektrot % 31 kapasite korunumu göstermiştir. Üretilen SC50 nanokompozit elektrot 30 çevrim sonunda 757 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Üretilen takviyesiz Si, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların belirli çevrimlerden sonra gösterdikleri deşarj kapasite değerleri Tablo 6.5'de verilmiştir.

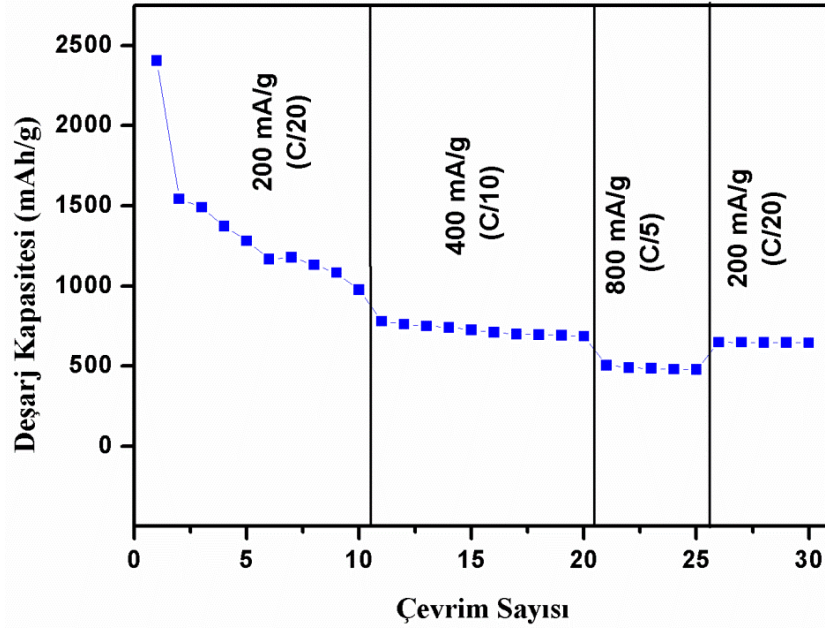
Şekil 6.42'de ise üretilen en iyi nanokompozit elektrot olan SC50 nanokompozit elektrotun farklı akım hızlarında kapasite değişimi gösterilmiştir.

Tablo 6.5. Üretilen takviyesiz Si, SC10, SC30 ve SC50 nanokompozit elektrotların belirli çevrimlerden sonra deşarj kapasite değerleri.

Çevrim Sayısı	Takviyesiz Si (mAh/g)	SC10 (mAh/g)	SC30 (mAh/g)	SC50 (mAh/g)
1	3612	3255	2775	2406
5	42	517	870	1282
10	16	324	721	975
20	0	177	275	810
30	0	101	247	757

İlk 10 çevrim 200 mA/g (C/20) akım hızında yapılmış, daha sonra akım hızı kademeli olarak 800 mA/g (C/5) değerine artırılmış ve son 5 çevrimden yeniden başlangıç akım değeri olan 200 mA/g (C/20) akım değeri uygulanmıştır. Nanokompozit elektrot 200 mA/g akım değerinde ortalama 1000 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. 400 mA/g (C/10) ve 800 mA/g (C/20) akım hızlarında ise ortalama 685 mAh/g ve 478 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Son 5 çevrimde

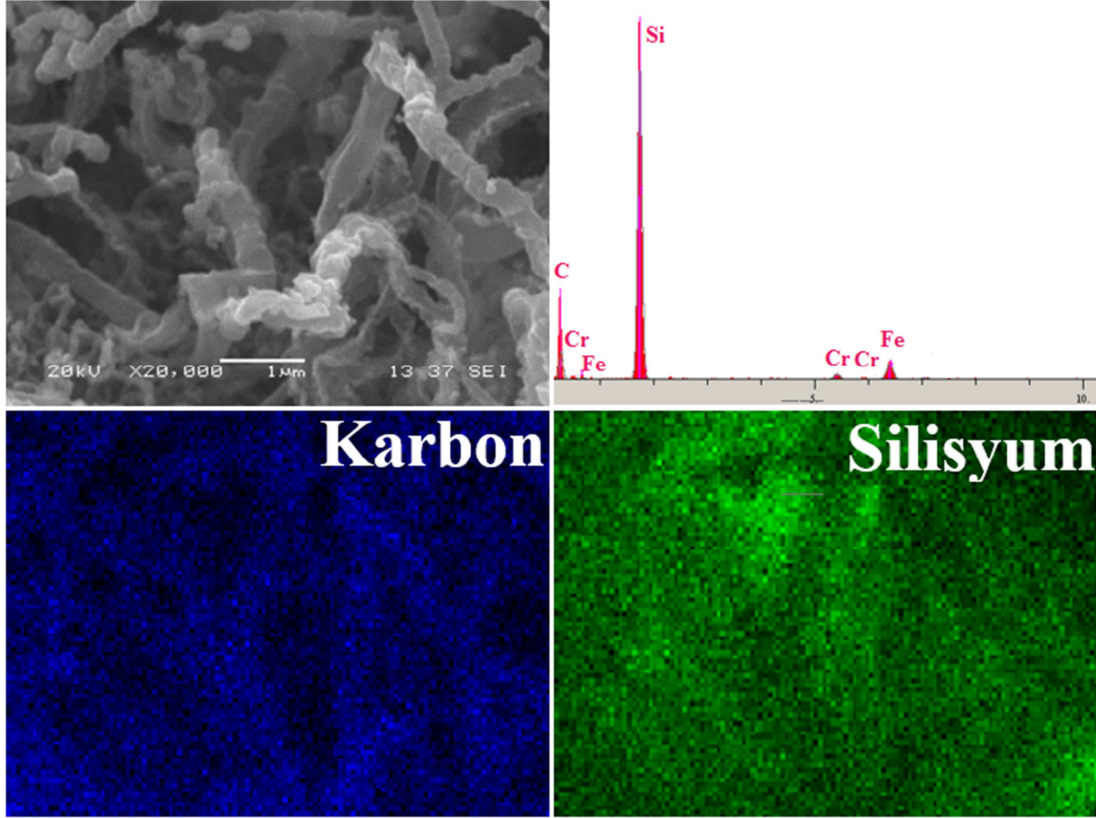
elektrota yeniden 200 mA/g akım değeri uygulanmış ve 645 mAh/g'lık deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Sabit 200 mA/g akım hızında 757 mAh/g deşarj kapasite gösteren elektrot, farklı akım hızlarına maruz bırakıldığında 645 mAh/g'lık deşarj kapasitesi göstermiştir.



Şekil 6.42. SC50 nanokompozit elektrotların farklı akım hızlarında kapasite davranışı.

6.2.2. Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotların fiziksel karakterizasyonu ve lityum iyon pil özellikleri

Şekil 6.43'de üretilmiş Si/KNF yapısının yüzey morfolojisi, EDS analizi ve EDS haritalama analiz sonuçları gösterilmiştir. SP olarak kodlanmış Si/KNF kompozit yapısının yüzey morfolojisi incelendiğinde PAN kullanılarak PAN esaslı KNF'lerin yapı içerisinde başarılı bir şekilde elde edildiği ve PAN'dan büyüyen KNF'ler üzerine ise nano silisyum partiküllerinin yerleşerek bir Si/KNF kabuk:çekirdek yapısını oluşturduğu gözlenmiştir. Si/KNF yapısının EDS analizi incelendiğinde ise silisyum ve karbon pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca mekanik alaşımlama sırasında kullanılan paslanmaz çelik bilyeden bulaşan düşük miktarda krom ve demir pikleri de gözlenmiştir. Ayrıca EDS analizinde küçük miktarda da olsa oksijen pikinin yer alması, silisyum nano tozlarının yüzeyinde kısmen bir oksit tabakasının oluştuğunu göstermektedir.

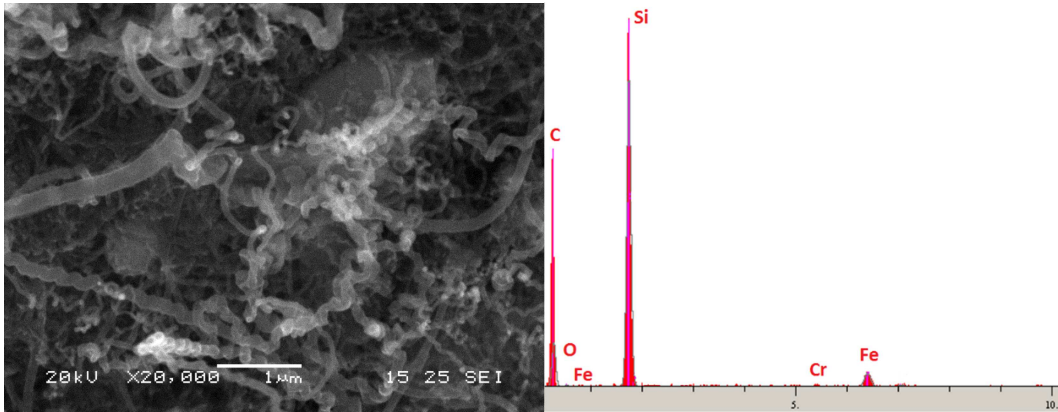
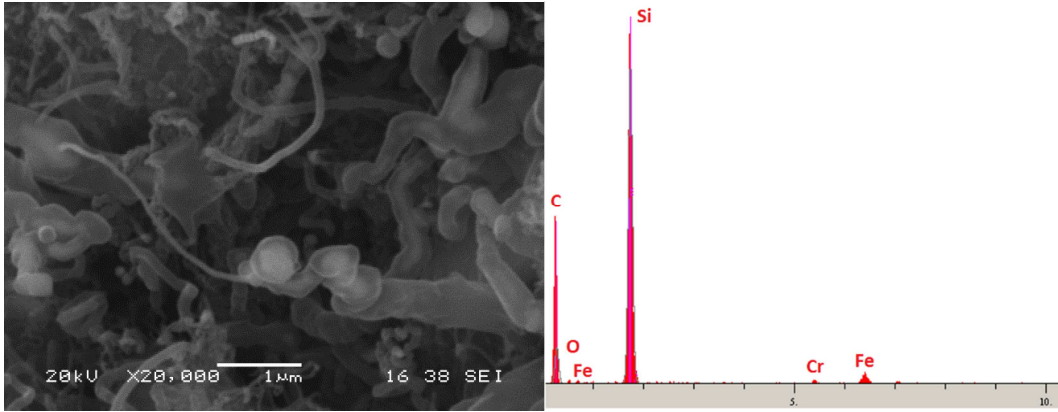
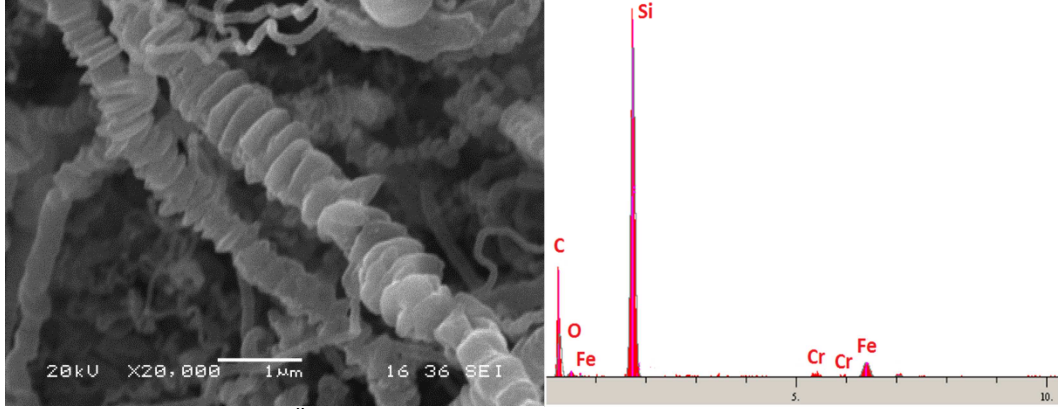


Şekil 6.43. SP nanokompozit yapısının a)SEM resmi, b) EDS analizi, c) karbonun EDS haritalama analizi ve d) silisyumun EDS haritalama analizi.

Elde edilen bu yapı ile KNF'lerin iletken yapısı sayesinde lityum iyonlarının silisyum ile reaksiyonu ve elektrotun iyon transferi artırılmış, silisyumların şarj-deşarj sırasında meydana gelen hacim değişiminin tolere edilmesi için uygun boşlukların yapıda oluşması sağlanmıştır. Oluşan gerilmenin KNF'ler boyunca dağıtılmasıyla, gerilmenin belli bölgelerde birikmesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır [98, 157, 158]. Li ve arkadaşları benzer şekilde Ge/KNF nanokompozit elektrotlar üretmiş ve KNF kaynağı olarak PAN'ı kullanmıştır. Yapılan bu çalışmada da Ge'un elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi elde edilen Ge/KNF kabuk:çekirdek yapısı ile açıklanmıştır [159].

Elde edilen Si/KNF kompozit yapısına farklı miktarlarda ÇDKNT'ler ilave edilerek hacim değişimi sırasında meydana gelen gerilmelere karşı hem elektrotun mukavemeti hem de elektriksel iletkenliğinin daha da artırılması hedeflenmiştir. Şekil 6.44'de ağırlıkça % 10 ÇDKNT içeren SPC10 nanokompozitin SEM resmi ve EDS analizi, Şekil 6.45'de % 30 ÇDKNT içeren SPC30 nanokompozitin SEM resmi

ve EDS analizi ve Şekil 6.46'da % 50 ÇDKNT içeren SPC50 nanokompozitin SEM resmi ve EDS analizi gösterilmiştir.



