

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PVD YÖNTEMİ İLE SİLİSYUM MATRİSLİ KARBON
NANOTÜP TAKVİYELİ NANO KOMPOZİT
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Ubeyd TOÇOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : MET. ve MALZEME MÜH.
Enstitü Bilim Dalı : MALZEME
Tez Danışmanı : Prof. Dr. HATEM AKBULUT

Ağustos 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PVD YÖNTEMİ ile SİLİSYUM MATRİSLİ KARBON
NANOTÜP TAKVİYELİ NANO KOMPOZİT
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Metalurji ve Malzeme Müh. Ubeyd TOÇOĞLU


Enstitü Anabilim Dalı : MET. ve MALZEME MÜH.

Enstitü Bilim Dalı : MALZEME

Bu tez 09 / 08 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ahmet ALP
Üye


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Üye

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkıları, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP' e ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDINA' a ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz Güler' e tezime olan katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Çalışmama olan maddi ve manevi katkılarından dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Uzman Fuat KAYIŞ'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Araş. Gör. Deniz GÜLTEKİN'e, Miraç ALAF'a ve Tuğrul Çetinkaya' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmalarını 111M021 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM ESASLI PİLLER.....	4
2.1. Piller.....	4
2.2. Lityum İyon Piller.....	7
2.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi.....	9
2.4. Lityum İyon Pil Elemanları.....	14
2.4.1. Anot Malzemeleri.....	15
2.4.1.1. Karbon Esaslı Anot Malzemeleri.....	16
2.4.1.2. Diğer Anot Malzemeleri.....	17
2.4.2. Katot Malzemeleri.....	19
2.4.2.1. LiCoO ₂ , LiNiO ₂ ve LiMnO ₂ ve Katı Çözeltileri.....	19
2.4.2.2. LiFePO ₄ ve Diğer Fosfat Malzemeler.....	21
2.4.2.3. Spinel LiMn ₂ O ₄	22
2.4.3. Elektrolitler.....	23
2.4.4. Seperatörler.....	25

2.5. Pil Performansının Değerlendirilmesi.....	25
2.5.1. İdeal Şarj/Deşarj Eğrisi.....	30
BÖLÜM 3.	
LİYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR.....	31
3.1. Giriş.....	31
3.2. Anot Malzemesi Olarak Silisyum.....	31
3.2.1. Silisyum Nano-Yapılı Anotlar.....	34
3.2.2. Mikro Silisyum Anotların Yüksek Tersinmez Kapasite ve Zayıf Çevrim Ömürlerinin Açıklanması.....	37
3.2.3. Silisyum Esaslı Kompozit Anotlar.....	38
3.2.3.1. Nano Yapılı İnce Film Silisyum-Karbon Kompozit Anotlar.....	38
3.2.3.2. Silisyum/Aktif Olmayan Kompozit Anotlar.....	41
3.2.3.3. Si/Aktif Kompozit Anotlar.....	43
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
4.1. Giriş.....	46
4.2. Altlık Hazırlama İşlemleri.....	47
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	51
4.4. Elektrot Üretimi.....	51
4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	52
4.6. Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS) ve X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri.....	52
4.7. CR2016 Tipi Pillerin Hazırlanması.....	53
4.8. Çevrimsel Voltametri (CV).....	53
4.9. Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri.....	55
4.10. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES).....	56
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	60

5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	60
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	61
5.3. Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) ve X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri.....	62
5.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	64
5.5. Çevrimsel Voltametri (CV).....	71
5.6. Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri.....	73
5.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES).....	80
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	83
6.1. Genel Sonuçlar.....	83
6.2. Öneriler.....	84
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C_d	: Çift tabaka kapasitansı
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Deimetil karbonat
DME	: Dimetil karbonat
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E	: Hücre voltajı
E_o	: Elektromotor kuvveti
EC	: Etilen karbonat
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometresi
EES	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etil metil karbonat
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı electron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
i	: Akım
iR	: Ohmik polarizasyon
KNT	: Karbon nanotüp
MA	: Moleküler ağırlık
MWKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
n	: Elektron sayısı
PVC	: Polivinil klorür
PLD	: Pulse lazer biriktirme
R	: Devreye uygulanan dış yük
R_{ct}	: Elektron transfer direnci

RF	: Radyo frekansı
R_s	: Elektrolit direnci
R_{SEI}	: Katı elektrolit arayüzeyi direnci
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı electron mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TVD	: Termal buhar biriktirme
VLS	: Buhar-sıvı-katı prosesi
XRD	: X-ışını kırınım analizi
Z_w	: Warburg empedansı
Δx	: Şarj/deşarj esnasında üretilen electron sayısı
$(\eta_{ct})_a$: Anot aktivasyon polarizasyonu
$(\eta_{ct})_c$: Katot aktivasyon polarizasyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil. 2.1.	Farklı pil sitemlerinin karşılaştırılması.....	9
Şekil. 2.2.	Bir lityum iyon pilin şarj işlemi.....	10
Şekil. 2.3.	Metalik lityuma bağlı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin elektro kimyasal potansiyelleri.....	11
Şekil. 2.4.	Silisyum anotlarda katı elektrolit ara fazı oluşumu.....	13
Şekil. 2.5.	Grafitin kristal yapısı.....	17
Şekil. 2.6.	LiCoO ₂ ' nin tabakalı yapısı.....	20
Şekil. 2.7.	LiFePO ₄ kristal yapısı.....	21
Şekil. 2.8.	Spinel LiMn ₂ O ₄ kristal yapısı.....	22
Şekil. 2.9.	Teorik voltaj ve çalışma voltajı arasındaki farkı gösteren grafik...	28
Şekil.2.10.	İdeal şarj/deşarj eğrisi.....	30
Şekil. 3.1.	Amorf Si ince filmin çevrim sayının fonksiyonu olarak spesifik kapasitesi.....	32
Şekil. 3.2.	Birkaç çevrim sonrasında amorf Si filmde meydana gelen gerilim kaynaklı çatlamlar.....	32
Şekil. 3.3.	Artan çevrim sayısından sonra amorf Si filmin delaminasyonu ve akım toplayıcı üzerinden sıyırılması.....	33
Şekil. 3.4.	Akım toplayıcısı üzerinde toplanmış Si nano tel elektrotun şematik resmi.....	34
Şekil. 3.5.	Anodu oluşturan Si nano tellerinin SEM görüntüsü.....	35
Şekil. 3.6.	Gözenek duvarı boyutunun 40 nm olduğuna dikkat çeken, Si nano partiküllerinin SEM görüntüsü.....	36
Şekil. 3.7.	Silisyum-karbon core-shell nano tellerinin TEM görüntüsü.....	39
Şekil. 3.8.	Li ⁺ çevrimi sırasında Si filmin pulverize olması, b) karbon nanotüp-Si film Li ⁺ çevrimi sırasında, şekil değişimi ile dalgalanması.....	39

Şekil. 3.9.	a) ve b) 10 çevrimin ardından KNT-Si filmin SEM görüntüsü. Şekil değişiminden kaynaklanan dalgalanmalar görülmektedir, c) 20 çevrim sonrası, d) 40 çevrim sonrası.....	40
Şekil.3.10.	% 2.2 ve % 11 Si içeren KNT/Si kompozitlerin çevrim ömürleri.	41
Şekil. 4.1.	Vakum filtrasyon esaslı karbon nanotüp kâğıt üretiminin şematik olarak gösterimi.....	50
Şekil. 4.2.	Karbon nano tüp kağıtların boyutları ve esnekliği.....	51
Şekil. 4.3.	Tersinir bir redoks reaksiyonuna ait tipik çevrimsel voltamogram	54
Şekil. 4.4.	Tez çalışmasında kullanılan Gamry Reference 3000 tipi potentiostat.....	55
Şekil. 4.5.	Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan elektrokimyasal analiz cihazı.....	55
Şekil. 4.6.	Klasik eşdeğer devre empedans modeli.....	57
Şekil. 4.7.	Nyquist eğrisi şeklinde sunulan empedans spektrumu ile birlikte eş değer devre.....	58
Şekil. 5.1.	Karbon nano tüplere ait TGA sonuçları.....	60
Şekil. 5.2.	Fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin FTIR spektrumu. a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.....	61
Şekil. 5.3.	Kompozit anotlara ve karbon nanotüp kağıda ait XRD analizi sonuçları.....	62
Şekil. 5.4.	İnce film anotlara ait EDS haritalama analizi sonuçları.....	64
Şekil. 5.5.	Kompozit anotlara ait EDS haritalama analizi sonuçları.....	64
Şekil. 5.6.	Buckypaperların X30000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.....	65
Şekil. 5.7.	Buckypaperların X100000 büyütmedeki FESEM görüntüleri.a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.....	65
Şekil. 5.8.	5 dk. Süre sıçratma yapılarak üretilen kompozit anotların X30.000 büyütmede FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W.....	67

Şekil. 5.9.	10 dk. Süre sıçratma yapılarak üretilen kompozit anotların X 30.000 büyütmede FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W.....	67
Şekil.5.10.	10 dk. Süre ile üretilmiş kompozit anotların X100.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W..	69
Şekil.5.11.	Paslanmaz çelik üzerine yapılan silisyum kaplama ile üretilmiş silisyum ince film anotların (a) düşük (b) yüksek büyütmede olmak üzere taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	70
Şekil.5.12.	İnce film anoda ait çevrimsel voltametri analizi grafiği.....	71
Şekil.5.13.	Kompozit anoda ait çevrimsel voltametri analizi grafiği.....	72
Şekil.5.14.	Farklı DC güçleri ile üretilen ince film anotların galvanostatik şarj/deşarj testi sonuçları.....	73
Şekil.5.15.	150 W güç kullanılarak üretilen ince film anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-kapasite grafiği.....	74
Şekil.5.16.	10 dk. Süre ile üretilen Kompozit anotlara uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testinin sonucu.....	75
Şekil.5.17.	10 dk.süre ve 150W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	76
Şekil.5.18.	10 dk.süre ve 175W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	76
Şekil.5.19.	10 dk.süre ve 200W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	77
Şekil.5.20.	5 dk. Süre ile üretilen Kompozit anotlara uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testinin sonucu.....	78
Şekil.5.21.	5 dk. süre ve 150W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	79
Şekil.5.22	5 dk. süre ve 175W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	79
Şekil.5.23	5 dk. süre ve 200W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.....	80
Şekil.5.24.	Farklı DC güçleri kullanılarak üretilmiş kompozit anotların Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre şeması.....	81

Şekil.5.25. Farklı DC güçleri kullanılarak üretilmiş anotlarla üretilen pillerin yük transfer direncinin değişimi..... 82

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Birincil Piller ve Hücre Bileşenleri.....	5
Tablo 2.2.	İkincil Piller ve Hücre Bileşenleri.....	6
Tablo 2.3.	Lityum iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları.....	8
Tablo 2.4.	Lityum iyon piller için anot malzemeleri.....	16
Tablo 2.5.	Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli çözücüler ve özellikleri.....	24
Tablo 3.1.	Lityum ile silisyum arasında gerçekleşen alaşım sistemleri ve hacim değişimleri.....	38
Tablo 5.1.	XRD sonuçlarına göre difraksiyon açısında ve düzlemler arası mesafedeki değişim.....	63
Tablo 5.2.	5 dk. süre ile üretilen kompozit elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalınlıkları ve aktif madde miktarları.....	70
Tablo 5.3.	10 dk. süre ile üretilen kompozit elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalınlıkları ve aktif madde miktarları.....	71
Tablo 5.4.	İnce film elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalınlıkları ve aktif madde miktarları.....	71
Tablo 5.5.	Kompozit anotlara ait kapasite değerleri ve kapasite korunum oranları.....	80

ÖZET

Anahtar kelimeler: PVD, silisyum, karbon nano tüp, nano kompozit anot, lityum-iyon pil.

Taşınabilir elektronik cihazların yaygınlaşması ve elektrikli araçların kullanımının, dünyadaki karbon dioksit salınımının azaltılması adına ihtiyaç haline gelmesi nedeniyle verimli ve yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir pillere olan gereksinim artmaktadır. Lityum iyon piller bu amaç için halen kullanılmakta olan en gözde seçenek olmakla gelişmeler açısından da en çok gelecek vaat eden pil sistemleridir.

Bu tez çalışmasında lityum iyon pillerde kullanılmak üzere silisyum esaslı kompozit anotlar üretilmiştir. Silisyum doğru akım sıçratma tekniği kullanılarak paslanmaz çelik altlık ve karbon nano tüp kâğıtlar üzerine sıçratılmış, ince film ve nano kompozit anotlar elde edilmiştir. Üretilen kompozitlere taramalı elektron mikroskopisi ve X ışınları difraksiyon teknikleri ile analizler yapılmıştır.

Kompozit anot mimarisini elde edebilmek üzere karbon nanotüp kâğıtlar vakum filtrasyon tekniği kullanılarak üretilmiştir. Vakum filtrasyon tekniğinden önce karbon nano tüpler saflaştırılmış daha sonra da çeşitli kimyasal yöntemlerle fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmıştır. Fonksiyonelleştirilen karbon nano tüplere termal analiz ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi uygulanmıştır. Kâğıtların morfolojileri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir.

Elektrokimyasal testleri yapmak üzere CR2016 tipi piller saf argon doldurulmuş glove box içerisinde üretilmiştir. Çalışma elektrotu olarak üretilen kompozitler kullanılırken referans elektrot olarak yüksek saflıkta lityum folyolar kullanılmıştır. Üretilen piller çevrim ömürlerinin belirlenmesi amacı ile sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal çevrim testlerine tabi tutulmuşlardır. Bunun yanında elektrokimyasal empedans analizi ve çevrimsel voltametri teknikleri ile üretilen anotların elektrokimyasal performansları test edilmiştir.

DEVELOPMENT OF SILICON MATRIX CARBON NANOTUBE REINFORCED NANO COMPOSITE ELECTRODES VIA PVD METHOD

SUMMARY

Key Words: PVD, silicon, carbon nanotube, nano composite anode, lithium-ion battery.

Due to widespread usage of portable electronic devices and growing necessity of electrical vehicles in order to decrease carbon dioxide emission, the need of high energy density batteries is increasing. Lithium ion batteries are the most popular choice used for this purpose and most promising battery systems in terms of developments in the field of batteries.

In this thesis work silicon based composite anodes were produced for lithium ion batteries. Silicon was sputtered via DC magnetron sputtering technique onto stainless steel substrates and carbon nanotube papers to obtain thin film and composite anodes. Obtained electrodes were analyzed via X-ray diffraction technique and scanning electron microscope.

Carbon nanotube papers were produced with vacuum filtration technique to obtain composite electrode architecture. Before vacuum filtration process carbon nanotubes were purified and then functionalized with different chemical agents. Thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy was applied to functionalized carbon nanotubes. Field emission scanning electron microscopy analysis carried out to understand morphology of carbon nanotube papers.

CR2016 type coin cells were assembled for electrochemical tests in an argon filled glove box. Composite and thin film electrodes were chosen as working electrode while high purity lithium foils were chosen as reference electrode. To determine the cycle lives, batteries were subjected to galvanostatic charge/discharge tests at constant current density. Besides electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry techniques were used for further electrochemical performance analysis

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji için de yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında lityum iyon pilleri üstün niteliklerinden dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu pil türü günümüzde özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarları gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. İlk olarak Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Yüksek enerji gerektiren uygulamaların çözümünde lityum iyon pillerin kullanımı halen mantıklı bir çözüm olarak görülmektedir. Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan halen birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Lityum iyon piller her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir.

Günümüzde gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür. Son yirmi yılda lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılmakta olan en gözde malzemedir. Bu çalışmanın temelini ise grafitten çok

daha üstün niteliklere sahip ve bu tür pillerdeki mevcut katot sistemleri ile uyumlu olan ve mevcut elektronik cihazların daha etkili bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilecek bir malzeme geliştirmektir.

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Günümüzde lityum iyon pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel niteliği ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sağlanırken herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir.

Son yirmi beş yılda lityum iyon piller üzerine yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilginin olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak da, anot sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Fakat özellikle son yıllarda piyasaya çıkan çeşitli dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından dolayı daha yüksek kapasiteye sahip olan lityum iyon piller üzerindeki çalışmalar anot sistemleri göz önüne alınarak tekrardan çalışılmaya başlanmıştır.

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimuan üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve antimuan atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sonucu sırası ile 4200 mAhg^{-1} ve 1073 mAhg^{-1} ’lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte, lityum alaşımları ile üretilen anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonra da anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise ağırlıklı olarak karbon esaslı nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle

kalay oksit esaslı cam seramikler üzerine yapılan çalışmalar bu stratejinin bir devamı olarak gösterilebilir. Kalay oksit esaslı cam kompozitlerinden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri tarafından geliştirilmiştir ve çevrimler sonrası anotta meydana gelen hasarlar ortadan kaldırılmıştır. Bununla birlikte, kalay esaslı anotların çevrimleri esnasında kalay ile yapılan bileşiklerde tersinir olmayan ürünlerin de ortaya çıkmasından dolayı pilin ömründe geçen zamanla birlikte yaklaşık olarak % 55 ile % 60 arasında kayıplar meydana gelmektedir. Tersinir olmayan reaksiyonlarından dolayı kalay oksit esaslı cam seramikler de lityum iyon pillerde anot malzeme olarak kullanılmaya uygun değildir. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeler için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında lityum iyon pillerde kullanılan grafit anotların yerini alabilecek silisyum esaslı karbon nanotüp takviyeli kompozit anotların üretimi amaçlanmaktadır. Silisyumun anot olarak kullanımındaki dezavantajların giderilmesi için çok duvarlı karbon nano tüplerin silisyum matrise takviye elemanı olarak kullanılması düşünülmüş, bu sayede silisyumda çevrim esnasında meydana gelen hacimsel genişlemelerden dolayı oluşacak hasarların önlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. LİTYUM ESASLI PİLLER

2.1. Piller

Piller kimyasal enerjiyi depolayan ve elektriksel halde kullanımını mümkün kılan cihazlardır. Elektrik direkt olarak depo edilemediği için, bir depolama yönteminden faydalanmak gereklidir. Bunun için olası yöntemler, elektrik enerjisinin potansiyel enerjiye, kinetik enerjiye, termal enerjiye ya da kimyasal enerjiye dönüştürülmesini kapsamaktadır. Piller aktif malzemelerin içerdiği kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sonucunda direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürürler. Temel olarak bir elektrokimyasal hücre (pil) bir elektrolit ortamı içerisinde bulunan pozitif elektrottan (katot) ve negatif elektrottan (anot) oluşmaktadır. Bahsedilen elektrotlar bir dış iletken ile birbirine temas haline geçtiğinde, pil içerisinde kimyasal reaksiyonlar gelişir. Bir pil gereken voltaj ya da kapasiteyi sağlamak için birden fazla elektrokimyasal hücrenin seri ya da paralel bağlanmasından meydana gelebilir [1].

Pillerin kullanımının yaygınlaşmasının altındaki sebep farklı boyutlarda üretilebilmeleri, elektriksel enerjiyi anında kullanılabilir kılmaları, tek ya da daha fazla kullanıma uygun tiplerinin var olmasıdır. Bahsedilen en son özellik pillerin iki geniş kategoride sınıflandırılmasında ana sebep olmuştur;

(i) birincil piller; bu piller kimyasallardan tek bir sefer faydalanmayı sağlar ve tek kullanımlık olan pillerdir, (ii) İkincil piller; bu piller şarj edilebilir ve tekrar tekrar kullanılabilen pillerdir. İkincil pillerin şarj işleminde elektrik kullanımı ile pildeki kimyasallar orijinal hallerine geri dönerler böylece yeni bir deşarj için hazır duruma gelmiş olurlar. İkincil pillerin şarj-deşarj çevrimleri pil tükenene kadar ya da şarj depolama kapasitesi pratik değerin altına düşene kadar devam ettirilebilir. İkincil piller akümülatör olarak adlandırılmakla beraber günümüzde bu terim pek fazla

kullanılmamaktadır. İkincil piller için en fazla kullanılan isim “şarj edilebilir piller” dir [1].

Günümüzde Voltaik Hücreler olarak bilinen, ilk gerçek pil 1800 yılında Alessandro Volta tarafından keşfedilmiştir [1]. Voltaik hücreler tuzlu su ile ıslatılmış bezlere sarılı bakır ve çinko disklerden meydana gelmektedir. Sonrasında pil üzerine yapılan çalışmalar daha da artmış ve 19. yüzyılın sonuna kadar Daniell Hücreleri, Grove Hücreleri, Gravity Hücreleri, Leclanche Hücreleri ve Çinko-karbon Hücreleri geliştirilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan çeşitli birincil piller ve özellikleri Tablo 2.1’ de özetlenmiştir [2].

Tablo 2.1. Birincil Piller ve Hücre Bileşenleri [2].

Pil Sistemleri	Anot	Katot	Elektrolit
Çinko - Karbon (Leclanche)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl ve ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Çinko - Karbon (Çinko Klorit)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Mg/MnO ₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ ve Mg(ClO ₄) (sıvı çözelti)
Zn/Alkalin/MnO ₂	Zn	MnO ₂	KOH (sıvı çözelti)
Cd/HgO	Cd	Hg	KOH (sıvı çözelti)
Zn/Ag ₂ O	Zn	Ag ₂ O/AgO	KOH ya da NaOH (sıvı çözelti)
Çinko/Hava	Zn	O ₂ (hava)	KOH (sıvı çözelti)
Li/SO ₂	Li	SO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi
Li/MnO ₂	Li	MnO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi

İlk şarj edilebilen piller Raymond Gaston Planté tarafından 1860 yılında icat edilen [2] çinko-asit pillerdir. Bu piller çoğu araçta halen motorların ateşlenmesi için kullanılan pillerdir. Nikel oksit pozitif elektrottan ve demir ya da kadmiyum negatif elektrottan oluşan şarj edilebilir alkalin elektrolit piller 19. Yüzyıl sonlarında icat edilmişlerdir. Plante bu pili, iki adet çinko plaka kullanarak üretmiştir ve burada

plakaların birbirine olan temasını kauçuk şeritler kullanarak engellemiştir. Geçen yüz elli yılda bu piller daha da geliştirilmiştir ve günümüzde otomobillerde akü olarak kullanılmaya devam etmektedir.

Tablo 2.2. İkincil Piller ve Hücre Bileşenleri [2].

Pil Sistemleri	Anot	Katot	Elektrolit
Kurşun - Asit	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (sıvı çözelti)
Nikel-Kadmiyum	Cd	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Demir	Fe	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş-Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş-kadmiyum	Cd	AgO	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-hidrojen	H ₂	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel-metal hidrit	Metal Hidrit	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Zn/MnO ₂	Zn	MnO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi
Lityum İyon	C	LiCoO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi

Alkalin ikincil piller ise kullanımı oldukça yaygın olan pillere diğer bir örnektir. Yapısal olarak incelendiğinde KOH ya da NaOH gibi sıvı elektrolit içerirler. Kurşun asit pilleri ile karşılaştırıldığında bu pillerde elektrolit ile elektrotlar arasında çok daha düşük seviyede etkileşime girildiği bilinmektedir [2]. Ticari olarak piyasada bulunan alkalin pillere örnek olarak nikel-kadmiyum, nikel-demir, gümüş-çinko ve nikel-çinko pilleri verilebilir. Bu tür pillerin hücre bileşenleri Tablo 2.2' de sunulmuştur[2]. Bu tür pillerin ticari olarak en yaygın kullanım alanı bulmuş olanı Nikel-Kadmiyum pilleridir. Yüksek oranda hafıza etkisi ve kadmiyum metalinin zehirleyici etkisi bulunmasına karşılık yüksek kapasite değerlerine sahip olmasından dolayı özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda yoğun olarak tercih edilmiştir [3].

1980'lerin sonunda ise, Nikel-Kadmiyum pillerine benzeyen Nikel - Metal Hidrit pilleri (Ni-MH pilleri) geliştirilmiştir. Bu pillerde kadmiyum metali hidrojen absorplayabilen bir metal ile değiştirilmiştir [4]. Yaklaşık 2-3 kat daha yüksek spesifik enerjiye sahip olması, daha düşük hafıza etkisi göstermesi ve herhangi bir zehirleyici etkisi olmaması nedeni ile nikel-kadmiyum pillerin yerini tamamen almıştır.

Günümüzde özellikle "Hibrit Elektrikli Araç" uygulamalarında Ni-MH pilleri kullanılmaktadır. Bu tür piller kullanılarak üretilmiş ilk elektrikli araç ise 1997 yılında Toyota tarafından Prius modeli ile piyasaya sunulmuştur. 2001 yılı itibari ile de bu model tüm dünya ülkelerinde piyasaya sürülmüştür [5]. Ni-MH pillerin ticari başarılarının temel nedeni, daha basit şarj işlemlerine sahip olması ve daha ekonomik olmalarıdır.

1991 yılında, Sony ilk ticari lityum iyon pili LiCoO_2 katot ve grafit anot malzemelerini kullanarak geliştirmiştir [6,7]. Lityum iyonlarının tabakalı LiCoO_2 yapısı içerisinde konuk edilmesi 1980'lerin başında Goodenough ve grubu tarafından, grafitin lityum ile tersinir reaksiyonlar vermesi ise Besenhard ve grubu tarafından 1976 yılında keşfedilmiştir [8,9]. Grafit ile lityumun tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar göstermesi ilk lityum iyon pil olan MoS_2/Li 'deki lityumun dendritik büyümesinden kaynaklanan problemlerin de ortadan kalkmasını sağlamıştır [8]. Son yirmi yılda yapılan çalışmalar göz önüne alındığında lityum iyon pillerde çok önemli başarılar elde edilmiş olsa da ekonomik bakımdan ticari LiCoO_2 - grafit pillerinin yerini alabilecek bir teknolojiye ulaşamamıştır.

2.2. Lityum İyon Piller

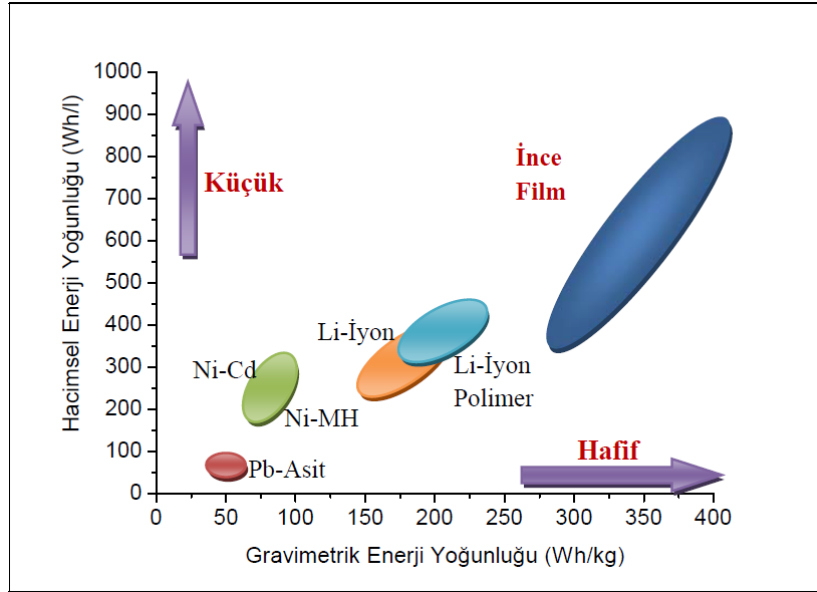
Harris tarafından yapılan çalışma 70'li yıllarda çeşitli birincil lityum pillerinin geliştirilmesine öncülük etmiştir. İkincil lityum iyon hücreleri geliştirmek adına yapılan çalışmalar ise daha çok düşük deşarj hızlarında meydana gelen alev alma gibi güvenlik problemleri nedeniyle kesintiye uğramıştır. Alev alma gibi sorunların kaynağının, daha sonraları yapılan çalışmalarda lityum metalinin yüksek reaktivitesinin olduğu anlaşılmıştır ve bu da lityum bileşiklerinin geliştirilmesinin

nedeni olmuştur. Lityum bileşiklerini geliştiren ve bunları pil sistemlerinde kullanan ilk gruplar Li/TiS₂ ve Li/MoS₂ sistemlerini kullanan Exxon ve Moli olmuştur. Sony'nin ürettiği pillerde LiCoO₂ esaslı katot kullanılmakta ve lityum iyonlarının şarj sırasında katottan anoda, deşarj sırasında ise anottan katoda hareketleri nedeniyle sallanan sandalye adı verilmiştir. Taşınabilir cihazların ağırlıklarının ve boyutlarının azalması ile birlikte, lityum iyon pillerin de boyutların azaltılması, ağırlıkların düşürülmesi ve düşük boyutlarda yüksek enerji sağlaması gereksinimleri doğmuştur. Bu hususta lityumun en düşük yoğunluğa, en yüksek voltaj ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip metal oluşu lityumu diğer metaller arasında farklı kılmıştır. Günümüzde ise lityum iyon pillerinin yeni nesil hibrit elektrikli araçlarda güç kaynağı olarak kullanılabilmesi için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Tablo 2.3'de lityum iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları sunulmuştur.

Tablo 2.3. Lityum iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları [9].

Avantajlar	Dezavantajlar
Bakım gerektirmez	Düşük yüksek sıcaklık dayanımı
Uzun çevrim ömrü	Koruyucu devre sistemine ihtiyaç duyulması
Geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme	Fazla şarj durumunda kapasite kaybı
Uzun raf ömrü	Silindirik tasarımlarda NiCd ve NiMH pillere göre daha az güç yoğunluğu
Düşük kendi kendine deşarj olma hızı	
Hızlı şarj kabiliyeti	
Yüksek enerji verimliliği	
Yüksek spesifik enerji	
Hafıza etkisinin olmaması	

Lityumun en elektropozitif metal (standart hidrojen elektrotu ile kıyas -3.04) ve en hafif metal (6.94 g/mol) oluşu lityum iyon pil sistemlerinin gelişimi ve çok kullanılır olması açısından öneme sahiptir. Şekil 2.1' de lityum iyon pillerinin diğer pil sistemlerine karşı eşsiz avantajları görülmektedir. Lityum iyon piller en küçük boyuta, en düşük ağırlığa ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil sistemleridir.



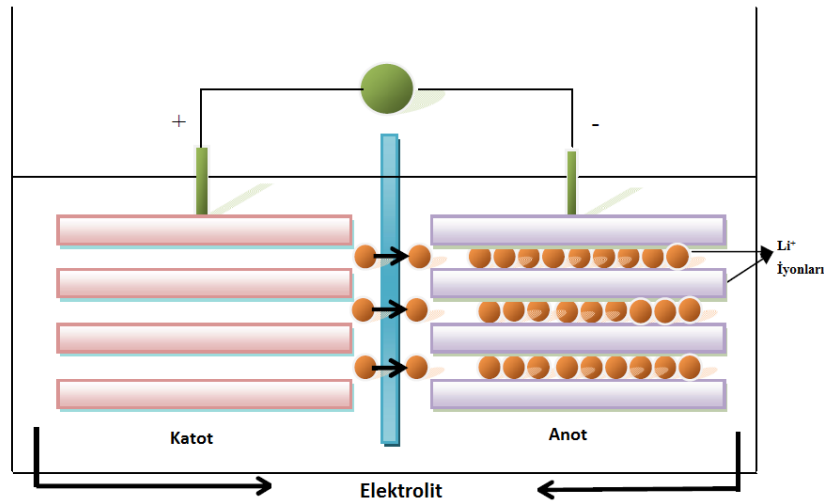
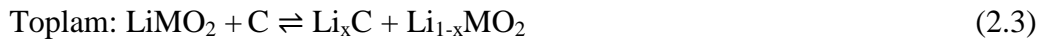
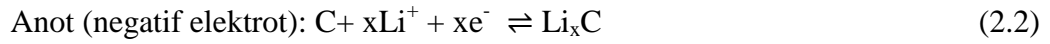
Şekil 2.1. Farklı pil sitemlerinin karşılaştırılması[10].

