

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN KESİKLİ AKIM
YÖNTEMİ İLE KALAY ESASLI KOMPOZİT
ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet UYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Ocak 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN KESİKLİ AKIM
YÖNTEMİ İLE KALAY ESASLI KOMPOZİT
ANOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet UYSAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 06 / 01 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye



Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Üye



Prof. Dr.
Sebahattin GÜRME
Üye



Doç. Dr.
Hasan OKUYUCU
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmalarını 109M464 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), teşekkür ederim

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

Yapmış olduğum çalışmalarında bana olan her türlü desteği esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yönlendirilmesinde katkısı olan Sayın Prof. Dr. Mahmud ÖZACAR teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam olan manevi katkılarından dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA, Arş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU'na, Arş. Gör. Muhammet KARTAL'a Arş. Gör. Mahmud TOKUR'a, Arş. Gör. Hasan ALGÜL'e, Öğretim Gör. Harun GÜL'e Arş. Gör. Özgür CEVHER'e, Arş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU Uzman Fuat KAYIŞ'a Miraç ALAF'a Murat KAZANCI'ya ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen annem Emine UYSAL'a, babam Kamil UYSAL'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez yazım sürecinde sağladığı destek ve gösterdiği sabır için eşim Neşe UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Sevgili kızım Zeynep UYSAL'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLERİ.....	7
2.1. Elektrokimyasal kavramlar.....	8
2.1.1. Teorik kapasite.....	8
2.1.2. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu.....	9
2.2. Lityum İyon Pilleri.....	9
2.2.1. Lityum iyon pil bileşenleri.....	14
2.2.1.1. Pozitif elektrot.....	14
2.2.1.2. Elektrolitler.....	15
2.2.1.3. Negatif elektrot.....	17
2.2.1.4. Seperator.....	19
2.2.1.5. Emniyet araçları.....	19
BÖLÜM 3.	
LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT	20

3.1. Anot Malzemeleri.....	21
3.2. Anotta Meydana Gelen Hadiseler.....	22
3.2.1. Aktif malzeme kaybı.....	22
3.2.2. Katı-elektrolit arayüzey tabakasının oluşumu.....	23
3.2.3. Yüzey oksit tabakalarının oluşumu.....	23
3.2.4. Alaşım partiküllerinin topaklanması.....	24
3.3. Anotların İç Yapılarının Etkisi.....	24
3.4. Anotların Üretim Şekline Göre Sınıflandırılması.....	25
3.4.1. Metalik anotlar.....	25
3.4.2. Kompozit anotlar.....	25
3.4.3. Gözenekli anotlar.....	27
3.5. Literatürde Anot Malzemeler İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar.....	27

BÖLÜM 4.

PULSE ELEKTROLİTİK KAPLAMA	30
4.1. Pulse Elektrolitik kaplamaya etki eden faktörler.....	38
4.1.1. Pik akım yoğunluğunun etkisi.....	38
4.1.2. Akımın geçtiği pulse on- zamanının etkisi.....	39
4.1.3. Pulse off zamanının etkisi.....	39
4.1.4. Kütle taşınımı.....	41
4.1.5. Katkı maddeleri.....	41
4.2. Alaşımların Kaplanması.....	42

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1. Giriş.....	45
5.2. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi.....	45
5.3. Kompozit Anotların Üretimi.....	47
5.4. Kompozit Anotların Karakterizasyonu.....	50
5.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	50
5.4.2. X-ışınları kırınım analizleri.....	51
5.4.3. Raman spektroskopisi.....	52
5.4.4. Elektrokimyasal testler.....	53

5.4.4.1. CR2016 buton pil hücrelerinin hazırlanması.....	53
5.4.4.2. Çevrimsel voltametri (CV).....	54
5.4.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri.....	54
5.4.4.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)....	55

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	
6.1. Pik Akım Yoğunluğunun Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi.....	56
6.1.1. Sn/ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar ...	56
6.1.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalar.....	65
6.2. İş Çevriminin Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi	87
6.3. ÇDKNT Konsantrasyonunun Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi..	94
6.3.1. Sn/ÇDKNT kompozit kaplamalar.....	94
6.3.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalar	100
6.4. Elektrolitik Kaplama Süresinin Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi.....	118
6.5. Sn:Ni Molar Oranının Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi.....	120

BÖLÜM 7.