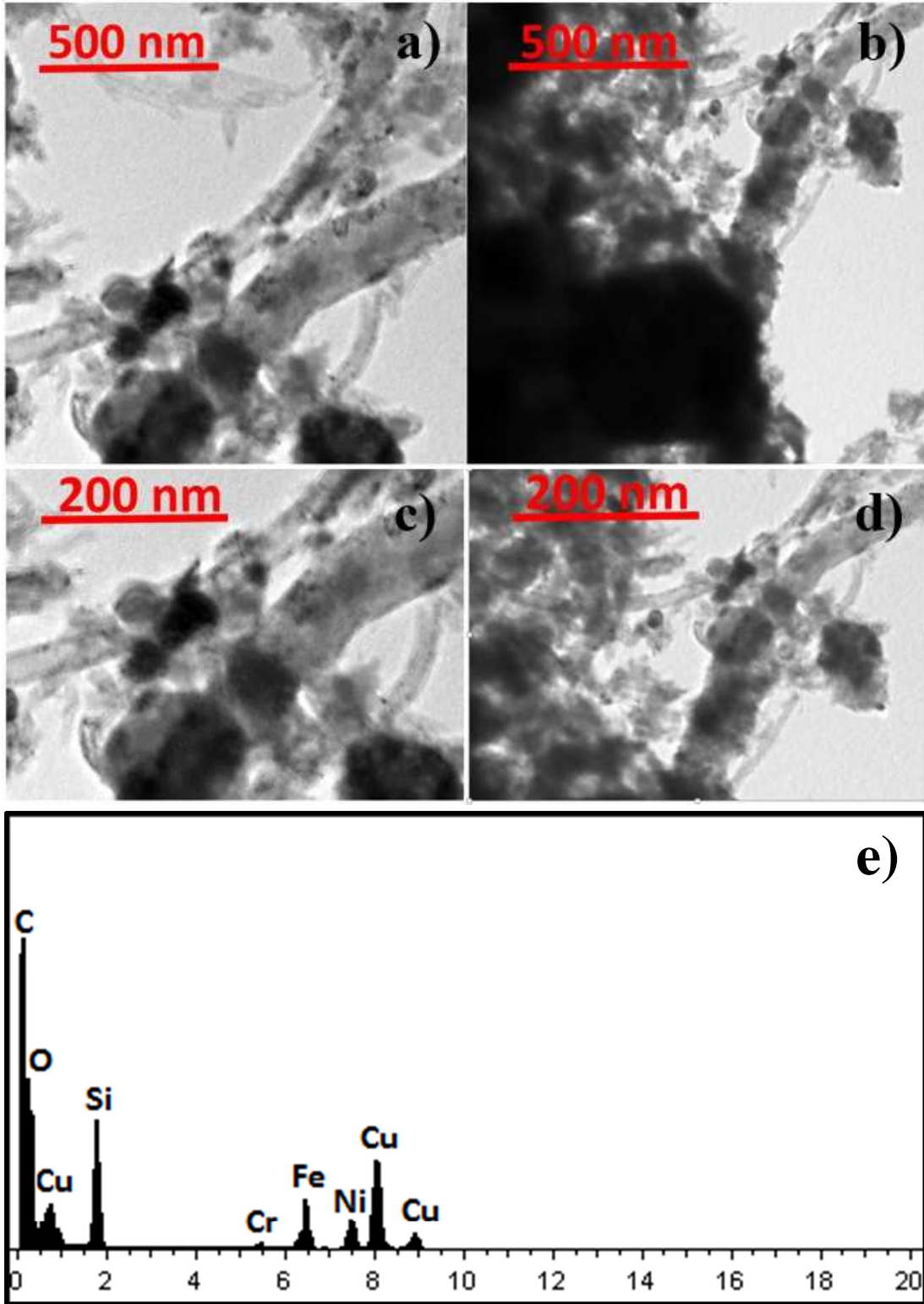
Şekil 6.44 ve 6.45'den görüleceği üzere ağırlıkça % 10 ve % 30 ÇDKNT takviyesinin, elde edilen Si/KNF kabuk:çekirdek yapısına olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir. Ancak Şekil 6.46'dan görüleceği üzere ağırlıkça % 50 ÇDKNT takviyesinde KNF'ler belirgin bir şekilde görülmesine rağmen, KNF'ler üzerinde

nano silisyum partikülleri gözlemlenememiştir. Muhtemelen burada yoğun KNT yapısı arasına gömülen nano silisyum partikülleri, KNF büyümesi sırasında, KNF'lerin üzerine yerleşememiş ve KNT partiküllerinin arasında kalmıştır. Buradan anlaşılacağı üzere ağırlıkça % 50 KNT takviyesi, elde edilen Si/KNF kabuk:çekirdek morfolojisini olumsuz etkilemiştir. Üretilen Si/KNF/ÇDKNT nanokompozitlerin EDS analiz sonuçlarından da benzer şekilde SP nanokompozitin EDS analizi ile aynı elementler elde edilmiş, sadece kompozit yapı içerisindeki ÇDKNT miktarının arttırılmasından ötürü karbon pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

Üretilen SPC30 nanokompozit yapısının daha detaylı incelenmesi için TEM analizi gerçekleştirilmiş ve SPC30 numunesinin farklı bölgelerinden alınmış TEM resimleri ve EDS analizi Şekil 6.47'de gösterilmiştir. TEM analizlerinden görüleceği üzere silisyum nano tozlarının KNF'ler üzerine biriktiği açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca ÇDKNT'lerin de kompozit yapı içerisine homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir.

EDS analizinde ise silisyum, oksijen, karbon, demir ve krom pikinin yanı sıra bakır ve nikel pikleri görülmektedir. EDS analizinde bakır ve nikel piklerinin görülmesinin sebebi TEM numune tutucusunun yapısından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.48'de üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların XRD karakterizasyon sonuçları verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde, silisyumun ve karbonun karakteristik düzlemleri açık bir şekilde görülmektedir. SP nanokompozit yapısında $2\theta = 26^\circ$ ve 46° 'lerde gözlemlenen karbonun (002) ve (101) düzlemleri Si/KNF yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır [153].

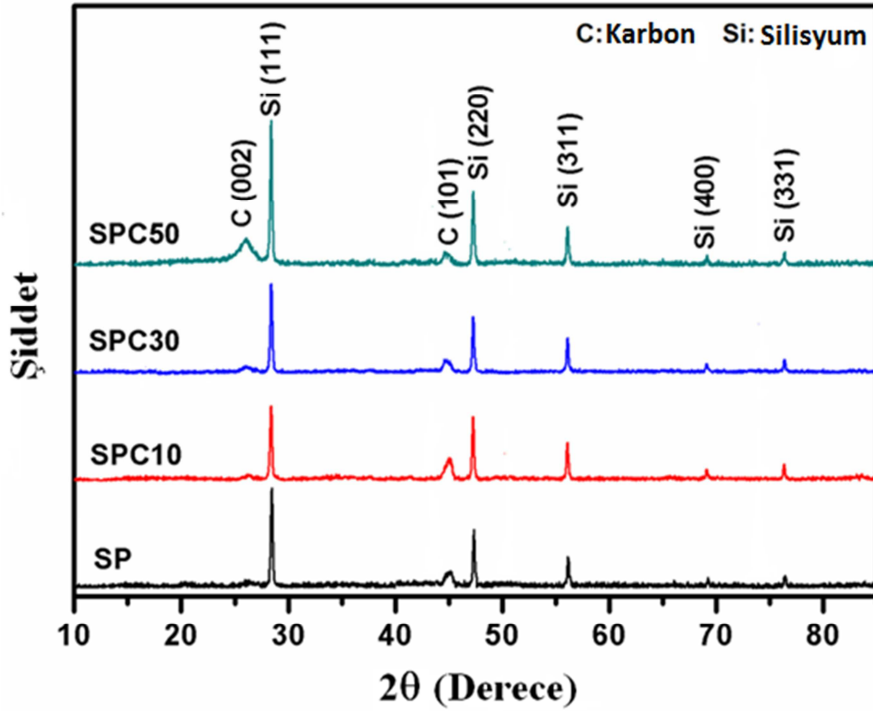
Kompozit yapı içerisinde ÇDKNT içeriği arttırıldığında $2\theta = 26^\circ$ ve 46° 'lerde gözlemlenen karbon pik şiddetlerinin artması, elektrot yapısında karbon içeriğinin arttığını göstermektedir. XRD analiz sonuçlarında görüleceği üzere, KNF ve ÇDKNT yapıları aynı açılarda pik verdiklerinden, üretilen kompozit yapılar Raman spektroskopisi ile de analiz edilmiştir.



Şekil 6.47. Üretilen SPC30 nanokompozitin a),b) farklı bölgelerden alınmış TEM resimleri, c),d) yüksek büyütme TEM resimleri ve e) EDS analizi.

Şekil 6.49'da SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların Raman spektralleri gösterilmiştir. KNF fiber yapısı yaklaşık 1300 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} Raman kayması değerlerinde görülen D ve G bantlarından oluşmaktadır [160, 161]. Ancak

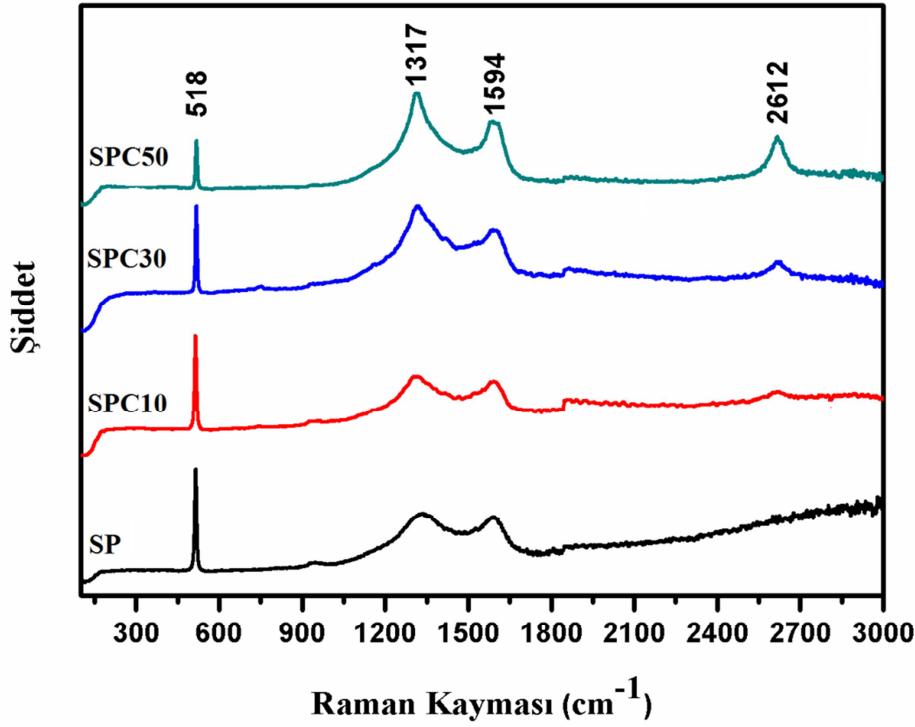
yapıya ÇDKNT takviyesi yapıldığında, D ve G piklerinin yanı sıra yaklaşık 2612 cm^{-1} Raman kayması değerinde görülen G^I piki gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu G^I piki kompozit yapıda KNF'nin ve ÇDKNT'nin varlığını birbirinden ayırmamızı sağlamaktadır [162, 163]. Kompozit yapıda ayrıca, ÇDKNT yapısının miktarındaki artış ile D, G ve G^I piklerinin şiddeti belirgin bir şekilde artmıştır. Yaklaşık 520 cm^{-1} Raman kaymasında gözlemlenen pik ise kristalin silisyum yapısını göstermektedir [164, 165].



Şekil 6.48. Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların XRD analizi.

Şekil 6.50'de SP, Şekil 6.51'de SPC10, Şekil 6.52'de SPC30 ve Şekil 6.53'de SPC50 nanokompozit elektrotların çevrimsel voltametri (CV) eğrileri verilmiştir. Katodik ve anodik bölgelerde gözlemlenen pikler sırayla lityumun elektrot ile oluşturduğu alışılma ve alışımın bozulması reaksiyonlarına karşılık gelmektedir.

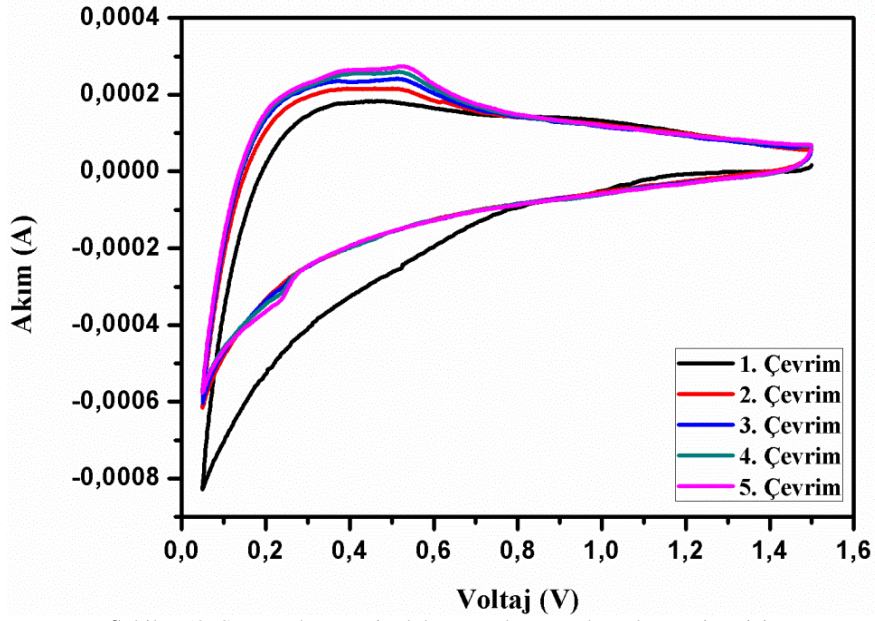
SP elektrotunun katodik bölgesinde, ilk çevrimde $0,8\text{ V} - 0,4\text{ V}$ arasında görülen pik devam eden çevrimlerde görülmediği için SEI reaksiyonunun oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Yao ve arkadaşları Si/KNF kompozit elektrotlar üretmiş ve $0,7\text{ V}$ civarında görülen pikin KNF kullanımından kaynaklanan SEI reaksiyonu olduğunu belirlemişlerdir [166].