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin doğuşundan önce, birincil lityum piller adı verilen lityum esaslı piller kullanılmaktaydı. Bu tip pillerde lityum metali anot olarak kullanılırken, şarj edilebilir lityum iyon pillerde çok sayıda şarj durumunda güvenlik problemlerinden dolayı tercih edilmemektedir.

2.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

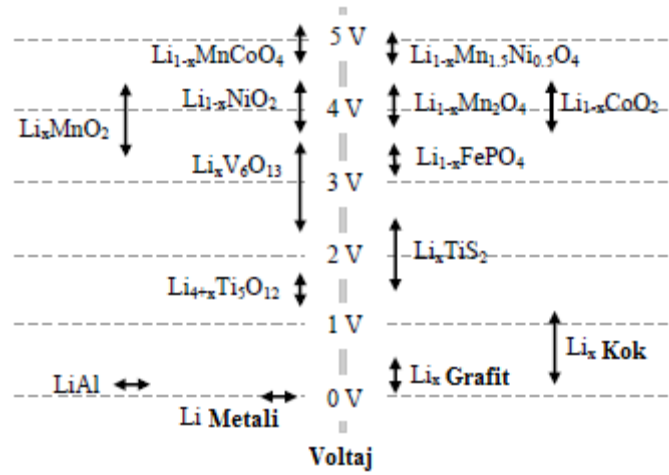
Lityum iyon pilleri temel olarak katot, anot, elektrolit ve separatörden meydana gelir. Şekil 2.2' de gösterildiği gibi şarj durumunda, katot elektrotundaki lityum iyonları bir separatör yoluyla anot malzemesine geçer. Deşarj durumunda ise şarj durumunda meydana gelen akış tersine döner. Deşarj esnasında lityum iyonları anottan katoda geçerken bir dış devre üzerinden de elektron akışı yani elektrik akışı sağlanmış olur. Lityum iyon pillerdeki aktif malzemeler, bir eklenme işlemi ile tersinir olarak lityumla birleşerek çalışırlar. Bu işlemde lityum iyonlarının konukçu malzemeye tersinir olarak giriş ve çıkışı gerçekleşirken konukçuda belirgin yapısal değişiklikler meydana gelmez [11]. Lityum iyon pillerdeki pozitif elektrot genelde tabakalı ya da tünel yapıları metal oksitlerdir. Grafitik karbondan üretilmiş negatif elektrotların yapısı tabakalı yapıya sahip olan grafitinki ile aynıdır. Böylece metal oksitler, grafit ve diğer malzemeler, tersinir sandviç benzeri yapının oluşabilmesi için konukçu görevi görürler.

Bir lityum iyon pil şarj olduğunda pozitif elektrot yükseltgenirken negatif elektrot indirgenmeye uğrar. Bu işlemde, (eşitlik 2.1-2.3) lityum iyonları pozitif elektrottan çıkarken negatif elektroda girerler [2]. Aşağıda gösterilen eşitliklerde LiMO_2 , LiCoO_2 gibi bir metal oksit pozitif elektrotu (katot) temsil ederken, C ise Li_xC_6 gibi karbon esaslı negatif elektrotu (anot) temsil etmektedir.



Şekil 2.2. Bir lityum iyon pilin şarj işlemi.

Şekil 2.3' te ise metalik lityuma bağlı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin çalışma voltajları görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere 3,5 V - 4 V aralığında en yüksek elektrot potansiyeline LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 bileşikleri sahiptir. Bu nedenle günümüz elektrot malzemeleri çalışmalarında özellikle bu 3 bileşik üzerinde durulmaktadır.



Şekil 2.3. Metalik lityuma bağılı olarak lityum ile tersinir reaksiyonlar veren bileşiklerin elektro kimyasal potansiyelleri [12,13].

Lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunun artırılması için yüksek şarj kapasitesine sahip elektrot malzemelerinin ya da daha yüksek voltaja sahip elektrot malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji yoğunluğunun artırılması yanında pillerin çevrim ömürlerinin uzatılması için pilin iki kritik elemanı olan aktif elektrot malzemeleri ve elektrolit ile olan ara yüzeylerinin (katı elektrolit ara fazı SEI) kararlı hale getirilmesi gereklidir [14].

Sürekli şarj-deşarj çevrimi ve depolama ile birlikte meydana gelen kapasite kaybı, ikincil lityum iyon pillerinin performansını etkileyen büyük bir problemdir. Kapasite kaybı, kullanım esnasında meydana gelen birkaç olay ile açıklanabilir. Bunlardan biri pil çevrimleri boyunca elektrotların lityum giriş çıkışı ile yapısal olarak hasara uğrayıp bütünlüğünü kaybetmesi diğeri ise elektrot yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme ya da indirgenme ürünlerinin elektrot yüzeyinde çökelmeleri nedeniyle ara yüzey empedansının artmasıdır. Meydana gelen bu olayın ilave sonucu da Li⁺ iyonlarının tersinmez olarak tüketilmesidir. Bu etkileşimin hücre ömrü boyunca devam ettiği, çevrim ile birlikte tersinmez kapasite kaybını arttırdığı bilinmektedir [15].

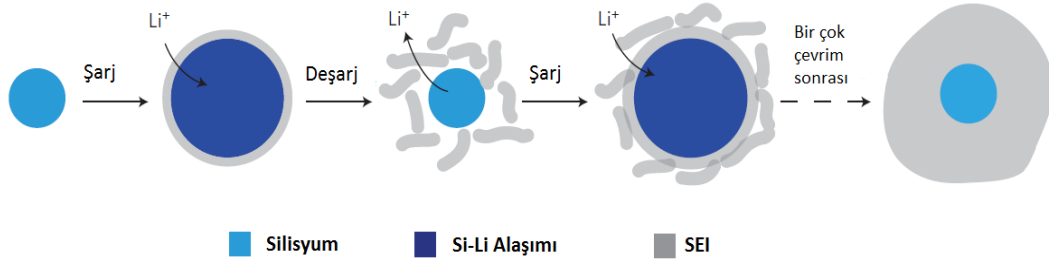
Katı elektrolit ara yüzeyi (SEI), elektrolit ve elektrot ara yüzeyi arasında var olan ve katı elektrolit özellikleri taşıyan bir ara faz olarak tanımlanabilir. SEI oluşumu, hücrenin verimli ve güvenli çalışmasını belirlediği için lityum iyon pillerde meydana

gelen en önemli reaksiyonlardan biri olarak kabul edilir. SEI kararlı ve iyonlara karşı geçirgen olmalıdır. İlave olarak pilin kendi kendine deşarj olmaması için elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Katı elektrolit ara yüzeyi homojen yapıda olmalı ve anoda iyi bir tutunma göstermelidir [16].

Negatif elektrotlar düşük potansiyellerde çalıştığı için, elektrolit termodinamik olarak kararlı bulunduğu bölgenin dışında kalmaktadır. Bunun yanında elektrolitte bulunan tuzların ve çözücülerin elektrokimyasal olarak indirgenmesi, anot yüzeyinde bir film oluşumuna yol açabilir. Oluşan bu film, çözünmeyen indirgenme ürünlerinden meydana gelmektedir. Bu filmin varlığı katı elektrolit ara fazı (SEI) olarak adlandırılmaktadır ve grafit anotlar için uzun çevrim ömrünü ve yüzey pasivasyonunu sağlayan önemli bir özellik olarak bilinmektedir [16-18]. Grafit üzerindeki SEI bileşimi çok iyi olarak araştırılmış ve bileşiminin etilen karbonat bozulma ürünlerinden oluşan lityum alkali karbonatlar ve lityum karbonatlardan oluştuğu anlaşılmıştır [19-22].

Grafitin katı elektrolit ara fazı iyi bir şekilde anlaşılmışken silisyum anotlardaki SEI bileşimi ve oluşumu üzerine çok fazla bilgi mevcut değildir. Bu yüzden bazı çalışmalarda silisyum anotlarda SEI oluşumunun gerçekleşmediği öne sürülmektedir [23]. Buna rağmen, pilin organik elektrolitin termodinamik olarak kararlı olduğu voltajın dışında çalıştığı için SEI oluşumunun meydana gelmesini bekleyebiliriz. Son yıllarda silisyum, yüksek teorik spesifik kapasitesi (4200 mAh/g) ve anot olarak kullanıma uygun düşük voltaj değeri ile en çok gelecek vaat eden elektrot malzemelerinin arasında yer almaya başlamıştır. Bununla birlikte silisyum tamamen lityum girmiş durumda (lityumlanma) % 400'e varan hacimsel genişlemeye uğramakta ve lityumlar yapıdan çıktığında ise (delityumlanma) hacimsel genişleme yok olmaktadır. Bu durum silisyum anotlarda üstesinden gelinmesi gereken iki sorun ortaya çıkarmaktadır: mekanik bütünlüğün bozulmasının minimize edilmesi ve SEI'nin kararlı hale getirilmesi. Silisyum anotlarda yüksek hacimsel genişmeden kaynaklanan gerilimler anotta çatlamalara ve dağılmalara yol açmaktadır. Bu olay silisyum anotlarda meydana gelen kapasite kaybının en büyük nedeni olarak bilinmektedir [14].

Silisyum ve sıvı elektrolit arasındaki SEI tabakasının kararlılığı uzun çevrim ömrünün sağlanabilmesi için çok önemli bir faktördür ve kararlılığın sağlanması çok zor olmakla beraber yüksek hacimsel genişleme gösteren malzemeler için tam olarak başarılı değildir. Şekil 2.4’ te silisyum anotlarda meydana gelen SEI oluşumu gösterilmiştir [14].



Şekil 2.4. Silisyum anotlarda karı elektrolit ara fazı oluşumu [14].

Silisyum lityum ile alaşım yaptığıında genişir ve SEI oluşumu gerçekleşir. Deşarj esnasında lityum ile yapılan alaşım bozulur, bunun sonucunda silisyum eski hacmine döner. Eski hacmine dönen silisyum etrafındaki SEI hacimsel değişime ayak uyduramayarak parçalanır ve silisyumun yüzey tekrar elektrolite maruz kalır. İlerleyen çevrimlerde silisyum tekrar tekrar SEI tabakası oluştur ve tersinmez lityum tüketimi devam eder [14].

Pilin şarj işlemi esnasında, düşük potansiyeli nedeniyle elektrot bozulmaya uğrar ve elektrot yüzeyinde pasif SEI tabakası oluşur. SEI tabakası elektriksel olarak yalıtkan fakat iyonik olarak iletken bir tabakadır bu yüzden SEI tabakasının büyümesi belirli bir kalınlıktan sonra sona erecektir. Silisyum nano yapıları ile mekanik kırılma sorunları büyük ölçüde çözüldüyse de SEI tabakası tekrarlayan hacim artışı ve azalması nedeniyle kararlı değildir. Şekil 2.4’ te silisyum yapılarının lityum ile alaşım yapması sonucu genişmesinin ve alaşımın bozulması ile küçülmesi gösterilmiştir. SEI genişmiş halde oluşmakta ve alaşımın bozulması ile meydana gelen büzülmede kırılmaktadır. Bu durumda yeni silisyum yüzeyleri tekrar elektrolite maruz kalır, bunun sonucunda SEI tabakası her şarj/deşarj çevriminde daha da kalın bir hal alır. Sonuç olarak pil performansında şu şekilde düşüş meydana gelir; (i) elektrolitin ve lityum iyonlarının sürekli SEI oluşumu nedeniyle devamlı tüketilmesi,

(ii) SEI' nin elektriksel olarak yalıtkan doğasının akım toplayıcı ve anot arasındaki elektriksel teması zayıflatması, (iii) kalınlaşmış SEI boyunca uzun lityum difüzyon mesafesi ve (iv) elektrotun kalın SEI nedeniyle ortaya çıkan mekanik stres nedeni ile bozulması [14].

2.4. Lityum İyon PİL Elemanları

Hücrenin anot elemanı elektrokimyasal reaksiyonlar (deşarj) sırasında elektron kaybederek yükseltgenir. Katot ise anodun kaybettiği elektronları kabul ederek indirgenir. Elektrolit iki elektrotun arasında köprü görevi görerek şarj transferini sağlamaktadır [1]. Hücre elektrotları gözenekli zar tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Separatör adı verilen bu zar her iki elektrota şarj geçişine izin vermekte aynı zamanda anot ve katodun temasını keserek hücrenin kısa devre yapmasına engel olmaktadır. Elektronların meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda hücrenin bir tarafından diğerine hareket etmesi ile elektrik üretilmiş olur. İkincil lityum iyon pilleri, hücreden akım geçirilmesi ile tekrar tekrar şarj edilebilirler [24]

Muhtemel elektrot malzemelerinin birçok özelliği bünyesinde bulundurmaları gerekmektedir. Bu özellikler elektrot malzemelerinin seçimi ve geliştirilmesinde rehberlik görevi görmektedirler [24, 25]. Yüksek kapasiteyi mümkün kılabilmek için malzemelerin mümkün olan en yüksek sayıda lityum iyonu ile etkileşime girmeleri gerekmektedir. Ayrıca uzun çevrim ömrü, yüksek kulombik verimlilik ve yüksek enerji verimliliği için lityum atomlarının giriş çıkışı sırasında az miktarda yapısal değişime uğraması gerekmektedir. Yüksek hücre voltajının ve yüksek enerji yoğunluğunun sağlanabilmesi için lityum değişim reaksiyonlarının lityuma kıyasla yüksek potansiyelde meydana gelmesi gerekmektedir. Bir hücre şarj veyadeşarj olduğunda bir elektron, pozitif elektrottan ayrılır ya da pozitif elektrota geri döner. Bu işlemin yüksek hızda gerçekleşebilmesi için malzemenin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabilmesi ve yüksek Li^+ hareketliliğine izin vermesi gerekmektedir. Aynı zamanda malzemenin hücrenin diğer elemanları ile uyumlu olması gereklidir, özellikle elektrolit içerisinde çözünmemelidir[9].

Üstün nitelikli bir lityum iyon pil hücreleri için, hücre bileşenleri aşağıda verilmiş olan şartları yerine getirmelidir[26] ;

- Enerji yoğunluğunun maksimum olması için katot ve anot malzemeleri lityum iyonlarının hareketine kolayca izin vermelidir.
- Hücre voltajının ve buna bağlı olarak enerji yoğunluğunun maksimum olması için katot malzemesi en düşük kimyasal potansiyele ve anot malzemesi ise en yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalıdır.
- Şarj ve deşarj işlemleri boyunca katot ve anot malzemesindeki voltaj değişimleri minimum olmalıdır.
- Yüksek şarj ve deşarj performansı için lityum difüzyon katsayısı geniş olmalıdır.
- Elektrolit, katot ve anot malzemeleri ucuz olmalı ve çevreye zararlı olmamalıdır.

2.4.1. Anot malzemeleri

Bir lityum iyon pilinin deşarjı esnasında, lityum iyonları anottan çıkarak elektrolite geçer ve son olarak katoda varırlar. Bu esnada elektronlar anottan katoda doğru bir dış devre üzerinden hareket ederler. Şarj esnasında ise tüm bu olaylar tersine çalışmaktadır. Genelde hem anot hem de katot malzemeleri, çevrim esnasında lityum iyonlarının taşınmasına katkıda bulunacak şekilde tabakalı yapıya sahiplerdir. Anot malzemelerinin sahip olması gereken genel özellikler aşağıda listelenmiştir [9];

- Yüksek kapasite yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalıdırlar.
- Mükemmel kapasite korunumu göstermelidirler.
- İlk çevrim ardından çok düşük kapasite kaybına uğramalıdırlar.
- Lityuma karşı tercihen 0.3-0.5 arası deşarj voltajına sahip olmalıdırlar.
- Maliyetleri düşük olmalı ve çevreye zararlı olmamalıdırlar.
- Yüksek ve düşük sıcaklıklarda çalışabilmelidirler.

Anot olarak saf lityum, en iyi kapasiteye, enerji yoğunluğuna ve en düşük ağırlığa sahip anot malzemesidir [9]. Bununla birlikte yüksek reaksiyon eğilimi sebebiyle

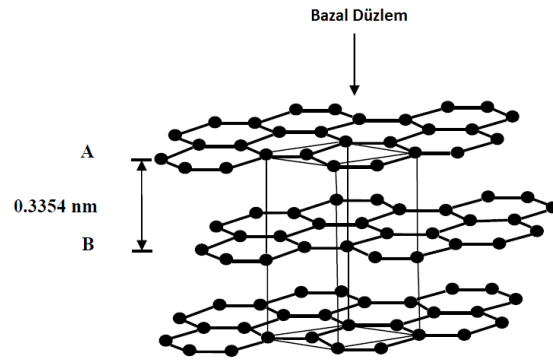
genelde güvenli olmamakla beraber patlama ve alev alma tehlikesi arz etmektedirler. Ayrıca yüksek çevrim sayılarından sonra tersinmez dentritik yapı oluşturmaktadırlar. Ticari lityum iyon pillerde kullanılan anotlar ise grafitik karbondan imal edilmektedirler. 372 mAh/g olan teorik kapasiteleri nispeten düşük seviyededir ve özellikle yüksek akım oranlarında güvenlik problemleri doğurabilirler. Ticari olarak kullanılan karbon anotlar yeni nesil sistemlerin enerji taleplerini karşılamamakta ve bunu için yeni malzemelerden yapılan anotlar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Tablo 2.4' te lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri özetlenmiştir [27].

Tablo 2.4. Lityum iyon piller için anot malzemeleri.

Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite (mAh/g)
Grafit	LiC_6	372
Kok	$\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$	185
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160
Al	LiAl	800
Sn	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	790
SnO	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	998
Sn_2Fe	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Fe}$	658
SnO_2	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	1458
Si	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4200

2.4.1.1. Karbon esaslı anot malzemeleri

Karbon esaslı malzemeler lityum iyon pillerde anot olarak kullanılmak üzere çok sayıda farklı konukçu yapısına sahiplerdir [28]. Mevcut olan karbon yapılarına örnek olarak grafit, karbon karası, aktif karbonlar ve karbon fiberler örnek olarak gösterilebilir. Bir karbon esaslı anodun seçimindeki en büyük kriter kapasite ve elektrokimyasal potansiyel özelliklerine bağlıdır. Grafit her iki kriter içinde iyi sonuçlar veren en çok kullanılan karbon formudur. Grafit son 30 yıl etraflıca incelenmiş olup, lityum ile interkalasyonu LiC_6 ya kadar çok iyi anlaşılmıştır. [29]. Şekil 2.5' te [30] spesifik kapasitesi 372 mAh/g olan grafitin tabakalı yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Grafitin kristal yapısı [30].

Her tabakanın altı karbondan oluştuğu ABAB istiflenme düzenine sahiptir. Komşu iki tabaka arasındaki mesafe 3.35 Å olup lityumun iyonik çapından büyük olduğu için lityum iyonlarının giriş ve çıkışı için büyük bir alan sağlanmış olur.

Etilen karbonat esaslı çözültide gerçekleşen ilk lityum girişi esnasında, negatif potansiyelde organik çözücünün bozulmasından dolayı grafit yüzeyinde katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) denilen film oluşur. Oluşan bu film grafit yüzeyinde koruyucu bir tabaka olarak görev yapar ve elektrolitin daha fazla bozulması engellenerek, elektrolit ve elektrotlar arasında sadece lityum iyonlarının hareketine izin verir [31].

Isıl işlem sıcaklığının karbonların nihai spesifik kapasite değerlerinin üzerindeki etkisi çok büyüktür. Farklı karbon yapıları arasında sert karbon, yumuşak karbon, karbon fiberler, nano boyutlu karbon yada nano gözenekli karbonlar ve karbon nanotüpler bulunmaktadır. Karbon nano tüplerin mikro yapılarına bağlı olarak 80-640 mAh/g arasında kapasite değerleri değişim göstermektedir. [32-41].

2.4.1.2. Diğer anot malzemeleri

Anot olarak kullanılan karbonun, grafit yapısının lityum girişi ve çıkışı sırasında bozulması ve düşük teorik kapasite değeri gibi dezavantajlarının üstesinden gelinebilmesi için birçok alternatif anot malzemesi üzerine çalışmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir.

Silisyum ve silisyum esaslı anot malzemeleri yüksek spesifik kapasite değerleri ile (4200 mAh/g $\text{Li}_{22}\text{Si}_6$) ile çok ilgi çekici hale gelmişlerdir. Fakat çevrim esnasında meydana gelen yüksek miktardaki hacimsel değişim hızlı kapasite kaybına neden olmakta ve ticari olarak kullanımı kısıtlamaktadır [42]. Bu yüzden nano boyutlu silisyum, silisyum esaslı kompozit, amorf silisyum gibi farklı silisyum türleri ile bu olumsuzlukların üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır [43-45].

Anot malzemesi olarak kullanımı üzerine çalışılan bir başka malzeme türü ise kalay oksittir. Başlangıçta meydana gelen tersinmez reaksiyon Li_2O oluşumuna sebep olmakta ve buda kapasitenin düşüşüne yol açmaktadır. Kalay oksitteki tersinmez kapasite kaybının engellenmesi için kalay esaslı intermetalik malzemeler üzerine çalışılmaktadır. Bu malzemeler M_xSn_y tipi olup M burada demir, nikel, mangan, kobalt [46-48] gibi elektrokimyasal olarak aktif olmayan metalleri temsil etmektedir. Bu fikir şu teoriye dayanmaktadır; başlangıçta malzemenin aktif bileşenleri lityum ile reaksiyona girecek şekilde ayrılmakta aktif olmayan kısım ise lityum hareketi esnasında meydana gelen büyük hacimsel değişimi absorbe etmektedir.

2005 yılında SONY firması, Nexelion adı verilen yeni nesil lityum iyon pilleri ticari hale getirmiştir. Bu tür pillerde, karbon anot Sn-Co-C alaşımı ile değiştirilmiş ve ekstra % 30 kapasite elde edilmiştir. Günümüzde birçok çalışma lityumun alaşım yapabildiği anot malzemeler üzerine odaklanmış durumdadır. Bununla birlikte, yüksek kapasitenin elde edildiği alaşımlarda, alaşımlama ve alaşımın bozulması esnasında % 300'e varan hacimsel değişimler meydana gelmekte, buna bağlı olarak oluşan gerilime bağlı şiddetli çatlama ile birlikte anodun bütünlüğü bozulmakta ve yüksek miktarda kapasite kayıpları oluşmaktadır.

Araştırmalara konu olan diğer anot malzemesi ise nispeten yüksek potansiyel değerlerinde çalışabilen titanatlardır. Bu tür anotların yüksek potansiyelde çalışabilmesi aşırı yüklenme korumasını, dikkatli elektronik kontroller yapmak yerine malzemenin kendi özelliği ile sunmaktadır. Bu tür aşırı şarj koruması özellikle hibrit elektrikli araçlarda (HEV) kullanılan büyük piller için faydalıdır. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ teorik kapasitesi 160 mAh/g civarında olup lityum ile alaşımlanma potansiyeli 1.5-1.6 V

değerleri civarındadır [49, 50]. Bunun yanında lityum ile alaşım yaptığında hacim değişikliği meydana getirmeyen konukçu olduğu için sınırsız çevrim ömrü sunmaktadır. SEI filminin olmaması yüksek hızlarda ve düşük sıcaklıklarda çalışmayı mümkün kılmaktadır [51].

Son yıllarda, ara yer boşluğu içermeyen kaya tuzu yapılı metal oksitlerin (MO, M=Co, Ni, Cu, Fe) lityum ile tersinir olarak reaksiyona girebildiği anlaşılmıştır. Bu tür nano boyutlu metal oksitlerin kapasiteleri 700 mAh/g olmakla beraber 100 çevrim sonrasında % 100 kapasite korunumu göstermektedirler. Burada lityum reaktivite mekanizması klasik lityum giriş/çıkış ya da alaşım yapma mekanizmasından farklılık göstermektedir. Burada meydana gelen Li₂O oluşumuna ve bozulmasına eşlik eden metal nano partiküllerinin sırası ile yükseltgenip indirgenmesidir [52].

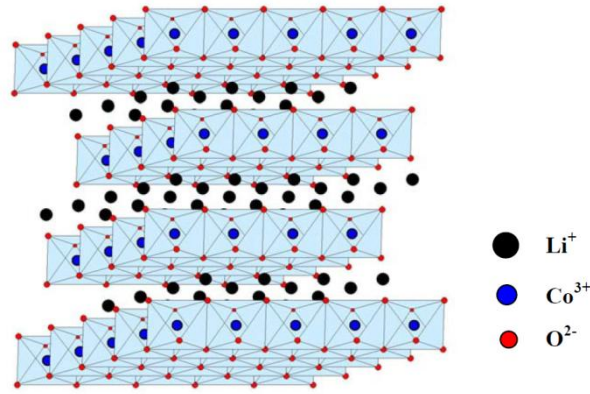
2.4.2. Katot malzemeleri

Anot malzemelerinin yüksek spesifik kapasiteleri ile kıyaslandığında, performansı en çok kısıtlayan lityum iyon pil bileşeni katottur. Lityum iyon pillerde katot olarak kullanılacak bir malzemenin sahip olması gereken özellikler şunlardır [26];

- Lityum ile yüksek serbest reaksiyon enerjisine sahip olmalıdır.
- Yüksek miktarda lityum iyonu barındırabilme kapasitesine sahip olmalıdır.
- Lityumun giriş çıkışı sırasında düşük miktarda yapısal değişim göstermelidir.
- Lityum iyonlarının difüzyonuna izin kolaylıkla izin vermelidir.
- İyi elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Elektrolit içerisinde çözünmemelidir.
- Düşük maliyetli olmalıdır.

2.4.2.1. LiCoO₂, LiNiO₂ ve LiMnO₂ ve katı çözeltileri

LiCoO₂ oksijenin kübik sıkı paket diziliminde, α-NaFeO₂ yapısına sahiptir. Şekil 2.6' da LiCoO₂' nin tabakalı yapısı gösterilmiştir [53].



Şekil 2.6. LiCoO₂'nin tabakalı yapısı[53].

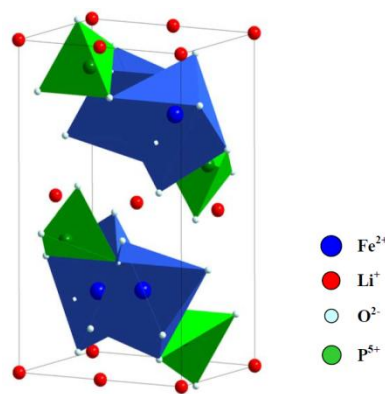
LiNi_yMn_yCo_{1-2y}O₂ ve LiNiO₂ gibi diğer tabakalı oksitlerde, metal oksitlerin tabakalarının geçiş metaline ve oksijen anyonlarına bağlı olarak istiflendiği yapıya sahiptir. Bu tip yapıda lityum iyonları metal oksit tabakaları arasında yer almaktadır. Bu tip katot malzemesi piyasada baskın konuma sahip olan pillerde karbon anotlar ile birlikte kullanılmaktadır [54]. LiCoO₂ kapasitesi 130 mAhg⁻¹ gibi bir değerle sınırlıdır. Bunun yanında maliyeti yüksek olup büyük boyutlu pillerde güvenlik sorunları çıkarmaktadır.

LiNiO₂ ile LiCoO₂ aynı kristal yapısına sahip malzemeler olup, LiNiO₂ daha yüksek kapasite göstermekte fakat LiCoO₂'e göre daha düşük çalışma voltajına sahip olup eğimli şarj ve deşarj eğrileri göstermektedir. Son bileşen olarak Li_{1-y}Ni_{1+y}O₂ elde edildiği ve fazladan nikelin kaçınılmaz olduğu çalışmalarda rapor edilmiştir. Ni⁺² iyonları lityum tabakasında her zaman bulunmakta bu yüzden lityumun difüzyon katsayısını düşürmekte ve elektrotun güç kapasitesini sınırlamaktadır. Bunun yanında eksik lityumlu bileşikler yüksek kısmi oksijen denge basıncı nedeniyle kararsız olup, bu tür hücrelerde kararsızdır ve ticarileşme adına gelecek vaat etmezler. LiNiO₂ ve LiCoO₂ katı çözeltili oluşturdukları için [55, 56], LiCo_xNi_{1-x}O₂, LiAl_xNi_{1-x}O₂ ve LiAl_xCo_yNi_{1-x-y}O₂ (x+y<0.25), kapsamlı olarak incelenmişlerdir. Bu pozitif elektrot malzemelerinin genellikle kapasiteleri LiCoO₂'den daha yüksektir. Bununla beraber LiCoO₂'den düşük çalışma voltajı değerleri, enerji yoğunluğu hesaplandığında yüksek kapasite avantajını sıfırlamaktadır.

LiMnO₂ ile α -NaFeO₂ tabakalı kristal yapısı, yüksek kapasiteli ve düşük maliyetli lityum iyon piller için ilgi çekici aday pozitif elektrotlardır. Katı hal reaksiyonu ile elde edilen LiMnO₂, LiNiO₂ ve LiCoO₂' nin sahip olduğu kaya tuzu yapısı yerine tabakalı yapıya sahiptir [57]. Tabakalı α -NaFeO₂ tipi LiMnO₂ yaş kimyasal metotlar ile başarılı şekilde üretilebilmektedir [58]. Bununla birlikte üretilen bileşiklerin, ortorombik spinel-tipi fazlara göre yarı kararlı olduğu ortaya çıkmıştır [59]. Spinel fazı malzemede ilk şarjda (lityumun ayrılışı) oluşmakta, spinel fazına dönüşüm genellikle ilk birkaç şarj-deşarj çevriminde tamamlanmaktadır. Manganın krom ya da alüminyum gibi diğer elementlerle yer değiştirmesi ile tabakalı yapının kararlılığına katkıda bulunulur [60, 61] ve yüksek sıcaklıklarda sentezi mümkün kılınır fakat faz dönüşümünün yine de önüne geçilemez.

2001 yılında kobalt içeren ya da içermeyen lityum nikel mangan oksit, LiCoO₂'e alternatif katot malzemesi olarak sunulmuştur [62]. LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Co⁺³, Ni⁺² ve Mn⁺⁴ iyonlarından oluşurken LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ ise Ni⁺² ve Mn⁺⁴ iyonlarından oluşmaktadır. LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiCoO₂' e kıyasla daha düşük çalışma voltajına sahiptir fakat tersinir kapasite değeri daha yüksektir ve katodun maliyetinin düşmesini sağlayan 1/3 oranında Co içermektedir.

2.4.2.2. LiFePO₄ ve diğer fosfat malzemeler



Şekil 2.7. LiFePO₄ kristal yapısı[53].

1997 yılında, LiFePO₄ olivin yapısında, yeni bir tür katot malzemesi rapor edilmiştir [63]. Bu malzeme lityum iyon pillerde güvenlik, uzun kullanım ömrü ve düşük

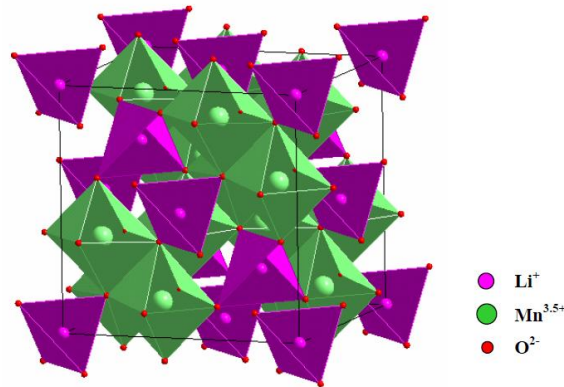
maliyet gibi gereksinimleri karşılamakta ve hali hazırda hibrit elektrikli araçların elektrik ihtiyaçlarını karşılamak için ticarileşmiş durumdadır. Olivin yapısı Şekil 2.7’ de gösterilmiştir. [53].

Lityuma karşı deşarj potansiyeli 3.4V olmakla beraber, birkaç yüz çevrim sonrasında dahi kapasite kaybı gözlemlenmemektedir. Bu malzemenin kapasitesi 170 mAh/g olmakla beraber LiCoO₂’ın kapasitesinde yüksektir.

LiFePO₄’ın elektrokimyasal özellikleri yüksek sıcaklık, hidrotermal, sol-gel gibi sentez yöntemleri ile değişiklik göstermektedir. Bununla beraber bu malzeme düşük elektrik iletkenliğe sahiptir fakat yüzeyine iletken filmler kaplanarak bu problem çözülebilmektedir [26].