ÖNERİLER.....	
7.1. Sonuçlar.....	131
7.2. Öneriler.....	133
KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	151

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
d	: Düzlemler arası mesafe
DC	: Doğru Akım
PC	: Pulse akım
i	: Akım
λ	: Dalga Boyu
CV	: Çevrimsel Voltametre
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
m	: Kütle
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
mA	: Miliamper
J_m	: Ortalama akım
f	: Frekans
Q	: İş çevrimi
η	: Kristalizasyon aşırı potansiyeli

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Doldurulabilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları...	10
Şekil 2.2.	Li- iyon pillerde elektrokimyasal hücrenin şekli.....	13
Şekil 3.1.	Kalay esaslı üç farklı nanokompozit anot malzemenin çevrim performansı.....	28
Şekil 3.2.	a) FeSn ₂ intermetalik anot malzemenin SEM resmi b) Sn-esaslı anot malzemelerin C/20 hızlarında elde edilen çevrim performansları	29
Şekil 4.1.	Elektrolitik kaplamanın şematik görünümü.....	31
Şekil 4.2.	Tek kutuplu pulse için durağan olmayan akım dalgaları	33
Şekil 4.3.	İki kutuplu pulse için durağan olmayan akım dalgaları	33
Şekil 4.4.	Pulse parametrelerini gösteren pulse kaplamanın şematik görüntüsü.....	35
Şekil 4.5.	Pulse akımı elektrolit kaplamaya uygulandığında elde edilen difüzyon sisteminin mesafesi.....	38
Şekil 4.6.	Alaşımın bileşimi üzerine pulse kaplamanın etkisi. A bileşenin daha soy olduğu, AB alaşımında A ve B bileşenlerinin katodik akım yoğunlukları (a) Tafel eğrileri eşit şarj transfer kontrollü kinetik (b) Farklı tafel eğrili şarj transfer kontrollü kinetik (c) A bileşeni taşıma kontrollü B bileşeni şarj transfer kontrollü	43
Şekil 4.7.	Pulse akım yoğunluğunun şekli: anodik off zaman akım yoğunluğunun uygulaması, $I_{off} > 0$ İnce çizgi ortalama akım yoğunluğunu temsil eder, I_A	44
Şekil 5.1.	Kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 6.1.	Akım yoğunluğunun Sn/KNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 10 mAcm ⁻² , b) 20 mAcm ⁻² ve c) 40 mAcm ⁻²	57

Şekil 6.2.	Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları.....	58
Şekil 6.3.	Pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim.....	60
Şekil 6.4.	Pulse elektrolitik kaplama sonunda elde edilen elektrotların 1. ve 2. çevrim dönüşümlü voltagram grafiği; a) Sn/ÇDKNT(5g/l) b) Saf Sn	61
Şekil 6.5.	Sabit ÇDKNT konsantrasyonunda, değişen akım yoğunluğunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 10 mAcm ⁻² , b) 20 mAcm ⁻² , c) 40 mAcm ⁻²	63
Şekil 6.6.	Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların akım yoğunluğuna bağlı olarak çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	64
Şekil 6.7.	% 50 iş çevriminde pik akım yoğunluğunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri a) 20 mAcm ⁻² , b) 40 mAcm ⁻² ve c) 60 mAcm ⁻²	66
Şekil 6.8.	40 mAcm ⁻² pik akım yoğunluğunda 50 °C' de % 50 iş çevriminde 3 dk süre ile üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama tabakasının elementel haritalaması (EDS-map)	67
Şekil 6.9.	% 75 iş çevriminde pik akım yoğunluğunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 20 mAcm ⁻² , b) 40 mAcm ⁻² , c) 60 mAcm ⁻²	68
Şekil 6.10.	Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin büyüme mekanizmasını gösteren modelleme.....	71
Şekil 6.11	40 mAcm ⁻² pik akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit filmlerin SEM görüntüleri a)düşük büyütme, b)yüksek büyütme ve c) EDS analizi.....	73
Şekil 6.12.	% 75 iş çevrimi şartlarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları. ...	74
Şekil 6.13.	% 75 iş çevrimi şartlarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin (111) düzlemine ait yapıların XRD sonuçları.....	75