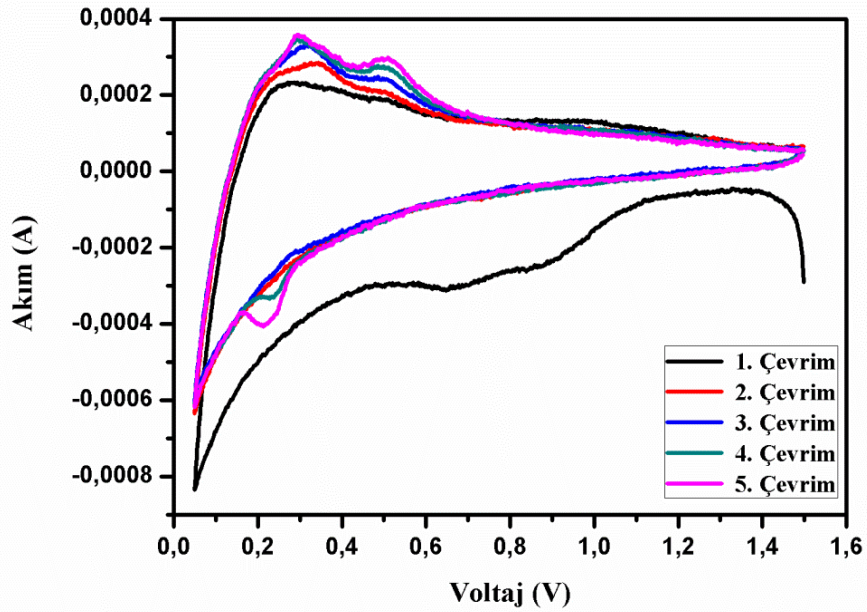
Şekil 6.49. Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların Raman spektroskopisi analizleri.

Katodik bölgenin ilk çevriminde görülmeyen ancak daha sonraki çevrimlerde görülen 0,1 V - 0,3 V arasındaki pik ise kristalin yapıdan amorf silisyuma dönüşen silisyumun lityum ile alaşımlanma reaksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Katodik bölgede 0,2 V'un altında görülen pik ise KNF'nin lityum ile oluşturduğu reaksiyonu göstermektedir.

SP elektrotunun anodik bölgesinde yaklaşık 0,17 V civarlarında görülen pik KNF'in lityum ile oluşturduğu bileşiğin bozunma reaksiyonunu göstermektedir. Yaklaşık 0,3 V ve 0,5 V'da görülen iki ayrı pik ise lityum ile silisyumun oluşturduğu alaşımların bozunma reaksiyonunu göstermektedir [167, 168]. SPC10, SPC30 ve SPC50 kompozit elektrotların CV'leri de incelendiğinde yaklaşık olarak benzer bölgelerde aynı reaksiyonlar gözlemlenmiştir. Si/KNF yapısına ÇDKNT ilavesi yapıldığında 0,8 V - 0,4 V arasında görülen SEI reaksiyonu 1,0 V - 0,4 V arasında gözlemlenmiştir. Kompozit yapı içerisinde ÇDKNT içeriği artırıldıkça 0,1 V - 0,3 V arasında görülen amorf silisyumun lityum ile oluşum reaksiyonunu gösteren pik daha belirgin bir hal almış ve pik akım şiddeti artmıştır.



Şekil 6.50. SP nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.

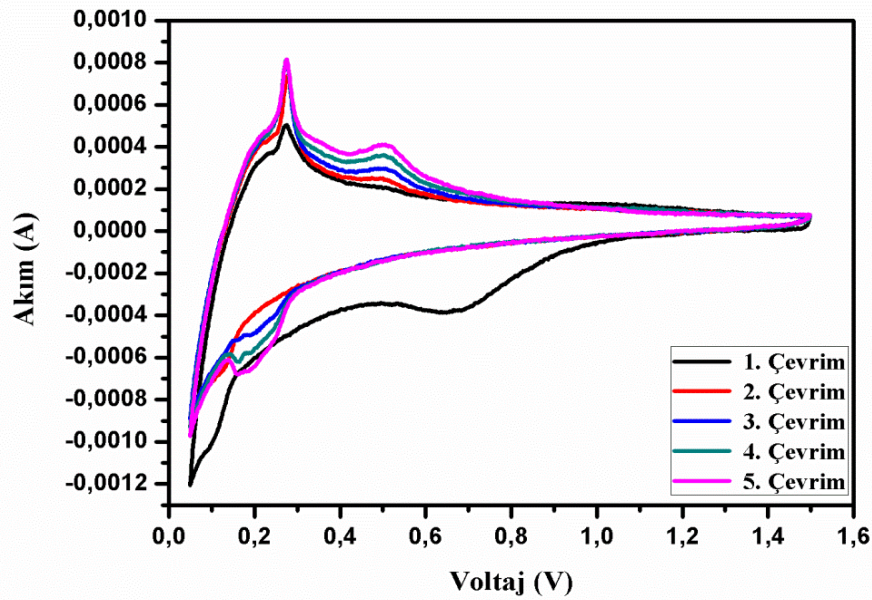


Şekil 6.51. SPC10 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.

0,3 V ve 0,5 V'da görülen silisyumun lityum ile oluşturduğu alaşımın bozulmasını gösteren piklerde yine aynı şekilde daha belirgin bir hale gelmiş ve pik akım yoğunlukları artmıştır. Bu durum Si/KNF yapısına ÇDKNT ilavesinin yapılması ile lityumun silisyum ile oluşturduğu reaksiyonun daha kolay bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu dört farklı kompozit yapı içerisinde SPC30 nanokompozit elektrotun CV eğrisindeki pik akım şiddetleri incelendiğinde ilk çevrimdeki SEI reaksiyonundan sonra silisyumun lityum ile gösterdiği katodik ve anodik reaksiyon

pikleri nerdeyse mutlak aynı akım şiddet değerlerini göstermiştir. Bu durum özellikle SPC30 nanokompozit elektrot yapısında başarılı bir tersinir elektrokimyasal reaksiyonunun elde edildiğini göstermektedir [169]. Aynı zamanda SPC30 nanokompozit elektrotun CV eğrisi ile ağırlıkça % 50 ÇDKNT içeren SC50 nanokompozit elektrotun CV'si kıyaslandığında (Şekil 6.34c), SC50 nanokompozit elektrotun pik akım şiddetlerinin SPC30'a göre daha düşük olduğu görülmektedir.

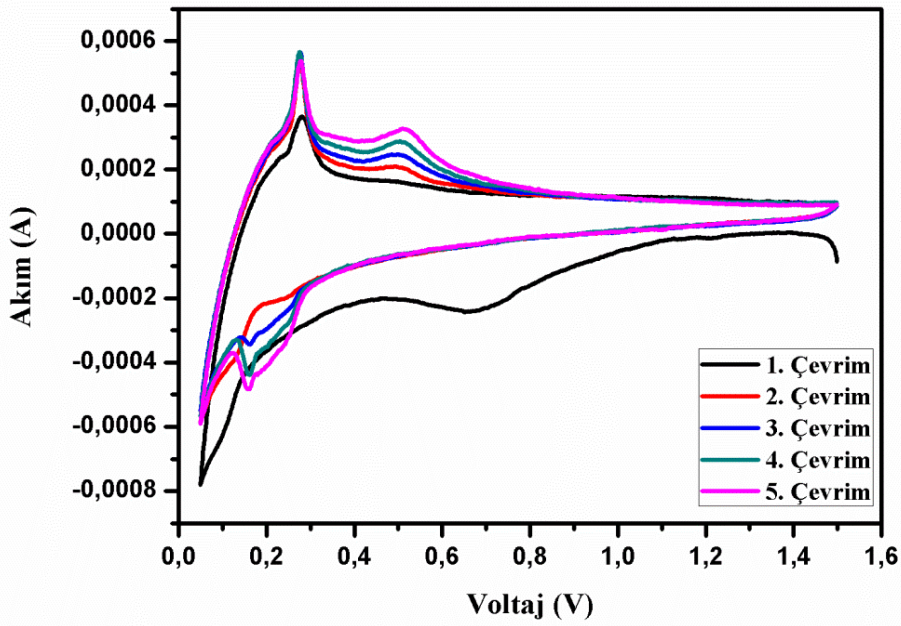
Bu durum bize SPC30 nanokompozit elektrotun, SC50 nanokompozit elektrota göre daha tersinir ve daha iyi bir elektrokimyasal reaksiyon sergilediğini göstermektedir.



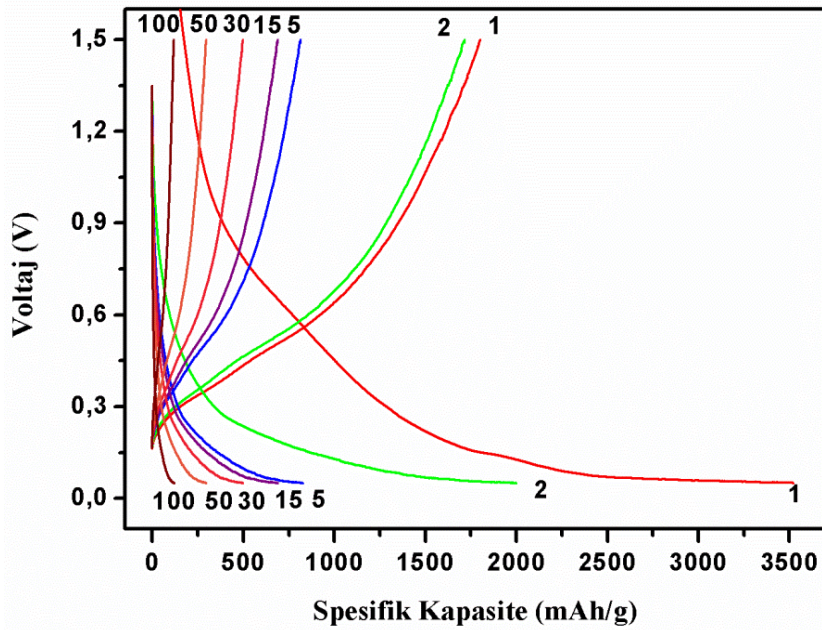
Şekil 6.52. SPC30 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.

Şekil 6.54'de ÇDKNT takviyesi içermeyen SP nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışı gösterilmiştir. SP nanokompozit elektrot yaklaşık 3521 mAh/g ilkdeşarj kapasitesine karşılık sadece 1800 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstermiş ve ilk kolombik verimliliği % 51 olarak elde edilmiştir.

Şekil 6.55'de SPC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışı gösterilmiştir. SPC10 nanokompozit elektrot 3242 mAh/g ilkdeşarj kapasitesine karşılık 1948 mAh/g'lık şarj kapasitesi göstermiş ve ilk kolombik verimliliği % 60 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.53. SPC50 nanokompozit elektrotun dönüşümlü voltametri eğrisi.

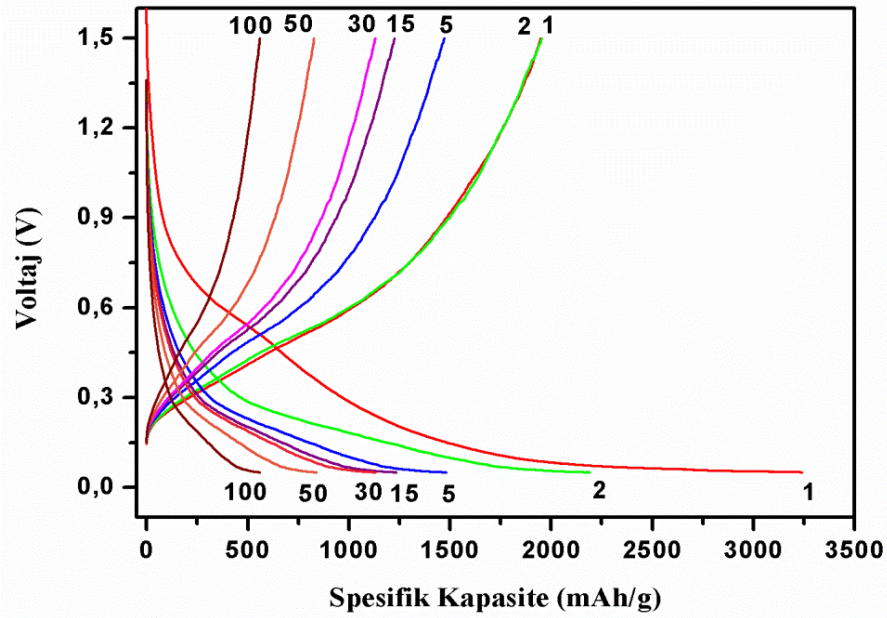


Şekil 6.54. SP nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.