2.4.2.3. Spinel LiMn₂O₄

Spinel lityum mangan oksit, düşük maliyet, güvenlik ve yüksek çalışma voltajı gibi avantajları nedeni ile hâlihazırda kapsamlı olarak araştırılmış ve geliştirilmiştir. Spinel lityum mangan oksit yapısı α -NaFeO₂ tabakalı yapısı ile benzerlik göstermektedir. Şekil 2.8’ de spinel mangan oksidin kristal yapısı gösterilmiştir. [53]



Şekil 2.8. Spinel LiMn₂O₄ kristal yapısı [53].

Kafes, kübik sıkı paketlenmiş oksijen iyonlarından oluşmaktadır. Spinel yapısı ve tabakalı yapı arasındaki tek fark katyonların mümkün olan oktahedral ve tetrahedral bölgeler arasındaki dağılımlarıdır. Bu yüzden spinel LiMn₂O₄’ün teorik kapasitesi

tabakalı LiCoO_2 'in yarısı kadardır. Yapısal değişimler ve hızlı kapasite kaybı büyük ölçeklerdeki uygulamaları kısıtlamıştır. Heterojen doplama, yüzey kaplamaları ve farklı elektrolitler çevrim ömrünü uzatmak için denenen yöntemler arasındadır ve yeni nesil lityum iyon piller için gelecek vaat etmektedir [26].

2.4.3. Elektrolitler

Lityum elektrolitleri, iki ya da daha fazla çözücü karışımında çözülmüş bir ya da daha fazla lityum tuzlarının karışımından oluşmaktadır. Tek çözücünden oluşan elektrolitler nadiren kullanılsa da, zıt gereksinimler karşılamak için genelde birden fazla çözücü içiren elektrolitler tercih edilmektedir [64].

Aşağıda sıvı elektrolitlerin sahip olması gereken temel özellikler sıralanmıştır [65]:

- Hücre direncini ve dirence bağlı ısınmayı minimize etmek için iyonik iletkenliğin yüksek olması gereklidir.
- Anot ya da katot yüzeyinde elektrolitin azalmasını önlemek için yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması gereklidir.
- Anot ve katot arasındaki yüksek potansiyel farkı tolere edebilmesi için elektrokimyasal kararlılığa sahip olması gereklidir. Birçok organik çözücü potansiyel fark altında indirgenmekte ya da yükseltgenmektedir.
- Hücre içerisindeki yüksek basınçtan kaynaklanan patlamaların önlenmesi ve güvenliğin sağlanması açısından yüksek kaynama noktasına sahip olması gerekmektedir.
- Toksik olmamalı, çevreye zarar vermemeli ve atık imha işlemleri kolay olmalıdır. Sulu elektrolit kullanan güç kaynakları ile rekabet edebilecek kadar uygun maliyetli olmalıdır.

Lityum iyon pillerin kararlılıkları ve verimleri açısından, alkil karbonatların lineer kombinasyonlarından oluşan elektrolit karışımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu elektrolitler, etilen karbonat, propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat, etilmetil karbonat gibi organik çözücüler içermektedirler. Elektrolitler lityum iyonu kaynağı olarak LiClO_4 veya LiPF_6 tuzları içerirler. Elektrolit çözeltisi, iyi iyonik

iletkenlik, kendiliğinden deşarja engel olabilmesi açısından düşük elektriksel iletkenlik ve geniş potansiyel aralıklarında stabil olması gibi özelliklere sahip olmalıdır. İlave olarak elektrolitte etilen karbonat bileşeninin bulunması gereklidir. Bunun nedeni etilen karbonatın, negatif elektrot yüzeyinde pasif koruyucu bir film tabakası oluşturarak elektrolitin sürekli olarak azalmasını engellemesidir. Bu yüzden, tuz çözeltisi içerisindeki, Li^+ hareketliliği ve negatif elektrotun karalılığı elektrolit çözeltisinin kompozisyonuna kuvvetle bağlıdır[9].

Ticari olarak üretilmekte olan lityum iyon pillerde su içermeyen elektrolitler ağırlıklı olarak tercih edilmektedir. Bunun en temel nedeni su ile karşılaştırıldığında lityum iyon pillerin çok geniş voltaj aralığında elektrokimyasal olarak kararlı kalması gereğidir. Su içermeyen elektrolitler geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmalı, 4.5V değerinin üzerinde kimyasal olarak bozulmamalı, düşük buhar basıncına sahip olmalı ve maliyetinin ise makul seviyelerde olması gerekmektedir.

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin iyonik iletkenliği iyonik taşıyıcıların sayısına ve mobilite değerlerinin yüksek olmasına bağlıdır. İyonik taşıyıcıların sayısı ve mobilitesi ise elektrolitte kullanılan çözücünün dielektrik sabitine ve viskozitesine bağlıdır [1] ve ticari olarak kullanılmakta olan çözücülerin bazı özellikleri ise Tablo 2.5’de sunulmuştur

Tablo 2.5. Lityum iyon pillerde kullanılmakta olan önemli çözücüler ve özellikleri [1].

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

Etilen karbonat (EC) esaslı LiPF_6 tuzu içeren elektrolitler ağırlıklı olarak 5 V seviyesinde kararludur ve birçok ticari lityum iyon pilde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Etilen karbonat çözücünün oda sıcaklığında katı olması nedeniyle birçok uygulamada bu çözücü dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılarak viskozitesi düşürülür ve pil etkinliği artırılır [1,2].

2.4.4. Seperatörler

Lityum iyon pillerde kullanılan separatörlerin temel fonksiyonu anot ve katodun birbirlerine temasını engellemektir. Temas engellenmesi, hücrenin kısa devre olmasını engellemek ve aynı zamanda akımın pilden geçişi sırasında devreyi tamamlayan iyonik yük taşıyıcılarının hızlı olarak iletimini sağlamak için gereklidir. Separatör seçimini etkileyen önemli özellikler ve kabuller şu şekilde özetlenebilir[9].

- Elektriksel olarak yalıtkan olmalıdırlar
- Elektrolit direnci (iyonik) minimum olmalıdır.
- Mekanik ve boyutsal kararlılık arz etmelidir.
- Elektrolitle, elektrot malzemeleri ile hücre içerisindeki diğer bileşenler ile kimyasal reaksiyona girmemelidir.
- İki elektrolit arasındaki partiküllerin ve kolloidal türlerin yer değiştirmesine karşı etkin bariyer oluşturmalıdır.
- separatör elektrolit tarafından kolayca ıslatılmalıdır.
- Kalınlık ve diğer özellikleri homojen olmalıdır.

2.5. Pil Performansının Değerlendirilmesi

Bir pilin elektrokimyasal performansı, voltaj (volt, V), kapasite (amper-saat, Ah), spesifik enerji (watt-saat/kilogram, Wh/kg), spesifik güç (watt/kilogram, W/kg) ve çevrim ömrü gibi terimlerle ifade edilmektedir [66].

Spesifik enerji ya da enerji yoğunluğu terimi (Wh/L ya da Wh/kg) bir pilin ne kadar enerji depolayabileceği veya bu enerjiyi kaç farklı sisteme dağıtabileceğini belirlemek için kullanılan terimdir. Spesifik enerji hücre potansiyelinin (V) ve

spesifik kapasitenin (Ah/kg) fonksiyonudur. Hücre potansiyeli, her iki elektrottaki aktif malzemelerin kimyasal potansiyelleri arasındaki fark ile belirlenmektedir. Kapasite ise hücredeki elektrokimyasal reaksiyona katılan elektron sayısıdır ve birimi coulomb (C) ya da amper-saat (Ah) olarak gösterilmektedir. Eşitlik 2.4' te bir hücrenin teorik spesifik kapasitesinin hesaplanması gösterilmiştir [66];

$$C_{th} = \frac{96500 \times \Delta x}{3.6 \times MA} \text{ (mAhg}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

Eşitlikteki Δx terimi şarj/deşarj esnasında üretilen elektron sayısını, MA aktif malzemenin moleküler ağırlığını temsil etmektedir. Çeşitli elektriksel ve mekanik özellikler ile pil performansı değerlendirilmektedir. Bu parametrelerin anlaşılması, şarj edilebilir pillerin performanslarının değerlendirilmesi için çok önemlidir.

Bir pil iki birincil reaksiyon bölgesinden meydana gelmektedir; katot, anot ve arayüzeyleri. Bu ara yüzeylerde oluşan reaksiyonların toplamı bir hücrenin ortaya çıkarabileceği maksimum elektrik enerjisini belirler. Termodinamik olarak, elektrokimyasal çiftin serbest enerjisindeki değişim (ΔG°), hücrenin elektrik enerjisi üretmesine/depolamasına zorlamaktadır. Bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1.2)$$

Eşitlikte F Faraday sabitini, E° standart potansiyeli ve n elektron sayısını göstermektedir. Bununla birlikte bu eşitlik sadece standart basınç ve sıcaklık şartlarında geçerlidir. Diğer koşullarda hücre voltajının belirlenmesi (E) için Nerst eşitliği kullanılmaktadır:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.3)$$

Burada R evrensel gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı a_A^a ve a_B^b reaktantların aktivitesini a_C^c ve a_D^d ise ürünlerin aktivitesini temsil etmektedir. Elektrot potansiyelinin mutlak değerini ölçmek mümkün değildir [67]. Bu yüzden H_2/H^+ sıfır potansiyel olarak

kabul edilir ve tüm diğer yarı-hücre reaksiyon potansiyelleri hidrojen elektrotu ile kıyaslanarak ölçülür.

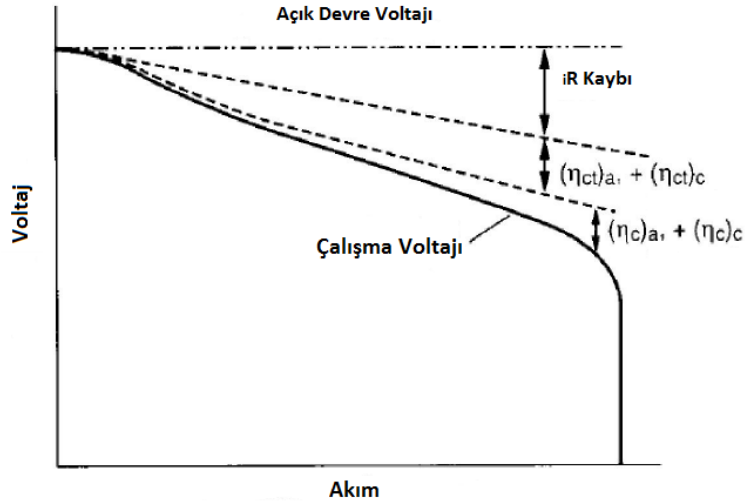
Teorik olarak mevcut elektriksel enerji, doğrudan doğruya elektrotlarda depolanan kimyasal enerjinin miktarı ile orantılıdır. Buna rağmen hücreye bir akım uygulandığı zaman, elektrokimyasal reaksiyona iki çeşit polarizasyon eşlik eder[68];

1. *Aktivasyon polarizasyonu:* Elektrokimyasal reaksiyonun tetiklenmesi için ihtiyaç duyulan maksimum itici güç.
2. *Konsantrasyon polarizasyonu:* Başlangıçta reaktifler ve ürünler farklı konsantrasyonlarda oldukları için, kütle transfer sınırları yüzünden bir derişim gradyenti ortaya çıkar. Bu etkiye konsantrasyon polarizasyonu denmektedir.

Bahsedilen iki polarizasyona ek olarak ohmik polarizasyon olarak adlandırılan bir tür daha vardır. Bu polarizasyona aynı zamanda iR düşüşü adı verilmektedir ve hücreyi oluşturan elemanların toplam elektriksel direncinin sonucu olan iç direncin sonucudur. Bu direnç elektrolit, separatör, akım toplayıcıları ve elektrolitin kendi dirençlerinden kaynaklanmaktadır. Bu tür polarizasyonun etkisi Ohm kuralına uyan bir eşitlikle ifade edilebilir. Bir dış yükün (R) varlığında hücre voltajı (V) aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [68];

$$E = E_o - [(\eta_{ct})_a + (\eta_{ct})_c] - [(\eta_c)_a + (\eta_c)_c] - iR_i = iR \quad (1.4)$$

Burada E_o hücrenin elektromotor kuvveti, R_i , η aktivasyon ya da konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan aşırı potansiyeli ve i hücreye uygulanan akımı ifade etmektedir. $(\eta_{ct})_a$ ve $(\eta_{ct})_c$ anot ve katottaki aktivasyon polarizasyonları, $(\eta_c)_a$ ve $(\eta_c)_c$ anot ve katottaki aktivasyon polarizasyonlarıdır. Bu eşitlik aşağıdaki Şekil 2.9' da gösterildiği gibi de ifade edilebilmektedir edilmektedir [68].



Şekil 2.9. Teorik voltaj ve çalışma voltajı arasındaki farkı gösteren grafik [68].

Hücre voltajı (E) sıfır yükleme koşullarında elektrolitler arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanabilir. Diğer bir deyişle hücrenin kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirme kabiliyetini temsil etmektedir. Bununla birlikte pratikte, polarizasyon etkilerinden dolayı enerji kaybı önemli miktardadır. Yukarıda gösterilen eğriler polarizasyon eğrileri olarak bilinmektedir ve hücrenin, akımın fonksiyonu olarak sağlayabileceği maksimum voltajdaki düşüşü açıklamaktadır. Pratikte arzulanan hücrenin minimum enerji kaybına sahip olması ve çalışma voltajının büyüklük olarak açık devre voltajına yakın olmalıdır. Bir lityum iyon pilin sahip olabileceği en büyük voltaj değeri 4V olup bu değer lityum iyon pilleri diğer pil sistemleri arasında oldukça öne çıkarmaktadır [68].

Pilin performansının değerlendirilmesinde kullanılan diğer parametreler kapasite, enerji ve güçtür. Teorik spesifik kapasite anot ve katot aktif malzemeleri arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen elektrik olarak tanımlanmaktadır. Pratik kabuller için kullanılan asıl spesifik kapasite değeri katot, anot ve hücrenin parçaları olan aktif olmayan malzemelerin (elektrolit, separatör ve akım toplayıcılar) toplamıdır. Kapasite için kullanılan birim Ah/kg dir. Bu değer hücredeki aktif malzemenin kilogram başına depolayabileceği ve sağlayabileceği amper-saat cinsinden büyüklüğü vermektedir. Kapasitesi 1000 mAh olan bir pil tamamen deşarj olmadan önce bir saat boyunca 1000 mA akım üretebilir. Wh/kg ile ifade edilen spesifik enerji değeri hücrenin birim ağırlığı başına depolayabileceği

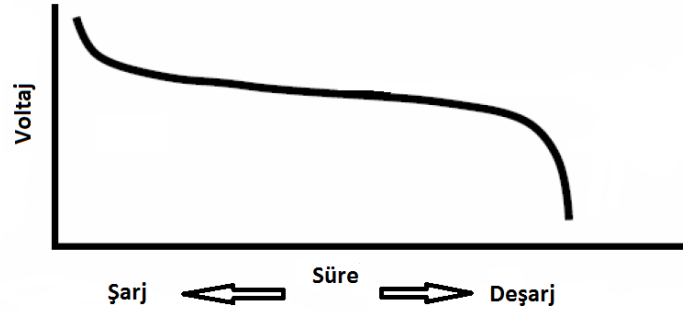
toplam enerji miktarını göstermektedir. Spesifik güç terimi ise enerjinin ne kadar hızlı üretileceğini ifade eder ve birimi W/kg dir [68].

Pilin kapasite saklama süresi, sıcaklık, çalışma koşulları, deşarj akımı ve hücre dizaynı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Deşarj hızı, pil kapasitesi üzerinde kayda değer şekilde etkilidir. Yükselen deşarj hızları ile kapasiteyi yüksek miktarda düşürebilir [68].

Pilin hangi hız ile şarj ya da deşarj edildiği “C-oranı” adı verilen terimle simgelenmektedir. Örneğin C/5 hızı bir hücrenin beş saat sürede şarj ya da deşarj olabileceğini anlatmaktadır. İki ya da daha fazla pil performansı kıyaslanırken eşit C oranları kullanılmalıdır [68].

Hücre performansının anlaşılması lityum iyon pil teknolojisinin öneminin anlaşılması konusunda çok önemlidir. Farklı ikincil pillerde kullanılan çeşitli malzemeler pil performanslarını belirlemektedir. Lityum esaslı piller diğer ikincil piller arasında en yüksek spesifik enerjiye ve en düşük kendi kendine deşarj olma hızlarına sahiptirler. Lityum, düşük ağırlığı ile yüksek voltaj ve üstün performans sağlamaktadır. Bununla birlikte günlük kullanımlar için yapılan pil dizaynlarında güvenlik çok önemli bir konudur. Bu pillerde kullanılan elektrolitler genellikle organik sıvılar olup sızıntı, korozyon ve bazen patlama tehlikesi arz etmektedirler. Hücreye zara verebilecek başka bir şey ise hücrenin şarj edilme hızıdır. Yüksek hızlarda gerçekleştirilen şarj işlemleri, pilin tamamen şarj olamamasına ve düşük kapasite değerlerinin elde edilmesine yol açar. Pilin doğru voltaja şarj edilmesi önemlidir. Hücrenin aşırı voltajı, elektrolitin bozulmasına, hücre içerisinde basınç oluşmasına ya da karbon üzerinde lityum birikmesine yol açabilir. Lityum iyon pillerde pek görülmeyen şarj ile ilgili husus ise “hafıza etkisidir”. Hafıza etkisi müteakip çevrimde bir önceki çevrimde deşarj tamamlanmadığında görülen tersinmez kapasite kaybıdır. Nikel-kadmiyum piller bu etki yüzünden zarar gördüğü bilinmektedir ve hücrenin her çevrimde tam olarak boşaltılması gerekmektedir. Hafıza etkisinin nedeni voltaj düşüşüne ve kapasite kaybına neden olan kristal büyümesidir [68].

2.5.1. İdeal şarj/deşarj eğrisi



Şekil 2.10. İdeal şarj/deşarj eğrisi[68]

İdeal bir şarj/deşarj profili Şekil. 2.10 'da gösterildiği gibi tamamen düz olmalıdır. Deşarj süreci aktif malzemeler tamamen kullanılabildiği kadar teorik voltaj değerinde meydana gelmeli ve sonrasında voltaj değeri sıfıra düşmelidir. Şarj sırasında voltaj zaman ile birlikte teorik voltaj değerine ulaşana kadar sürekli olarak artmalıdır. Bununla beraber daha öncede anlatıldığı gibi çalışma voltajı iR kayıplarından dolayı teorik voltajdan daha düşüktür. Bu kayıplar şarj/deşarj profillerinin idealden farklı olmasına neden olurlar.

BÖLÜM 3.LİYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN SİLİSYUM ANOTLAR

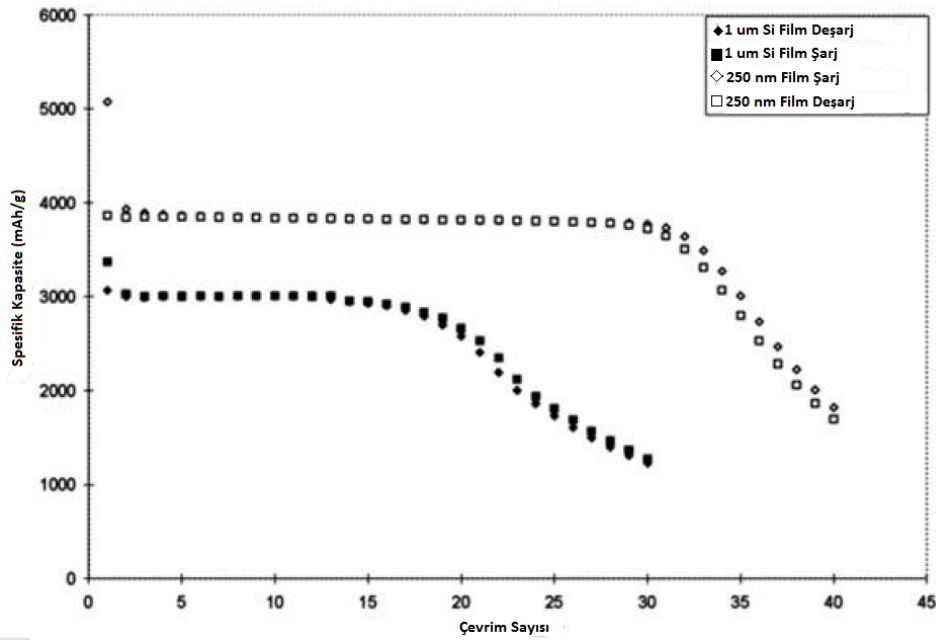
3.1.Giriş

Silisyum periyodik tabloda 14. Element olarak yer almaktadır ve elektronik dizilimi $1s^22s^22p^63s^23p^2$ şeklindedir. Dört adet değerlik elektronunun bulunması, karbon ile aynı bağ yapma özelliğine sahip olmasına neden olmaktadır. Dört adet boş orbitalini elektron paylaşımı ile doldurup $3p^6$ düzenine ulaşmak süratiyle bağ yapar. Silisyum elemental halde elmas yapısına sahiptir ve tetrahedral yapısı elmasta olduğu gibi tüm orbitallerin dolmasına izin vermektedir. Elemental silisyum 300°K sıcaklıkta, 1.17 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken malzemedir. Silisyum yer kabuğunda % 25.7 oranında bulunarak yer yüzünde en çok bulunan ikinci elementtir. Silisyum doğal haliyle en çok kum, quartz ve çeşitli kayalarda oksit formunda bulunmaktadır. Silisyum en başta elektronik endüstrisinde olmak üzere inşaat, metalurji gibi çeşitli sektörlerde de çok sık kullanılan bir malzemedir. Silisyum waferların üretimi, yarı iletkenlerin, transistörlerin ve bilgisayar çiplerinin büyük miktarlarda üretiminin önünü açarak elektronik alanında devrime yol açmıştır. Diğer yandan amorf silisyum sıvı kristal ekranlarda (LCD) ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. Çok geniş kullanım alanı ve kolay ulaşılabilirliği silisyuma nispeten düşük maliyetle ulaşılmasını sağlamıştır.

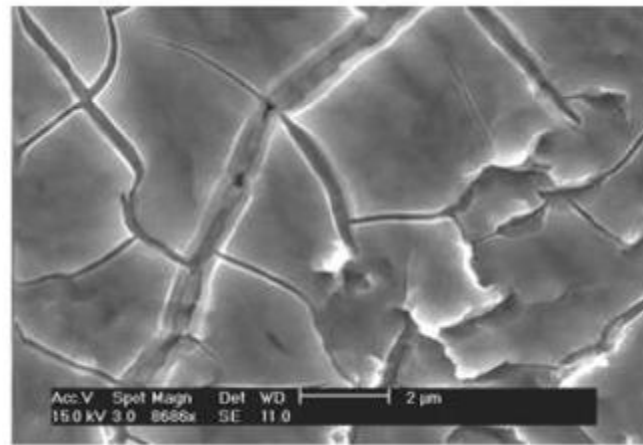
3.2. Anot Malzemesi Olarak Silisyum

Silisyum (Si), lityum iyon piller için kullanılabilen anot malzemeleri arasında en çok gelecek vaat eden malzemedir. Silisyumun teorik kapasitesi (~ 4200 mAh/g $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$), en çok kullanılan anot malzemesi olan grafitinkinden (LiC_6 oluşumu ile oluşan ~ 372 mAh/g kapasite) ve çeşitli oksit ya da nitrür malzemelerden yaklaşık olarak on kat daha fazladır [69]. Bahsedilen nitelikleri nedeniyle silisyumun Li-İyon

pillerde anot malzemesi olarak kullanımı için pek çok çalışma yürütülmektedir. Bununla birlikte Si anot uygulamaları silisyumda, lityum girişi ve çıkışı sırasında (her Si atomu 4,4 tane Li atomunu barındırarak $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ oluşur) meydana gelen çok büyük hacimsel değişim (% 400) nedeniyle sınırlıdır [70]. Meydana gelen yüksek miktarda hacimsel değişimden kaynaklanan gerilim, anotta çatlamalara ve pulverizasyona yol açarak, elektriksel kontağın kaybolmasına ve kapasitede düşüşe neden olur.



Şekil 3.1. Amorf Si ince filmin çevrim sayının fonksiyonu olarak spesifik kapasitesi [71].

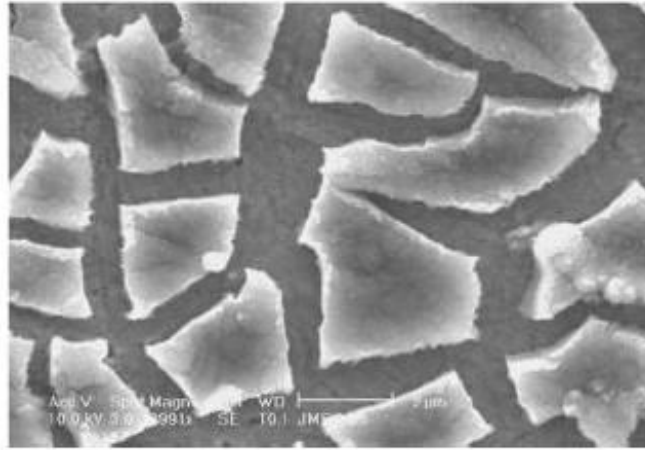


Şekil 3.2. Birkaç çevrim sonrasında amorf Si filmde meydana gelen gerilim kaynaklı çatlaklar [71].

Şekil 3.1’de 1 μm ve 250 nm kalınlıktaki amorf silisyum film anotlarının spesifik kapasiteleri gösterilmiştir [71]. Filmler az sayıda çevrim için teorik değere yakın kapasite sergilerken, artan çevrim sayılarında kapasite değerleri çarpıcı biçimde düşmüştür.

Şekil 3.2’de filmin gerilim sebebiyle küçük adacıklar şeklinde kırılmış hali görülmektedir. Daha sonra görüldüğü gibi bu adacıklar altlık yüzeyinden kopmuş ve delaminasyon meydana gelmiştir. Aynı zamanda Şekil 3.3’de elektriksel temasını yitirmiş ince film tabakası sunulmuştur. Bu tür sorunların üstesinden gelebilmek için Ohara ve ekibinin yaptığı amorf karbonun Ni altlık üzerine kaplanması gibi çalışmalar [72] mevcuttur. Nikelin oluşturduğu pasif tabaka, silisyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı altlık ve Si film arasında iyi bir tutunma sağlar. Bu filmler 2C şarj/deşarj hızında, 750 çevrim sonrasında 1700-2200 mAh/g arasında yüksek kapasite değerleri göstermiştir.

Nano yapılı silisyum anotların, bulk silisyum kullanımına göre birkaç avantajı bulunmaktadır. Nano yapılı silisyum, lityum ve silisyumun alaşım yapmasından doğan şekil değişimine daha fazla dayanabilmekte sonuç olarak daha iyi gerilim toleransı ile daha uzun çevrim ömrü sergilemektedir.



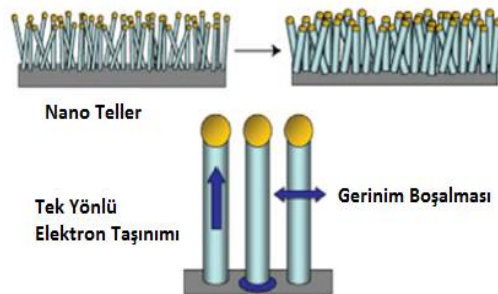
Şekil. 3.3. Artan çevrim sayısından sonra amorf Si filmin delaminasyonu ve akım toplayıcı üzerinden sıyrılması [71].

Kırılmaya karşı bu üstün direnç, bulk malzemede olduğu gibi çatlakların büyümesi için gerekli kritik boyuta ulaşmamalarından kaynaklanmaktadır [73]. Kırılma

mekanik hesaplamalarından elde edilen çatlak büyümesi için gerekli olan kritik boyutlar, nano malzemeler için gereken boyutlardan çoğu zaman daha büyüktür. Nano malzemeler artan elektrot yüzey alanı ile daha hızlı şarj/deşarj hızını mümkün kılarken, daha kısa Li difüzyon mesafesi sağlar [73]. Aynı zamanda nano malzemelerin daha reaktif ve alaşım oluşumu için daha düşük enerji bariyerine sahip oldukları bilinmektedir [74]. Bunun ana nedeni nano malzemelerde, yüksek yüzey/hacim oranı sebebiyle çoğu atomun daha yüksek enerji seviyesinde oluşudur. Böylece nano yapı silisyum bulk silisyuma kıyasla, oda sıcaklığında Li ile daha rahat alaşım yapabilir. Diğer yandan, artan elektrot yüzey alanı, katı-elektrolit yüzey alanını (SEI) arttırmakta ve sonuç olarak daha fazla tersinir olmayan kapasite kayıpları meydana gelmektedir. SEI, temelde elektrot yüzeyinde elektrolitin bozulması ile oluşan koruyucu filmidir. Bu tabaka lityumun sistemde tersinmez olarak tüketilmesine yol açarak, tersinir olmayan kapasite kayıplarını beraberinde getirmektedir. Bu tabaka genellikle yalıtkan olup, daha fazla elektrolit azalmasını engellemekte, aynı zamanda iyonik olarak iletken olduğu için Li^+ iyonlarının elektrota iletilmesine yardımcı olmaktadır.

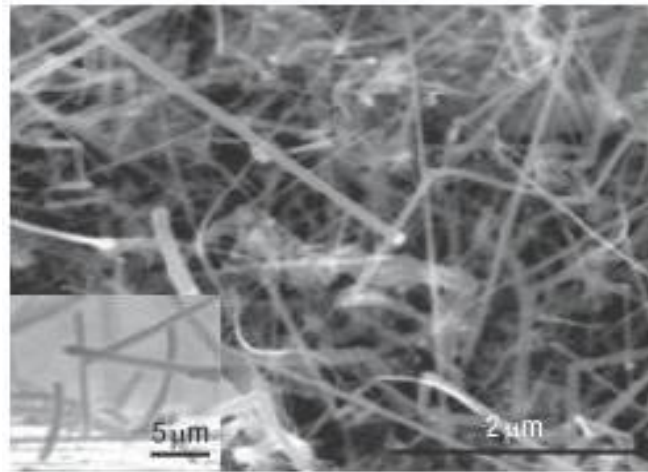
3.2.1. Silisyum nano-yapılı anotlar

Cui ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [75] pulverizasyon olmaksızın yüksek şekil değişimine dayanabilen Si nano tellerden oluşan, iyi elektriksel temas ve kısa Li iletim mesafesi sağlayan anotlar üretilmiştir. Şekil 3.4 üretilen anotların şematik resmi sunulmuştur.



Şekil. 3.4 Akım toplayıcısı üzerinde toplanmış Si nano tel elektrotun şematik resmi [75].

Çalışmada silisyumun teorik kapasitesine ulaşılmış ve 10 çevrim sonunda 0,05C çevrim hızında küçük bir kapasite kaybı ile kapasitenin % 75' i korunmuştur. Silisyum nano telleri paslanmaz çelik altlık üzerinde, bir buhar-sıvı-katı prosesi kullanılarak direkt olarak büyütülmüş böylece her nano tel paslanmaz çelik altlığa elektriksel olarak bağlanmıştır. Şekil 3.5' deki SEM yapısından görüldüğü gibi nano tel diziliminin lityumun alaşım yapması ve alaşımı terk etmesi esnasında meydana gelen hacimsel değişimi karşılayabilecek yeterli alana izin vermesidir. Nano tel mimarisinin diğer bir avantajı da, her nano telin paslanmaz çelik akım toplayıcısına direkt olarak bağlı olması nedeniyle elektriksel temas kaybının engellenmesidir. Si nano tellerin çapı ortalama 89 nm olup, temas kaybı ya da pulverizasyona neden olmadan yüksek miktarda hacim değişimine imkan tanımaktadır. Çevrim sırasında nano tellerin çapında artış görülmüştür (ortalama çap 141 nm' ye yükselmiş) ve nano tellerin atomik yapılarında şiddetli değişim meydana gelmiş, kristalin nano teller kademeli olarak amorf Li_xSi halini almıştır [69]. Benzer olarak kristalin-amorf faz dönüşümü Kumta ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [76].