Şekil 6.14.	% 50 iş çevrimi koşullarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları.....	76
Şekil 6.15.	Akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim. a) % 75 iş çevriminde ve b) % 50 iş çevriminde.....	77
Şekil 6.16.	Sabit pik akım yoğunluğu (60 mAcm ⁻²), frekans (100 Hz) ve iş çevriminde (% 75) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemenin Raman Spektrumu	78
Şekil 6.17.	Sabit pik akım yoğunluğu (60 mAcm ⁻²), frekans (100 Hz) ve iş çevriminde (% 75) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemenin çevrimsel voltametri analiz sonuçları.....	80
Şekil 6.18.	% 75 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluğunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2,3 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 20 mAcm ⁻² b) 40 mAcm ⁻² , c) 60 mAcm ⁻²	82
Şekil 6.19.	% 75 iş çevriminde, pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	83
Şekil 6.20.	% 50 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluğunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 3 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 20 mAcm ⁻² b) 40 mAcm ⁻² , c) 60 mAcm ⁻²	85
Şekil 6.21.	Pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	86
Şekil 6.22.	40 mAcm ⁻² pik akım yoğunluğunda 50 oC' de farklı iş çevrimlerinde 3 dk süre ile üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların SEM görüntüleri; a) %25, b) %50 ve c) %75 iş çevrimi.....	89
Şekil 6.23.	Farklı iş çevrimlerinde elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları.....	90
Şekil 6.24.	İş çevrimine bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim.....	91

Şekil 6.25.	40 mAcm ⁻² pik akım yoğunluğunda farklı iş çevrimlerinde elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 3, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) % 25, b) % 50 ve c) %75.	92
Şekil 6.26.	İş çevrime bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	93
Şekil 6.27.	ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 1 g/l, b) 2 g/l ve c) 5 g/l ÇDKNT.....	95
Şekil 6.28.	ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kompozit kaplamaların XRD sonuçları.....	97
Şekil 6.29.	Sn/ÇDKNT kaplama çözeltisinde bulunan ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak kaplamada oluşan ortalama tane boyutundaki değişim.....	98
Şekil 6.30.	Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) saf kalay, b) 1g/l, c) 2 g/l, d) 5g/l.	99
Şekil 6.31.	Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi; a) ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak, b) akım yoğunluğuna bağlı olarak.....	100
Şekil 6.32.	ÇDKNT konsantrasyonunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 5 g/l ve c) 10 g/l.....	102
Şekil 6.33.	ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama içerisine giren ÇDKNT miktarı grafiği.....	104
Şekil 6.34.	EDS analizi sonucunda bulunan farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama tabakasındaki elementel oran grafikleri; a) 1 g/l, b) 5 g/l, c) 10 g/l ÇDKNT konsantrasyonu.....	105
Şekil 6.35.	Çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonunun etkisi incelenen Sn-Ni-ÇDKNT kompozit kaplamalara ait XRD sonuçları.....	106
Şekil 6.36.	Sn-Ni/ÇDKNT kaplama çözeltisinde bulunan ÇDKNT	

	konsantrasyonuna bağlı olarak kaplamada oluşan ortalama tane boyutundaki değişim.	107
şekil 6.37.	Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 1g/l, b) 5 g/l, c) 10g/l.....	109
şekil 6.38.	ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	110
şekil 6.39	Sn-ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların alaşımlama- de-alaşımlama prosesinin şematik gösterimi.....	112
şekil 6.40.	Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların EIS grafiği, a)evrim öncesi, b) 30 çevrim sonrası.....	114
şekil 6.41.	ÇDKNT konsantrasyonunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 15 dakika, b) 10 dakika, c) 3dakika	115
şekil 6.42.	Kaplama süresinin etkisi incelenen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalara ait XRD sonuçları.....	116
şekil 6.43.	Sabit akım yoğunluğunda, farklı kaplama srelerde elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 15 dakika, b) 10 dakika, c) 3 dakika.	118
şekil 6.44.	Kaplama süresine bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.....	119
şekil 6.45.	Farklı SnCl ₂ :NiCl ₂ molar orandaki elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri. a) SnCl ₂ :NiCl ₂ : 0.75M, b) SnCl ₂ :NiCl ₂ : 1.5M, c) SnCl ₂ :NiCl ₂ : 2.25M.....	123
şekil 6.46.	Farklı Sn:Ni molar oranlarında, sabit pik akım yoğunluğu, frekans ve iş çevriminde (40 mAcm ⁻² , 100 Hz, % 75 iş çevrimi) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin EDS analizi; a) SnNi ₄ (Sn:Ni 0.75 M), b) SnNi ₅ (Sn:Ni 1.5 M) ve c) SnNi ₆ (Sn:Ni 2.25M).....	124