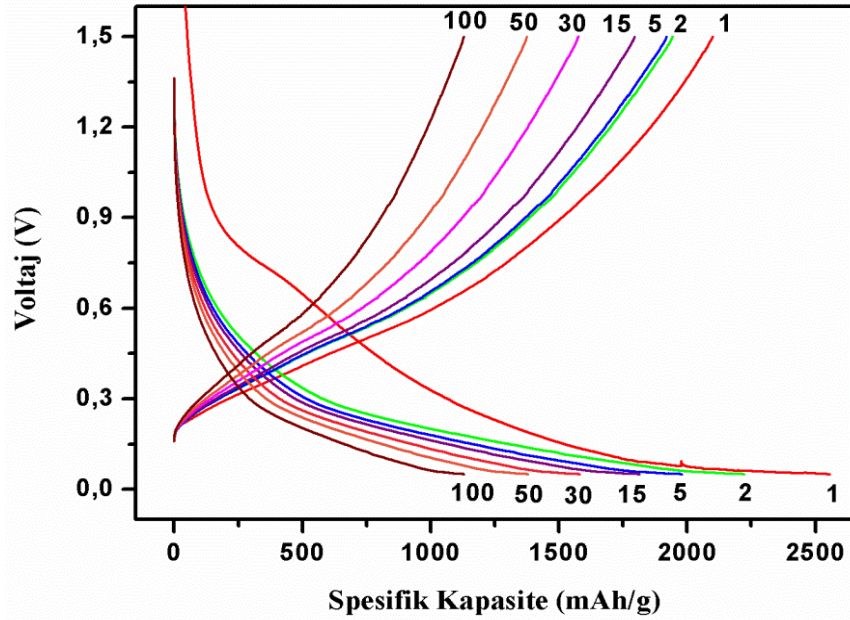
Şekil 6.56'da SPC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışı gösterilmiştir. SPC30 yaklaşık 2555 mAh/g ilk deşarj kapasitesi ve 2099 mAh/g ilk şarj kapasitesi göstererek yaklaşık olarak % 82'lik bir ilk kolombik verimlilik değeri göstermiştir.

Şekil 6.57'de SPC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj kapasite davranışları gösterilmiştir. SPC50 nanokompozit elektrot ise başlangıçta 1941 mAh/g'lık bir

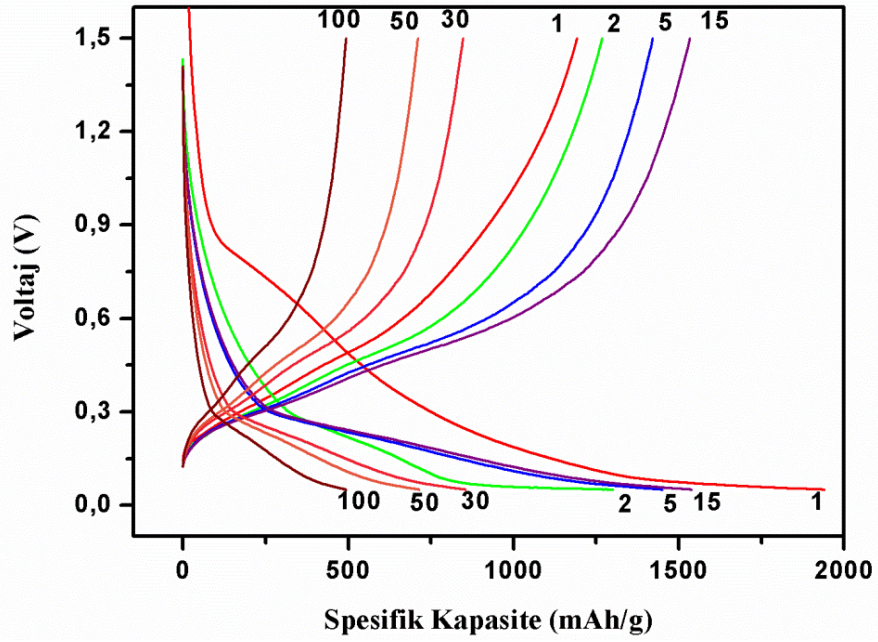
deşarj kapasitesi göstermiş ve buna karşılık 1192 mAh/g'lık bir şarj kapasitesi göstererek yaklaşık % 61'lik bir kolombik verimlilik değeri elde edilmiştir.



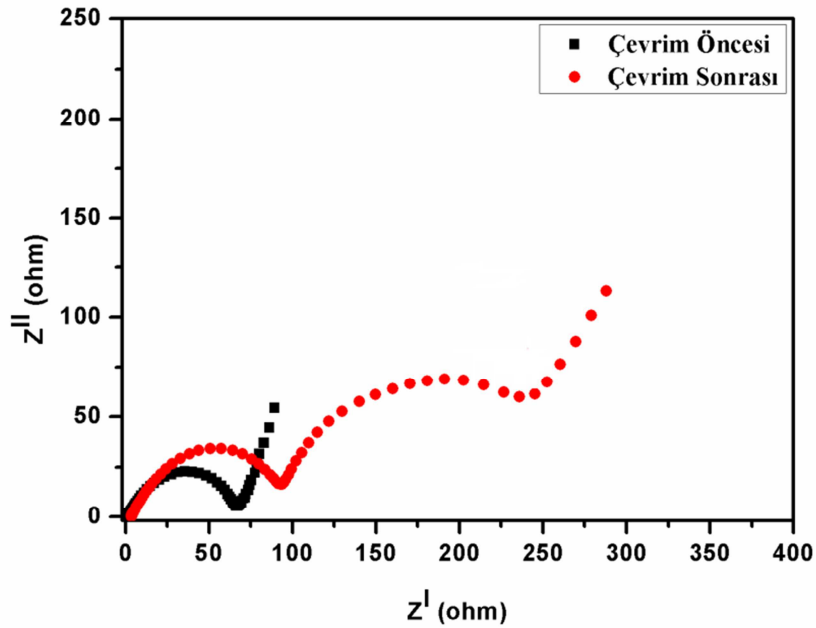
Şekil 6.55. SPC10 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi



Şekil 6.56. SPC30 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.



Şekil 6.57. SPC50 nanokompozit elektrotun şarj-deşarj eğrisi.

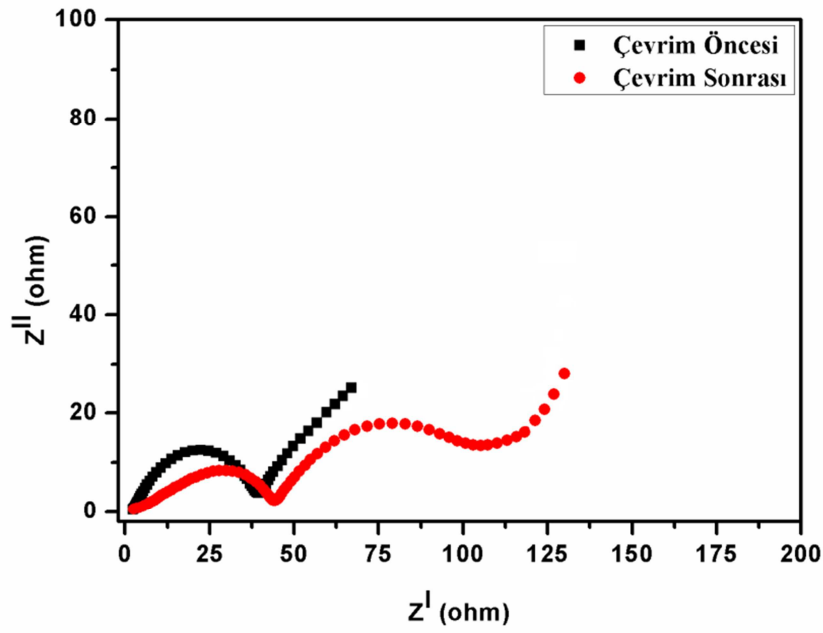


Şekil 6.58. SP nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist eğrileri.

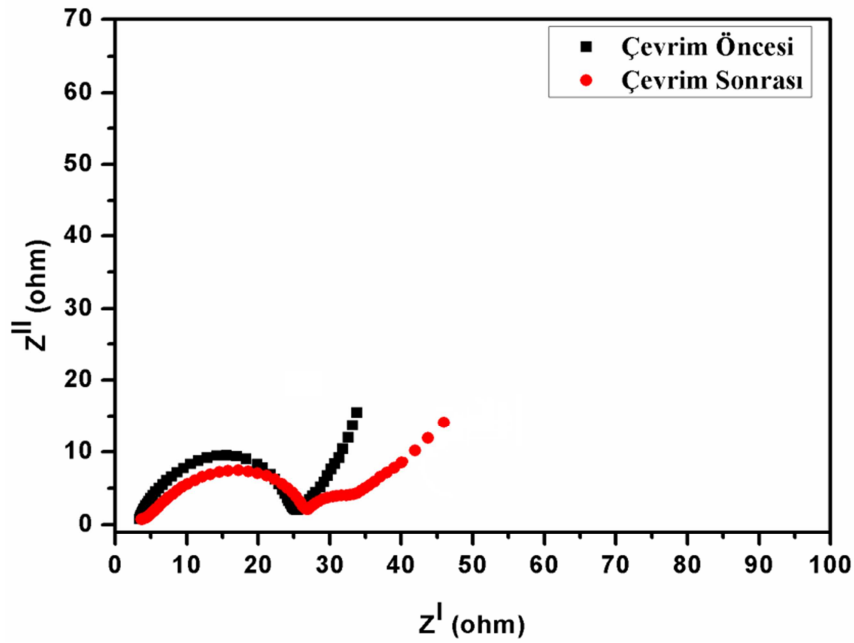
Elde edilen bu verilerden anlaşılacağı üzere ÇDKNT'ün Si/KNF yapısına takviye edilmesi elektrotların kolombik verimlilik değerlerini arttırmış ve ilk deşarj-şarj arasındaki kapasite farklılığını azaltmıştır. En iyi kolombik verimlilik değerinin SPC30 nanokompozit elektrotta elde edilmesi, bu nanokompozit elektrotun en iyi tersinir reaksiyonu gösterdiğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Üretilen Si/KNF ve ÇDKNT takviye edilmiş Si/KNF nanokompozit elektrotların elektriksel direncine etkisini incelemek için SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların

elektrokimyasal çevrim testi öncesi ve çevrim testi sonrası EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri sonunda elektrotların Nyquist grafikleri elde edilmiş ve elde edilen EIS spektralleri Şekil 6.58, Şekil 6.59, Şekil 6.60 ve Şekil 6.61’de gösterilmiştir. Hücre içerisinde gerçekleşen dirençlerin net bir şekilde belirlenmesi için Nyquist grafikleri yine Şekil 6.40’da gösterilen devreye iyi bir şekilde denkleştirilmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi, devre üzerinde görülen R_e direnci; hücre içerisinde var olan ayıraç ve elektrolit gibi parçaların oluşturduğu direnci göstermektedir. R_{sei} direnci (yüksek frekanslı ilk yarı çember), elektrolitin bozunması ile anot yüzeyine biriken bileşenlerin oluşturduğu direnci göstermektedir. R_{int} direnci (yüksek frekanslı ikinci yarı çember); silisyum tozlarının kendi aralarında ve silisyum tozlarının ÇDKNT’ler ve akım toplayıcı ile arasındaki bağ direncini göstermektedir. R_{ct} direnci (orta frekanslı yarı çember), lityum iyonunun transfer olabilmesi için yük transfer direncini göstermektedir. Düşük frekanslı bölgeden doğrusal bir çizgi şeklinde görülen eğri ise Warburg difüzyon (W) direncini göstermektedir. Çevrim öncesi elektrotlarda herhangi bir R_{sei} direnci oluşmayacağından ötürü, bu değer yaklaşık olarak tüm elektrotlarda aynı gözlenmiştir. Ancak çevrim sonrası ÇDKNT miktarının artışı ile nanokompozit elektrotların SEI dirençlerinde artış görülmüştür.

Empedans sonuçlarından da görüleceği üzere en yüksek SEI direnci $3,35 \Omega$ değeri ile SPC30 nanokompozit elektrotta görülmüştür. Nanokompozit elektrotların çevrim öncesi R_{int} direnç değerleri elektrot yapısında bir bozulma meydana gelmediğinden ötürü düşük değerlerde gözlenmiştir, burada beklenildiği gibi Si/KNF yapısına ÇDKNT takviyesi yapıldığında R_{int} dirençleri düşmüştür. Bunun sebebi, daha önceden de bahsettiğimiz gibi ÇDKNT’nin aktif tozlar ile akım toplayıcı arasındaki bağ direncini düşürmesi ve iletkenliği arttırmasıdır. Çevrim sonrası R_{int} direnç değişimleri incelendiğinde en fazla ÇDKNT takviyesi içeren SPC50 nanokompozit elektrot, muhtemelen istenen Si/KNF kabuk:çekirdek yapısının elde edilememesinden ötürü, istenen gerilme dağılımını sağlayamamış ve SPC10 ve SPC30’da elde edilen R_{int} direnç değerlerinden daha yüksek bir R_{int} direnci sergilemiştir. Üretilen elektrotlar arasında çevrim sonrası en iyi R_{int} direnci $24,36 \Omega$ değeri ile SPC30 nanokompozit elektrotta elde edilmiştir.



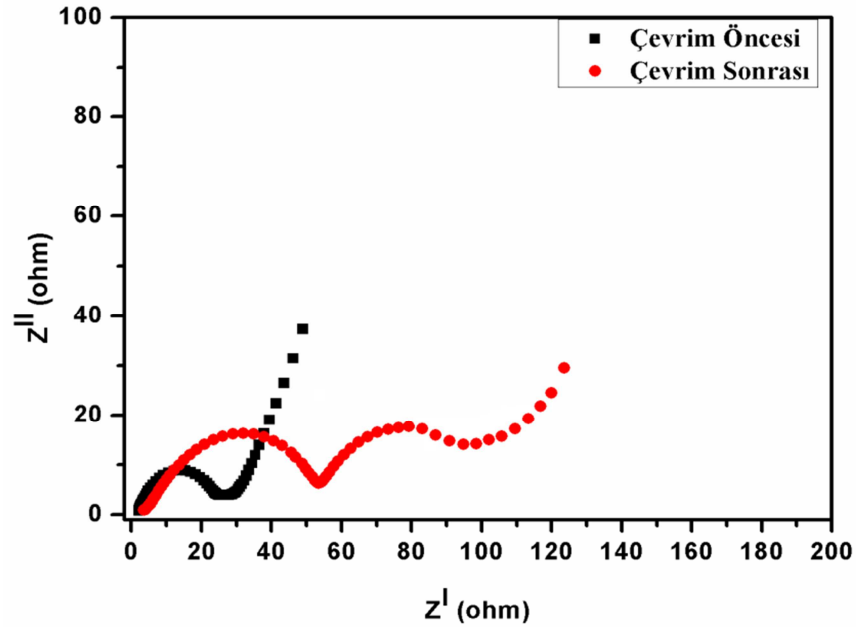
Şekil 6.59.SPC10 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist eğrileri.