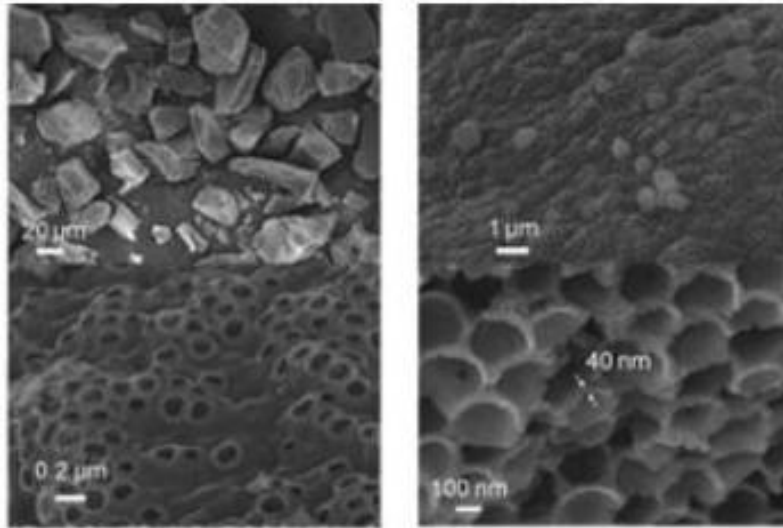


Şekil 3.5 Anodu oluşturan Si nano tellerinin SEM görüntüsü [75].

Choo ve arkadaşları tarafından uygulanan diğer bir yaklaşım ise nano gözenekli yapı oluşturmaktır. Gözenek duvar boyutu 40 nm olan, üç boyutlu poroz silisyum nano partikülleri, Si jellerden ve SiO_2 nano partiküllerden elde edilmiştir [77]. Şekil 3.6' da elde edilen Si nano partiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Tavlama ve dağlama sonrası, nihai ürünün karbon kaplı silisyum olduğuna dikkat edilmelidir.

Tüm elektrotta karbon ağırlığı % 12 olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Bu yolla üretilen nano-silisyum süngerler 100 çevrim sonrasında dahi, pulverizasyon olmaksızın yüksek şekil değişimlerine dayanmış, 1C çevrim hızında, 2800 mAh/g gibi yüksek kapasite değerini korumayı başarmıştır. Bu nano partiküllerin eşsiz şekli ve yapısı, yalnızca Li iyonlarının elektrot ve elektrolit boyunca hızlı transferine izin vermekle kalmayıp, aynı zamanda Li iyonlarının daha hızlı giriş çıkışını mümkün kılarak, yüksek kapasite elde edilmesini sağlamıştır.

Cui ve ekibi nano tel elektrotlarının çeşitli formları üzerine de çalışmalar yapmıştır. Burada silisyum yerine Germanyum (Ge) nano telleri kullanılmıştır, Germanyumun tercih edilme nedeni oda sıcaklığındaki difüzyon katsayısının 400 kat daha fazla olmasındandır [78]. Aynı ekibin yaptığı diğer bir ilginç çalışmada, kristalin-amorf core-shell Si nano tel esaslı anotlar üretilmiştir [79]. Bu tür elektrot mimarisi, amorf kabuğun elektriksel olarak aktif davranırken (Kumta ve arkadaşları, amorf silisyumun kristalin silisyuma göre çevrim esnasında pulverizasyona daha iyi karşı koyabildiğini göstermişlerdir [76]), kristalin Si çekirdeğin kararlı mekanik destek ve etkin elektriksel iletkenlik göstermesini sağlar.



Şekil. 3.6. Gözenek duvarı boyutunun 40 nm olduğuna dikkat çeken, Si nano partiküllerinin SEM görüntüsü [77].

Bu Si nano tel esaslı core-shell anotlar, 100 çevrim sonrası % 90 kapasite korunumu ile karbondan 3 kat fazla şarj depolama kapasitesi göstermiştir. Shimizu ve

arkadaşları VLS prosesi ile yüksek yoğunluklu epitaksiyel nano tel dizilimini anodik alüminyum oksit kalıp ile elde etmişlerdir [80]. Alüminyum oksidin kullanılma nedeni nano tel dizaynındaki çap ve yoğunluk esnekliğidir.

3.2.2. Mikro silisyum anotların yüksek tersinmez kapasite ve zayıf çevrim ömürlerinin açıklanması

Mikro-Si anotların düşük çevrim kararlılığının nedenlerini anlayabilmek için, şarj ve deşarj çevrimi sırasında elektrokimyasal iç direnç değişimlerini anlamak gereklidir. Şarj sırasında Li-Si alaşımı oluşmaktadır ve bu alaşım saf silisyuma göre daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Alaşımın bozulması sırasında hacim daralması gerçekleşeceği için direnç artar. Şarj transfer direnci ve temas direnci artması ile partiküller arasındaki elektronik temas daha az etkili olur. Sonuç olarak deşarj sırasında Li-Si alaşımının bozulması ile anot partikülü içinde Li^+ tuzaklanması meydana gelir ve deşarj işlemi tamamlanamaz. Alaşımın bozulması sırasında aktif partiküller arasında elektronik temas gelişimi ile şarj kapasitesinin artması bunu doğrulamaktadır. Bu sonuçlar deşarj işlemiyle alaşımın bozulması, silisyumun çevrim ömrü için deşarj sırasında oluşan Li-Si alaşımına göre daha zararlı olduğunu gösterir. Aşırı genleşmeden ötürü elektronik iletkenlik bozulur ve sonuçta silisyum anotlar düşük çevrim sayısına sahip olur [81].

Nano boyutlu silisyum anotların ise kapasiteye karşı göstermiş olduğu voltaj eğrisi incelenmiş ve nano silisyum anodun ilk çevrimde şarj kapasitesinin 2775 mAh/g ve deşarj kapasitesinin 2097 mAh/g civarında olduğu gözlenmiştir ve verim % 76 kulomb olarak hesaplanmıştır. Onuncu çevrimden sonra tersinir kapasite 1729 mAh/g değerlerine düşmüştür. Nano boyutlu silisyum, bulk silisyumla kıyaslandığında daha küçük boyuta sahip olduğu için daha az hacimsel genleşme göstermiş ve kapasite kaybı daha düşük olmuştur. Sonuçta kapasite kaybı yok edilememiş ancak partikül boyutu azaldığında hacim değişiminin de azaldığı belirlenmiştir [81].

3.2.3. Silisyum esaslı kompozit anotlar

Saf silisyum metali ve lityum ile alaşımlanmış silisyum arasında % 400'lere varan bir hacim değişiminin gerçekleştiği ve bu değişimin silisyum elektrotta çatlaklar oluşturarak, elektrot bağlantısını kopardığı daha önceden de belirtilmiştir [82, 83]. Silisyumun bu hacim genişmesini azaltmak için silisyum ile aktif olmayan, aktif olan, nano kompozit malzemeler ve silisyum ince film anotlar üretilerek lityum iyon piller için anot malzemesi olarak kullanılmıştır [84]. Tablo 3.1' de silisyumun lityum ile oluşturduğu alaşım sistemleri ve bu alaşım sistemlerinde kristal yapıları ve hacim değişimleri gösterilmiştir [81].

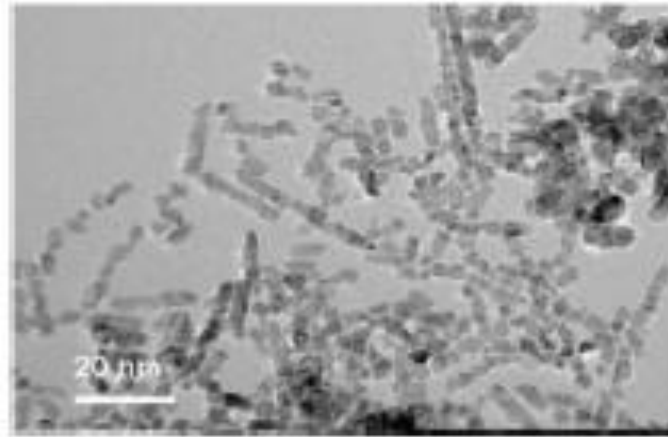
Tablo 3.1. Lityum ile silisyum arasında gerçekleşen alaşım sistemleri ve hacim değişimleri [81].

Kristal yapı ve alaşım	Birim Hücre hacmi (\AA^3)	Her bir silisyum atomunun hacmi (\AA^3)
Kübik Silisyum	160.2	20.0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1.71}\text{Si}$) ortorombik	243.6	58.0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ($\text{Li}_{1.71}\text{Si}$) rombohedral	308.9	51.5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$) ortorombik	538.9	67.3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) kübik	659.2	82.4

3.2.3.1. Nano yapılı ince film silisyum-karbon kompozit anotlar

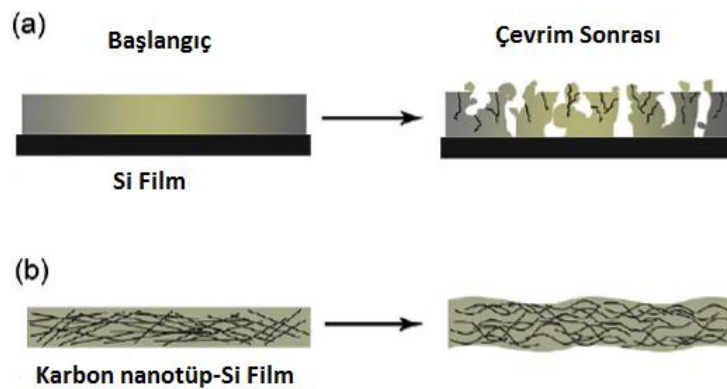
Karbon kaplanmış silisyum partikülleri şarj ve deşarj hızları 0,5C'nin altında olduğunda 800 ve 1500 mAh/g arasında kapasite göstermeyi başarmışlardır [82, 83]. Karbon kaplama yapısal kararlılığı arttırırken, silisyum partikülleri arasındaki elektriksel teması muhafaza ederek bölgesel kapasite kayıplarını da önlemektedir. Karbonun birkaç çevrim sonrası, çok kararlı katı-elektrolit ara fazı oluşturduğu bilinmektedir. Silisyumda tam tersine olan bu durum, oluşan katı-elektrolit ara fazı hacimsel genişleme sırasında kırılarak, ara faz oluşumu için yeni silisyum yüzeyinin ortaya çıkmasına neden olur. Sonuç olarak birkaç çevrimde meydana gelen bu olay daha fazla kapasite kaybına neden olur [84]. Bu yüzden, karbon kaplı silisyum anot kullanımı ile silisyumun elektrolit ile teması kesilerek minimum kapasite kaybı ile kararlı elektrolit ara fazı elde etmek mümkündür. Benzer olarak PEI ve arkadaşları, karbon kaplı küresel silisyum nano kompozit anot yapıları ile 100 mAh/g çevrim hızında 1450 mAh/g tersinir kapasite elde etmişlerdir [84]. Bununla beraber, bazı çalışmalarda kompozitteki Si nano partiküllerinin Li iyonlarının giriş/çıkışı ardından

topaklanma eğiliminde bulunduğu ve boyut artışının zayıf Li giriş/çıkış kinetiğine yol açtığı rapor edilmiştir [85]. Kwon ve arkadaşları tarafından, amorf karbon kaplı Si kuantum noktaların sentezi rapor edilmiştir [85]. Bu yapılarda, % 71'lık kulombik verim ile 1257mAh/g ilk şarj kapasite değeri elde edilmiştir. Si kuantum noktalarının, karbon kaplama ile beraber homojen dağılımı çevrim sırasında kümelenmeyi engellemiştir. Diğer bir makalede Kim ve Cho Si-karbon core-shell nano teller bir mezoporoz silika nano partikül tipi olan SBA-15 (Santa Barbara Amorf Tipi) kullanımı ile sentezini rapor etmişlerdir [86]. Şekil 3.7' de bu yapının TEM görüntüleri sunulmuştur. Sentezlenen nano teller 6,5 nm çapa sahip olup, 0.2C çevrim hızında 80 çevrim sonrası, % 87 kapasite korunumu göstermiştir. Elde edilen ilk şarj kapasitesi 3163 mAh/g değerindedir.



Şekil 3.7. Silisyum-karbon core-shell nano tellerinin TEM görüntüsü [86].

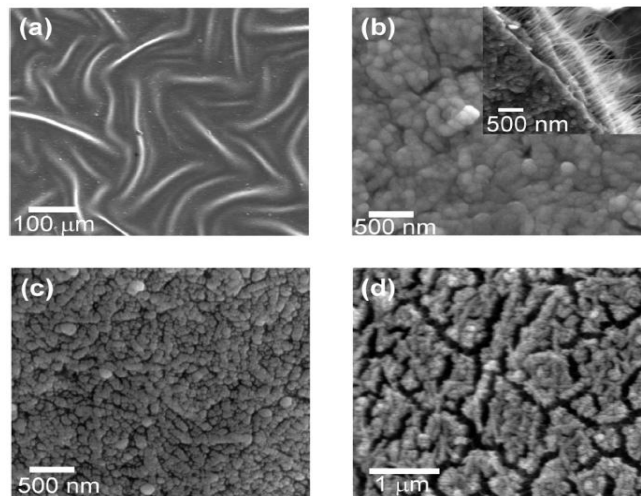
Bir başka çalışmada ise buckypaper adı verilen karbon nanotüp matlar üzerine CVD metodu ile Si kaplanarak anotlar üretilmiştir [87].



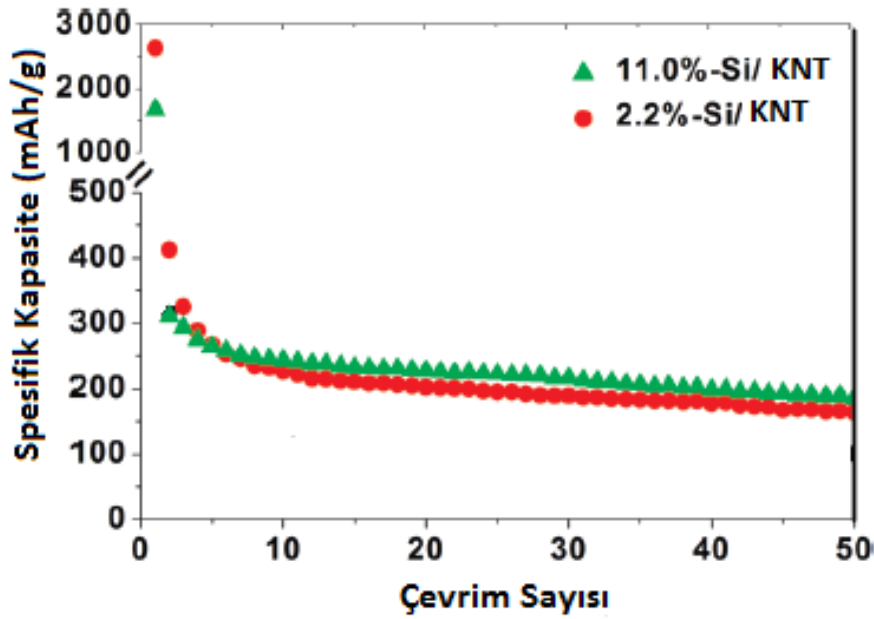
Şekil 3.8. a) Li^+ çevrimi sırasında Si filmin pulverize olması, b) karbon nanotüp-Si film Li^+ çevrimi sırasında, şekil değişimi ile dalgalandırması [87].

Bu yaklaşımda karbon nanotüp mat akım toplayıcı işlev görürken aynı zamanda meydana gelen hacim değişiminden kaynaklanan hasarı önleyici görev yapmaktadır. Şekil 3.8’ de üretilen kompozit Si anotların şematik görünümü verilmiştir. Yapılan testler sonucunda C/10 çevrim hızında, başlangıç deşarj kapasitesi 2083 mAh/g bulunmuş, 50 çevrimin ardından % 82 kapasite korunumu ile 1711 mAh/g değerinde kapasite değeri elde edilmiştir. Şekil 3.9’ da farklı sayılarda çevrim sonrası anot malzemelerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 3.9 c’ de lityum girişi sırasında meydana gelen hacimsel genişmeden dolayı oluşan çatlaklar görülmektedir. Çevrim sayısı 40’ a çıktığında çatlakların daha büyüdüğü gözlenmiştir. Buna rağmen anodun, yapısal bütünlüğü ve elektriksel iletkenliği karbon nanotüp ağı sayesinde korunmuştur.

Chou ve ekibinin yaptığı bir çalışmada ise tek duvarlı karbon nanotüp film üzerine pulse lazer (PLD) yöntemi ile Si kaplanarak kompozit anot elektrotları üretilmiştir [88]. Çalışmada farklı miktarlarda Si içeren anotlar ile yapılan testler sonucunda ağırlıkça % 2.2 ve % 11 Si içeren anotta başlangıç kapasitesi sırası ile 2678 mAh/g ve 1668 mAh/g olarak ölçülmüştür. Deşarj kapasiteleri 50 çevrim sonrasında % 2.2 Si içeren anotta 189 mAh/g %11 Si içeren anotta ise 163 mAh/g olarak ölçülmüştür. Deşarj kapasiteleri 50 çevrim sonrasında %2.2 silisyum içeren anotta 189 mAh/g, % 11 silisyum içeren anotta ise 163 mAh/g olarak ölçülmüştür. Şekil 3.10’ da elde edilen veriler gösterilmiştir.



Şekil. 3.9. a) ve b) 10 çevrimin ardından KNT-Si filmin SEM görüntüsü. Şekil değişiminden kaynaklanan dalgalanmalar görülmektedir, c) 20 çevrim sonrası, d) 40 çevrim sonrası [87].



Şekil 3.10. % 2.2 ve % 11 Si içeren KNT/Si kompozitlerin çevrim ömürleri [88].

Diğer kompozit silisyum anot geliştirme çabaları, polimer bağlayıcı içeren matriste hapsedilmiş silisyum nano partikülleri [89], silisyum/grafit nano telleri [90], silisyum/grafen kompozitleri silisyum/karbon nanotüp hetero yapıları [91, 92], ve silisyum nano tel-çok duvarlı karbon nanotüp karışımlarını kapsamaktadır.

Bahsedilen kompozit yapıların her biri düşük hızlarda onlarca çevrimde kararlı kapasite göstermişlerdir. Silisyum esaslı kompozit elektrotların kapasiteleri, saf silisyuma nazaran düşük kapasiteli olan karbonun katkısı nedeniyle azalmıştır. Kapasitede meydana gelen bu düşüş, kapasite kaybının minimize edilmesi karşılığında ödenen bedeldir.

3.2.3.2. Silisyum/Aktif olmayan kompozit anotlar

Silisyumun hacim genişmesini azaltmak için uygulanan yöntemlerden biri silisyum matrisli aktif olmayan kompozit anot malzeme üretimidir. İnaktif malzeme, silisyum aktif malzemedeki hacim değişimini tampon oluşturarak bastırır, böylece anodun parçalanması engellenir. Bu aktif olmayan malzeme, silisyumun çevrim sırasında hacim değişmesine dayanabilecek yüksek mekanik mukavemete sahip olması gerekir. Ayrıca, gerçekleşecek yük transferine izin vermeli ve yüksek elektronik

iletkenliğe sahip olmalıdır. Metalik bileşikler (TiN, TiB₂, SiC ve TiC) aktif olmayan malzeme olarak silisyum matris içerisinde kullanılmıştır. Bu Si/aktif olmayan kompozit anot malzemeleri, aktif olmayan malzeme ile silisyumun homojen olarak mekanik alaşımlanmasıyla elde edilir. Bu kompozit anotlar 0.02 ve 1.2 V arasında 15 çevrimde 300-400 mAh/g sabit tersinir kapasite göstermiştir. Bu kapasite değeri, gerçekte Si/aktif olmayan kompozit malzemelerin teorik kapasitesi (700—900 mAh/g) ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Öğütme zamanının düşürülmesiyle, bu kompozit anotlar daha yüksek tersinir kapasite göstermiş, ancak çevrim ömürleri düşmüştür. İlk önce aktif olmayan faz öğütülüp, daha sonra silisyum tozu ile birlikte gerçekleştirilen öğütme işleminde, öğütülmemiş aktif olmayan malzemenin daha iyi kapasite korunumunun gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu şekilde daha küçük partikül boyutlu aktif olmayan malzeme elde edileceği için tamponlama aksiyonu artar ve elektrot yüzeyinde mekanik stresi homojen olarak dağıtır. Buna rağmen bu kompozit anotların tersinir kapasiteleri yine de düşüktür, bunun muhtemel sebebi silisyum matris içerisindeki aktif olmayan malzemenin Li⁺ iyon difüzyonunu düşürmesi ve sonuçta Si ile Li reaksiyonunun sınırlanmış olmasıdır. Si-TiN veya Si-TiB₂ kompozit anotların elektrokimyasal performansını arttırabilmek için karbon kaplama tekniği kullanılmıştır. Si-TiN veya Si-TiB₂ kompozit tozları ile kömür katranı ve polivinil klorür (PVC) 3:7 oranında öğütme işlemi ile karıştırılmış daha sonra 1 saat 900°C de piroliz işlemi yapılmıştır. Karbon kaplanmış anotlar yüksek çevrim kararlılığı göstermiştir. Si-TiN ve Si-TiB₂'ler ile kıyaslandığında karbon kaplanmış anotlar daha yüksek çevrim kararlılığı göstermiştir. Çevrim performansının iyileşmesi piroliz işlemiyle PVC'den (elastik bir bağlayıcı ağ) elde edilen karbon kaplamadan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak mekanik bütünlük ve elektronik iletkenlik artmıştır. Yapı içerisinde silisyumun kapsüllenmesi silisyum hacim değişimini azaltmıştır. Bu şekilde hazırlanan kompozit anotlar ilk çevrimde 800 mAh/g'lık tersinir kapasite göstermiş ve ikinci çevrimde tersinir kapasite 600 mAh/g değerine düşmüştür ancak otuz beşinci çevrimden sonra bu kapasite değerinin % 90'ı korunmuştur. Metal nitrürler ve metal karbürlerden farklı olarak, TiO₂ ve ZrO₂'de ayrıca silisyum partikülleri üzerine sol-jel ile kaplanmıştır. 0.0 V - 1.2 V çalışma voltajında, 16 çevrim de 800 mAh/g ve 900 mAh/g arasında kararlı tersinir kapasitenin elde edildiği belirlenmiştir [89].

Lityum ile alaşım oluşturmayan birçok aktif olmayan metal vardır. Bu metaller Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Fe, Co v.b şeklinde sıralanabilir. Bu metaller silisyuma karşı yüksek ilgiye sahip olduğundan element difüzyonu ile intermetalik bileşikler oluşturmaktadır ve bu aktif olmayan metaller silisyumdan daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [94]. Bu metaller içerisinde Mo yüksek elektrik iletkenliğe sahip olduğu için silisyum ile aktif olmayan kompozit anot üretiminde genellikle tercih edilmektedir [94]. Myung-Hoon Kim ve arkadaşları rf/dc manyetik sıçratma ile Si/Mo tabakalı kaplamalar gerçekleştirmiş ve yüz çevrimde yaklaşık 2000-2500 mAh/g'lara varan kararlı deşarj kapasiteleri elde etmiştir [94].

3.2.3.3. Si/Aktif kompozit anotlar

Silisyum, aktif kompozit anot üretiminde genellikle karbon tercih edilmektedir. Çünkü karbonun esnekliği ve uyumu, ağırlığının oldukça düşük olması, iyi bir elektronik iletkenliğe sahip olması, lityum girişine izin verebilme yeteneği ve düşük hacim genleşmesi, karbonun aktif kompozit malzeme olarak kullanımını yaygın hale getirmiştir.

Si/C kompozit anotların hazırlanması için çeşitli metotlar çalışılmıştır. Bu metotlar genel olarak aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Piroliz veya kimyasal/termal buhar biriktirme (CVD/TVD)
- Öğütme veya mekanik ğtme
- Piroliz/CVD/TVD kombinasyonlu mekanik ğtme
- Jellerin kimyasal reaksiyonu

Silisyum/karbon kompozit anotları, silisyum ve karbonun en iyi kalitede birleşimidir. Bu kompozitler organik ham maddelerin biriktirilmesi, yüksek enerjili mekanik öğütülmesi veya her ikisinin bir kombinasyonu yolu ile üretilebilmektedir. Organik yapı içerisindeki karbon, piroliz işlemi ile açığa çıkarılır ve bu karbon, silisyum ile kompozit yapı oluşturur. Bu yöntem mekanik öğütülmüş silisyum ve polisitiren reçine veya karbonun (grafit, karbon, mikro boncuklu mezo karbonlar v.b.) ğtlmesi ile oluşmaktadır. Polisitiren, silisyumun genleşebileceği bir matris

oluştururken, silisyum nano partikülleri ezilmeden lityum ile alaşım oluşturur. Genleşme ve büzülmeden dolayı silisyum alaşımı parçalandığında kapasite kaybı meydana gelir. Bu yüzden yüksek mekanik mukavemete sahip bir matris gereklidir. Bu matris silisyumun hacim değişmesine dayanabilmeli veya silisyumun genleşme ve daralma durumuna karşı elastik davranış göstermelidir [94].

Silisyum tozlarının, polisitiren ile karışımından sonra yapılan piroliz işlemi ile üretilen silisyum/karbon kompozitler 850 mAh/g tersinir kapasite göstermiş ancak her çevrimde %1.1 lik bir kapasite kaybı gerçekleşmiştir. Kapasite kaybına neden olan en önemli sebep silisyumun genleşmesine karşı matrisin gösterdiği direncin yetersiz olmasıdır. Çünkü kapasite kaybının gerçekleşmesi silisyumun lityum ile alaşım oluşturması sırasında oluşan çekme kuvvetinin alaşım yapısını bozması ve silisyum ile bağlantısını koparmasıdır.

Bu kompozitler aynı zamanda karbon ve silisyum tozlarının öğütülmesi yoluyla da üretilmektedir. Öğütülmüş karbon ve nano kristalin silisyum tozları ile üretilmiş bir kompozit anotlar ilk çevrimde toplam 800 - 1400 mAh/g aralığında bir kapasite göstermektedir. Ancak daha sonraki çevrimlerde kapasite kaybı çok düşük olarak gerçekleşmektedir. Silisyum/karbon kompozit anotların toz halde üretilmesi sırasında öğütme zamanının uzun tutulması silisyum ve karbon arasında iyi bir adezyon oluşmasını sağlar. Ancak öğütme süresi için bazı sınırlamalar vardır. Aşırı öğütme veya 5 saati aşan öğütmeler SiC oluşumuna sebep olmaktadır. Öğütme zamanı arttıkça SiC'ün ağırlık oranı artar ve 15 saat sonra silisyum fazı tamamen SiC'e dönüşür. Bu SiC fazı elektrokimyasal olarak aktif olmayandır ve anodun kapasitesine bir katkıda bulunmaz.

SiC'ün oluşumunu engellemek ve grafitin amorfluğunu azaltmak için poliakrinonitril bir difüzyon bariyeri olarak kullanılmış ve 15 saatlik öğütme proseslerinde SiC oluşumuna izin vermemiştir. Poliakrinonitril ile elde edilen Si/C kompozit anotlarda 25 – 30 çevrimde 660 mAh/g kararlı tersinir kapasite elde edilmiş ve bu çevrim aralığında hiç kapasite kaybı görülmemiştir.

Silisyum nano partiküllerinin boyutu anot verimliliğinde çok önemlidir. Yüksek miktarda silisyum yüksek ilk çevrim kapasitesi gösterir, ancak aynı zamanda yüksek tersinir olmayan ilk çevrim kapasitesi de göstermektedir. Nano boyutlu silisyum partiküllerin kullanımı, mikron boyutuna yakın silisyum partiküllerin kullanımına göre % 27 daha yüksek ilk çevrim kapasitesi ve %7 daha iyi ilk çevrim verimliliği göstermektedir. Bu nano boyutlu partiküllerin Si/C anotlar için daha yararlı olduğunu göstermektedir [94].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. GİRİŞ

Lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılmak üzere farklı yöntemler kullanılarak üretilen birçok türde silisyum esaslı kompozit çeşidi karşımıza çıkmaktadır. Bu kompozitlerin üretimleri için pek çok farklı yöntemden yararlanılmaktadır ve bunlara örnek olarak; lazer destekli kimyasal buhar biriktirme [95], mekanik alaşımlama [96], RF ve DC manyetik sıçratma [97], piroliz yöntemleri [98], kimyasal polimerizasyon yöntemi [99], kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi [100] gibi farklı teknikler gösterilebilir. Bahsedilen tüm bu yöntemlerle üretilmiş olan silisyum esaslı kompozit anotlarda spesifik kapasite değerleri ticari olarak kullanılan grafit esaslı anotlara göre geliştirilmiş olup belirli çevrim sayılarına kadar kabul edilebilir tersinmez kapasite elde edilmiştir. Buna rağmen çevrim sayıları arttığında kapasite değerleri silisyumun hacimsel değişimi nedeniyle hızla düşüş göstermiştir. Günümüzde yapılan hiçbir çalışmada ticari olarak kullanıma uygun silisyum anot geliştirilememiştir. Çok yüksek deşarj kapasitesine rağmen (4200 mAhg^{-1}) silisyum anotların ticarileşmemesinin en temel nedeni lityum alaşımlaması sırasında ortaya çıkan % 400 lere varan hacim artışı ve takiben elektrotun parçalanmasıdır.

Bu çalışmada, hacimsel değişimlerden kaynaklanan kapasite düşüşünü minimize etmek için karbon nano tüp takviyeli silisyum esaslı nanokompozit anotlar üretilmesi hedeflenmiştir. nanokompozit anotlar, buckypaper adı verilen karbon nanotüp kâğıtlar üzerine doğru akım manyetik sıçratma tekniği vasıtası ile silisyum kaplanarak üretilmişlerdir. Burada hedeflenen karbon nano tüplerin eşsiz mekanik özelliklerinden faydalanmanın yanında, çok iyi olan elektriksel iletkenliklerini de kullanmaktır. Kaplama işleminde altlık olarak kullanılan iskelet yapısındaki karbon nanotüpler çevrim esnasındaki hacimsel genleşmeden dolayı ortaya çıkan gerilmenin

taşınmasını sağlarken aynı zamanda akım toplayıcı olarak ta görev yapmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken hususlar vardır; (i) Kullanılacak sıçratma tekniği ile nano boyutlu malzeme üretilecektir ve nano boyutlu malzemelerin daha önce de bahsedildiği gibi anot olarak kullanımının avantajları bulunmaktadır. (ii) Karbon nano tüp kâğıtların gözenekli yapısı sıçratma işleminden elde edilecek kompozit anotta da var olacaktır. Kompozitin gözenekli yapısı hacimsel genleşmelerin yapıya zarar vermeden tolere edilebilmesini sağlayacaktır. Aynı zamanda mekanik özellikleri bilinen tüm mühendislik malzemelerinden daha üstün olan karbon nano tüpler, anoda mekanik destek sağlayarak hacimsel genleşmelerden kaynaklanan gerilimin anoda hasar vermesini önleyecektir.

Çalışmada, üretilmesi hedeflenen kompozit için matriks malzemesi silisyumun buharlaştırılıp çok ince amorf nano kristaller şeklinde karbon nanotüpler üzerine kaplanmasını sağlayan en uygun bir yöntem oluşundan dolayı doğru akım manyetik sıçratma yöntemi kullanılmıştır. Kompozit üretiminde farklı kaplama güçleri kullanılmış, üretilen kompozit anotların elektrokimyasal testleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

4.2. Altlık Hazırlama İşlemleri

Kaplama prosesinde altlık olarak elektrokimyasal analizler ve elektron mikroskobu analizleri için 16 mm çapında paslanmaz çelik altlıklar ve çalışma kapsamında üretilen karbon nanotüp kâğıtlar (Buckypaper) kullanılmıştır. Bunun yanında Galvanostatik şarj/deşarj çevrim testlerinde spesifik kapasitenin hesaplanması için kaplama sonunda biriken madde miktarının ölçülebilmesi gerekmektedir. Bunun için cam altlıklar üzerine her bir parametre için kaplama yapılmış, kaplanan silisyumun yoğunluğu 2.33 g/cm^3 kabul edilerek kaplama kalınlığı üzerinden kaplamaların ağırlığı hesaplanmıştır. Cam üzerinde biriken kaplamaların kalınlığı yüzey profilometresi (*Tencor P-6*) ile ölçülmüştür.