Şekil 6.47. SnCl ₂ :NiCl ₂ molar oranının 0.75, 1.5 ve 2.25 olduğu elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD sonuçları.....	126
Şekil 6.48. Farklı SnCl ₂ :NiCl ₂ molar oranlarında elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) SnCl ₂ :NiCl ₂ 0.75M, b) SnCl ₂ :NiCl ₂ 1.5M, c) SnCl ₂ :NiCl ₂ 2.25M.....	127
Şekil 6.49. SnCl ₂ :NiCl ₂ molar oranının 0.75, 1.5 ve 2.25 olduğu elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal çevrim testleri.....	128

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Yaygın olarak kullanılan ikincil pillerin özellikleri.....	12
Tablo 2.2.	Pozitif elektrot malzemelerinin karakteristik özellikleri.....	15
Tablo 2.3.	Li iyon pillerde kullanılan tuzlar.....	17
Tablo 3.1.	Lityum iyon piller için anot malzemeleri.....	22
Tablo 4.1.	Ton ve Toff esnasında meydana gelebilecek olaylar.....	40
Tablo 5.1.	Kalay/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.....	48
Tablo 5.2.	Kalay-Nikel/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.....	49
Tablo 5.3.	Kalay-Nikel/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.....	50
Tablo 6.1.	% 75 iş çevriminde Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	84
Tablo 6.2.	Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri	87
Tablo 6.3.	Farklı iş çevrimlerinde üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	94
Tablo 6.4.	Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	111
Tablo 6.5.	Farklı molar oranlarda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.....	129

ÖZET

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

Lityum iyon pilleri uzun kullanım ve raf ömrü, geniş kullanım sıcaklık aralığı, hızlı şarj edilebilirlik, yüksek enerji verimliliği gibi özellikleriyle son zamanlarda öne çıkan güç kaynaklarından. Nano teknoloji bağlamında son yıllarda Li iyon pilleri taşınabilir elektronik cihazlar için yeniden şarj olabilir piller olarak ana güç kaynakları olmaya başlamışlardır. Li iyon pilleri için anot malzemesi olarak grafit, ticari olarak yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, grafitin kapasite değerleri ve hız kabiliyeti günümüz enerji ve güç yoğunluğu taleplerini karşılayamamaktadır. Grafite alternatif olarak kalay esaslı elektrot malzemeleri yüksek kapasite değerlerinden dolayı ilgi çekicidir. Ancak şarj/deşarj esnasında kalay esaslı elektrot malzemesinin karşılaştığı en büyük problem hacim genişlemesidir. Bu problemi aşmaya yönelik olarak aktif veya inaktif malzeme ile birleştirilerek değiştirilebilir.

Bu doktora tez çalışmasında Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotlar bakır altlıklar üzerine pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile birleştirilmiştir. Pik akım yoğunluğu, iş çevrimi, karbon nanotüp konsantrasyonu, kaplama süresi ve Sn:Ni molar oranı gibi pulse parametrelerin pil performansına olan etkileri incelenmiştir. Pillerin elektrokimyasal testleri CR2016 türü piller üretilerek yapılmıştır. Üretilen kompozit malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda en iyi sonuçlar , 60 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda, Sn:Ni:1.5 molar oranında, 5 g/L ÇDKNT konsantrasyonunda, % 75 iş çevriminde ve 3 dakika kaplama süresinde üretilen kaplamalarda elde edilmiştir.