Şekil 6.60. SPC30 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist eğrileri.

Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere elektrot yapısının Si/KNF kabuk çekirdek yapısı ile dizayn edilerek, kontrollü bir şekilde ÇDKNT takviyesinin yapılması kompozit elektrot yapısının şarj-deşarj işlemi sırasında meydana gelen hacim değişiminin olumsuz etkisini daha başarılı bir şekilde bastırmasını sağlamıştır. Rct değerleri incelendiğinde, çevrim testi öncesi daha fazla ÇDKNT takviyesi içerdiğinden en düşük Rct değeri SPC50 nanokompozit elektrotta elde edilmiştir. Ancak, çevrim sonrası Rct değerleri incelendiğinde, en düşük Rct değeri, elektrot yapısını daha iyi

koruyan SPC30 nanokompozit elektrotta elde edilmiştir. Tablo 6.6’da üretilen elektrotların elektrokimyasal çevrim testi ve öncesi elde edilen direnç değerleri verilmiştir.

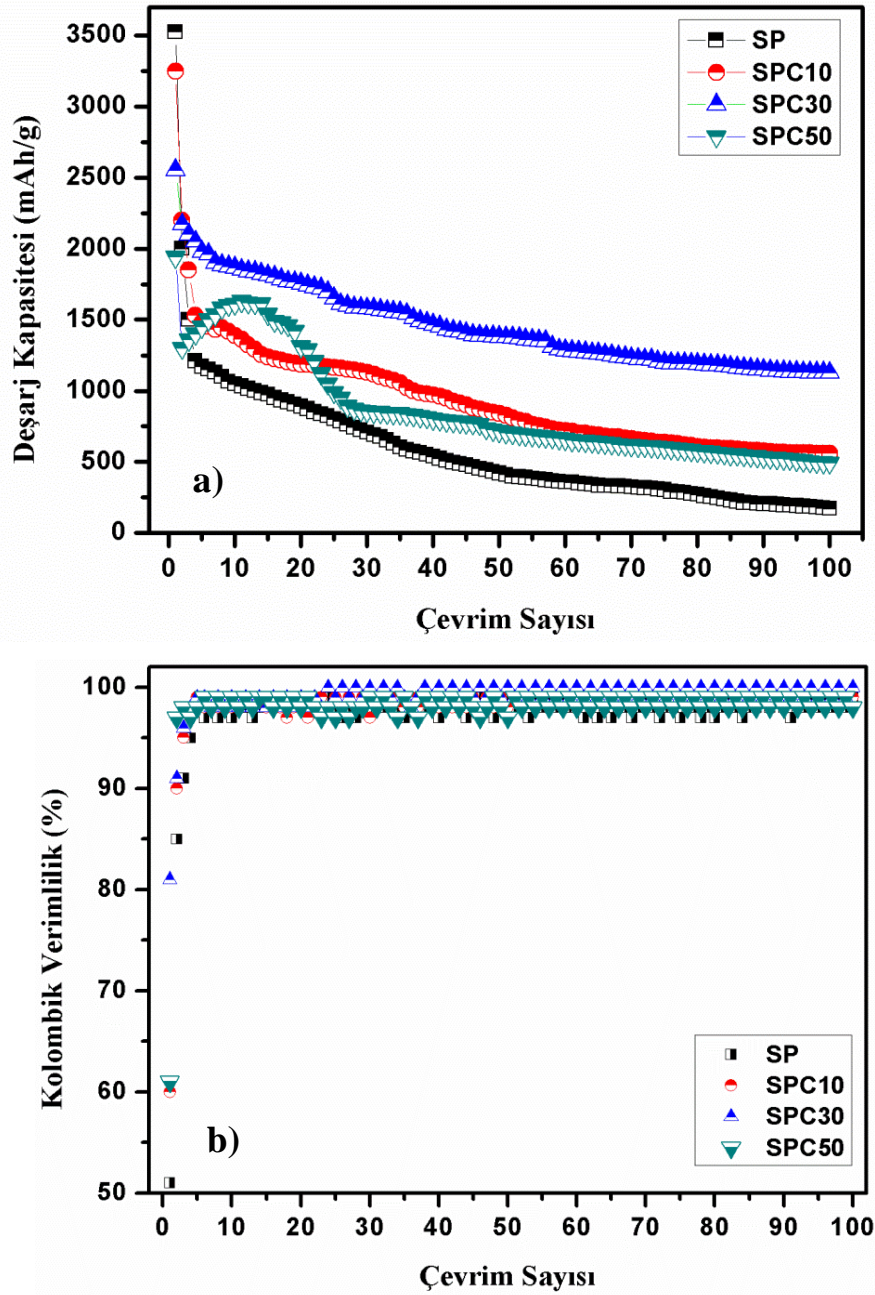


Şekil 6.61. SPC50 nanokompozit elektrotun çevrim öncesi ve çevrim sonrası Nyquist eğrileri.

Tablo 6.6. Üretilen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların çevrim öncesi, R_{sei}, R_{int} ve R_{ct} değerleri.

Elektrotlar	Test Durumu	R _{sei} (ohm)	R _{int} (ohm)	R _{ct} (ohm)
SP	Çevrim Öncesi	0,75	45,12	27,33
	Çevrim Sonrası	2,12	94,18	101,24
SPC10	Çevrim Öncesi	0,94	24,23	10,82
	Çevrim Sonrası	3,21	41,15	64,41
SPC30	Çevrim Öncesi	0,95	18,57	6,54
	Çevrim Sonrası	3,35	24,36	8,72
SPC50	Çevrim Öncesi	0,92	16,32	5,38
	Çevrim Sonrası	3,05	47,25	42,74

Üretilen Si/KNF ve ÇDKNT takviyeli Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların elektrokimyasal çevrim testleri ve kolombik verimlilikleri Şekil 6.62’de gösterilmiştir. Çevrim testlerinden görüleceği üzere ÇDKNT takviyesi içermeyen SP nanokompozit elektrot kademeli olarak sürekli bir kapasite düşüşü ile 100 çevrim sonunda 170 mAh/g’lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir.



Şekil 6.62. Üretilen SP, SPC10, SPC30 ve SPC50 nanokompozit elektrotların a) elektrokimyasal çevrim testleri ve b) kolombik verimlilik değerleri.

Şekil 6.62'den görüleceği üzere bu kapasite düşüşü ÇDKNT takviyesi ile bastırılmıştır. Ancak ağırlıkça % 50 ÇDKNT takviyesi yapılan elektrotta ilk kapasite kaybından sonra, kapasite kademeli olarak artmış ve 15. çevrimden sonra kapasite kademeli olarak düşerek % 10 ÇDKNT takviyeli Si/KNF/KNT nanokompozit elektrottan dahi daha düşük bir kapasite davranışı göstermiştir. SPC50 nanokompozit elektrottun ilk çevrimlerinde elde edilen kapasite artışı farklı araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir [170, 171].

Çevrim testinin başlangıç bölümünde karşılaşılan bu kapasite artışının yoğun ÇDKNT takviyesinden kaynaklandığı öngörülmüştür. Muhtemelen ÇDKNT'ler arasına gömülen silisyum nano partikülleri lityum ile tam olarak reaksiyona girememiş ve devam eden çevrimlerde kademeli olarak artan reaksiyon ile bir kapasite artışı yaşanmıştır. Ancak bu elektrotta istenen morfolojinin elde edilememesinden ötürü, silisyum tozları parçalanmış ve dolayısı ile sonraki çevrimlerde hızlı bir kapasite kaybı göstermiştir.

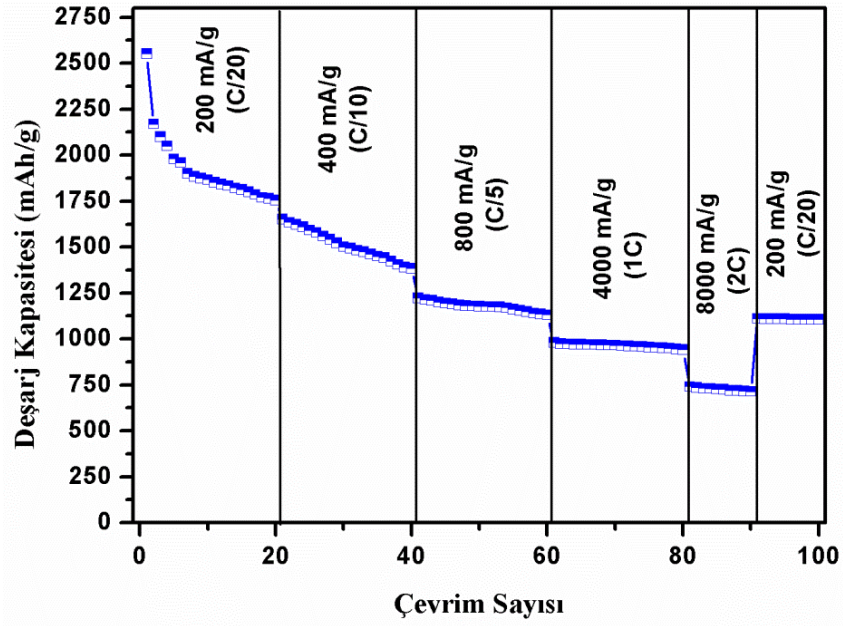
Üretilen bu kompozit elektrot yapılarından SPC30 nanokompozit elektrot 100 çevrim sonunda 1127 mAh/g deşarj kapasitesi göstererek, en iyi performansı sergilemiştir. Şekil 6.62b'de verilen kolombik verimlilik grafikleri incelendiğinde'de görülecektir ki SPC30 nanokompozit elektrot yapısı özellikle 30. çevrimden sonra yaklaşık % 100'lere varan bir kolombik verimlilik değeri göstermiş ve bu çevrimden sonra devam eden çevrimlerde çok az bir kapasite kaybı meydana gelmiştir. Üretilen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların belirli çevrimler sonrasında göstermiş olduğu deşarj kapasite değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir.

Şekil 6.63'de en iyi deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü gösteren Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrot (SPC30) farklı akım hızlarında test edilmiş ve kapasite değişimi incelenmiştir. Elektrokimyasal testin ilk 20 çevrimi 200 mA/g (C/20) akım hızında gerçekleştirilmiş, daha sonra akım hızı kademeli olarak 8000 mA/g (2C) değerine kadar arttırılmış ve son 10 çevrimde tekrar 200 mA/g (C/20) akım değerine geri dönmüştür.

SPC30 nanokompozit elektrot 200 mA/g akım hızında ortalama 1755 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. 400 mA/g (C/10), 800 mA/g (C/5), 4000 mA/g (1C) ve 8000 mA/g (2C) akım hızlarında ise sırayla ortalama 1385 mAh/g, 1131 mAh/g, 942 mAh/g ve 714 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Son on çevrimde elektrota yeniden başlangıç akım değeri olan 200 mA/g'lık akım değeri uygulandığında ise 1107 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu sonuç, üretilen SPC30 nanokompozit elektrotun farklı akım hızlarına tabi tutulsa dahi yapısını koruduğunu göstermiştir.

Tablo 6.7. Üretilen Si/KNF ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotların seçilen çevrimlerde gösterdikleri deşarj kapasite değerleri.

Çevrim Sayısı	SP (mAh/g)	SPC10 (mAh/g)	SPC30 (mAh/g)	SPC50 (mAh/g)
1	3524	3246	2553	1941
10	1047	1390	1867	1610
30	705	1130	1580	855
50	420	840	1380	715
100	170	559	1127	493



Şekil 6.63. Üretilen SPC30 nanokompozit elektrotun farklı akım hızlarında kapasite davranışı.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında lityum iyon pillerde silisyum esaslı elektrotların elektrokimyasal çevrim ömürlerinin ve kapasitelerinin geliştirilmesi için Si/Metal kompozit elektrot yapılarından Si/Cu, Si/Ni ve Si/Co kompozit elektrotlar akımsız kaplama tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yine aynı şekilde Si/Karbon kompozit yapılarından, Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotlar mekanik alaşımlama yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen silisyum esaslı kompozit yapılar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), X-ışınları Difraksiyonu (XRD), Raman Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Üretilen elektrotların elektrokimyasal testleri CR2016 test hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. CR2016 test hücrelerinin yardımı ile silisyum esaslı kompozit elektrotların elektrokimyasal çevrim test, çevrimsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri gerçekleştirilerek, silisyum esaslı elektrotların kapasite korunumlarındaki artış ve elektrokimyasal özelliklerindeki iyileşme mekanizmaları nedenleri ile tartışılmıştır. Bu tez çalışması sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Si/Cu kompozit elektrotlar akımsız kaplama yöntemi ile kabuk:çekirdek yapısı oluşturacak şekilde başarılı bir şekilde üretilmiştir.
2. Bakır kaplama banyosu içerisinde CuSO_4 konsantrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyine biriken bakır miktarı artmıştır.
3. Bakır kaplama banyosu içerisinde CuSO_4 konsantrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyinde biriken bakır tanelerinin tane boyutu 22.9 nm değerinden 30.4 nm değerine yükselmiştir.