Buckypaper olarak da adlandırılan kâğıt-benzeri karbon nano tüp filmler (mat) , tüp uçlarındaki birleşme yerlerinde van der Waals etkileşimleriyle, kendi kendine ve rastgele bir düzende bir arada duran karbon nano tüp ağlarından oluşan yapılardır.

Karbon nano tüp filmler özellikle radyo frekans filtresi, soğuk-alan katot yayıcısı, kapasitör, pil elektrotu ya da termal ve elektriksel iletken malzeme olarak kullanılabilirler. Ek olarak karbon nano tüp esaslı kâğıtlar ve kompozitleri, karbon nano tüp araştırmalarında sık karşılaşılan ve literatürde geniş olarak rapor edilen bir konu haline gelmiştir. Yüzey kimyasının özellikle ıslatma ve adsorbsiyon davranışlarının değişimi için karbon nano tüp uygulamalarında fonksiyonelleştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Fonksiyonelleştirme, müteakip uygulamalarda karbon nano tüplerin düzenlenmesi için karbon nano tüp yığınlarının çözülmesini sağlar [101]. Bulk halde bulunan nano tüp malzemeler zayıf van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutulan aglomere olmuş yığınlar halinde bulunmakta ve bu halde bulunan karbon nano tüplerin mekanik özellikleri tek bir karbon nano tüpe kıyasla oldukça düşük seviyede seyretmektedir. Yüksek mekanik özelliklere ve iyi bütünleşmiş bir yapıya sahip olabilmek için, buckypaper üretim sürecinde karbon nano tüp yığınlarının ayrıştırılmasına ve sulu bir ortamda iyi dağılmış karbon nano tüp çözeltilisine ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde karbon nano tüp yığınlarının ayrıştırılması ve iyi dispersiyon elde edilmesi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri karbon nano tüplere farklı fonksiyonel grupları bağlamak üzere yapılan kovalent fonksiyonelleştirme yöntemidir. Karbon nano tüplere direkt olarak fonksiyonel grupların eklenmesi için yapılan kovalent fonksiyonelleştirme işleminde HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 gibi farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Bahsedilen kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme işleminde, karbon nano tüplerin uçlarına ve duvarlarına karboksil gibi fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında karbon nanotüp kâğıtlar lityum iyon pillerde kompozit anot olarak kullanılmak üzere üretilmiştir. Karbon nanotüp kâğıtlar farklı asidik ve bazik çözeltiler kullanılarak fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Burada hedeflenen i) nitrik asit, ii) sülfürik/nitrik (3/1) asit, iii) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit (1/1) kullanarak karbon nano tüp mat üretimini optimize etmektir. Amaç Li-İyon pillerde anot olarak kullanımı uygun olacak şekilde bağlayıcı kullanılmadan buckypaper üretimini gerçekleştirmektir.

Çalışmada kullanılan karbon nano tüpler Arry Nano Materials firmasından temin edilen, % 95 saflıktaki çok duvarlı karbon nano (MWKNT) tüplerdir. Kullanılan

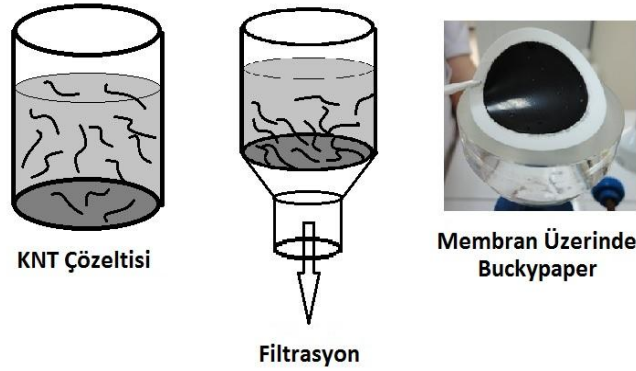
karbon nano tüplerin çapları 50-100 nm aralığında değişmektedir. Karbon nano tüpler genelde üç farklı metot ile üretilmekte olup bunlar: elektrik ark boşalması, lazer ablasyon, kimyasal buhar biriktirme yöntemleridir [102]. Karbon nano tüpler bahsedilen üretim yöntemlerinden kaynaklanmakta olan, Fe, Co, Ni [103] ve amorf karbon, nano grafit partikülleri gibi safsızlıklar içermektedirler. Bu safsızlıkların varlığı karbon nano tüp kâğıtların özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedirler.

Karbon nano tüp kâğıt üretiminin ilk aşamasında nanotüpler amorf karbonu elimine etmek için 350°C'de bir saat bekletildikten sonra, kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için hidroklorik asit (HCl) ile bir saat kimyasal işleme tabi tutulmuşlar ve karbon nanotüpler pH değeri 6-7 aralığına gelene kadar saf su ile yıkanmıştır.

Saflaştırılan karbon nanotüpler üç farklı fonksiyonelleştirme kimyasalı ile (nitrik asit, sülfürik/nitrik asit, amonyum hidroksit/hidrojen peroksit) fonksiyonelleştirilmiştir. Her bir fonksiyonelleştirme işlemi için 60 ml fonksiyonelleştirme kimyasalı ve 1 g karbon nanotüp kullanılmış, birer saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve 40 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Karbon nano tüplerin sulu ortamda dispersiyonunu sağlayarak homojen bir çözelti elde edebilmek için, fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler, oda sıcaklığında 2 saat boyunca boynuz tipi ultrasonik karıştırıcı ile ultrasonik işleme tabi tutulmuşlardır.

Karbon nanotüpler yüzeylerinde birikebilen ve kararlı kolloidal dağılımın oluşmasına yardımcı olan yüzey aktif madde kullanımı ile su içinde çökmeden askıda tutulabilmektedirler. Yüzey aktif maddenin oluşturduğu itici kuvvet karbon yüzeyleri arasındaki van der Waals çekim kuvvetinin üstesinden gelir. Sodyum dodesil sülfat (NaDDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), lityum dodesil sülfat (LiDDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Li}$) ve sodyum dodesilbenzen sülfonat (NaDDBS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) en çok kullanılan yüzey aktif maddelerdir ve nano tüplerin yüzeylerinde elektriksel çift tabaka oluşturarak elektroforetik kuvvetlerin oluşumunu sağlarlar. Dolayısıyla, sıvı içinde birbirini iten yüzeyler ortaya çıkar ve nanotüpler askıda kalırlar. Bu çalışmada da ultrasonik işlem esnasında sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır ve vakum filtrasyon işlemi sırasında yapıdan su ile birlikte tamamen uzaklaştırılmıştır.

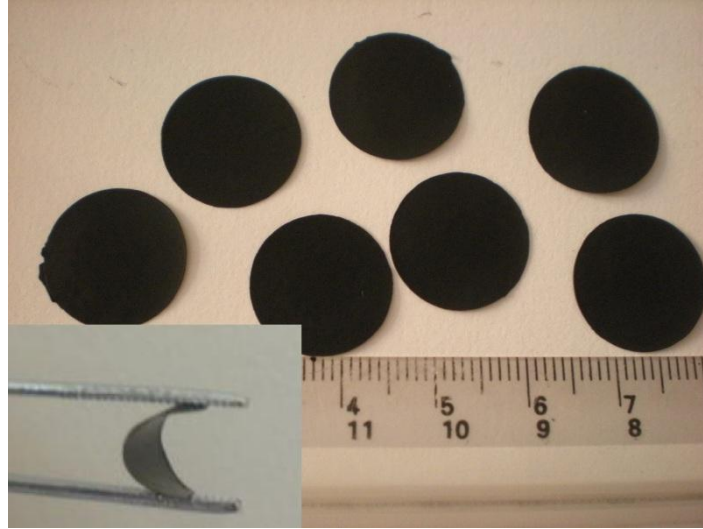
Ultrasonik homojenizasyon işleminden sonra karbon nano tüp kâğıtlar vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. Şekil.4.1' de buckypaper üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil. 4.1. Vakum filtrasyon esaslı karbon nanotüp kâğıt üretiminin şematik olarak gösterimi.

Karbon nano tüp süspansiyonu filtrasyon düzeneğine boşaltılmış ve 0.22 μm gözenek boyutlu polimer membran (zar) ile süzülmüştür. İlk süzülmenin ardından kullanılan yüzey aktif maddeyi yapıdan uzaklaştırmak için, karbon nano tüpler saf su ile birkaç defa yıkanmıştır. Filtrasyon işleminin ardından karbon nano tüpler buckypaper formunda zardan sıyrılmıştır. Üretilen karbon nanotüp kâğıtların her biri 16 mm çapında olup ağırlıkları 13 mg kalınlıkları ise 80 μm civarındadır.

Farklı oksidasyon kimyasallarının etkisi hakkında fikir sahibi olabilmek amacı ile üretilen her karbon nano tüp kâğıdın yoğunluğu hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre sülfürik/nitrik asit ile fonksiyonelleştirilmiş kâğıdın yoğunluğu 0.91 g/cm^3 , nitrik asit ile fonksiyonelleştirilmiş kâğıdın yoğunluğu 0.76 g/cm^3 , amonyum hidroksit/hidrojen peroksit ile fonksiyonelleştirilmiş kâğıdın yoğunluğu ise 0.69 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Üretilen kâğıtların morfolojik karakterizasyonu için FESEM ile analiz yapılmış, farklı fonksiyonelleştirme kimyasallarının karbon nano tüplerin termal davranışına etkisini belirlemek içinde TGA analizi uygulanmıştır. Bunların yanında karbon nano tüplerin duvarlarına ve uçlarına bağlanan fonksiyonel grupların varlığının doğrulanması için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2' de karbon nanotüp kâğıt altlıklara ait resim sunulmuştur.



Şekil. 4.2. Karbon nano tüp kağıtların boyutları ve esnekliği.

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplere bağlanan fonksiyonel grupları karakterize etmek için kullanılacak olan yöntemlerden biridir. Tez çalışmasında bu yöntem kullanılarak fonksiyonelleştirme işlemi uygulanan karbon nano tüpler analiz edilmiştir. Buradaki amaç fonksiyonelleştirme işleminin fonksiyonel grupların oluşumunu sağladığını doğrulamaktır. Analiz için çok küçük miktarda toz formunda alını potasyum bromür ile karıştırılmış ve peletler halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan peletler $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında analiz edilmişlerdir.

4.4. Elektrot Üretimi

Elektrot üretimi için fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) seçilmiştir. Saf silisyum elektrotlar ve kompozit elektrotlar (çalışma kapsamında üretilen karbon nanotüp kâğıtlar üzerine kaplanarak) doğru akım manyetik sıçratma tekniği ile üretilmişlerdir. Kaplama prosesinde kullanılan güç değerleri ise 150 W, 175 W ve 200 W olarak belirlenmiş , kaplamalar 5 ve 10 dakika olarak iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemine başlamadan önce kaplama haznesi mekanik pompa vasıtası ile 5 Pa basınca indirilmiş daha sonra turbo moleküler pompa kullanılarak 10^{-4} Pa basınca düşürülmüştür. Kaplama işlemi argon (%99.999 saflıkta)

atmosferinde gerçekleştirilmiş olup turbo moleküler pompa ile vakum altına alma işleminden sonra kaplama haznesi argon gazı ile basınç 0.5 Pa basınç olacak şekilde doldurulmuştur. Kaplama işlemi esnasında altlıklara ısıtma işlemi uygulanmamış olup hedef malzemesi ile altlıklar arası mesafe 13.5 cm olarak sabit tutulmuş ve altlıklar biriktirme süresince sabit hızla hedef malzemesine paralel şekilde döndürülmüştür. Kaplama için kullanılan hedef malzemesi % 99.99 saflıkta 2 inç çapında silisyumdur.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrot malzemelerinin mikro yapıları pil performansı üzerine etkisi büyüktür. Özellikle silisyum gibi pilin elektrokimyasal döngüsü sırasında yüksek oranda hacimsel değişime uğrayan anotlar için çok daha büyük önem kazanmaktadır. Hacimsel değişimlerden dolayı meydana gelen kapasite kayıpları ve pil ömrünün azalması, bu tür anotların mikro yapılarının geliştirilmesi ve kompozit anotlar üreterek özel mikro yapıların üzerine araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Tez çalışmasında üretilen kompozit elektrotlar karbon nano tüp kâğıt üzerine ince bir silisyum tabakası kaplanarak üretildiği için gözenekli yapıya sahiplerdir. Gözenekli yapı hacimsel genişlemeye imkân tanıyacak yeterli boşluğu sağlarken anot genişmeden dolayı meydana gelebilecek hasardan korunmuş olacak ve bütünlüğünü koruyacaktır. Bu çalışmada mikro yapısal analizler için *Jeol JSM-7000* alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ve *Jeol JSM-6060 LV* ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, üretilen kompozit anotların ve saf silisyum anotların mikro yapıları incelenmiştir.

4.6. Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS) ve X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

Filmlerin kristal yapıları X-ışınları diffraksiyon analizi (XRD) (Rigaku D/MAX 2000) tekniği ile incelenmiştir. XRD analizi kaplanmamış karbon nanotüp kağıda, silisyum kaplanmış karbon nano tüp kağıda ve 100 çevrimlik şarj/deşarj analizine tabi tutulmuş silisyum kaplı karbon nanotüp kağıda uygulanmıştır. Silisyum varlığı EDS harita analizi ile doğrulanmıştır.

4.7. CR2016 Tipi Pillerin Hazırlanması

Pil performansının belirlenmesi için kullanılacak olan CR2016 tipi lityum iyon test hücreleri Ar gazı ile doldurulmuş *MBraun* marka glove box içerisinde üretilmişlerdir. Pillerde kullanılan referans elektrot lityum metali hava ve nem ile karşılaştığında çok hızlı şekilde korozyona uğradığı için glove box sisteminin kullanılması gereklidir. Çalışma için kullanılan sistemde oksijen ve nem değerlerinin her ikisi de 0.5 ppm altında tutulmuştur. Test hücrelerinde lityum metali referans elektrotuna karşı mevcut çalışmada üretilmiş olan saf silisyum ve silisyum/karbon nanotüp kompozit elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki iyonik iletkenliği sağlaması amacı ile kullanılan elektrolit % 50 dimetil karbonat ve % 50 etilen karbonat içerisinde çözülmüş LiPF_6 tuzundan meydana gelmektedir. Elektrotların temasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren mikro gözenekli polipropilen *Cellgard* separatör kullanılmıştır. CR2016 tipi buton pil kasasına dizilen pil bileşenleri bir hidrolik pres ve CR2016 piller için üretilmiş bir kalıp yardımıyla kilitlemiş ve elektrokimyasal testler için buton pil şeklinde hazır hale getirilmiştir.

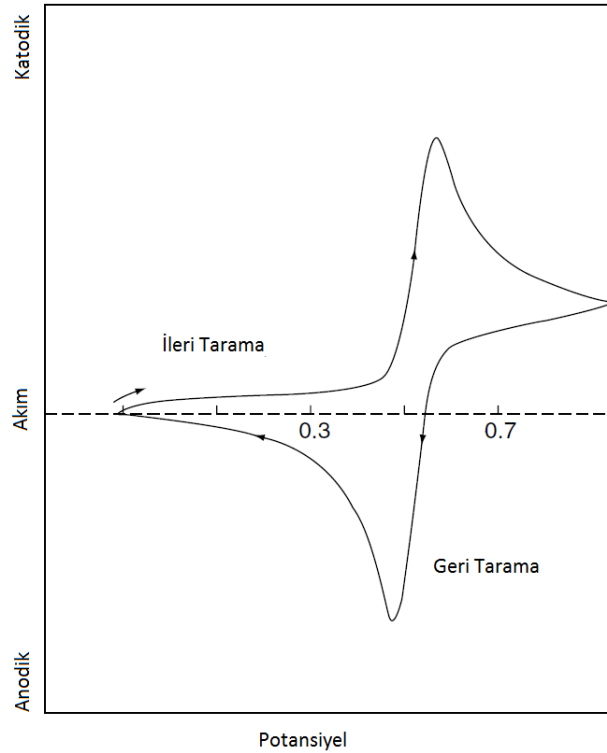
4.8. Çevrimsel Voltametri (CV)

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 voltametri (CV) tekniği, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal alışveriş reaksiyonlarının doğası hakkında önemli bilgiler veren bir yöntemdir. CV yöntemi iki sabit voltaj değeri aralığında (örneğin 0.05V-2V), 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 farklı malzemelerle hangi voltaj değerinde alışveriş yaptığını

anlamak mümkündür çünkü her malzemenin alaşım yaptığı voltaj değeri farklıdır. Bu durum özellikle kompozit anot mimarilerinde çok faydalı bir durum halini almaktadır. Çevrimsel voltametri tekniğinin kullanımı ile elde edilen veri temel olarak belirli voltaj aralığında iki yönlü tarama ile elde edilmiş akım-voltaj eğrileridir.

Şekil 4.3' te tek potansiyel değerindeki çevrim esnasında tersinir bir redoks çiftinden elde edilmesi beklenen veriler sunulmuştur. Başlangıçta negatif yönde gerçekleşen voltaj değeri yarı çevrim için seçilmiştir ve başlanan potansiyel değerinde indirgenme gerçekleşmemektedir. Uygulanan potansiyel değeri redoks prosesinin karakteristik voltaj değerine yaklaştıkça, tepe noktasına erişilene kadar katodik akım yükselmiştir. Daha sonra potansiyel tam ters yönde uygulanmıştır. Geriye doğru tarama esnasında indirgenme işlemi tersine dönmüş ve yükseltgenme gerçekleşerek anodik pik elde edilmiştir.



Şekil 4.3 Tersinir bir redoks reaksiyonuna ait tipik çevrimsel voltamogram [100].

Şekil 4.4 'de bu çalışmada çevrimsel voltametri testlerini uygulamak için kullanılan *Gamry Reference 3000* tipi potansiyostat görülmektedir. Bu çalışmada üretilen

silisyum kompozit anotlar ve ince film anotlar çevrimsel voltametri tekniği ile 0.01-2 V aralığında, 0.5 mV/s tarama hızlarında test edilmiştir.



Şekil 4.4 Tez çalışmasında kullanılan *Gamry Reference 3000* tipi potensiyostat.

4.9. Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri

Bu yöntemde, üretilen piller ilk olarak açık devre voltajından başlayarak deşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj ve deşarj edilir.



Şekil 4.5 Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan elektrokimyasal analiz cihazı.

Bu voltaj aralığı öncelikle lityum ile alaşımın meydana geldiği ve bozulduğu voltaj değerleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir. Voltaj değerlerini bu aralıkların dışında tutmak, hızlı voltaj artışından dolayı çok fazla etkilemeyecektir. Yöntemde, şarj ve deşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Elde edilen sonuçlardan

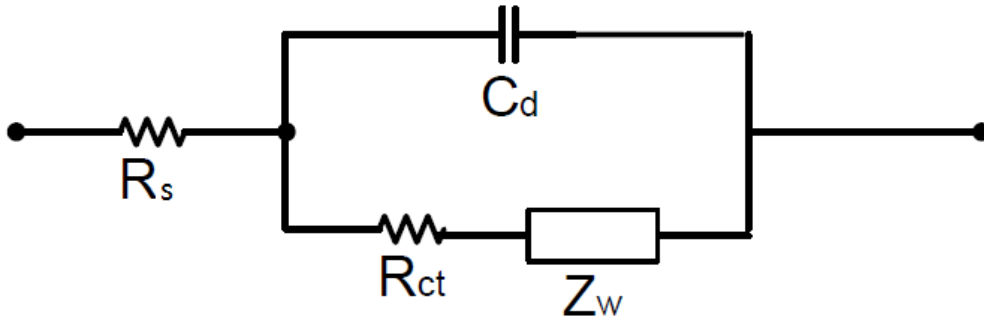
elektrotun kapasitesi birim ağırlık, birim yüzey alanı cinsinden ifade edilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Şekil 4.5' de galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan *MTI BST8-MA* tipi elektrokimyasal analiz cihazı gösterilmektedir.

Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 0.2-2 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir. Silisyum/karbon nanotüp elektrotlar 100 çevrim silisyum ince film elektrotlar ise toplam 60 çevrim uygulanarak test edilmiştir.

4.10. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)

Empedans spektroskopisi elektrotların incelenmesi ve elektrokimyasal reaksiyonların hızlarını anlamak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Empedans, bir devreden akım geçtiğinde karşılaşılan, direnç elemanlarının, kapasitörlerin ya da endüktörlerin birleşimlerinden oluşan karmaşık dirençtir. Elektrot ve çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen eş değer devre elemanları kullanılarak modellenilebilir. Bu yöntemin en ilgi çekici tarafı ise, piller ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama sistemlerinin her bir adımına/reaksiyonuna ait empedans araştırmasının yapılabildiği bir yöntem oluşudur. Böylece bu teknik ile münferit bileşenlerden meydana gelmiş ideal bir devre ile gerçek bir sistemin davranışları arasında bağlantı kurmak mümkün olmaktadır. Empedans analizi elektrot malzemelerinin iyonik ve elektronik iletkenlikleri hakkında bilgi sağlayabilir [100, 104].

Hücre bütünlüğünü bozmadan analiz yapabilmek için, hücreyi bütün (birleştirilmiş) olarak analiz etmek gerekmektedir. Elektrokimyasal sistem dinamiklerinin incelenebilmesi için pilin elektrokimyasal yöntemler ile elde edilebilir değerler ile ifade etmek gerekmektedir. Şekil 4.6 bu şekilde ifade edilmiş bir hücrenin devre şemasını göstermektedir.



Şekil 4.6. Klasik eşdeğer devre empedans modeli [105].

Elektrolit direnci (R_s): Elektrolit çözeltisinin ohmik direncidir. Çözelti direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktördür. İyonik bir çözeltinin direnci iyonik bileşime, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir.

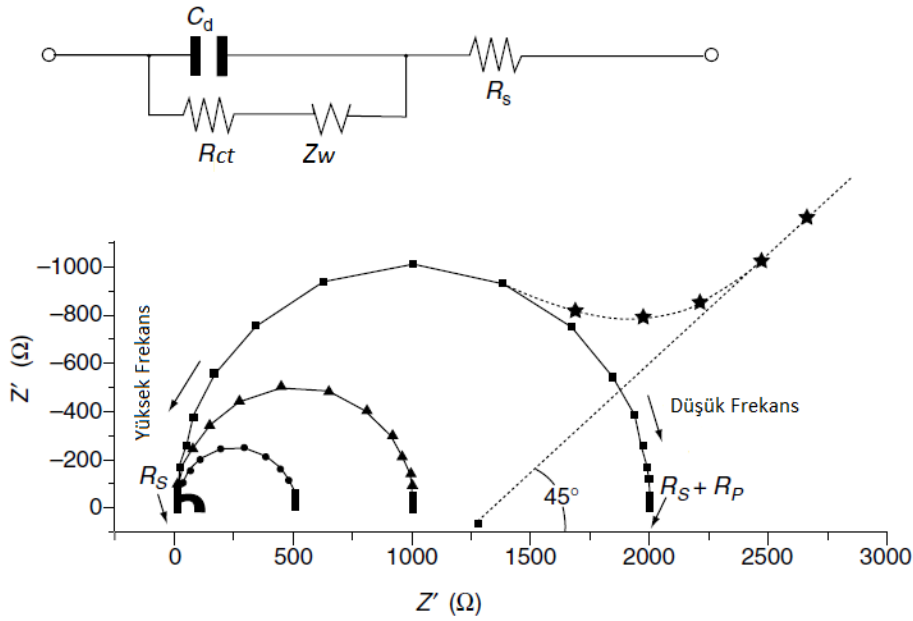
Çift tabaka kapasitansı (C_d): Elektriksel çift tabaka kapasitansı, elektrot ile onu çevreleyen elektrolit ara yüzünde oluşmaktadır. Bu çift tabaka kapasitesi çözülden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır. Çift tabakadaki elektrottan angstrom düzeyindeki uzaklıkta iyonların yükü elektrotun sahip olduğu yükün tersidir.

Elektron Transfer Direnci (R_{ct}): Eğer bir elektrotun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot polarize olur. Bir elektrot polarize olduğunda ise akım elektrot yüzeyinde akar. Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci (R_{ct}) ortaya çıkmaktadır.

Difüzyon, Warburg empedansı (Z_w): Difüzyon, Warburg empedansı olarak bilinen empedansı meydana getirmektedir. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı küçüktür çünkü difüzyon reaktanları çok uzağa doğru hareket edemezler. Düşük

frekanslarda ise reaktanlar daha uzağa difüze olduklarından dolayı Warburg empedansları artmaktadır[105]ve [100].

Empedans, ohm kanununun uygulanması ile türetilmiştir ve Z' gerçek değeri ile Z'' hayali değerden meydana gelmektedir. Empedans spektroskopisi tekniğinde elektrokimyasal hücreye düşük genlikli sinüzoidal voltaj sinyali uygulanarak akım tepkisi ölçülür. Elde edilen veriler, hayali değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu *Nyquist* eğrileri olarak sunulur. Bu eğriler ara yüzeyler ve elektron transfer reaksiyonları hakkında detaylı bilgi içerirler. Nyquist eğrileri genellikle eksen üzerinde duran yarı bir yarı daire ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır. Şekil 4.7' de bir Nyquist eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Nyquist eğrisi şeklinde sunulan empedans spektrumu ile birlikte eş değer devre [100].

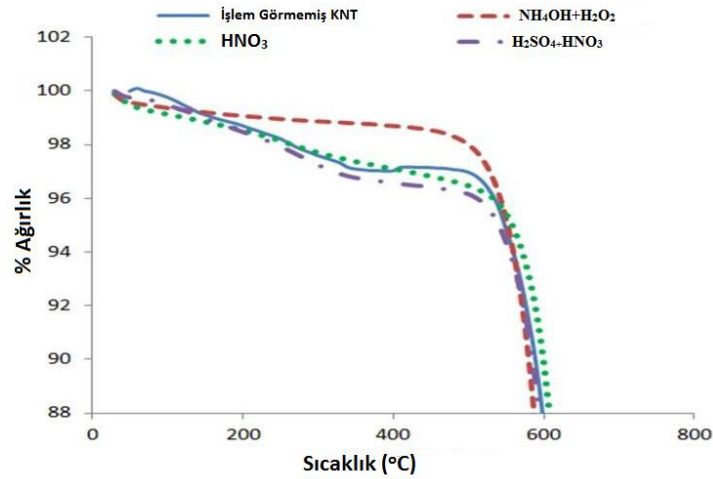
Yüksek frekanslarda görülen yarı daire kısmı elektron transferinin kısıtlı olduğu sürece karşılık gelmekteyken eğrini düşük frekans bölgesi olan düz kısmı difüzyonun kısıtlı olduğu süreci temsil etmektedir. Böyle bir eğriden elektron transfer kinetiğine ve difüzyonal özelliklere dair veri elde etmek mümkündür. Çok hızlı elektron transferi durumunda eğri sadece lineer kısımdan oluşacakken çok yavaş elektron transferi durumunda ise geniş bir yarı daireden oluşur. Bu yarı dairenin çapı elektron transfer direncine eşittir [100].

Çalışmada silisyum kompozit anotlar ve silisyum ince film anotlar için yapılan empedans analizlerinde 1MHz başlangıç frekans değeri ve 0.1 Hz son frekans değeri aralıkları kullanılmıştır. Yöntem potansiyostatik yani sabit voltaj değerinde gerçekteşirilmıştir. Empedans analizlerinde çevrimsel voltametri analizleri için kullanılan *Gamry Reference 3000* tipi potansiyostat kullanılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz farklı fonksiyonelleştirme kimyasallarının çok duvarlı karbon nano tüplerin termal bozulma davranışları üzerine etki derecesini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil.5.1’de işlem görmemiş ve fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplere ait TGA sonuçları sunulmuştur.

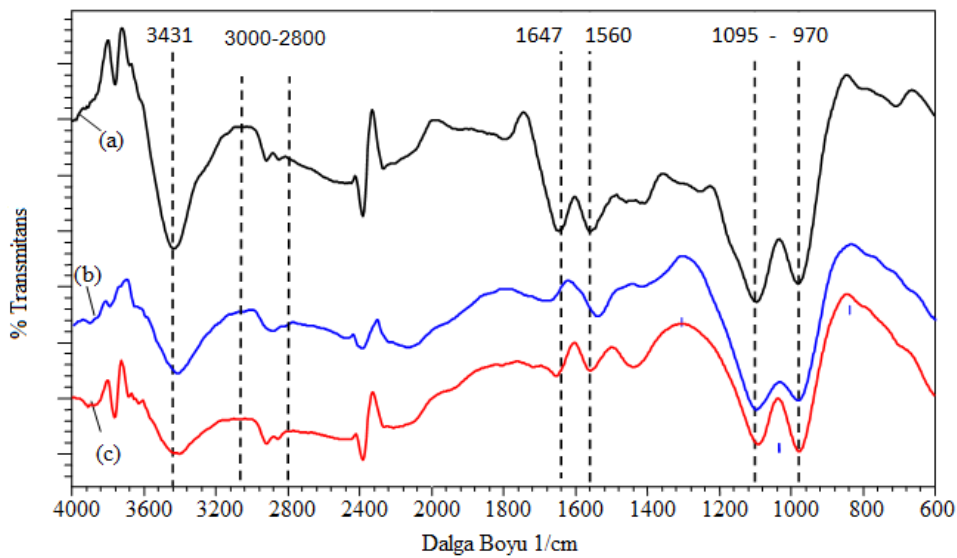


Şekil. 5.1. Karbon nano tüplere ait TGA sonuçları.

Sülfürik/nitrik asit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş örnek en düşük termal dayanımı göstermiş olup nedeni en yüksek fonksiyonelleştirme etkisi ile uç ve duvarlarda oluşan yüksek miktarda karboksil gruplarıdır. 400-550°C sıcaklıkları arasında meydana gelen ağırlık kaybı hidroksil gruplarının eliminasyonu ile açıklanabilir [106]. Beklenildiği gibi bu kademedeki en düşük ağırlık kaybı amonyum hidroksit/hidrojen peroksit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplerde meydana gelirken, en yüksek ağırlık kaybı en yüksek miktarda fonksiyonel grup oluşumundan dolayı sülfürik/nitrik asit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplerde meydana gelmiştir.

5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi karbon nanotüpler üzerindeki fonksiyonel grupların karakterizasyonu için genelde kullanılan bir yöntemdir. Şekil.5.2’ de fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplere uygulanmış FTIR analizinin sonuçları gösterilmiştir. Spektrumda yer alan farklı piklerden bazıları açıkça fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir.