DEVELOPING OF Sn-BASED ANODE MATERIALS FOR LI ION BATTERIES BY PULSE ELECTRODEPOSITION

SUMMARY

Keywords: Lithium-ion battery, tin-nickel alloy, composite coating pulse electrodeposition,

Li-ion batteries are the most studied power sources because of the properties of long cycle and shelf life, broad temperature range of operation, rapid charge capability and high coulombic and energy efficiency. In nano technology connection, in recent years, lithium-ion batteries are becoming the main power sources of rechargeable batteries for portable electronics. Although graphite is available commercially as an anode material for Li-ion batteries, capacity and rate capability of graphite cannot meet with the demands of today's energy and power density. Recently, there has been tremendous interest and effort to the synthesis of tin-based compounds as alternatives to graphite materials, with the aim of improving the capacity and energy density of lithium ion batteries. However, a large specific volume changing occurs during Li insertion and extraction reactions, which causes the electrode to fail by pulverization. Therefore, the main issue on the improvement of the Sn cycle performance is how to overcome the volume change and prevent the pulverization of particles. The nickel and MWCNTs were combined to improve the cycling stability of tin electrodes.

Nanocrystalline Sn-Ni/MWCNT composite was prepared by ultrasonic-pulse electrodeposition on a copper substrate in a pyrophosphate bath. This study attempts to investigate the effects of pulse parameter such as MWCNT concentrations, duty cycle peak current density, electrodeposition time, Sn:Ni molar rate MWCNTs concentrations on the cyclic properties of pulse electrodeposited composite anodes. The materials were assembled as CR2016 button type Li-ion cell as negative electrode and electrochemical tests were performed. Physical and chemical properties of produced materials were investigated with various analysis methods. The results showed that best of the cycling performance of the composite electrodes was detected at composite electrodes prepared by pulse electrodeposition at MWCNTs concentrations, Sn:Ni molar rate, the applied peak current density, coating time, duty cycle, and frequency were 5 g/l, 1.5M, 60 mAcm⁻², 3 min, 75 %, 100 mHz, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojideki hızlı gelişmeler ve yakın gelecek için kurgulanan stratejiler nedeniyle enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Uygarlığın başlangıcından beri düzenli ve konforlu hayat standardını sağlayabilmek için enerji kaynakları sürekli araştırılmış ve enerji kaynağı olarak da özellikle fosil yakıtlar, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklar kullanılmıştır. Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlarla karşılamaktadır. Fosil yakıtlar hızla tüketilmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_x , CO_x ve NO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Rezervleri gün geçtikçe azalan fosil yataklarının hızla tüketilmesi; küresel ısınma ve hava kirliliği gibi çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşmasına neden olmuş, böylece daha ucuz, çevre dostu ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi daha da artmıştır [1, 2].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli alanlarından bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur. Taşınabilir elektronik cihazlar, iletişim cihazları, bilgisayar hafıza sistemleri, medikal cihazlar (insan vücuduna yerleştirilen minik devreler), elektrikli hibrit araçlar ve sensörler çalışabilmek için sürekli olarak enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle, enerji depolamaya olan gereksinimler sürekli olarak artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak düşük boyutlarına oranla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve yüksek çevrim sayısına sahip olan tekrar doldurulabilir lityum piller, son dönemde üzerinde büyük bir titizlikle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir. Lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları sebebi ile cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar gibi modern elektronik cihazları için enerji kaynağı olarak en çok kullanılan pillerdir [1-4]. Elektronik cihazlarda yüksek kapasiteli pillere olan

ihtiyacın artması, yüksek enerji kapasitesine sahip lityum iyon pilleri için yeni malzemeler geliştirme ihtiyacını beraberinde getirmiştir [2]. 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 [1].

Lityum iyon pillerde, lityum metali anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak lityum metali düşük ergime sıcaklığı (181°C) ve hava ile temas ettiğinde aşırı reaktif olması nedeni ile hemen oksitlenmesi ve dendrit oluşturmaya elverişli olması gibi sebeplerle uygulamada bazı sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple yeni anot malzemeleri araştırma ihtiyacı doğmuştur [2]. 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. Grafit, uzun çevrim ömrü, kolay bulunabilirliği ve buna bağlı olarak maliyetinin az olması sebebiyle ticari lityum iyon pillerinde yaygın olarak kullanılan anot malzemesidir [2, 3, 5]. Halen ticari olarak yeniden şarj edilebilir pillerde anot olarak kullanılan grafit malzeme, metalik lityumun sahip olduğu kapasitenin (3860 mAh/g) sadece %10 kadarlık bir teorik kapasiteye (372 mAh/g) sahiptir [1, 6]. Grafit anot malzemesi, düşük kapasiteye sahip olması ve lityum iyonunun anodun yapısına girmesi ile ilişkili olarak güvenlik problemlerinin ortaya çıkması gibi dezavantajlara sahiptir [5]. Bu sebeple araştırmacılar düşük maliyetli, güvenlik problemi olmayan, yüksek enerji yoğunluklu ve uzun çevrim sayısına sahip alternatif anot malzemeleri üzerinde yoğunlukla çalışmaktadır [2, 5].