4. Silisyum yüzeyinde biriken bakır tanelerinin miktarı arttıkça, Nyquist yarı çemberinin çapı 298 Ω değerinden 86 Ω değerine düşmüştür. Elektrodun iletkenliği artmış ve yük transfer direnci azalmıştır.
5. Silisyum yüzeyinde briken bakır tanelerinin miktarı arttıkça, elektrotların kapasite korunumları artmış ve 40 g/l CuSO_4 konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Cu kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 230 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.
6. Si/Ni kompozit elektrotlar akımsız kaplama yöntemi ile kabuk:çekirdek yapısı oluşturacak şekilde başarılı birşekilde üretilmiştir.
7. Nikel kaplama banyosu içerisinde NiCl_2 konsanstrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyine biriken nikel miktarı artmıştır.
8. Nikel kaplama banyosu içerisinde NiCl_2 konsanstrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyinde biriken nikel tanelerinin tane boyutu 13 nm değerinden 16 nm değerine yükselmiştir.
9. Silisyum yüzeyinde biriken nikel tanelerinin miktarı arttıkça, Nyquist yarı çemberinin çapı 298 Ω değerinden 74 Ω değerine düşürmüş, elektrot iletkenliğini arttırırken, yük transfer direncini azaltmıştır.
10. Silisyum yüzeyinde briken nikel tanelerinin miktarı arttıkça, elektrotların kapasite korunumları artmış ve 40 g/l NiCl_2 konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 246 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.
11. Si/Co kompozit elektrotlar akımsız kaplama yöntemi ile kabuk:çekirdek yapısı oluşturacak şekilde başarılı birşekilde üretilmiştir.
12. Kobalt kaplama banyosu içerisinde CoSO_4 konsanstrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyine biriken kobalt miktarı artmıştır.
13. Kobalt kaplama banyosu içerisinde CoSO_4 konsanstrasyonunun artışı ile silisyum tozlarının yüzeyinde biriken kobalt tanelerinin tane boyutu 22,1 nm değerinden 27,3 nm değerine yükselmiştir.
14. Silisyum yüzeyinde biriken kobalt tanelerinin miktarı arttıkça, Nyquist yarı çemberinin çapı 208 Ω değerinden 107 Ω değerine düşmüştür. Elektrodun iletkenliği artmış ve yük transfer direnci azalmıştır.
15. Silisyum yüzeyinde briken bakır tanelerinin miktarı arttıkça, elektrotların kapasite korunumları artmış ve 40 g/l CoSO_4 konsantrasyonu kullanılarak

üretile Si/Co kompozit elektrot 30 çevrim sonunda 208 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.

16. Si/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar farklı ÇDKNT takviyesi ile mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak başarılı birşekilde üretilmiştir.
17. ÇDKNT içeriği kompozit yapı içerisinde arttırıldığında ÇDKNT'lerin gözenekli iletken bir ağ yapısı oluşturduğu belirlenmiştir.
18. ÇDKNT miktarındaki artış karbon pikinin (002) ve (101) düzelemlerindeki piklerin şiddetinde artışa sebep olmasına rağmen, kristal silisyumun yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır.
19. ÇDKNT takviyesinin kompozit elektrot yapısında artması, kompozit elektrot yapısının yüzey alanını arttırdığı için SEI reaksiyonun oluşumunda da bir artışa sebep olmuştur.
20. ÇDKNT takviyesi kompozit anot içerisinde arttıkça elektrodun iletkenliği artmış ve lityumun silisyum yapısından ayrılma reaksiyonu daha düşük voltajlarda gerçekleşmiştir.
21. ÇDKNT takviyesinin artışı çevrimsel voltometri eğrilerinde pik şiddetlerinde artışa sebep olmuştur. Bu artış ÇDKNT takviyesinin artışı ile elektrotun elektrokimyasal reaksiyonun geliştirildiği anlaşılmaktadır.
22. ÇDKNT takviyesindeki artış elektrodun akım toplayıcı ile bağlantı direncinin yanı sıra, yük transfer direncinide düşürmüştür.
23. ÇDKNT takviyesindeki artışın elektrodun parçalanıp dağılmasını engellediği tespit edilmiştir.
24. ÇDKNT takviyesinin kompozit elektrot yapısında artışı elektrotların başlangıç kapasite değerlerini düşürürken, kapasite korunumlarında artışa sebep olmuştur.
25. Ağırlıkça % 50 ÇDKNT takviyesi içeren SC50 kompozit elektrot yapısı 30 çevrim sonunda 757 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.
26. SC50 kompozit elektrot seçilen çevrimler sonrasında farklı akım hızlarına maruz bırakılmasına rağmen 30 çevrim sonunda çok az bir kapasite kaybı ile 645 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.
27. PAN polimerinin pirolizi ile Si/KNF kabuk:çekirdek kompozit yapısı başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

28. Si/KNF/ÇDKNT kompozit elektrotlar mekanik alaşımlama yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.
29. Ağırlıkça % 50 ÇDKNT takviyesi Si/KNF kabuk:çekirdek yapısının oluşumunu engellemiş ve silisyum tozları ÇDKNT tozları arasında gömülü kalmıştır.
30. KNF yapısının, karbonun D ve G bantlarından oluşmasına karşın, ÇDKNT yapısının D, G ve G^I yapılarından oluştuğu Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir.
31. KNF ve ÇDKNT takviyelerinin silisyum ile lityum iyon arasındaki reaksiyonu hızlandırdığı ve geliştirdiği belirlenmiştir.
32. Ağırlıkça %30 SPC30 nanokompozit elektrot 100 çevrim sonunda 1127 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.
33. SPC30 nanokompozit elektrot farklı çevrim sayılarında farklı akım hızlarının uygulanması suretiyle zorlanmasına rağmen başlangıç akımına geri döndüğünde çok düşük bir kapasite kaybı ile 1107 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir.

Sonuç olarak inaktif bileşenli kompozit anotlar içerisinde 40 g/l NiCl₂ hammadde konsantrasyonu kullanılarak üretilen Si/Ni kompozit anot, 30 çevrim sonunda 246 mAh/g'lık deşarj kapasite değeri ile en yüksek deşarj kapasitesi ve çevrim ömrü davranışını göstermiştir. Aktif bileşenli kompozit anotlar içerisinde ise SPC30 kodlu ağırlıkça %30 ÇDKNT takviyesi yapılmış Si/KNF/ÇDKNT kompozit anot, 100 çevrim sonunda 1127 mAh/g deşarj kapasite değeri ile en yüksek kapasite korunumu ve çevrim ömrü davranışını sergilemiştir.

7.2. Öneriler

1. Üretilen Si/Cu, Si/Ni, Si/Co, Si/ÇDKNT, Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit elektrotlar, elektrokimyasal çevrim testi sonrası açılarak elektrotta meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler karakterize edilebilir.
2. Üretilen kompozit elektrotların elektrokimyasal testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektrokimyasal testler farklı sıcaklıklarda yapıp pilin farklı çalışma koşullarındaki davranışı incelenebilir.

3. Ticari olarak kullanılan LiFePO_4 , LiCoO_2 v.b. katot malzemeleri ile üretilen Si/Cu , Si/Ni , Si/Co , Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit anot malzemeleri kullanılarak tam hücre oluşturulabilir ve elektrokimyasal testleri gerçekleştirilebilir.
4. Üretilen Si/Cu , Si/Ni ve Si/Co kompozit elektrotlara Grafen ve KNT gibi karbon içerikli katkılar yapılarak elektrokimyasal özellikleri iyileştirilebilir.
5. Üretilen Si/ÇDKNT ve Si/KNF/ÇDKNT nanokompozit yapılarının yanı sıra elektrotlara Grafen takviyeside yapılarak elektrotların kapasite korunumları geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] BRUCE P.G., FREUNBERGER S.A., HARDWICK L.J., TARASCON J.M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11, 19-29, 2012.
- [2] LI Y., SONG J., YANG J., A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 627-633, 2014.
- [3] JOHANSSON, B., Abroad and typology of energy and securit, *Energy*, 53, 199-205, 2013.
- [4] ARMAND, M., TARASCON J.M., Building better batteries. *Nature*, 451, 652-657, 2008.
- [5] THOMAS, H., FRANK, A.A., Design, demonstrations and sustainability impact assessments for plug in hybrid electric vehicles, *Renewable Sustainable Energy*, 13, 115-128, 2009.
- [6] DATTA, M.K., MARANCHI, J., CHUNG, S.J., EPUR, R., KADAKIA, K., JAMPANI, P., KUMTA, P.N., Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 56, 4717-4723, 2011.
- [7] WANG, W., KUMTA, P.N., Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes, *ACS Nano*, 4, 2233-2241, 2010.
- [8] GU, P., CAI, R., ZHOU, Y., SHAO, Z., Si/C composite lithium-ion battery anodes synthesized from coarse silicon and citric acid through combined ball milling and thermal pyrolysis, *Electrochimica Acta*, 55, 3876-3883, 2010.
- [9] DIMOV, N., KUGINO, S., YOSHIO, M., Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations, *Electrochimica Acta*, 48, 1579-1587, 2003.
- [10] XU, Y.H., YIN, G.P., MA, Y.L., ZUO, P.J., Cheng X.Q., Simple annealing process for performance improvement of silicon anode based on polyvinylidene fluoride binder, *Journal of Power Sources*, 195, 2069-2073, 2010.

- [11] DING, N., XU, J., YAO Y., WEGNER, G., LIEBERWIRTH, I., CHEN, C., Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 192, 644-651, 2009.
- [12] DATTA, M.K., KUMTA, P.N., Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite anodes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 165, 368-378, 2007.
- [13] YOSHIO, M., TSUMURA, T., DIMOV, N., Electrochemical behaviors of silicon based anode material, *Journal of Power Sources*, 146, 10-14, 2005.
- [14] SI, Q., HANAI, K., ICHIKAWA, T., HIRANO, A., IMANISHI, N., TAKEDA, Y., Yamamoto O., A high performance silicon/carbon composite anode with carbon nanofiber for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195, 1720-1725, 2010.
- [15] GU, P., CAI, R., ZHOU, Y., SHAO, Z., Si/C composite lithium-ion battery anodes synthesized from coarse silicon and citric acid through combined ball milling and thermal pyrolysis, *Electrochimica Acta*, 55, 3876-3883, 2010.
- [16] KLANKOWSKIA, S.A., GAIND, P.P., BRETT, A.C., LIUC, J., WUC, J., ROJESKID, R.A., LI J Anomalous capacity increase at high-rates in lithium-ion battery anodes based on silicon-coated vertically aligned carbon nanofibers, *Journal of Power Sources*, 276, 73-79, 2015.
- [17] SI, Q., HANAI, K., IMANISHI, N., KUBO, M., HIRANO, A., TAKEDA, Y., Yamamoto O., Highly reversible carbon-nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 189, 761-765, 2009.
- [18] ROCK, N.L., KUMTA, N.P., Synthesis and characterization of electrochemically active graphite-silicon-tin composite anodes for Li-ion applications, *Journal of Power Sources*, 164, 829-838, 2007.
- [19] CETINKAYA, T., UYSAL, M., GULER, M.O., AKBULUT, H., ALP, A., Improvement cycleability of core-shell silicon/copper composite electrodes for Li-ion batteries by using electroless deposition of copper on silicon powders, *Powder Technology*, 253, 63-69, 2014.
- [20] ZHANG, S., DU, Z., LIN, R., JIANG, T., LIU, G., WU, X., WENG, D., Nickel nanocone-array supported silicon anode for high-performance lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 22, 5378-5382, 2010.
- [21] TANG, Y.Y., XI, X.H., YU, Y.X., SHI, S.J., CHEN, J., ZHANG, Y.Q., TU, J.P., Cobalt nanomountain array supported silicon film anode for high-performance lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 88, 664-70, 2013.

- [22] HOWE, J.Y., BURTON, D.J., QI, Y., MEYER, H.M., NAZRI, M., NAZRI, G.A., PALMER, A.C., LAKE, P.D., Improving microstructure of silicon/carbon nanofiber composites as a Li battery anode, *Journal of Power Sources*, 221, 455-4561, 2013.
- [23] GUO, Z.P., MILIN, E., WANG, J.Z., CHEN, J., LIU, H.K., *Journal of the Electrochemical Society*, Silicon/Disordered Carbon Nanocomposites for Lithium-Ion Battery Anodes 152, A2211-A2216, 2005.
- [24] LEE, J.K., SMITH, K.B., HAYNER, C.M., KUNG, H.H., *Chemical Communications*, Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes, 46, 2025-27, 2010.
- [25] WANG, W., KUMTA, P.N., Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes, *ACS Nano*, 4, 2233-2241, 2010.
- [26] SUGIMOTO, T., ATSUMI, Y., KONO, M., KIKUTA, M., ISHIKO, E., YAMAGATA, M., ISHIKAWA, M., Application of bis(fluorosulfonyl)-imide-based ionic liquid electrolyte to silicon-nickel-carbon composite anode for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195, 6153-6156, 2010.
- [27] YAO, Y., HUO, K., HU, L., LIU, N., CHA, J.J, MCDOWELL, M. T., CHU, P.K., CUI, Y., Highly conductive, mechanically robust and electrochemically inactive TiC/C nanofiber scaffold for high-performance silicon anode batteries, *ACS Nano*, 5, 8346-8351, 2011.
- [28] CETINKAYA, T., UYSAL M., AKBULUT H., Electrochemical performance of electroless nickel plated silicon electrodes for Li-ion batteries, *Applied Surface Science*, 334, 94-101, 2015.
- [29] CETINKAYA, T., UYSAL, M., GULER, M.O., AKBULUT, H., Developing lithium ion battery silicon/cobalt core-shell electrodes for enhanced electrochemical properties *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 21405-21413, 2014.
- [30] EPUR, R., RAMANATHAN, M., DATTA, M.K., HONG, D.H., JAMPANI, P.H., GATTU, B., KUMTA, P.N., Scribable multi-walled carbon nanotube-silicon nanocomposite: a viable lithium-ion battery system, *nanoscale*, doi: 10.1039/x0xx00000x, 2015.
- [31] WANG, W., RUIZ I., AHMED, K., BAY, H.H., GEORGE, A.S., WANG, J., BUTLER, J., OZKAN, M., OZKAN, C.S., Silicon decorated cone shaped carbon nanotube clusters for lithium ion battery anodes, 10, 3389-3396, 2014.