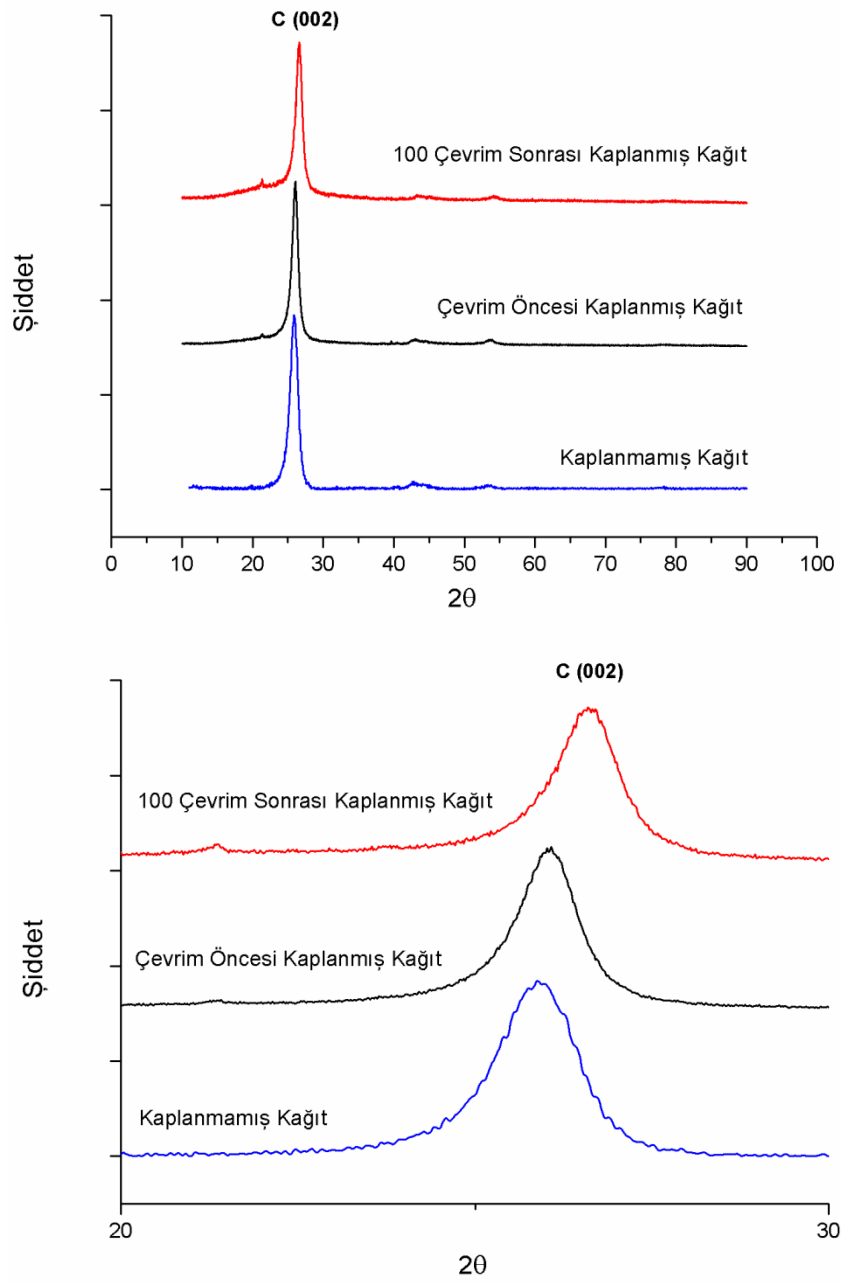


Şekil 5.2. Fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin FTIR spektrumu. a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.

3431 cm^{-1} dalga boyunda spektrum karboksil gruplarındaki hidroksiller ile ilişkili olan güçlü bir pik göstermekte, bu pik karboksil gruplarının varlığına işaret etmektedir. 3000-2800 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikler C-H bağlarının titreşimine karşılık gelmektedir. 1647 cm^{-1} dalga boyundaki pik karbonil gruplarının oluşumu ile ilişkili olup, 1560 cm^{-1} dalga boyundaki pik karbon nanotüp iskelete karşılık gelmektedir. Son olarak 1095-970 cm^{-1} dalga boyları arasındaki piklerin ise –C-O bağlarının titreşiminden kaynaklandığı bilinmektedir [106]. Diğer taraftan herhangi bir oluşuma atfedilemeyen ve 3760 ve 2380 cm^{-1} dalga boyları arasındaki piklerin ise çok duvarlı karbon nano tüplerin üretim aşamasından gelen ve saflaştırma kademesinde giderilemeyen demire ait olduğu düşünülmektedir.

5.3. Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) ve X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

XRD analizleri sonucunda paslanmaz çelik altlıktan ve karbon nano tüplerden alınan pikler (002) hariç pik alınmadığı için kaplamaların amorf silisyum (a-Si) şeklinde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Şekil 5.3' te kaplanmamış karbon nanotüp kağıda, çevrim öncesi silisyum kaplanmış karbon nanotüp kağıda ve kaplanmış karbon nanotüp kağıda 100 çevrim ardından uygulanmış XRD analizi grafiği verilmiştir.



Şekil 5.3. Kompozit anotlara ve karbon nanotüp kağıda ait XRD analizi sonuçları.

Literatürde yer alan çalışmalarda amorf silisyumun kristalin silisyuma göre elektrokimyasal çevrime daha dayanıklı olduğu bahsedilmektedir. Bunun nedeni amorf yapının kristal yapıya göre Li^+ iyonlarının geçişine daha fazla izin verecek açıklığa sahip olması ve amorf yapıda meydana gelen hacimsel genişlemenin daha az oluşudur. Bu yüzden amorf silisyum hacimsel değişimlere karşı daha dayanıklı ve çevrim ömrü kristali silisyuma göre daha uzundur [45, 77].

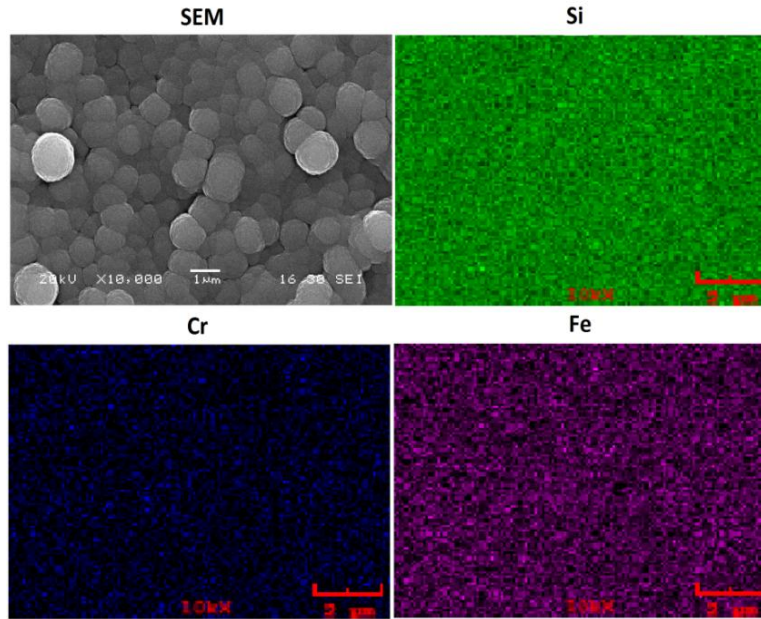
XRD sonuçlarına göre kaplanan kompozit anottaki ve 100 çevrim sonrası kompozit anottan alınan sonuçlarda karbon nano tüpe ait piklerin sağa doğru kaydığı ve düzlemler arası mesafenin azaldığı anlaşılmaktadır. Kaplama ardından düzlemler arası mesafenin azalması, silisyumun karbon nano tüpe iyi bir şekilde tutunduğunu işaret etmektedir. Bunun yanında anoda 100 çevrim sonrası uygulanan XRD analizi sonuçlarında görülen düzlemler arası mesafenin kısılması çevrim esnasında karbon nano tüplerin silisyumda meydana gelen hacimsel genişlemeyi engellediği, yük taşıdığı anlamına gelmektedir. Yük taşıma esnasında meydana gelen basma gerilmeleri karbon nano tüp kristal yapısında düzlemler arası mesafenin azalmasına neden olmuştur. Kompozit anotlarla sağlanan performans artışının nedeni karbon nano tüplerin hacimsel değişim ile meydana gelen yükü taşımasıdır.

Tablo 5.1. XRD sonuçlarına göre difraksiyon açısında ve düzlemler arası mesafedeki değişim.

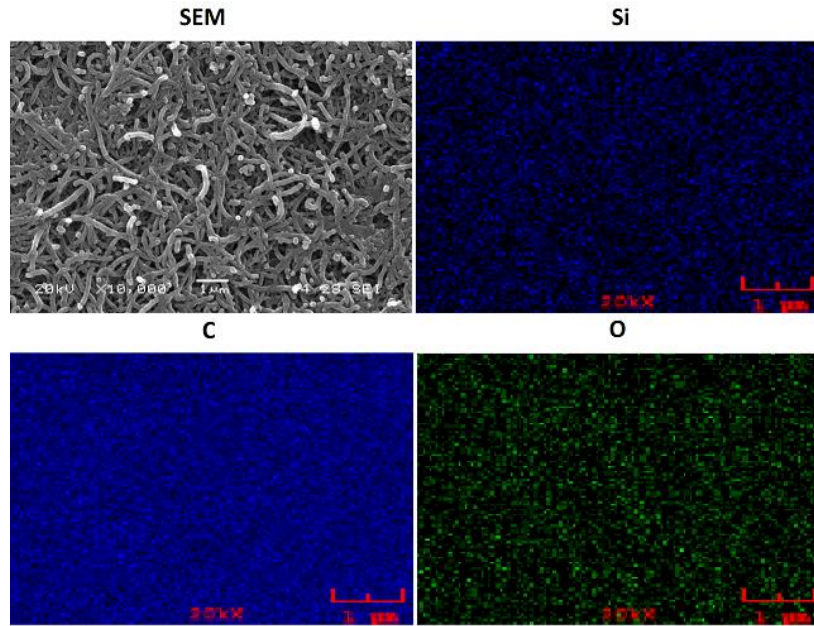
Numune	2θ	$d(\text{Å})$
Karbon Nanotüp Kâğıt	23.33	3.80
Çevrim Öncesi Kompozit Anot	26.08	3.41
100 Çevrim Sonrası Kompozit Anot	26.60	3.34

Şekil. 5.4 ve Şekil 5.5' te sırası ile ince film elektrotlara ve kompozit elektrotlara ait EDS haritalama analizi sonuçları gösterilmiştir. Analiz sonuçlarından gerçekleştirilen kaplama işleminde oldukça ince boyutlu olduğu anlaşılan silisyum tanelerinin her iki tip altlık için homojen şekilde dağıldığı, silisyum atom haritalamasının sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bunun yanında ince filmlerin EDS analizi sonuçlarında tespit edilen demir ve krom paslanmaz çelik altlıktan gelirken, kompozit anotlarda görülen karbon ve oksijen karbon nano tüp kâğıttan gelmektedir. Kompozit anotlarda tespit edilen

oksijen atomlarının nedeni, kâğıt üretimindeki fonksiyonelleştirme işleminde karbon nano tüplere bağlanan oksijen içerikli gruplardır.



Şekil. 5.4. İnce film anotlara ait EDS haritalama analizi sonuçları.

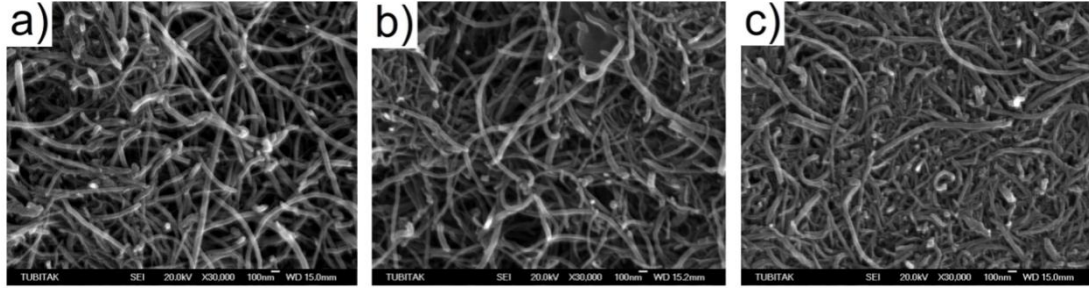


Şekil 5.5. Kompozit anotlara ait EDS haritalama analizi sonuçları.

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM)

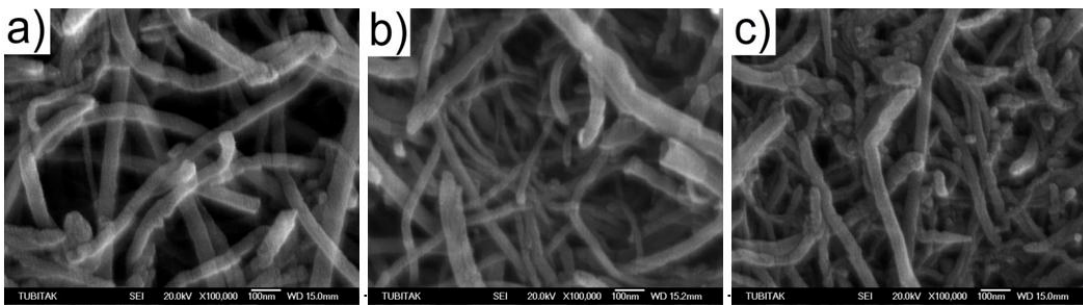
Çalışmada üretilen karbon nanotüp kâğıtların hepsi elle tutulabilecek mukavemete ve fonksiyonelleştirme işlemine bağlı olarak farklı esnekliğe sahiptir. Şekil 5.6 ve Şekil

5.7' de kâğıtların alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile elde edilmiş görüntüleri sunulmuştur.



Şekil. 5.6. Buckypaperların X30000 büyütmedeki FESEM görüntüleri. a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.

Buckypaper resimleri, karbon nanotüp ağının tüp uçlarındaki birleşme ile meydana gelen nanotüp iplerinden oluştuğunu göstermektedir. Karbon nano tüp uzunlukları ve buckypaper yapıları homojen olmakla beraber, farklı fonksiyonelleştirme işlemine bağlı olarak değişen gözenek boyutlarına sahip olduğu ortaya çıkmıştır. TGA sonuçlarının da desteklediği gibi FESEM sonuçlarından da en etkili fonksiyonelleştirme işleminin sülfürik asit/nitrik asit karışımı ile gerçekleştiği anlaşılmıştır. Burada daha etkin fonksiyonelleştirmeye işaret eden veri ise daha az porozite miktarı ve daha fazla bütünlüğe sahip yapıdır. Şekil. 5.7' de kâğıtların daha yüksek büyütmedeki görüntüleri sunulmuştur.

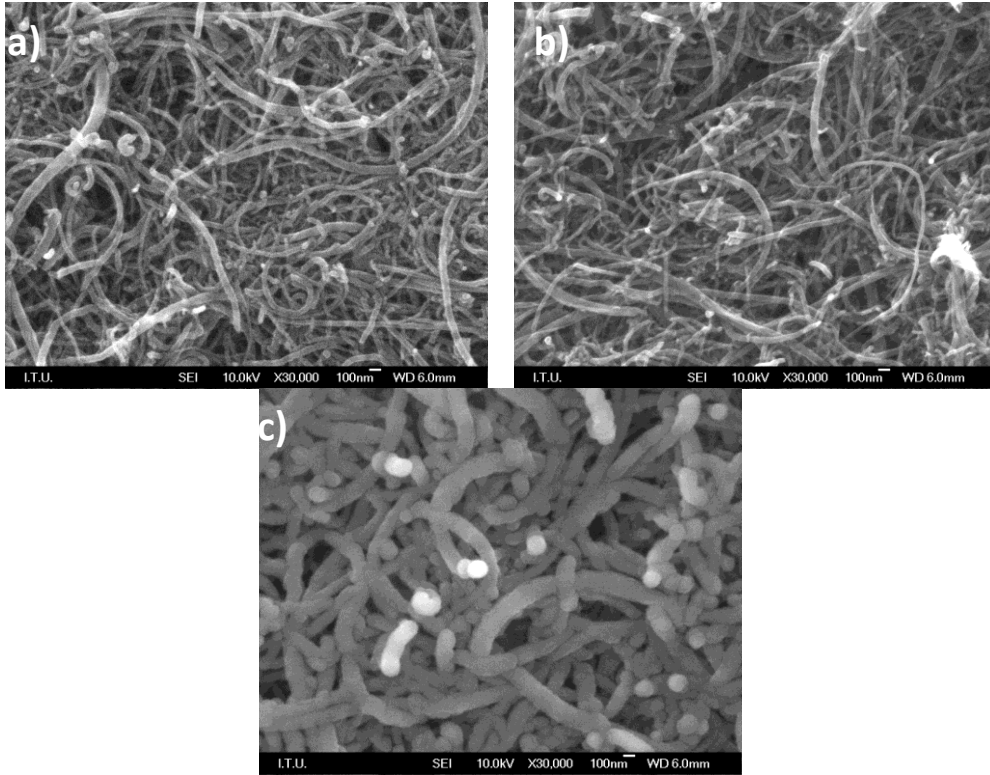


Şekil.5.7. Buckypaperların X100000 büyütmedeki FESEM görüntüleri. a) amonyum hidroksit/hidrojen peroksit, b) nitrik asit, c) sülfürik asit/nitrik asit.

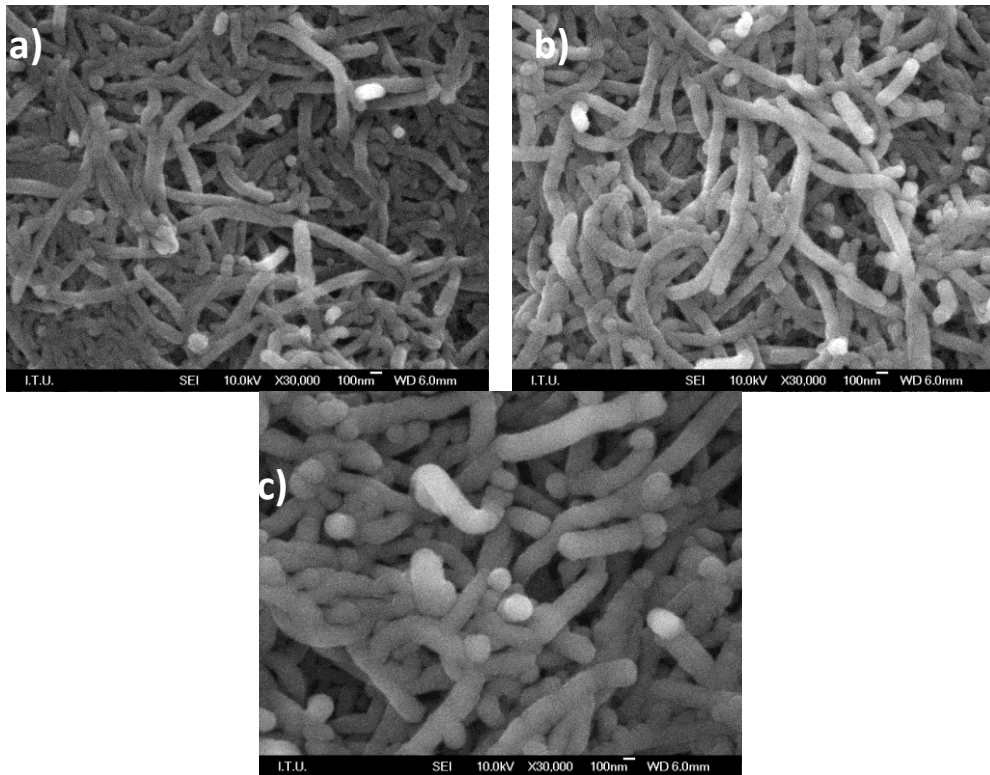
Burada yapı daha açıkça görülmekte ve amonyum hidroksit/hidrojen peroksit karışımı ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplerden üretilen kâğıdın en düşük oksidasyon etkisi sebebi ile en yüksek porozite miktarına sahip olduğu

anlaşılmaktadır. Anot üretimi için en uygun yapı yeterli mukavemetin yanında yapıya homojen olarak dağılmış gözenek içeren ve yüksek mekanik mukavemete sahip karbon nanotüp kâğıt yapısıdır. Yapılan çalışmada en fazla gözenek içeren kâğıtlar amonyum hidroksit/hidrojen peroksit çözeltisi ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nano tüplerden elde edilmiştir. Gözenekli yapının avantajı pilin çalışması esnasında elektrodun yüzey alanını arttırması böylece elektrolitin daha fazla aktif malzeme ile reaksiyona girebilmesini sağlamasıdır. Bunun yanında gözenekli yapının silisyumun lityum ile alaşımlanması ve dealaşımlanması sırasında meydana gelen hacimsel genleşmeyi karşılayabilmesi bu yapının avantajıdır. Fakat sülfürik asit/nitrik asit çözeltisi ile üretilen karbon nanotüp kâğıtların dışında hiçbiri kaplama işleminin ardından pil üretimi esnasında bütünlüğünü koruyabilecek mekanik dayanıma sahip değildir. Tez çalışmasında anot üretiminde kullanılmak üzere sülfürik asit/nitrik asit çözeltisi ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Üretilen karbon nano tüp kâğıtlar kompozit anot üretmek üzere doğru akım manyetik sıçratma tekniği ile kaplanmıştır. Şekil 5.8 ve 5.9' da farklı güçlerde üretilmiş sırası ile 5 dk. ve 10 dk. süre ile sıçratma yapılan kompozit anotların FESEM görüntüleri sunulmuştur. Şekillerde açıkça görüldüğü gibi kaplama işlemi sonucunda, silisyum karbon nano tüp kâğıt üzerine homojen şekilde birikmiştir. Kompozit yapısı iç kısımda karbon nanotüpler üst kısımda ise bunların etrafını ince bir tabaka şeklinde sarmış olan silisyumdan oluşmaktadır. Aynı zamanda karbon nano tüp kâğıdın sağlamış olduğu gözenekli yapı, resimlerden görüldüğü gibi kaplama sonrasında da kompozit yapısına aktarılmış durumdadır. Yüksek büyütmede alınan FESEM görüntüsünde nano tüpler üzerine kaplanmış olan silisyumun çok ince nano yapıları partiküllerden oluştuğu da görülebilmektedir. Bunun yanında artan süre ve güç ile birlikte karbon nano tüplerin üzerinde biriken silisyum miktarının dolayısı ile kaplama kalınlığının da arttığı görülmektedir.



Şekil 5.8. 5 dk. Süre sıçratma yapılarak üretilen kompozit anotların X30.000 büyütmede FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W.



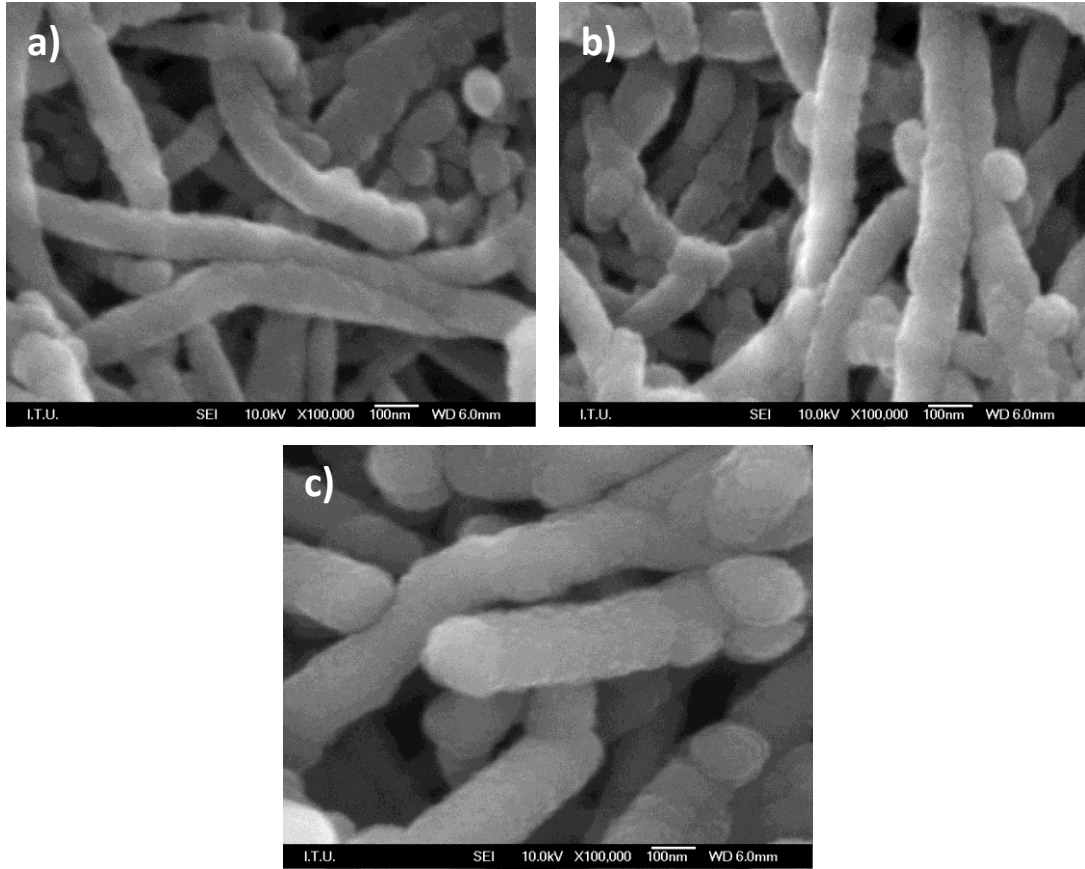
Şekil 5.9. 10 dk. Süre sıçratma yapılarak üretilen kompozit anotların X 30.000 büyütmede FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W.

Şekil 5.10' da farklı DC sıçratma güçlerinde ve 10dk süre ile yapılan kaplamalardan X100.000 büyütmede görüntüler sunulmaktadır. Görüldüğü gibi her üç sıçratma parametresi için de gözenekli kompozit yapısı elde edilmiştir. Yüksek büyütmede karbon nano tüplerin üzerine biriken silisyumun çok küçük nano taneciklerden meydana geldiği anlaşılmaktadır.

Li iyon piller için metal oksit veya silisyum esaslı elektrot tasarlanması, üretilmesi ve uygulaması sırasında yüksek deşarj kapasiteleri ve uzun çevrim ömrü için aşılması gereken engeller mevcuttur. Geleneksel olarak kullanılan karbon esaslı anotlara alternatif olması düşünülen yüksek spesifik kapasiteli metal oksit ve silisyum esaslı anotlarda ilk çevrim sırasında oluşan geri dönüşümsüz kapasitenin azaltılmasına, Li iyonlarının anotta konuklanması sırasında ortaya çıkan yüksek hacim değişimi ve buna bağlı olarak meydana gelen elektrot parçalanmasının önüne geçebilmek için değişik yöntemler ve değişik morfolojide elektrotlar öngörülmektedir. Bunlar;

- İnce film elektrotlar üreterek Li konuklanması ile oluşan hacim artışı ve gerçekleşen gerilmenin düzlemsel gerilme olarak tolere edilmesi [109],
- Nano boyutlu eş eksenli taneler, tek boyutlu nano çubuklar, teller ve tüpler şeklinde anot aktif malzemesinin üretilip nano poroziteli yapı elde etmek ve hacimsel genişlemenin nano porlarda elimine edilmesi[90],
- Hacimsel genişlemenin ortaya çıkardığı gerilmenin aktif olmayan bir katkı tamponu ile azaltılması[94],
- Bir iskelet altlık kullanarak gerilmenin karbon fiber, karbon nanotüp veya grafen levhaları gibi takviye elemanları ile kompozit yük transferi mekanizması metodu ile aktif malzemedan uzaklaştırılması [87],

Bu çalışmada üretim işlemleri sonucunda pil performansının artırılması adına arzulanan kompozit elektrot yapısı elde edilmiştir. Bu yapının pil performansını yukarıda verilen mekanizmalar yardımıyla artırması beklenmektedir. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip karbon nanotüp kâğıt, kullanılabilir çelik ya da bakır gibi bir akım toplayıcıya göre hem daha yüksek elektriksel iletkenliğe yol açmakta, hem de pilin daha hafif olmasını sağlamaktadır.

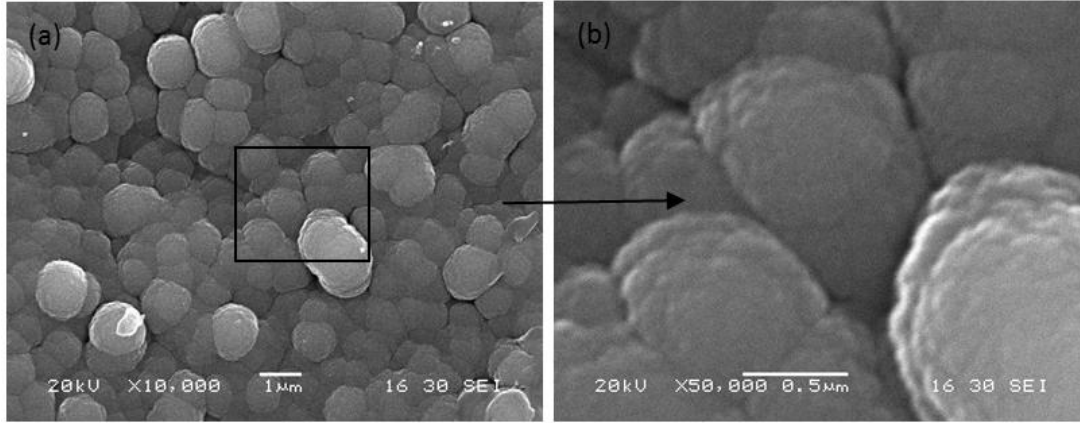


Şekil 5.10. 10 dk. Süre ile üretilmiş kompozit anotların X100.000 büyütmedeki FESEM görüntüleri. a) 150W, b) 175W, c) 200W.

Gözenekli kompozit yapısı çevrim esnasında silisyumda meydana gelebilecek hacimsel değişimleri karşılayabilecek yeterli alan sağlamaktadır. Hacimsel değişim bu alan içerisinde meydana gelmekte ve çatlamlar ya da kırılmalar oluşmaksızın anodun bütünlüğünün korunmasını temin etmektedir [110]. FESEM görüntülerinden görüldüğü gibi aktif malzemenin nano boyutlu partiküllerden oluşması, yapının hacimsel genişlemelerden kaynaklanan gerilmelere daha dayanıklı hale gelmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda hem porozite hem de kaplamanın nano partiküllerden oluşması aktif malzeme yüzey alanını artırarak lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltmakta, reaksiyonların daha kolay ve verimli meydana gelmesini sağlayarak pil performansına katkıda bulunmaktadır [81].

Tez çalışması kapsamında üretilen diğer bir anot tipi olan takviye edilmemiş saf silisyum anotlara ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.11’ de sunulmuştur. Yüksek büyütmedeki görüntüden anlaşılacağı gibi saf silisyum ince film kaplamada nano boyutlu partiküllerden meydana gelmektedir ve mikro yapı

silisyum anot kullanımına daha yüksek kapasite ve daha uzun çevrim ömrü gibi avantajları vardır.[109].



Şekil 5.11. Paslanmaz çelik üzerine yapılan silisyum kaplama ile üretilmiş silisyum ince film anotların (a) düşük (b) yüksek büyütmede olmak üzere taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Yapılan kaplamaların kalınlığının ölçümü her bir anot üretiminde kaplama haznesine yerleştirilen cam altlık üzerinden alınmıştır ve anotlardaki aktif madde miktarı cam altlıklarda biriken madde miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Hesaplamalarda silisyumun yoğunluğu 2.33 g/cm^3 kabul edilmiştir. Pil üretiminde kullanılan saf silisyumun ve kompozit anotların yüzey alanları 1.96 cm^2 olmakla beraber madde miktarları yoğunluk-hacim-kütle ilişkisi ile hesaplanmıştır.

Yüzey profilometresi ile yapılan kalınlık ölçümlerinde kompozit anotlara ve ince film elektrotlara ait cam altlıktaki kaplama kalınlıkları ve aktif madde miktarları Tablo 5.2, 5.3 ve 5.4' te sunulmuştur.

Tablo 5.2. 5 dk. süre ile üretilen kompozit elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalınlıkları ve aktif madde miktarları.

Kaplama Gücü	Kalınlık (nm)	Aktif Madde Miktarı (mg)
150W	270	0.12
175W	320	0.14
200W	560	0.25

Tablo 5.3. 10 dk. süre ile üretilen kompozit elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalınlıkları ve aktif madde miktarları.