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesi yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Bu sebeple lityum ile alaşım yapan metaller yeniden şarj edilebilir lityum pilleri için anot malzemesi olarak oldukça dikkat çekmektedirler [2, 7]. Bu alternatif anot malzemeleri arasında yüksek

spesifik kapasiteye sahip olan Al, Si, Sb ve Sn gibi metaller ve bu metallerin lityum ile alaşım yapabilen bileşikleri öne çıkmaktadır [6, 7]. Özellikle kalay ve silisyum üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve kalay atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sırasında 990 mAhg^{-1} ve 4199 mAhg^{-1} lık bir enerjinin ortaya çıktığı görülmüştür. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. 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. $\text{Li}_x \text{M}^{x-}$ oluşumu sırasında lityum iyonlarına ev sahipliği yapan metalin yapısına sadece lityum iyonları girmekle kalmamakta aynı zamanda negatif yükler de metalin yapısına girmektedir. $\text{M}^0 + \text{xe}^- \leftrightarrow \text{M}^{x-}$ yük transfer reaksiyonu sonucunda oluşan M^{x-} iyonları, M^0 atomlarından daha büyüktür. Bunun sonucunda lityum ile alaşımlanmamış metal ile lityum ile alaşımlanmış metalin hacmi arasında % 300 mertebelerinde fark meydana gelmektedir. Bunun yanında metalik elektrotlar ile karşılaştırıldığında Li_xM lityum alaşımları oldukça iyonik karakterli olduklarından kırılabilirlikleri de fazladır. Buna bağlı olarak meydana gelen mekanik gerilmeler ve hacim genişlemeleri, mekanik kararlılığın azalmasına neden olur. Elektrotta çatlak ve tozlaşma problemi ve partiküller arasında elektronik kontak kayıpları meydana gelir. Bu durum, elektrodun çevrim ömrünü ve mekanik kararlılığını azaltmaktadır [2, 8, 9].

Günümüzde yapılan anot malzemesi üretim çalışmaları ağırlıklı olarak aktif-inaktif' kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak, intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu tür malzemelerin temel niteliğinin ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sırasında herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir [10]. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nano kristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapısının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anot malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür. Birçok araştırma grubu tarafından gösterilmiştir ki, bu olumsuz yönler, lityuma ev sahipliği yapan elektrot malzemesinin partikül boyutunu küçülterek, tek fazlı malzemeler yerine çok fazlı malzemeler kullanarak yada intermetalik bileşikler kullanılarak

giderilebilir. Al, Si, Sb ve Sn metallerinin birçok intermetalik bileşiklerinin lityumu depolama kapasiteleri saf metalinkine yakın olup daha yüksek çevrimsel kararlılık gösterirler [7, 10]. Çok umut verici olsalar da gerek kapasite gerekse kullanım ömürleri konusunda halen bir takım problemler çıkarmaktadırlar. Bu nedenle bu konudaki sıkıntıların giderilmesi hususunda çalışmalar halen devam etmektedir.

Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) göstermiş olduğu mükemmel elektrik iletkenliği, mekanik özellikleri, yüksek esnek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile günümüzde yoğun bir ilgi görmekte ve elektrokimyasal enerji depolama alanında, özellikle lityum pil elektrotların geliştirilmesi konusunda hızlı bir şekilde yerini almaktadır. ÇDKNT takviyesi ile yapılan çalışmalar göstermektedir ki, ÇDKNT yüksek iletkenliği ile oluşturduğu iletken ağ yapısı, Sn malzemelerin çevrim sırasında yapılarını korumasına yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda ÇDKNT yüksek iletkenlik ve yüzey alanı lityumun elektrot yüzeyinde misafir edilme kapasitesini arttırmaktadır ve lityum ile aktif malzeme arasında reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır. Bu durum elektrotların daha yüksek akım hızlarında şarj ve deşarj edilebilmesine imkânını sağlayabilmektedir. Karbon nano tüplerin, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek nano tüp yapısından dolayı çok geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı takviye malzemesi olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [11].