- [32] WANG, W., EPUR, R., KUMTA, P.N, Vertically aligned silicon/carbon nanotube (VASCNT) arrays: Hierarchical anodes for lithium-ion battery, *Electrochemistry Communications* 13, 429-432, 2011.
- [33] CETINKAYA, T., GULER M.O., AKBULUT H., Enhancing electrochemical performance of silicon anodes by dispersing MWCNTs using planetary ball milling, *Microelectronic Engineering*, 108, 169-176, 2013.
- [34] SI, Q., HANAI, K., ICHIKAWA, T., HIRANO, A., IMANISHI, N., YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., High performance Si/C@CNF composite anode for solid-polymer lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 6982-6986, 2011.
- [35] BUQA, H., HOLZAPFEL, M., KRUMEICH, F., VEITC, C., NOVAK, P., Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 161, 617-622, 2006.
- [36] ESMANSKI, A., Silicon inverse opal-based materials as electrodes for lithium-ion batteries: synthesis, characterisation and electrochemical performance, *Doktora Tezi Toronto Üniversitesi*, 2008.
- [37] AMARTYA, M., BRIAN, W. S., Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Progress in Materials Science*, 63, 58–116, 2014.
- [38] LINDEN, D., REDDY, T.B., EDITORS, *Handbook of Batteries*, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [39] ZHOU, S., *Nanonet-Based Materials For Advanced Energy Storage Doctor of Philosophy Boston College The Graduate School of Arts and Sciences Department of Chemistry USA* 2012.
- [40] DENİZLİ, F., Lityum İyon Pilleri İçin Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme (EBPVD) Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi Ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi TÜRKİYE 2011.
- [41] ALAF, M., Lityum İyon Piller İçin Sn/SnO₂/KNT Kompozit Anotlarının Geliştirilmesi Doktora Tezi Sakarya Üniversitesi TÜRKİYE 2014.
- [42] LEITE, E.R., *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*, Springer, New York, 2009.
- [43] SUBRAHMANYAM, G., ERMANNNO, M., FRANCESCO D.A., ENZO D.F., PROIETTİ Z.R., CLAUDIO C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 257, 421–443, 2014.

- [44] WATANABE, N., FUKUDA, M, Primary Cell for Electric Batteries. U.S. Patent 3536532, 1970.
- [45] WHITTINGHAM, M.S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* 192, 1126-1127, 1976.
- [46] HAERING, R.R., STILES, J.A.R., BRANDT, K., Lithium-Molybdenum Disulphide Battery Cathode, U.S. Patent 4224390, 1980.
- [47] RAHUL, KRISHNAN, silicon based nano-architectures for high power lithium-ion battery anodes, Rensselaer Polytechnic Enstitüsü, Nisan 2011 New York.
- [48] XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews*, 104, 4303-4418, 2004.
- [49] SHUKLA, A., KUMAR, T., Materials for next-generation lithium batteries. *Current Science*, 94, 314-331, 2008.
- [50] NEUDECKER, B.J., ZUHR, R.A., BATES, J.B., Lithium silicon tin oxynitride (Li₂Si₂TON): High-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for Microelectronics, *Journal of Power Sources*, 81, 27-32, 1999.
- [51] ZHANG, S.S. A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 351-364, 2007.
- [52] THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., GOODENOUGH, J.B, Lithium insertion into manganese spinels, *Mat. Res. Bull.*, 18, 461-472, 1983.
- [53] AMATUCCI, G., TARASCON, J.M., Optimization of insertion compounds such as LiMn₂O₄ for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 149, K31-K46, 2002.
- [54] JOHNSON, C.S., KIM, J.S., LEFIEF, C., LI, N., VAUGHEY, J.T., THACKERAY, M.M., The significance of the Li₂MnO₃ component in 'composite xLi₂MnO₃ (1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ electrodes, *Electrochem. Commun.*, 6, 1085-1091, 2004.
- [55] JOHNSON, C.S., LI, N., VAUGHEY, J.T., HACKNEY, S.A., THACKERAY, M.M., Lithium-manganese oxide electrodes with layered-spinel composite structures xLi₂MnO₃ (1-x)Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (0 < x < 1, 0 <= y <= 0.33) for lithium batteries. *Electrochem. Commun.*, 75, 528-536, 2005.
- [56] THACKERAY, M.M., JOHNSON, C.S., VAUGHEY, J.T., LI, N., HACKNEY, S.A., Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 15, 2257-2267, 2005.

- [57] PADHI, A.K., NANJUNDASWAMY, K.S., GOODENOUGH, J.B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem.Soc.*, 144, 1188-1194, 1997.
- [58] CHUNG, S.Y., BLOKING, J.T., CHIANG, Y.M., Electronically conductive phosphoolivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 1, 123-128, 2002.
- [59] HERLE, P.S., ELLIS, B., COOMBS, N., NAZAR, L.F., Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates, *Nat. Mater.*, 3, 147-152, 2004.
- [60] RAVET, N., CHOUNARD, Y., MAGNAN, J.F., BESNER, S., GAUTHIER, M., ARMAND, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources*, 97, 503-507, 2001.
- [61] YAMADA, A., CHUNG, S.C., HINOKUMA, K., Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 148(3), A224-A229, 2001.
- [62] ARNOLD, G., GARCHE, J., HEMMER, R., STROBELE, S., VOGLER, C., MEHRENS, A.W., Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique. *J. Power Sources*, 119, 247-251, 2003.
- [63] KWON, S.J., KIM C.W., JEONG W.T., LEE K.S., Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO₄ as a cathode material prepared by mechanical alloying. *J. Power Sources*, 137(1), 93-99, 2004.
- [64] DOMINKO, R., GOUPIL, J.M., BELE M., GABERSCEK M., REMSKAR M., HANZEL D, JAMNIK J., Impact of LiFePO₄/C composites porosity on their electrochemical performance. *J. Electrochem. Soc.*, 152(5), A858-A863, 2005.
- [65] DONGLI Z., Structural study of layered oxides and oxysulfides as positive electrode materials for rechargeable lithium ion batteries, *Doktora Tezi*, Stony Brook Üniversitesi, 2010.
- [66] BESENHARD, J.O., The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes. *Carbon*, 14, 111-115, 1976.
- [67] NAGURA, T., TOZAWA. R., Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries and Solar Cells*, 9, 209-216, 1990.
- [68] DEY, A.N., Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 118, 1547-1549, 1971.

- [69] LARCHER, D., BEATTIE, S., MORCRETTE, M., EDSTROM, K., JUMAS, J.C., TARASCON, J.M., Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-Ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3759-3772, 2007.
- [70] CHAN, C.K., PENG H., LIU G., MCILWRATH K., ZHANG X.F., HUGGINS R.A., CUI Y., High Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 3, 31-35, 2008.
- [71] TEKI, R., DATTA, M.K., KRISHNAN R., PARKER T.C., LU T.M., KUMTA P.N., KORATKAR, N., Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries *Small*, 5, 2236-2242, 2009.
- [72] SZCZECH, J.R., JIN S., Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy Environ. Sci.*, 4, 56-72, 2011.
- [73] ZHANG, W.J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 13-24, 2011.
- [74] WU, X.L., GUO Y. G., L.-J. Wan, Rational design of anode materials based on group IVA elements (Si, Ge, and Sn) for lithium-ion batteries. *Chem. Asian J.*, 8, 1948-1958, 2013.
- [75] SIMON, G.K., GOSWAMI, T., Improving anodes for lithium ion batteries. *Metall. Mater. Trans. A*, 42, 231-238, 2011.
- [76] SONI, S.K., SHELDON B.W., XIAO X., VERBRUGGE, M.W., AHN D., HAFTBARADARAN, H., GAO, H., Stress mitigation during the lithiation of patterned amorphous Si islands, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A38-A43, 2012.
- [77] PIPER, D.M., YERSAK, T.A., LEE S.H., Effect of Compressive stress on electrochemical performance of silicon anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A77-A81, 2013.
- [78] LIANG, B., LI, Y., XU, Y., Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 267, 469-490, 2014.
- [79] SONG, T., CHENG H., CHOI, H., LEE, J.H., HAN H., LEE D.H., YOO D.S., KWON M.S., CHOI, J.M., DOO S.G., Si/Ge double-layered nanotube array as a lithium ion battery anode. *ACS Nano*, 6, 303-309, 2012.
- [80] SONG, T., XIA J., LEE, J.H., LEE, D.H., KWON, M.S., CHOI, J.M., WU, J., DOO, S.K., CHANG, H., PARK, W.I., Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano Lett.*, 10, 1710-1716, 2010.

- [81] PARK, M.H., KIM, M.G., JOO J., KIM, K., KIM, J., AHN S., CUI, Y., CHO, J., Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Lett.*, 9, 3844-3847, 2009.
- [82] RUFFO, R., HONG, S.S., CHAN, C.K., HUGGINS, R.A., CUI, Y., Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes. *J. Phys. Chem. C*, 113, 11390-11398, 2009.
- [83] CUI, L.F., RUFFO, R., CHAN, C.K., PENG, H., CUI, Y., Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Lett.*, 9, 491-495, 2008.
- [84] GONZALES, E.Q., CARTENSEN, J., FEOLL, H., Structural and electrochemical investigation during the first charging cycles of silicon microwire array anodes for high capacity lithium ion batteries, *Materials*, 6, 626-636, 2013.
- [85] HU, L., WU, H., HONG, S.S., CUI, L., MCDONOUGH, J.R., BOHY, S., CUI Y., *Chem. Commun.*, Si nanoparticle-decorated Si nanowire networks for Li-ion battery anodes, 47, 367-369, 2011.
- [86] 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.
- [87] LOKA, C., YU, H., LEE, K.S., CHO, J., Nanocomposite Si/(NiTi) anode materials synthesized by high-energy mechanical milling for lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 244, 259-265, 2013.
- [88] ZHANG, H., BRAUN, P.V., Three-dimensional metal scaffold supported bicontinuous silicon battery anodes. *Nano Lett.*, 12, 2778-2783, 2012.
- [89] WANG, F., XU, S., ZHU, S., PENG, H., HUANG, R., WANG, L., XIE, X., CHU, P.K., Ni-coated Si microchannel plate electrodes in three-dimensional lithium-ion battery anodes. *Electrochimica Acta*, 87, 250-255, 2013.
- [90] JOYCE, C., TRAHEY, L., BAUER, S.A., DOGAN, F., VAUGHEY, J.T., Metallic copper binders for lithium-ion battery silicon electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 159, A909-A914, 2012.
- [91] CHEN, H., XIAO, Y., WANG, L., YANG, Y., Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 6657-6662, 2011.
- [92] TANG, Y.Y., XIA, X.H., YU, Y.X., SHI, S.J., CHEN, J., ZHANG, Y.Q., TU, J.P., Cobalt nanomountain array supported silicon film anode for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 88, 664-670, 2013.

- [93] 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-AA1725, 2005.
- [94] 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.
- [95] GAO, P., FU, J., YANG, J., LV, R., WANG, J., NULI, Y, TANG, X., Microporous carbon coated silicon core/shell nanocomposite via in situ polymerization for advanced Li-ion battery anode material. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 11101-11105, 2009.
- [96] LI, Y., XU, G., XUE, L., ZHANG, S., YAO, Y., LU, Y., TOPRAKCI, O., ZHANG, X., Enhanced rate capability by employing carbon nanotube-loaded electrospun Si/C composite nanofibers as binder-free anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 160, A528-A534, 2013.
- [97] EVANOFF, K., BENSON, J., SCHAUER, M., KOVALENKO, I., LASHMORE, D., READY, W.J., YUSHIN, G., Ultra strong silicon-coated carbon nanotube nonwoven fabric as a multifunctional lithium-ion battery anode. *ACS Nano* 6, 9837-9845, 2012.
- [98] KLANKOWSKI, S.A., ROJESKI, R.A., CRUDEN, B.A., LIU, J., WU, J., LI, J., A high-performance lithium-ion battery anode based on the core-shell heterostructure of silicon-coated vertically aligned carbon nanofibers. *J. Mater. Chem. A*, 1, 1055-1064, 2013.
- [99] FU, K., XUE, L., YILDIZ, O., LI, S., LEE, H., LI, Y., XU, G., ZHOU, L., BRADFORD, P.D., ZHANG, X., Effect of CVD carbon coatings on Si@CNF composite as anode for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2, 976-986, 2013.
- [100] LEE, J.K., SMITH, K.B., HAYNER, C.M., KUNG, H.H., Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 46, 2025-2027, 2010.
- [101] LUO, J., ZHAO, X., WU, J., JANG, H.D., KUNG, H.H., HUANG J., Crumpled graphene-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1824-1829, 2012.
- [102] SAHOO, P., KALYAN, S.D., Tribology of electroless nickel coatings – A review. *Materials and Design*, 32, 1760-1775, 2011.
- [103] Chepuri, R.K., Trivedi, D.C., Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination. Chemistry Reviews*, 249, 613-631, 2005.