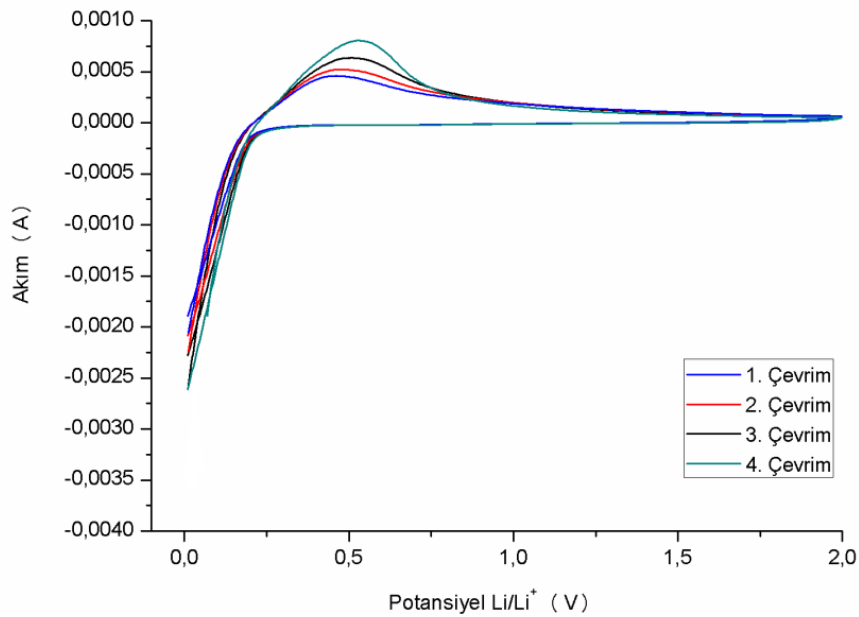
Kaplama Gücü	Kalınlık (nm)	Aktif Madde Miktarı (mg)
150W	570	0.26
175W	680	0.31
200W	850	0.39

Tablo 5.4. İnce film elektrotların yüzey profilometresi ile ölçülmüş alınlıkları ve aktif madde miktarları.

Kaplama Gücü	Kalınlık (nm)	Aktif Madde Miktarı (mg)
150W	550	0.25
175W	700	0.32
200W	850	0.39

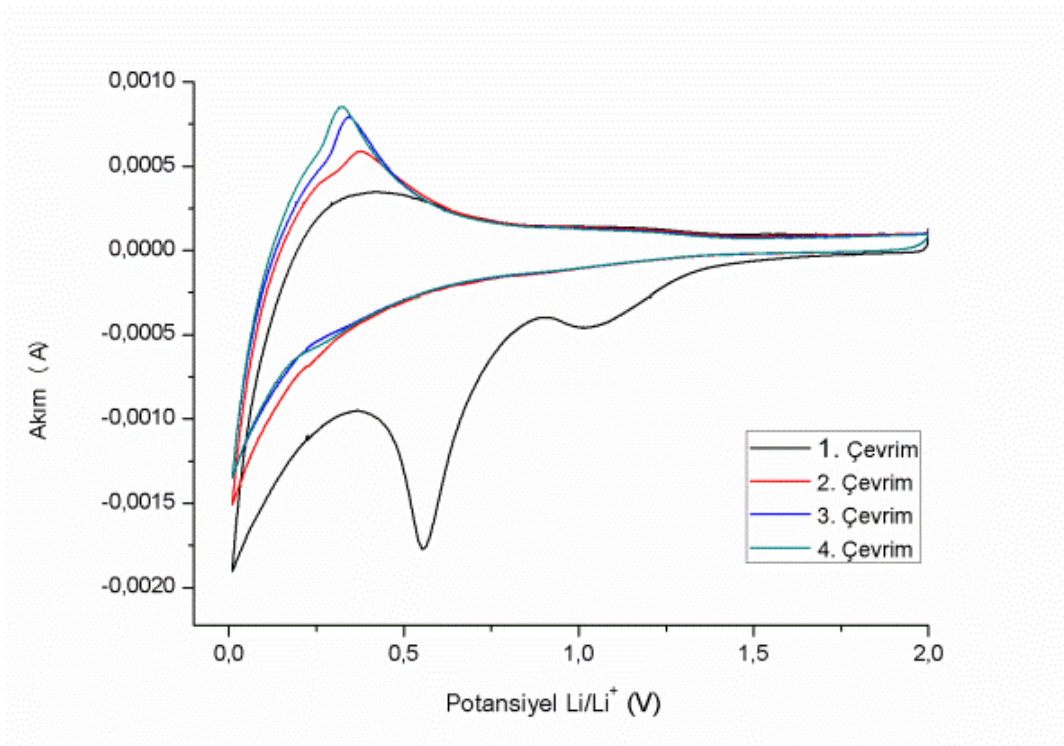
5.5. Çevrimsel Voltametri (CV)

Silisyum ince film ve kompozit anotların çevrimsel voltametri analizi sonuçları aşağıdaki şekillerde sunulmuştur. Uygulanan çevrimsel voltametri tekniği ile lityumun silisyum ile yaptığı birleşme ve ayrılma reaksiyonlarının hangi voltaj değerlerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekil 5.12 ve 5.13'te ince film anoda ve kompozit anoda ait çevrimsel voltametri sonuçları sunulmuştur.



Şekil 5.12. İnce film anoda ait çevrimsel voltametri analizi grafiği.

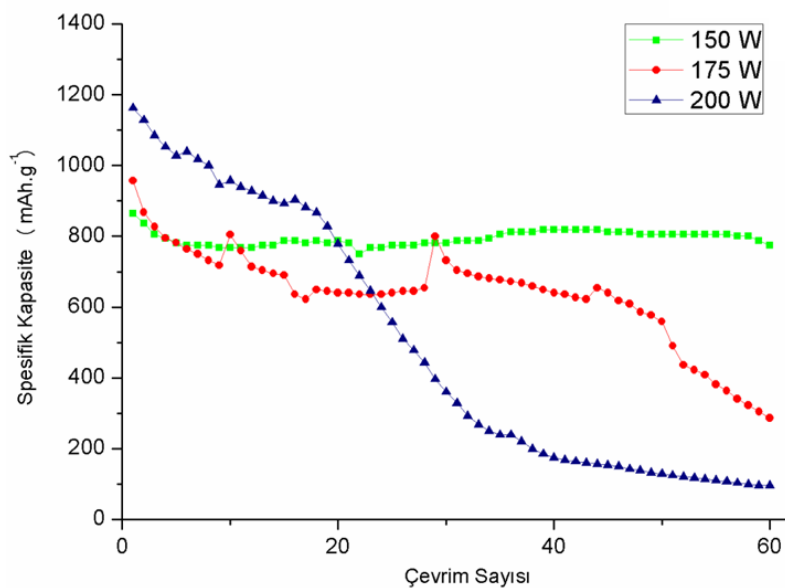
Grafikten anlaşıldığı üzere lityum ve silisyumun arasında gerçekleşen reaksiyonlar uygulanan tüm çevrimlerde tersinir olarak gerçekleşmiştir. 0.2 V değerinin altında tüm çevrimler için görülen pik silisyum ile lityumun alaşım yapması sonucu lityumca zengin Li_xSi fazının oluşumuna atfedilebilir. 0.5 V değeri civarında görülen keskin pikler lityum ile silisyumun meydana getirmiş olduğu alaşımın tersinir olarak bozulmasını işaret etmektedir. Çevrimsel voltametri sonucunda katı elektrolit ara fazı oluşumunu işaret eden herhangi bir pike rastlanmamış olunması yüksek ihtimalle ara fazın test uygulanmadan önce meydana geldiğine işaret etmektedir [107,110-112]. Şekil 5.13' te eşit test koşullarında gerçekleştirilmiş olan ve kompozit anotlara ait çevrimsel voltametri sonuçlarına ait grafikler sunulmuştur. Şarj esnasında görülen yaklaşık 0.2 V ve 0.35 V değerlerindeki iki anodik pik lityum ve silisyumun alaşımının bozulmasına karşılık gelen pikleri temsil etmektedir. 0.6 V ve 1.0 V yakınlarında meydana görülen katodik pikler ise anot elektrot yüzeyinde elektrolitin indirgenmesi ile oluşan katı elektrolit ara fazını ve yüzeyde meydana gelen pasif tabakayı temsil etmektedir. 0.2 V değerinde görülen katodik pikler silisyumun lityum ile oluşturduğu alaşıma karşılık gelmektedir [108, 113].



Şekil 5.13. Kompozit anoda ait çevrimsel voltametri analizi grafiği.

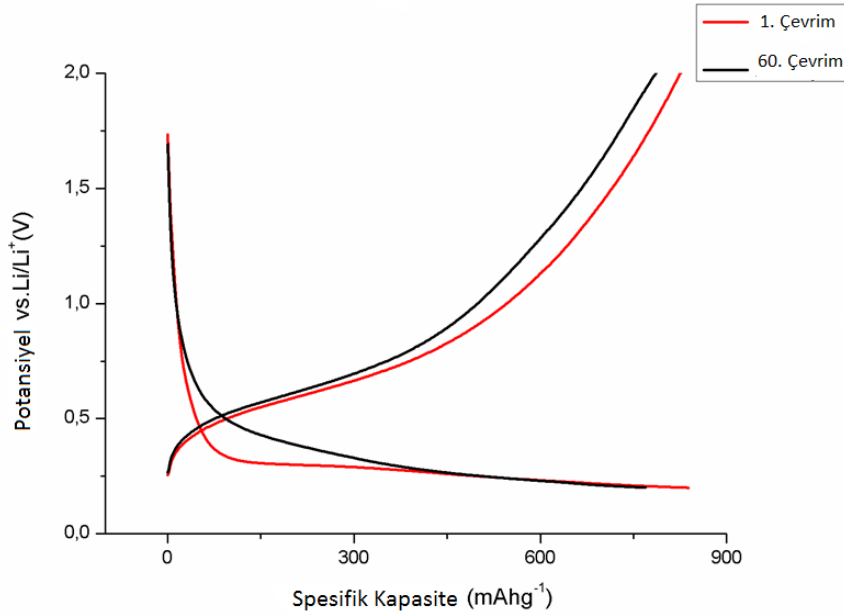
5.6. Galvanostatik Şarj/Deşarj Analizleri

Şekil 5.14’ te da paslanmaz çelikler üzerine farklı DC güçleri ile silisyum kaplanarak hazırlanmış anotların galvanostatik şarj/deşarj performansları sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere değişen DC güçleri ile üretilen anotların performanslarında değişiklikler meydana gelmiştir. Artan DC gücü pil performansını olumsuz etkilemiştir. Burada en kötü performansı sergileyen pil 200W güç ile üretilen anodun kullanıldığı pildir. Bu pil 60 çevrim sonunda 1163 mAhg^{-1} olan spesifik kapasitesinin neredeyse tamamını kaybederek 96 mAhg^{-1} kapasite göstermiştir. 175W güç ile üretilen, başlangıç kapasitesinin 957 mAhg^{-1} olduğu pil ise 60 çevrim sonunda 289 mAhg^{-1} spesifik kapasite değeri göstermiştir. Her iki güç ile üretilen pilin performansı 60 çevrimlik şarj/deşarj testi sonunda kabul edilebilir sınırların altında kalmıştır, bu yüzden testler 60 çevrim sonunda kesilmiştir. 150W DC gücü kullanılarak üretilen anodun performansı ise diğer iki anoda göre iyidir. Bu anot ile üretilen pil ilk kapasite değeri 865 mAhg^{-1} olup diğer anotlara göre daha düşük olmasına karşın 60 çevrim sonunda % 89’luk kapasite korunumu göstermiştir. Bu durumun kalınlığın bir etkisi olduğu düşünülmektedir. Kalınlık arttıkça filmin çevrim sırasında meydana gelen hacimsel genişlemelere karşı daha dayanıksız hale geldiği ve daha çok hasara uğradığı düşünülmektedir [111, 114].



Şekil 5.14 Farklı DC güçleri ile üretilen ince film anotların galvanostatik şarj/deşarj testi sonuçları.

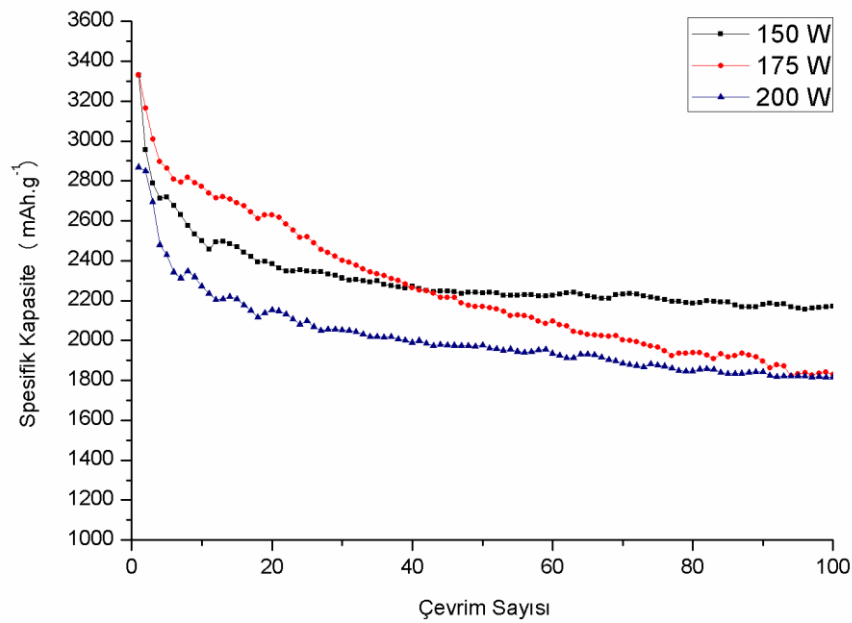
Şekil 5.15’ te 150W güç kullanılarak üretilen ince film anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-kapasite grafiği verilmiştir. Voltaj zaman grafiğinden ilk ve son çevrim arasındaki kapasite kaybı açıkça görülebilmektedir. 865 mAhg^{-1} olan başlangıç kapasitesi 60 çevrim sonunda 95 mAhg^{-1} kapasite kaybına uğrayarak testi tamamlamıştır.



Şekil 5.15. 150 W güç kullanılarak üretilen ince film anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-kapasite grafiği.

Şekil 5.16’ da 10dk. Süre ile sıçratma yapılarak üretilmiş silisyum/karbon nano tüp kompozit anotlara ait toplam 100 çevrimlik galvanostatik şarj/deşarj testlerinin sonuçları sunulmuştur. 150W, 175W ve 200W ile güç ile üretilmiş kompozit anotlara ait ilk çevrim sonrası spesifik kapasite değerleri sırası ile 3331 mAhg^{-1} , 3332 mAhg^{-1} ve 2869 mAhg^{-1} olarak ölçülmüştür. İlk çevrim ardından 150W güç ile üretilen anot % 12, 175W güç ile üretilen anot % 5 ve 200W ile üretilen anot %1 kapasite kaybı göstermiştir. Şarj/deşarj çevrimlerinin sonucunda 150W DC gücü kullanılarak üretilen anot için spesifik kapasite değeri 2170 mAhg^{-1} iken % 65’lik kapasite korunumu göstermiştir. 175W güç kullanılarak üretilen anot ise 1830 mAhg^{-1} tersinir kapasite değeri sunarken 100 çevrim sonunda %55 kapasite korunumu göstermiştir. En düşük ilk spesifik kapasite değerine sahip olan 200W ile üretilmiş anot 100 çevrim sonucunda %63 kapasite korunumu göstererek 1814 mAhg^{-1} spesifik kapasite değeri sunmuştur. 10 dk. süre ile üretilen kompozit anotların başlangıç ve

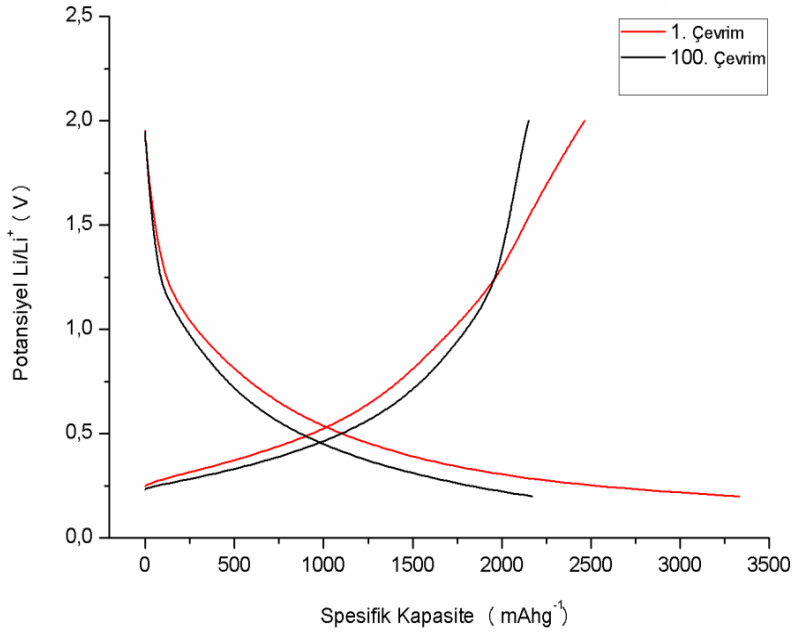
son kapasite değerlerinin gösteren voltaj zaman grafikleri Şekil 5.17, 5.18 ve 5.19’de sunulmuştur. Burada her bir anodun ilk spesifik kapasitesi ve test sonunda gösterdiği son kapasite değeri verilmiştir. 10 dk. Süre ile üretilen kompozit anotların farklı DC güçlerine göre değişen performansları ince film anotlarına benzemektedir. Kompozit anotlarda, ince filmlerde kalınlığın arttığı gibi, karbon nano tüpler üzerine biriken silisyum tabakasının kalınlığı artmıştır. Bu yüzden en iyi çevrim performansını 150W DC gücü kullanılarak üretilen kompozit anot sergilemiştir.



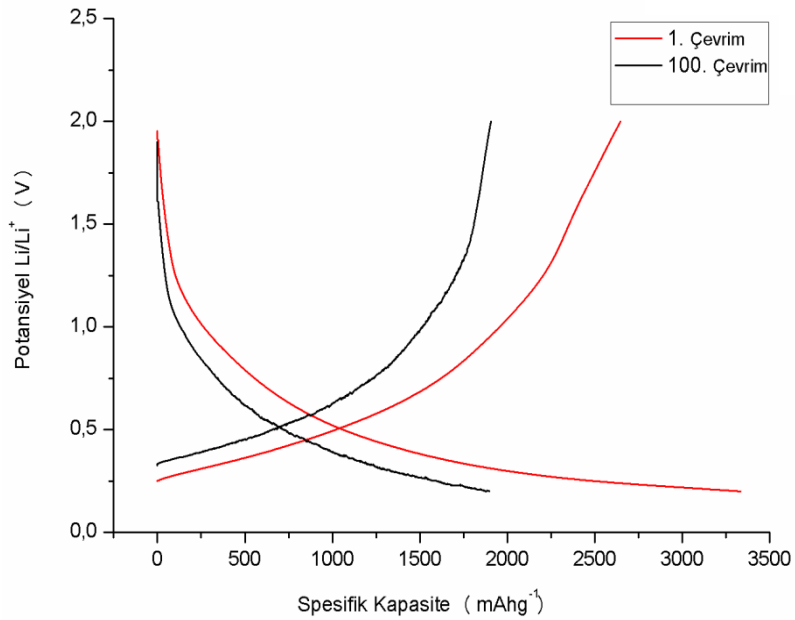
Şekil 5.16. 10 dk. Süre ile üretilen Kompozit anotlara uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testinin sonucu.

Kompozit anotların elektrokimyasal performanslarının, çelik üzerine kaplanmış ince film anotların performanslarına göre çok daha iyi olduğu testler sonucunda ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçlar literatürde diğer çalışmalarda da yer almaktadır. Öncelikle iki tür anottaki aktif madde miktarlarının çok yakın olduğuna buna rağmen kompozit anotların spesifik kapasite değerlerinin ince film anotların kapasite değerlerinin yaklaşık üç katı olduğuna dikkat edilmelidir. Kompozit anotların gözenekli yapısı bu anotların ince film anotlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasını sağlamıştır. Yüksek yüzey alanı aktif malzemenin lityum iyonları ile çok daha etkin bir şekilde etkileşime girmesini ve daha yüksek kapasite değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır[10]. Tez çalışmasında sunulan her iki tip elektrotun doğru akım

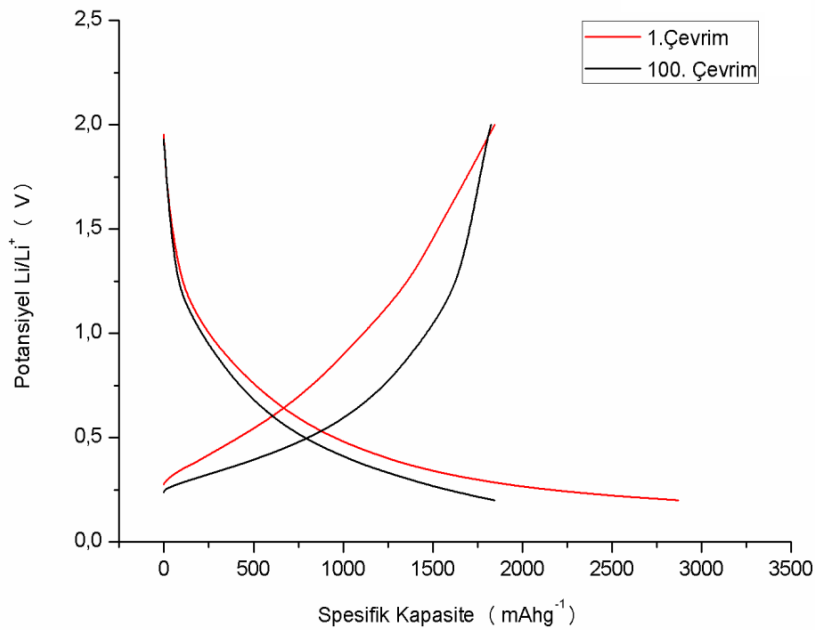
sıçratma tekniği ile üretildiğine ve biriktirme işlemi sonucunda nano boyutlu partiküllerden meydana geldiğine dikkat edilmelidir. Nano boyutlu yapı mikro boyutlu yapıya göre daha fazla yüzey alanı sağlamaktadır.



Şekil 5.17. 10 dk.süre ve 150W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.



Şekil 5.18.10 dk. süre ve 175W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.



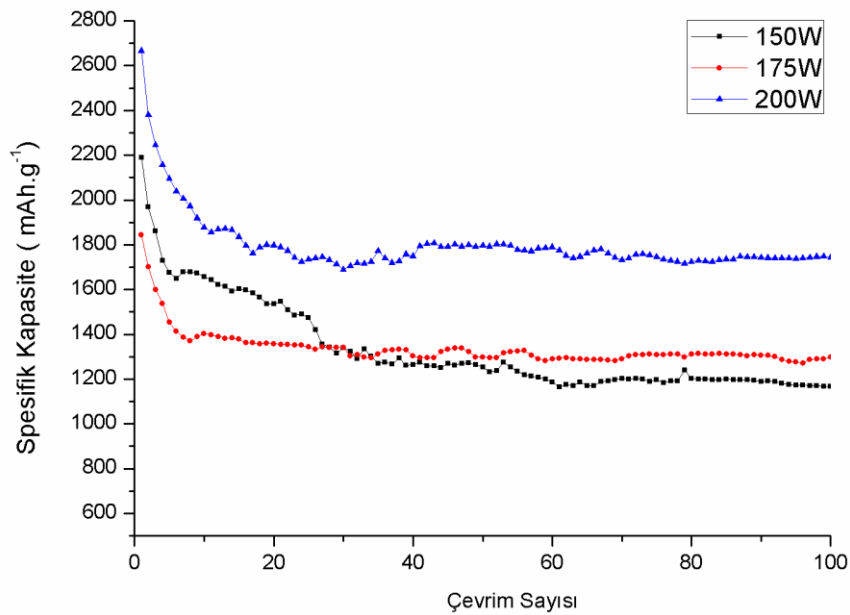
Şekil 5.19.10dk süre ve 200W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.

Anotların çevrim ömürleri kıyaslanacak olursa, paslanmaz çelik altlıklar üzerine üretilen ince film anotların çevrim ömürlerinin kompozit anotlara göre çok daha az olduğuna dikkat edilmelidir. 175 W ve 200W DC güçleri kullanılarak üretilen ince film anotlar 60 çevrim boyunca çok hızlı bir şekilde kapasite kaybına uğramış test sonunda kapasitelerinin neredeyse tamamını kaybetmişlerdir. 150 W ile üretilen ince film anot daha düşük kalınlık nedeni ile daha yavaş kapasite kaybı göstermiş fakat bu anotta kompozit anotlara göre daha düşük çevrim performansı sergilemiştir. İnce film anotların hızlı kapasite kaybı şarj/deşarj esnasında lityum iyon giriş çıkışı ile beraber silisyumda meydana gelen hacimsel genişleme ile meydana gelen çatlamlar ve kaplamanın altlıktan soyulması ile açıklanabilir. Kompozit anotların sunduğu kapasite değerleri ve çevrim ömürleri ince film anotlara kıyasla oldukça üstündür. Kompozit anotların gözenekli yapısı meydana gelen hacimsel genişlemeyi karşılayacak alana sahip olması ve karbon nano tüplerin mekanik destek sağlaması sonucunda bu anotların daha uzun çevrim performansı sergilemesini sağlamıştır. [115].

Şekil 5.20' de 5 dk. süre ile sıçratma yapılarak üretilmiş silisyum/karbon nano tüp kompozit anotlara ait toplam 100 çevrimlik galvanostatik şarj/deşarj testlerinin sonuçları sunulmuştur. 150W, 175W ve 200W güç ile üretilmiş kompozit anotlara ait

ilk çevrim sonrası spesifik kapasite değerleri sırası ile 2190 mAhg^{-1} , 1844 mAhg^{-1} ve 2667 mAhg^{-1} olarak ölçülmüştür. İlk çevrim ardından 150W güç ile üretilen anot % 11, 175 W güç ile üretilen anot % 8 ve 200 W ile üretilen anot % 11 kapasite kaybı göstermiştir. Galvanostatik çevrim testi sonucunda 150 W güç ile üretilen anot için spesifik kapasite değeri 1167 mAhg^{-1} olarak ölçülürken % 53 kapasite korunumu göstermiştir. 175 W güç kullanılarak üretilen anot ise 1296 mAhg^{-1} kapasite değeri ile % 70 kapasite korunumu sergilemiştir. 200 W güç ile üretilen anot ise % 65 kapasite korunumu sergileyerek 100 çevrimlik analiz sonrasında 1743 mAhg^{-1} spesifik kapasite değerine sahiptir.

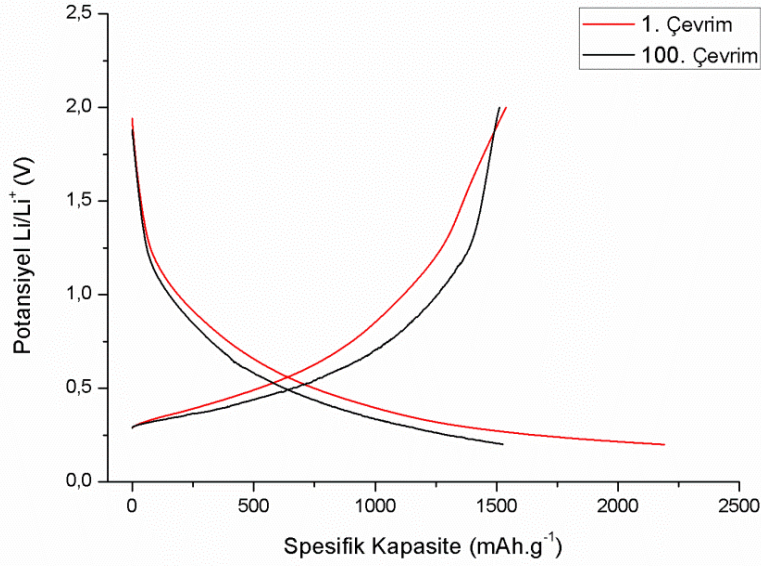
Anotların başlangıç ve son kapasite değerlerinin gösteren voltaj zaman grafikleri Şekil 5.21, 5.22 ve 5.23'te sunulmuştur.



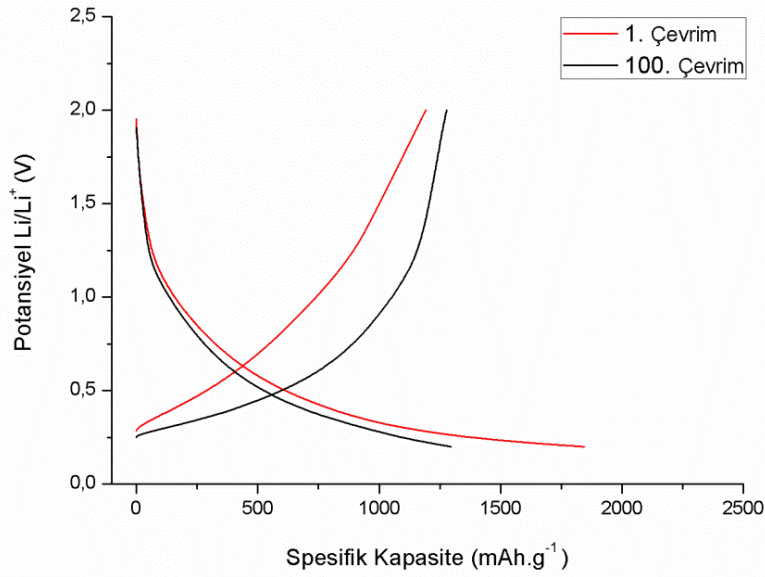
Şekil 5.20. 5 dk. süre ile üretilen Kompozit anotlara uygulanan galvanostatik şarj/deşarj testinin sonucu.

5 dk. süre ile üretilen anotların galvanostatik şarjdeşarj performansları 10 dk. ile üretilen anotların performansları ile karşılaştırıldığında, başlangıç ve son kapasite değerleri açısından kıyaslandığında 10 dk. ile üretilen anotlar 5 dk. ile üretilenlere göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Kapasite korunum değerleri açısından ele alınacak olursa iki farklı sürede üretilen anotların her bir farklı güç değeri için kapasite korunum değerlerinin arasında çok fark olmadığı görülmektedir. Bununla

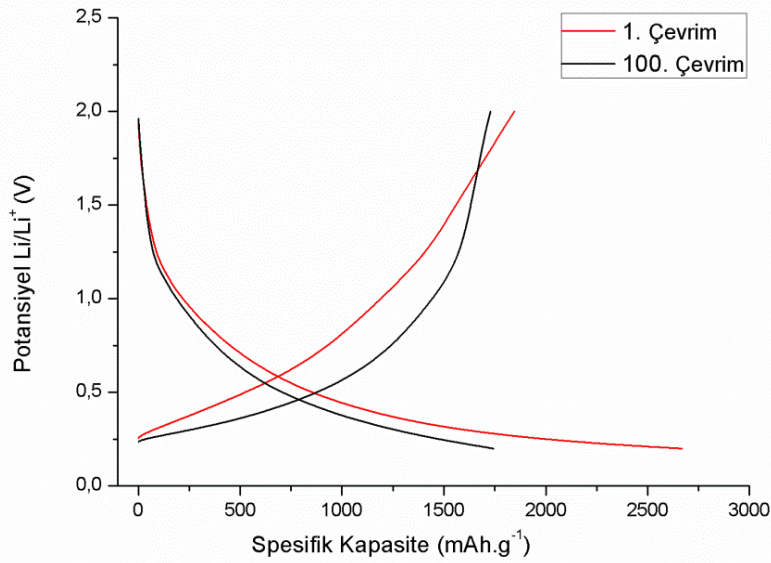
tüm kompozit anotların elektrokimyasal performansları paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanarak üretilen ince film anotların performansına göre üstünlük göstermiştir.



Şekil 5.21.5 dk. süre ve 150W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.



Şekil 5.22.5dk süre ve 175W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.



Şekil 5.23. 5dk. süre ve 200W güç kullanılarak üretilmiş kompozit anodun ilk ve son çevrimine ait voltaj-zaman grafiği.

Kompozit anotlara ait kapasite değerleri ve kapasite korunum oranları Tablo 5.5.' te özetlenmiştir.

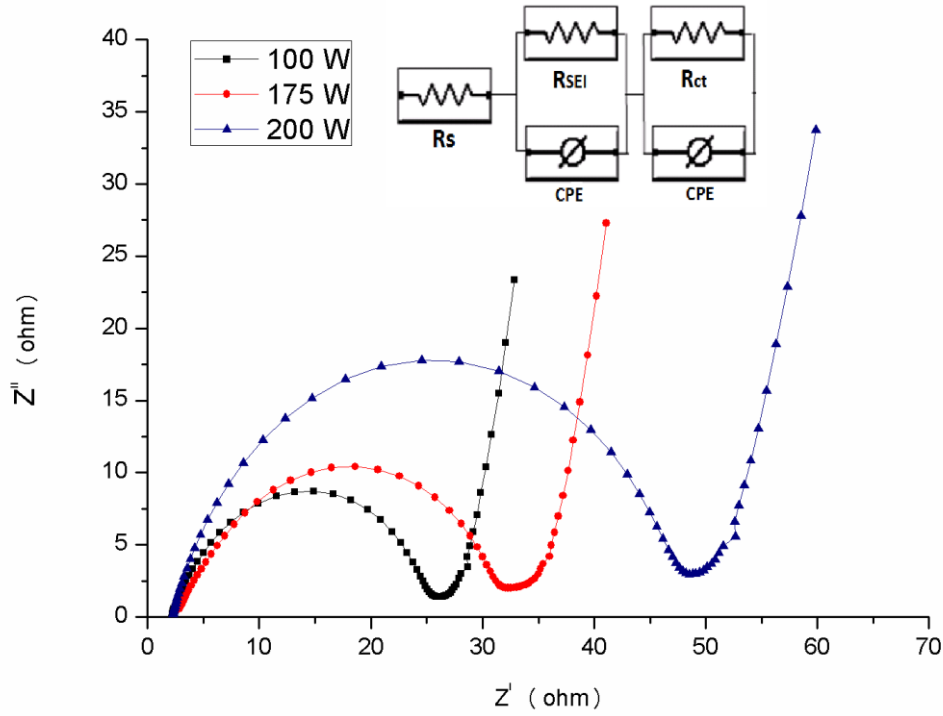
Tablo 5.5. Kompozit anotlara ait kapasite değerleri ve kapasite korunum oranları.

Güç	5 Dakika			10 Dakika		
	İlk Kapasite (mAhg ⁻¹)	Son Kapasite (mAhg ⁻¹)	Kapasite Korunumu (%)	İlk Kapasite (mAhg ⁻¹)	Son Kapasite (mAhg ⁻¹)	Kapasite Korunumu (%)
150W	2190	1167	54	3331	2170	65
175W	1842	1296	70	3332	1830	55
200W	2666	1743	65	2869	1814	63

5.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)

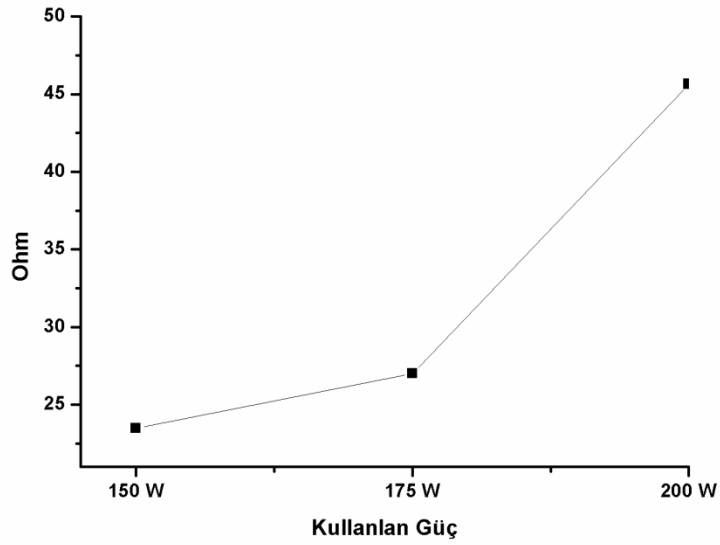
Lityum iyon pillere ait tipik Nyquist eğrileri bir yüksek ve orta frekans bölgelerinde bulunan yarı dairelerden ve düşük frekans bölgesinde bulunan lineer difüzyon kısmından oluşmaktadır. Lityum iyon pillerin Nyquist eğrilerinin genel olarak kabul görmüş açıklaması yüksek frekanslı yarı daire bölgesinin katı elektrolit ara fazının oluşumundan kaynaklandığı, orta frekans bölgesindeki yarı dairenin ise elektrolit ve aktif malzeme arasındaki yük transfer direncinden kaynaklandığı şeklindedir [116].

Yüksek frekanslı bölgede Nyquist eğrisinin x eksenin kestiği nokta hücrenin ohmik direncidir. Bu direnç hücrenin akım toplayıcı, aktif malzeme elektrolit ve separatör gibi bileşenlerin dirençlerinin toplamıdır [117]. Şekil 5.24' te 10 dakika süre ile farklı DC güçleri kullanılarak üretilmiş kompozit anotlara ait Nyquist eğrileri ile birlikte eşdeğer devre şeması sunulmuştur.



Şekil 5.24. Farklı DC güçleri kullanılarak üretilmiş kompozit anotların Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre şeması.

Eşdeğer devrenin elemanlarından R_s hücre elemanlarının toplam direncini, R_{SEI} katı elektrolit ara yüzeyinin direncini, R_{CT} ise elektrotun yük transfer direncini temsil etmektedir. Sunulan sonuçlardan görüldüğü gibi, hücre bileşenlerinin toplam direncine karşılık gelen Nyquist eğrisini x eksenini ile kesiştiği noktadaki değer her üç elektrot içinde birbirine çok yakındır. Burada dikkat edilmesi gereken husus farklı güçlerde yapılan kaplama sonucunda değişen yük transfer direncinin değişimidir. Farklı güçlerde yapılan kaplamaların elektrotların çevrim ömürlerine etkisi olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.25' te yük transfer direncini değişiminin uygulanan güçlere göre değişimi sunulmuştur.



Şekil 5.25. Farklı DC güçleri kullanılarak üretilmiş anotlarla üretilen pillerin yük transfer direncinin değişimi.

Şekil 5.25’ te görüldüğü üzere artan kaplama gücü ile anotların yük transfer direnci artış göstermiştir. Sabit sürelerde yapılan farklı güçlerdeki kaplamalar, karbon nano tüp üzerindeki silisyum miktarını ve kalınlığını arttırmıştır. Yük transfer direncindeki artışın sebebi olarak akım toplayıcı olan karbon nano tüpe göre yüksek dirence sahip olan silisyumun artışı olduğu düşünülmektedir. Bu direncin artışı elektrot yüzeyi ile Li^+ etkileşimini azaltmaktadır. Şarj/deşarj testlerindeki artan kaplama gücü ile azalan çevrim performansı sonucu bu direncin artan güç ile artmasına bağlanabilir. Aynı zamanda 200W ile üretilen anodun diğer anotlara göre düşük spesifik kapasite değeri göstermesinin nedeni de yüksek şarj transfer direncidir [117].

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Tez çalışmasında lityum iyon pillerin performanslarını ve enerji yoğunluklarını arttırmak üzere yeni bir anot malzemesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Burada temel hedef nokta ticari lityum iyon pillerde kullanılan geleneksel grafit esaslı anotlardan yüksek enerji kapasitesine sahip malzemenin elde edilmesidir. Bu hedefin gerçekleştirilmesi adına seçilen silisyum, kapasite olarak ele alındığında grafitte göre çok üstün olmasına rağmen, tezde anlatıldığı gibi çevrim ömrü hacimsel genleşmelerden dolayı çok kısa olmaktadır. Silisyumun lityum iyon pillerde kullanımını engelleyen temel sorunun engellenmesi için tez çalışmasında kompozit bir anodun üretimi amaçlanmıştır. Düşünülen anot mimarisi karbon nano tüplerden oluşan mekanik destek (aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenlik özelliği sayesinde verimli akım toplayıcı), ve çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı oluşturacak şekilde karbon nano tüpleri sarmış silisyum matristen oluşmaktadır. Bu tür kompozit yapısının elde edilmesi adına tez çalışmasında yapılan işlemler şunlardır;

- Öncelikle karbon nano tüpleri mekanik destek ve akım toplayıcı olarak kullanmak için karbon nano tüpler kendi kendini taşıyabilen, esnek ve bağlayıcı içermeyen kâğıt formuna sokulmuştur. Karbon nano tüp kâğıt adı verilen altlık üretimi için farklı asidik yöntemler denenmiş en uygun yöntem belirlenmiştir. En yüksek mukavemetli kâğıt nitrik/sülfürik asit karışımı kullanılarak elde edilmiştir.
- Elektrokimyasal performansları kıyaslama açısından paslanmaz çelik üzerine silisyum ince film şeklinde üretilen elektrotlara kıyasla, kompozit anotların performansları çok iyi sonuç vermiştir. Burada kompozit anot mimarisinin silisyumun çevrim ömrünü arttırdığı ve kapasite değerlerinde artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilen kompozit ticari lityum iyon pillerde

kullanılan grafit anotlara kıyasla çok yüksek kapasite değeri göstermiş olup 100 çevrim sonucunda kapasitelerinin büyük bir bölümünün korumuşlardır.

- Çalışmada anot üretimi için DC manyetik sıçratma tekniği kullanılmıştır. Sıçratma gücü olarak 150W, 175W ve 200W güçler seçilirken kompozit anotlarda 5 ve 10 dakika olmak üzere 2 farklı süre kullanılmıştır. Kompozit anotlar sıçratma süresi açısından karşılaştırıldığında 10 dakika sıçratma yapılarak üretilen anotların daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. En yüksek kapasite değerine ve çevrim performansına sahip anot ise 10 dakika süre 150W güç kullanılarak üretilen kompozit anottur.

6.2. Öneriler

Kompozit yapısının üretimindeki esas düşünce çalışmada belirtildiği gibi gözenekli yapının elde edilmesi ve karbon nano tüplerin mekanik destek ve akım toplayıcı olarak görev yapmasıdır. Bu noktada karbon nano tüp kâğıt yapısının önemi büyüktür. Arzu edilen kâğıt büyük miktarda gözenek içeren ve mekanik olarak güçlü bir yapıdır. Çalışmada optimum farklı asidik işlemler kullanılarak elde edilen kâğıtlar arasında sülfürik/nitrik asit karışımı ile üretilen kâğıt seçilmiştir. Bu tip kâğıtlarda mekanik mukavemet çalışmada üretilen diğer kâğıtlara göre üstün olmasına rağmen gözenek oranı daha düşüktür. Daha yüksek mukavemete ve daha yüksek porozite oranına sahip karbon nanotüp kâğıtların üretilmesi kompozitin geliştirilmesine dolayısı ile pillerin performansına pozitif katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Bunun için farklı fonksiyonelleştirme işlemleri, yüzey aktif maddeler kullanılabilir. Çalışmada kullanılan karbon nano tüplerin çapları 50-100 nm arasında değişiklik göstermektedir. Daha homojen çap dağılımının oluğu karbon nano tüplerin kullanımı da kâğıdın mukavemetini arttırmak açısından faydalı olacaktır.

Kompozit anotların performansları karşılaştırıldığında 10 dakika süre ile üretilen anotlarda azalan kaplama gücü ve dolayısı ile kalınlığın azalmasının anodun elektrokimyasal performansını arttırdığı görülmüştür. Elektrokimyasal empedans analizi sonuçlarından azalan şarj transfer direncinin daha iyi çevrim performansı sağladığı görülmüştür. Ancak aynı sonuç 5 dakika süre ile üretilmiş anotlarda elde

edilmemiştir. Buradan aktif madde miktarının karbon nano tüpler üzerindeki kalınlığının bir optimuma sahip olması gerektiği sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] BESENHARD, J.O., Editor, Handbook of battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] LINDEN, D., REDDY, T.B., Handbook of Batteries, 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [3] KIM, J.S., JOHNSON, C.S., VAUGHNEY, J.T., HACKNEY, S.A., WALZ, K.A., ZELTNER, W.A., VEERSON, M.A., THACKERY, M.M., The Electrochemical Stability of Spinel Electrodes Coated with ZrO₂, Al₂O₃, and SiO₂ from Colloidal Suspensions. J. Electrochem. Soc., 2004; 151, A1755.
- [4] STROBEL, P., ANNE, M., CHABRE, Y., PALACIN, M.R., SEGUIN, L., VAUGHAN, G., AMATUCCI, G., TARASCON, J.M., Characteristics of the 4 V plateau in LiMn₂(O₄-xFx) studied by in situ synchrotron X-ray diffraction. J. Power. Sources, 1999; 81-82, 458.
- [5] PALACIN, M.R., CRAS, F.L., SEGUIN, L., ANNE, M., CHABRE, Y., TARASCON, J.M., AMATUCCI, G., VAUGHAN, G., STROBEL, P., In Situ Structural Study of 4V-Range Lithium Extraction/Insertion in Fluorine-Substituted LiMn₂O₄ J. Solid State Chem., 1999; 144, 361.
- [6] WAKIHARA, W., Recent developments in lithium ion batteries. Materials Science and Engineering, 2001; 33: 109.
- [7] SONG, M.K., PARK, S., ALAGMIR, F.M., CHO, J., LIU, M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. Materials Science and Engineering R, 2011; 72: 203.
- [8] ORSINI, F., PASQUIER, A.D., BEAUDOIN, B., TARASCON, J.M., TRENTIN, M., LANGENHUIZEN, N., BEER, E., NOTTEN, P., Journal of Power Sources.1999; 81, 918-921.
- [9] DIVAKAR, V.D., Towards Efficient Models for Lithium Ion Batteries. Philosophy of Doctorate Thesis, Tennessee Technological University, USA, 2009.
- [10] GÜLER, M.O., Lityum İyon Pillere Uygun Nanokristal SnO₂ Kaplamaların İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2010.
- [11] V. SCHAKWIJK, W.A., SCROSATI, B., Advances in Lithium-ion batteries. Kluwer Academic / Plenum publishers, New York 2002.

- [12] TARASCON, J.M., GUYOMARD, D., Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1991; 138: 2864.
- [13] DAHN, J.R., VON SACKEN, U., AI JANABY, H., JUZKOW, M.W., Rechargeable LiNiO_2 /Carbon Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1991; 138: 2207.
- [14] WU, H., CHAN, G., J.W., CHOI, RYU, I., YAO, Y., MCDOWELL, M.T., LEE, S.W., JACKSON, A., YANG, Y., HU, L., CUI, Y., Stable cycling of double walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. 2012.
- [15] KANEVSKII, L.S., DUBASOVA V.S., Degradation of lithium-ion batteries and how to fight it: A review. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005; 41(1): 1-16.
- [16] PELED, E., The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.*, 1979; 126: 2047-2051.
- [17] AURBACH, D., MARKOVSKY, B., WEISMANN, I., LEVI, E., EIN-ELI, Y., On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta*, 1999; 45: 67-86.
- [18] GNANARAJ, J.S., THOMPSON, R.W., J.F. DICARLO, ABRAHAM, K.M., The Role of Carbonate Solvents on Lithium Intercalation into Graphite. *J. Electrochem. Soc.*, 2007; 154: A185–A191.
- [19] AURBACH, D., MARKOVSKY, B., LEVI, M.D., SCHECTER, A., MOSHKOVICH, M., New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J. Power Sources*, 1999; 81-82: 95-111.
- [20] ANDERSSON, A., HENINGSON, A., SIEGBAHN, H., JANSSON, U., EDSTROM, K., Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy. *J. Power Sources*, 2003; 191-121: 522-527.
- [21] EDSTROM, K., HERSTEDT, M., ABRAHAM, D.P., A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006; 153: 380-384.
- [28] P.B. Balbuna, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London, 2004.
- [23] RYU, J.H., KIM, J.W., SUNG, Y.-E., OH, S.M., Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004; 7: A306–A309.

- [24] R.W., GRAHAM, Secondary Batteries Recent Advances. Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, January 1978.
- [25] ABRAHAM, K.M., Status of rechargeable positive electrodes for ambient temperature Li batteries. *J. Power Sources*, 1982; 7: 1-43.
- [26] XIAO, J., Layered Lithium Nickel Manganese Cobalt Dioxide as a Cathode Material for Li-Ion Batteries. Philosophy of Doctorate Thesis, Binghamton University, USA, 2008.
- [27] HUGGINS, R. A., Alternative materials for negative electrodes in lithium systems. *Solid State Ionics*, 2002; 61: 152.
- [28] SCHÖLHORN, R., PAYER, A., c-TiS₂, a New Modification of Titanium Disulfide with Cubic Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1985; 24: 68.
- [29] DAHN, J.R., ZHENG, T., LIU, Y., XUE, J.S., Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science*, 1995; 270: 590.
- [30] BLOOMGREN, G. E., Lithium Batteries. Academic Press, New York, 1983.
- [31] WANG, F.M., YU, M.H., HSIAO, Y.J., TSAI, Y., HWANG, B.J., WANG, Y.Y., WAN, C.C., Aging Effects to Solid Electrolyte Interface (SEI) Membrane Formation and the Performance Analysis of Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011; 6: 1014.
- [32] TATSUMI, K., IWASHITA, N., SAKAEBE, H., SHIOYAMA, H., HIGUCHI, S., MABUCHI, A., FUJIMOTO, H., The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995; 142: 716.
- [33] INABA, M., YOSHIDA, H., OGUMI, Z., *In situ* Raman Study of Electrochemical Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads Heat Treated at Various Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1996; 143: 2572.
- [34] ALCANTARA, R., F. J., FERNANDEZ-MADREGAL, LAVELA, P., TIRADO, J. L., JIMENEZ-MATEOS, J.M., STOYANOVA, R., ZHECHEVA, E., Characterisation of mesocarbon microbeads (MCMB) as active electrode material in lithium and sodium cells. *Carbon*, 2000; 38: 1031.
- [35] YAMADA, H., WATANABE, Y., MORIGUCHI, I., KUDO T., Rate Capability of lithium intercalation into nano-porous graphitized carbons. *Solid State Ionics*, 2008; 179: 1706.
- [36] CHEN, W.X., LEE, J. Y., LIU, Z., Electrochemical lithiation and de-lithiation of carbon nanotube-Sn₂Sb nanocomposites. *Electrochem. Commun.*, 2002; 4: 260.

- [37] AJAYAN, P.M., EBBESEN, T.W., ICHIHASHI, T., IJIMA, S., TANIGAKI, K., HIURA, H., Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 1993; 362: 522.
- [38] FRACKOWIAK, E., GAUTIER, S., GAUCHER, H., BONNAMY, S., BEGUIN, F., Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 1999; 37: 61.
- [39] GAO, B., KLEINHAMMES, A., TANG, X.P., BOWER, C., FLEMING, L., WU, Y., ZHOU, O., Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. *Chem. Phys. Lett.*, 1999; 307: 153-157.
- [40] WU, G.T., WU, WANG, C.S., ZHANG, X.B., YANG, H.S., QI, Z.F., HE, P.M., LI, W.Z., Structure and Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.*, 1999; 146: 1696.
- [41] CLAYE, A.S., FISCHER, J.E., HUFFMAN, C.B., RINZLER, A.G., SMALLEY, R.E., Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System. *Electrochem. Soc.*, 2000; 147: 2845.
- [42] HUGGINS, R. A., Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides *Solid State Ionics*, 1998; 113: 57.
- [43] GREEN, M., FIELDER, E., SCROSATI, B., WACHTLER, M., MORENO, J.S., Structured Silicon Anodes for Lithium Battery Applications. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003; 6: A75.
- [44] DIMOV, N., YOSHIO, M., Towards creating reversible silicon-based composite anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2007; 174: 607.
- [45] BARANCHUGOV, V., MARKEVICH, E., POLLAK, E., SALITRA, G., AURBACH, D., Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. *Electrochem. Commun.*, 2007; 9: 796.
- [46] CROSNIER, O., BROUSSE, T., DEVAUX, X., FRAGNAUD, P., SCHLEICH D.M., New anode systems for lithium ion cells. *J. Power Sources*, 2001; 94: 169.
- [47] BEAILIEU, L.Y., DAHN, J.R., Prepared by Mechanical Alloying The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics. , *J. Electrochem. Soc.*, 2000; 147: 3237.
- [48] LARCHER. D., BEAULIEU, L.Y., MAO, O., GEORGE, A.E., DAHN, J.R., Study of the Reaction of Lithium with Isostructural A_2B and Various Al_xB Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 2000; 147: 1703.
- [49] FERG, E., GUMMOW, R.J., DE KOCK, A., THACKERAY, M.M., Spinel Anodes for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1994; 141: 147.
- [50] JANSEN, A.N., KAHAIAN, A.J., KEPLER, K.D., NELSON, P.A., AMINE, K., DEES, D.W., VISSERS, D.R., THACKERAY, M.M., Development of a high-power lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 1999; 81: 902.

- [51] ALLEN, J.L., JOW, T.R., WOLFENSTINE, J., Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *J. Power Sources*, 2006; 159: 1340.
- [52] POIZOT, P., LARUELLE, S., GRUGEON, S., DUPONT, L., TARASCON, J.M., Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000; 407: 496.
- [53] CHOI, W.C., Understanding Capacity Fade Mechanism of Spinel Manganese Oxide Cathodes and Improving their Performance in Lithium Ion Batteries. Philosophy of Doctorate Thesis, University of Texas, USA, 2007.
- [54] JANG, Y.I., HUANG, BIYING, H., WANG, H., SADOWAY, D.R., CEDER, G., CHIANG, Y.M., LIU, H., TAMURA, H., $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($R\bar{3} - m$) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999; 146: 862.
- [55] OHZUKU, T., UEDA, A., NAGAYAMA, M., IWAKOSHI, Y., KOMORI, H., Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{12}\text{Co}_{12}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium. *Electrochim. Acta*, 1993; 38: 1159.
- [56] OHZUKU, T., UEDA, A., KOUGUCHI, M., Synthesis and Characterization of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995; 142: 4033.
- [57] CEDER, G., MISHRA, S.K., The Stability of Orthorhombic and Monoclinic-Layered LiMnO_2 . *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999; 2: 550.
- [58] ARMSTRONG, A.R., BRUCE, P.G., Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 1996; 381: 499.
- [59] SHAO-HORN, Y., HACKNEY, S.A., ARMSTRONG, A.R., BRUCE, P.G., GITZENDANNER, R., JOHNSON, S., THACKERAY, M.M., Structural characterization of layered LiMnO_2 electrodes by electron diffraction and lattice imaging. *J. Electrochem. Soc.*, 1999; 146: 2404.
- [60] XIAO, J., ZHAN, H., ZHOU, Y., Synthesis of layered-structure $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ for lithium-ion batteries by the rheological phase method. *Mater. Lett.*, 2004; 58: 1620.
- [61] JANG, Y.I., CHIANG, Y.M., Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of LiMnO_2 with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping. *Solid State Ion.*, 2000; 130: 53.
- [62] OHZUKU, T., MAKIMURA, Y., Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.*, 2001; 30: 642.
- [63] PADHI, A.K., NANJUNDASWAMY, K.S., GOODENOUGH, J.B., Phospho-olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997; 144: 1188.

- [64] XU, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 2004; 104: 4303.
- [65] NAZRI, G.A., POSTOIA, G., Lithium Batteries: Science and Technology, Kluwer, 2004, 519.
- [66] ZENG, D., Structural Study of Layered Oxides and Oxysulfides as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. Philosophy of Doctorate Thesis, Stony Brook University, USA, 2010.
- [67] BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry Vol. 2. Plenum: New York 2000.
- [68] GOEL, E., A Lithium-Ion Test Cell For Characterization of Electrode Materials and Solid Electrolyte Interphase. Master of Science Thesis, Mississippi State University, USA, 2008.
- [69] PATIL, A., PATIL, V., SHIN, D., CHOI, J., PAIK, D., YOON, S.J., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.*, 2008; 43: 1913.
- [70] WANG, W., DATTA, M.K., KUMTA, P.N., Silicon-based composite anodes for Li-ion rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.*, 2007; 17: 3229.
- [71] MARANCHI, P., HEPPS, A.F., EVANS, A.G., NUHFER, N.T., KUMTA, P.N., Interfacial Properties of the a-Si/Cu :Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries Batteries, Fuel Cells, and Energy Conversion. *J. Electrochem. Soc.*, 2006; 153: 1246.
- [72] OHARA, S., SUZUKI, J., SEKINE, K., TAKAMURA, T., Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil. *J. Power Sources*, 2003; 119: 591.
- [73] GRAETZ, J., AHN, C.C., YAZAMI, R., FULTZ, B., Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003; 6: 194.
- [74] GAO, B., SINHA, S., FLEMING, L., ZHOU, O., Alloy Formation in Nanostructured Silicon. *Adv. Mater.*, 2001; 13: 816.
- [75] CHAN, C.K., RUFFO, R., HONG, S.S., HUGGINS, A., CUI, Y., Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *J. Power Sources*, 2009; 189: 34.
- [76] NANDA, J., DATTA, M., REMILLARD, J.T., O'NEILL, A., KUMTA, P.N., In-situ Raman microscopy on high capacity silicon-carbon composites as negative electrodes for Li-ion application. *Electrochem. Commun.*, 2009; 11: 235.

- [77] KIM, H., HAN, B., CHOO, J., CHO, J., Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angew. Chem.*, 2008; 47: 10151.
- [78] CHAN, C.K., ZHANG, X.F., CUI, Y., High Capacity Li-ion Battery Anodes Using Ge Nanowires. *Nano Lett.*, 2008; 8: 307.
- [79] 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.*, 2009; 9: 491.
- [80] SIHIMIZU, T., XIE, T., NISHIKAWA, J., SHINGUBARA, S., SENZ, S., GOSELE, U., Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a Si(100) Substrate Using an Anodic Aluminum Oxide Template. *Adv. Mater.*, 2007; 19: 917.
- [81] KASAVAJJULA, U., WANG, C., APPLEBY, A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*, 2007; 163: 1003.
- [82] DIMOV, N., FUKUDA, K., UMENO, T., KUGINO, S., YOSHIO, M., Characterization of carbon-coated silicon: Structural evolution and possible limitations. *J. Power Sources*, 2003; 88: 114.
- [83] CHAN, C.K., PENG, H., LIN, G., MCILWRATH, ZHANG, X.F., HUGGINS, R.A, CUI, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2008; 3: 31.
- [84] LI, H., HUANG, X., CHEN, L., ZHOU, G., ZHANG, Z., YU, D., MO, Y.J., PEI, N., The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature. 2000; 135: 181.
- [85] KWON, Y., PARK, G.S., CHO, J., Synthesis and electrochemical properties of lithium-electroactive surface-stabilized silicon quantum dots. *Electrochim. Acta*, 2007; 52: 4663.
- [86] KIM, H., CHO, J., Superior Lithium Electroactive Mesoporous Si@Carbon Core-Shell Nanowires for Lithium Battery Anode Material. *Nano Lett.*, 2008; 8: 3688.
- [87] CUI, L.F., HU, L., CHOI, J.W., CUI, Y., Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries. *American Chemical Society*, 2010; 4: 3671.
- [88] 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. *Phys. Chem. C*, 2010; 114: 15862.
- [89] GUO, J., WANG, C., Nano-oxides for fuel cell and battery applications in Functional Metal Oxide Nanostructures. *Chem. Commun.*, 2010; 46: 1428.

- [90] XU, W., FLAKE, J.C., Composite Silicon Nanowire Anodes for Secondary Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2010; 157: 41.
- [91] CHOU, S.L.I., WANG, J.Z., CHOUCAIR, M., LIU, H.K., STRIDE, A., DOU, S.X., Enhanced reversible lithium storage in nanosize silicon/graphene composite. *Electrochem. Commun.*, 2010; 12: 303.
- [92] LEE, J.K., SMITH, K.B., HAYNER, C.M., KUNG, H.H., Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 2010; 46: 2025.
- [93] WANG, W., KUMTA, P.N., Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes. *ACS Nano*, 2010; 4: 2233.
- [94] HWANG, C.M., LIM, C.H., YANG, J.H., PARK, J.W., Electrochemical properties of negative SiMo_x electrodes deposited on a roughened substrate for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2009; 194: 1061.
- [95] WANG, W., Silicon based nanocomposites as lithium battery anodes. Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, 2009.
- [96] YOSHIO, M., TSUMURA, T., DIMOV, N., Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *Journal of Power Sources*, 2005; 146: 10.
- [97] SETHURAMAN, V.A., KOWOLIK, K., SRINIVASAN, V., Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries. 2011; 196: 393.
- [98] 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. 2009; 189: 761.
- [99] CAI, J.J., ZUO, P.J., CHENG, X.Q., XU, Y.H., YIN, P.G., Nano-silicon/polyaniline composite for lithium storage. *Electrochemistry Communications*, 2010; 12: 1572.
- [100] WANG, J., *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, New Jersey, 2006.
- [101] GOGTSI, Y., *Carbon Nanomaterials*. Taylor and Francis Group NW 2006.
- [102] Philip David Bradford, "Advanced Materials Based on Carbon Nanotube Arrays, Yarns and Papers", Raleigh, North Carolina 2010.
- [103] WU, C., LI, J., DONG, G., GUAN, L., Removal of Ferromagnetic Metals for the Large-Scale Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2009; 113: 3612.

- [104] MOSS, P.L., Study of capacity fade of lithium ion polymer battery with continuous cycling & power performance modelling of energy storage devices. Philosophy of Doctorate Thesis, The Florida State University, USA, 2008.
- [105] KAYPMAZ, T.C., TUNCAY, R.N., Li-iyon pillerde sağlamlık durumunun değerlendirilmesi. İTÜ Dergisi Mühendislik, 2010; 9: 25.
- [106] GOYANES, S., RUBIOLO, G.R., SALAZAR, A., JIMENO, A., CORCUERA, M.A., MONDRAGON, I., Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. Diamond & Related Materials, 2007; 16: 412.
- [107] LEE, K.L., JUNG, J.Y, LEE, S.W., MOON, H.S., PARK, J.W., Electrochemical characteristics and cycle performance of LiMn₂O₄/a-Si microbattery. Journal of Power Sources, 2004; 129: 270.
- [108] CHEN, L.B., XIE, J.Y, YU, H.C., WANG, T.H., An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries. J Appl Electrochem. 2009;39: 1157.
- [109] YU, C., LI, X., MA, T., RONG, J., ZHANG, R., SHAFFER, J., AN, Y., LIU, Q., WEI, B., JIANG, H., Silicon Thin Films as Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries with Effective Stress Relaxation. Adv. Energy M., 2012; 2: 68.
- [110] LV, R., YANG, J., WANG, J., NULI, Y., Electrodeposited porous-microspheres Li-Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 2011; 196: 3868.
- [111] KULOVA, T.L., SKUNDIN, A.M., PLESKOV, Y.V., TERUKOV, E.L., KON'KOV, O.L., Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007; 600: 217.
- [112] FUCHSBICHLER, B., STANGL, C., KREN, H., UHLIG, F., KOLLER, S., High capacity graphite-silicon composite anode material for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 2011; 196: 2889.
- [113] 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. J. Electrochem. Soc. 2006; 153: 1678.
- [114] MOON, T., KIM, C., PARK, B., Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries. Journal of Power Sources, 2006; 155: 391.
- [115] NOEROCHIM, L., WANG, J.Z., CHOU, S.L., WEXLER, D., LIU, H.K., Free-standing single-walled carbon nanotube/SnO₂ anode paper for flexible lithium-ion batteries. Carbon, 2012; 50: 1289.

- [116] 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. *Electrochimica Acta*, 2011; 56: 3981.
- [117] ANDRE, D., MEILER, M., STENIER, K., WIMMER, C., SOCZKA-GUTH, T., SAUER, D.U., Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources*, 2011; 196: 5334.

ÖZGEÇMİŞ

Ubeyd Toçoğlu 26.11.1986 da Sakarya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2004 yılında Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2006 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki lisans eğitimini 2010 yılında bitirdi. 2010 yılında İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde Lisansüstü eğitime başladı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Şu anda Sakarya Üniversitesinde lisansüstü eğitimini devam ettirmekte ve araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.