- [104] YILMAZ, P., Yakıt hücreleri için akımsız biriktirme yöntemi ile karbon destekli katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2010.
- [105] Suryanarayana, C., Recent developments in mechanical alloying, *Reviews on advanced. Materials Science*, 18, 203-211, 2008.
- [106] Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*, New York, 2004.
- [107] TOTTEN, G.E., XIE, L., FUNATANI, K., *Handbook of Mechanical Alloy Design*, New York, 2004.
- [108] SCHERRER, P., Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlem, *Göttinger Nachrichten Gesell.* 2, 98-100, 1918.
- [109] PATTERSON, A.L., The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56, 978-982, 1939.
- [110] ARIE, A.A., VOVK, O.M., LEE, J.K., Surface-coated silicon anodes with amorphous carbon film prepared by fullerene C60 sputtering. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A660-A665, 2010.
- [111] GUO, Z.P., MILLIN, E., WANG, J.Z., CHEN, J., LIU, H.K., Silicon/disordered carbon nanocomposites for lithium-ion battery anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2211-A2216, 2005.
- [112] CHEN, H., XIAO, Y., WANG, L., YANG, Y., Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 6657-6662, 2011.
- [113] SETHURAMAN, V.A, KOWOLIK, K., SRINIVASAN, V., Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196, 393-398, 2011.
- [114] CETINKAYA, T., UYSAL, M., GULER, M.O., AKBULUT, H., Silicon/nickel core-shell negative electrodes using electroless process for li-ion batteries, *Adv. Sci. Eng. Med.*, 6, 459-463, 2014.
- [115] ZHANG, S., DU, Z., LIN, R., JIANG, T., LIU, G., WU, X., Nickel nanocone-array supported silicon anode for highperformance lithium-ion batteries, *Adv Mater* 22, 5378-5382, 2010.
- [116] MURUGESAN, S., HARRIS, J.T, KORGEL, B.A., STEVENSON, K.J., Copper-coated amorphous silicon particles as an anode material for lithium-ion batteries, *Chem. Mater.*, 24, 1306-1315, 2012.

- [117] KANG, Y.Q., CAO, M.S., YUAN, J., ZHANG, L., WEN, B., FANG, X.Y., Preparation and microwave absorption properties of basalt fiber/nickel core-shell heterostructures. *J. Alloys Compd.*, 495, 254-259, 2010.
- [118] ZOU, G.Z., CAO, M.S., ZHANG, L., LI, J.G., XU, H., CHEN, Y.J., A nanoscale core-shell of β -SiCP-Ni prepared by electroless plating at lower temperature. *Surf. Coat. Technol.*, 201, 108-112, 2006.
- [119] SHUKLA, S., SEAL, S., AKESSON, J., ODER, R., CARTER, R., RAHMAN, Z., Study of mechanism of electroless copper coating of fly-ash cenosphere particles. *Appl. Surf. Sci.*, 181, 35-50, 2001.
- [120] BINDRA, P., WHITE, J.R., Chapter 12 Fundamental Aspects of Electroless Copper Plating, *Electroless Plating*, William Andrew Publishing/Noyes, 1-10, 1990.
- [121] ZHU, S.L., TANG, L., CUI, Z.D., WEI, Q., YANG, X.J., Preparation of copper-coated β -SiC nanoparticles by electroless plating. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 2985-2989, 2011.
- [122] MALLORY G.O., Chapter 1 The Fundamental Aspects Of Electroless Nickel Plating, *William Andrew Publishing/Noyes*, 1-5, 1990.
- [123] SITTISART, P., HYLAND, M.M., HODGSON, M.A., NGUYEN, C., FERNYHOUGH A., Preparation and characterization of electroless nickel-coated cellulose fibres, *Wood. Sci. Technol.*, 48, 841-853, 2014.
- [124] ZHANG, C., LING, G.P., HE, J.H., Al_2O_3 nanocomposites powder prepared by electroless plating. *Mater Lett*, 58, 200-204, 2003.
- [125] NG, S.H., WANG, J., WEXLER, D., CHEW, S.Y., LIU, H.K., Amorphous Carbon-Coated Silicon Nanocomposites: A Low Temperature Synthesis via Spray Pyrolysis and Their Application as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 111, 11131-11138, 2007.
- [126] WANG, H., JIA, J., SONG, H., HU, X., SUN, H., YANG, D., The preparation of Cu-coated Al_2O_3 composite powders by electroless plating, *Ceram. Int.*, 37, 2181-2184, 2011.
- [127] YANG, S., HUO, J., SONG, H., CHEN, X., A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries *Electrochim. Acta* 53, 2238-2245, 2008.
- [128] ALAF, M., GULTEKIN, D., AKBULUT, H., Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/multi-walled carbon nano tube anode papers for li-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 275, 244-251, 2013.

- [129] LI, W., YANG, R., WANG, X., WANG, T., ZHENG, J., LI, X., Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition, *J Power Sources*, 221, 242-246, 2013.
- [130] WANG, M.S., FAN, L.Z., Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries, *J Power Sources*, 244, 570-574, 2013.
- [131] ZHOU, X.Y., TANGA J.J., YANGA J., XIE J., MA L.L., Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 87, 663-668, 2013.
- [132] RABIZADEH, T., ALLAHKARAM, S.R., ZAREBIDAKI, A., An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings, *Mater. Des.*, 31, 3174-3179, 2010.
- [133] CHUA, Y., YUA, G., HUB, B., DONGA, Q., ZHANGA, J., ZHANGA, X., Effect of hypophosphite on electrodeposition of graphite@copper powders, *Advanced Powder Technology*, 25, 477-482, 2014.
- [134] UYSAL, M., KARSLIOĞLU, R., ALP, A., AKBULUT, H., Nanostructured core-shell Ni deposition on SiC particles by alkaline electroless coating, *Applied Surface Science*, 257, 10601-10606, 2011.
- [135] KANG, Y.Q., CAO, M.S., YUAN, J., ZHANG, L., WENA, B., FANG, X.Y., Preparation and microwave absorption properties of basalt fiber/nickel core-shell heterostructures, *J. Alloys Comp.*, 495, 254-258, 2010.
- [136] CETINKAYA, T., UYSAL, M., GULER, M.O., AKBULUT, H., ALP, A., Improvement cycleability of core-shell silicon/copper composite electrodes for li-ion batteries by using electroless deposition of copper on silicon powders, *Powder Technol.* 253, 63-69, 2013.
- [137] WANG, F., XU, S., ZHU, S., PENG, H., HUANG, R., WANG, L., XIEB, X., CHU, P.K., Ni-coated Si microchannel plate electrodes in three-dimensional lithium-ion battery anodes, *Electrochim.Acta*, 87, 250-256, 2013.
- [138] LI, Z., SHEN, B., DENG, Y., LIU, L., HU, W., Preparation and microwave absorption properties of electroless Co-P-coated nickel hollow spheres. *Appl Surf Sci* 255, 4542-4546, 2009.
- [139] YANG. S., HUO, J., SONG, H., CHEN, X., A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochim Acta*, 53, 2238-2244, 2008.

- [140] ZHONGA, L., GUOA, L., MANGOLINI, L., A stable silicon anode based on the uniform dispersion of quantum dots in a polymer matrix, *Journal of Power Sources*, 273,638-644, 2015.
- [141] XIAO, J., XU, W., WANG, D., CHOI, D., WANG, W., LI, X., G.L., GRAFF, LIU, J., ZHANG, J.G., Stabilization of Silicon Anode for Li-Ion Batteries Batteries and Energy Storage: *J. Electrochem. Soc.*, 157, A1047-A1051, 2010.
- [142] YUE, L., ZHONG, H., ZHANG, L., Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process, *Electrochim. Acta*, 76, 326-332, 2012.
- [143] CHEN, W.X., TU, J.P., WANG, L.Y., GAN, H.Y., XU, Z.D., ZHANG, X.B., Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites, *Carbon*, 41, 215-222, 2003.
- [144] ZHANG, Y., ZHANG, X.G., ZHANG, H.L., ZHAO, Z.G., LI, F., LIU, C., CHENG, H.M., Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 51, 4994-5000, 2006.
- [145] CHOU, S.L., ZHAO, Y., WANG, J.Z., CHEN, Z.X., LIU, H.K., DOU, S.X., Silicon/ single-walled carbon nanotube composite paper as a flexible anode material for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 114, 15862-15867, 2010.
- [146] EOM, J.Y., PARK, J.W., KWON, H.S., RAJENDRAN, S., Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ball milling batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1678-A1684, 2006.
- [147] WELNA, D.T., QUB, L., TAYLOR, B.E., DAID, L., DURSTOCK, M.F., vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 1455-1460, 2011.
- [148] YUE, L., ZHONG, H., ZHANG, L., Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process, *Electrochim. Acta*, 76, 326-332, 2012.
- [149] M. GE, J. RONG, X. FANG, C. ZHOU, Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life, *Nano Lett.*, 12, 2318-2323, 2012.
- [150] CHOU, S.L., ZHAO, Y., WANG, J.Z., CHEN, Z.X., LIU, H.K., DOU, S.X., Silicon/single-walled carbon nanotube composite paper as a flexible anode material for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 114, 15862-15867, 2010.

- [151] XU, Y.H., YIN, G.P., CHENG, X.Q., ZUO, P.J., Enhanced lithium storage performance of silicon anode via fabricating into sandwich electrode *Electrochim. Acta*, 56, 4403-4407, 2011.
- [152] SHEN L., GUO X., FANG X., WANG, Z., CHEN, L., Magnesiumthermally reduced diatomaceous earth as a porous silicon anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 213, 229-232, 2012.
- [153] GUO, J., SUN, A., CHEN, X., WANG, C., MANIVANNAN, A., Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 56, 3981-3987, 2011.
- [154] AURBACH, D., MARKOVSKY, B., WEISSMAN, I., LEVI, E., ELI, Y.E., On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for li ion batteries, *Electrochim. Acta*, 45, 67-86, 1999.
- [155] JIANG, T., ZHANG, S., QIU, X., ZHU, W., CHEN, L., Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery, *Electrochem. Commun.*, 9, 930-934, 2007.
- [156] WANG, X., WEN, Z., LIU, Y., HUANG, Y., WEN, T.L, Development and characterization of a novel silicon-based glassy composite as an anode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 192, 330-334, 2011.
- [157] JANG, S.M., MIYAWAKI, J., TSUJI, M., MOCHIDA, I., YOON, S.H., The preparation of a novel Si-CNF composite as an effective anodic material for lithium-ion batteries, *Carbon*, 47, 3383-3391, 2009.
- [158] SI, Q., HANAI, K., ICHIKAWA, T., HIRANO, A., IMANISHI, N., YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., High performance Si/C@CNF composite anode for solid-polymer lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 6982-6986, 2011.
- [159] LI, S., CHEN, C., FU, K., WHITE, R., ZHAO, C., BRADFORD, P.D., ZHANG, X., Nanosized Ge@CNF, Ge@C@CNF and Ge@CNF@C composites via chemical vapour deposition method for use in advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 253, 366-372, 2014.
- [160] KIM, B.H., YANG, K.S., Structure and electrochemical properties of electrospun carbon fiber composites containing graphene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3474-3479, 2014.

- [161] GHISLANDI, M., PRADO, L.A.S., OYERVIEDES, A.D.V., WITTICH, H., SCHULTE, K., TIMMONS, A.B., Functionalization of Carbon Nanofibers (CNFs) through Atom Transfer Radical Polymerization for the Preparation of Poly(tert-butyl acrylate)/CNF Materials: Spectroscopic, Thermal, Morphological, and Physical Characterizations, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 3326-3335, 2008.
- [162] UYSAL, M., CETINKAYA, T., ALP, A., AKBULUT, H., Fabrication of Sn-Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle, *Applied Surface Science*, 334, 80-86, 2015.
- [163] UYSAL M., CETINKAYA, T., ALP, A., AKBULUT, H., Production of Sn/MWCNT nanocomposite anodes by pulse electrodeposition for Li-ion batteries, *Applied Surface Science*, 290, 6-12, 2014.
- [164] DUAN, Y., KONG J.F., SHEN, W.Z., Raman investigation of silicon nanocrystals: quantum confinement and laser-induced thermal effects, *J. Raman Spectrosc.*, 43, 756-760, 2012.
- [165] BISERNI, E., XIE, M., BRESCIA, R., SCARPELLINI, A., HASHEMPOUR, M., MOVAHED, P., GEORGE, S.M., BESTETTI, M., BASSI, A.L., BRUNO, P., Silicon anodes with carbon topping as thin-film anodes for lithium-ion microbatteries by a two-step facile method, *Journal of Power Sources*, 274, 252-259, 2015.
- [166] YAO, F., LI, B., SO, K., CHANG, J., LY, T.H., MUN, Q.V.H., COJOCARU, C.S., YUE, H., XIE, S., LEE, Y.H., A strategy to overcome the limits of carbon-based materials as lithium-ion battery anodes, *Carbon*, 79, 563-571, 2014.
- [167] XU, Z.L., ZHANG, B., ABOUALI, S., GARAKANI, M.A., HUANG, J., HUANG, J.Q., HEIDARI, E.K., KIM, J.K., Nanocavity-engineered Si/multi-functional carbon nanofiber composite anodes with exceptional high-rate capacities, *J. Mater. Chem.A*, 2, 17944-17951, 2014.
- [168] SHEN, Z., HU, Y., CHEN, Y., ZHANG, X., WANG, K., CHEN, R., Tin nanoparticle-loaded porous carbon nanofiber composite anodes for high current lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 278, 660-667, 2015.
- [169] ZHOU, M., LIU, Y., CHEN, J., YANG, X., Double shelled hollow SnO₂/polymer microsphere as a high-capacity anode material for superior reversible lithium ion storage, *J. Mater. Chem. A*, 3, 1068-1076, 2015.
- [170] SI, Q., KAWAKUBO, M., MATSUI, M., HORIBA, T., YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., SEKI, N., IMANISHI, N., Silicon-carbon composite dispersed in a carbon paper substrate for solid polymer lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 248, 1275-1280, 2014.

- [171] LI, M., HOU, X., SHA, Y., WANG, J., HU, S., LIU, X., SHAO, Z., Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core-shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 248 721-728, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğrul Çetinkaya 28/07/1986 yılında Ankara'da doğdu. 2004 yılında Çorum Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girmeye hak kazandı. 2008 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Yüksek Mühendis olarak mezun oldu. Şubat 2011'den beri Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktorasına devam etmektedir. Şubat 2013'den bu yana Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Uzman olarak görev yapmaktadır.