Elektrolitik DC kaplama yöntemi ile üretilen saf kalay anotlarda, lityumun anot içerisine girişi ve çıkışı sırasında gerçekleşen hacim değişimi (% 300), partiküllerin birbirlerinden ayrılmasına ve dağılmasına sebep olmaktadır [12]. Bu nedenle ilk düşünce olarak nano kalay malzemeleri kullanılarak anot üretimi akla gelmiştir. Bu amaç için kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile saf kalay kaplamalar üretilmesi denenmiştir. Yapılan çalışmada kesikli kaplama ile üretilen saf kalay anotların DC ile üretilen saf kalay anotlara göre daha iyi çevrim performansı gösterdiği görülmüştür [13]. Bunun nedeni kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotların, DC elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlara göre daha nano boyutta olmasından kaynaklanmaktadır. Kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile daha küçük boyutta kalay üretilmesine rağmen, üretilen saf kalay anotlarda,

lityumun anot içerisine girişi ve çıkışı sırasında gerçekleşen hacim değişiminin önüne geçilememiştir. Elektrotlarda nano boyutlu partiküllerin kullanılması, lityumun elektrodun yapısına girmesi için gerekli olan difüzyon mesafesini azaltmakla kalmayıp, elektrotların yük-transfer direncini de azaltmaktadır. Ayrıca, nano boyutlu kalay oksit partiküllerinin geniş yüzey alanı, anodun yüksek katalitik veriminin artmasına neden olmaktadır [14, 15]. Nano boyutlu kalay oksit üretmek için birçok teknik kullanılabilir. Bunlar, geleneksel çöktürme, homojen çöktürme, sol-gel yöntemi vb. yöntemlerdir [16]. Bu nedenle araştırmacılar kalayın kapasitesini uzun çevrim ömürleri boyunca koruyabilmek için Sn-Ni [17], Sn-Co [18], Sn-Sb [19], Sn-Cu [20] alaşımlı anotlar üretmiş, fakat spesifik potansiyelden daha fazla bir potansiyel uygulandığı zaman, kalay alaşımlarda dağılmalar meydana gelmiştir. Araştırmacılar kalay matris ile grafit [21], karbon nano tüp [22] gibi takviye karbon türü malzemelerden aktif kompozit anot üretimine yönelmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) bir ağ biçimindedir. Bu ağ yapıya sahip ÇDKNT'lerin kalay matrisin içine homojen girmesi sayesinde, kaplamanın elektriksel iletkenliği artmakta ve şarj direnci düşmektedir.

Literatürde kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile kalay matris içersine çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ilave edilerek Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit üretimi hakkında herhangi bir araştırma söz konusu değildir. Mevcut tez çalışmasında, ÇDKNT takviyeli kalay esaslı elektrotların elektrokompozit kaplama yöntemiyle üretilmesi hedeflenmiştir. Böylelikle özellikle şarj sırasında meydana gelen lityum iyonu alışverişi esnasında ortaya çıkan büyük hacimsel genişlemelerin elektrot malzemesi üzerindeki negatif etkisinin önüne geçilmesi ön görülmüştür. Buna bağlı olarak da yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan lityum iyon pillerin geliştirilmesi planlanmıştır. Sn, Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit filmi bakır altlıklar üzerine kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile biriktirilmiştir. Üretilen elektrotların pik akım yoğunluğu, KNT konsantrasyonu, iş çevrimi, Sn:Ni molar oranı, elektrot kalınlığı değiştirilerek bileşimlerinde ve yapılarındaki değişiklikler incelenmiştir. CR2016 düğme tipi Li-iyon hücresinin içine yerleştirilen elektrotlar, elektrokimyasal testlerden geçirilmiştir. Hacimsel genişleme probleminden dolayı, anot olarak kullanımı kısıtlı olan saf kalay elektrot malzemelerin yerine daha üstün özellikli kompozit elektrotları son yıllarda geliştirilmiş bir yöntem olan kesikli

elektrokompozit yöntemle geliştirmek hedefine, karbon nano tüp takviyeli Sn-Ni intermetalik kompozit elektrotları üretmek ve bu tür elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek bu tezin başlıca hedefi olmuştur.

BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLER

Piller; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Pillerin tarihi 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. Günümüze gelinceye kadar piller üzerinde çok aşama kaydedilmiştir. Piller konusundaki en hızlı gelişme son yarım yüzyılda olmuştur. Bunun en büyük nedenini portatif elektrikli cihazların artması nedeniyle ortaya çıkan talep oluşturmuştur [3, 5].

Genel olarak bir pil bir veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin, seri veya paralel bağlanmasıyla oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenleri, anot malzeme, katot malzeme ve bu iki elektrot arasındaki iyon transferini sağlayan, fakat kendisi elektronik olarak yalıtkan olan elektrolit ve seperatördür [2 – 5].

Elektrokimyasal bir hücre olan pildeki temel bileşenler:

1. Anot- Negatif Elektrot: indirgeyici- elektrokimyasal reaksiyon boyunca elektron vererek oksitlenir [23].
2. Katot – Pozitif elektrot: oksitleyici- elektrokimyasal reaksiyon süresince elektron alarak indirgenir [23].
3. Elektrolit- İyonik İletken: hücre içerisinde anot ve katot arasında yük transferi (iyon gibi) için ortam sağlar. Elektrolitler genellikle tuz, asit ya da alkalilerin iyonik iletkenliğe katkı sağlaması için su veya diğer çözücüler içerisinde çözünmesi ile hazırlanan sıvı yapıdaki çözeltilerdir. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletken olan katı elektrolitler kullanılır [23].
4. Seperatör: iki elektrodun birbirine temas etmesini engelleyerek kısa devreyi engelleyen, ince, gözenekli yalıtkan bir malzemedir. Seperatör kullanılmadığında

kısa devre olayı kaçınılmazdır. Seperatördeki gözenekler elektrolit ile dolar ve iyonik akım bu gözenekler arasından transfer edilir [23].

Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Birincil piller tek kullanım özelliğine sahiptirler. Deşarj olduklarında tekrar şarj edilmeleri mümkün değildir. Birincil pillerin küçük ve taşınabilir cihazlarda kullanımları yaygındır. İkincil piller tekrar kullanım özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı ve üretim maliyetlerindeki ucuzlama sebebiyle günümüzde kullanımları artmıştır. Yapıları, çalışma voltajları, uygulama alanları açısından değişik tiplerde ikincil piller mevcuttur [1–5].

2.1. Elektrokimyasal Kavramlar

Bir hücrenin standart potansiyeli, hücre içerisindeki aktif malzemelerin çeşidine göre belirlenmektedir. Teorik voltaj, serbest enerji verileri kullanılarak veya deneysel olarak hesaplanabilmektedir. Bir hücrenin standart potansiyeli, hücredeki elektrotların standart elektrot potansiyellerinin ölçülmesi ile belirlenir. Hücre voltajı, ayrıca konsantrasyon ve sıcaklığa da bağlıdır [2].

2.1.1. Teorik kapasite

Bir hücrenin teorik kapasitesi, o hücredeki aktif malzemenin miktarına göre belirlenir. Teorik kapasite, elektrokimyasal reaksiyondaki toplam elektrik miktarı olarak tanımlanır ve birim olarak Coulomb veya Amper-saat kullanılır. Bir pilin “amper-saat kapasitesi” direkt olarak aktif malzemelerden elde edilmiş elektrik miktarı ile ilgilidir. Teorik olarak bir malzemenin 1 gram eşdeğer ağırlığı 96.487 C (Coulomb) ya da 26,8 A.h (Amper-saat) kapasiteye denk gelmektedir. Benzer şekilde hacimsel kapasite ise bir santimetre küp başına düşen amper-saat değerleri ölçülerek belirlenmektedir. Kapasite, eşitlik 2.1 ile ifade edilir [2].

$$\int_0^t U(t) \cdot I(t) \cdot dt \quad (2.1)$$

U: Voltaj (V)

I: deşarj akımı (A)

t: deşarj süresi (saat)

Eşitlik 2.1, voltaj ve akımın zamana bağılı olarak değişmesi ile pildeki enerji çıkışını ifade etmektedir. Sabit yük (W) altında yapılan ölçümlerin anlamı deşarj ilerledikçe voltajda meydana gelen düşüşün, akımın artmasından sorumlu olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Wh kapasitesi olarak (Cwh) adlandırılır [2]. Genellikle pratik pillerde, birçok durumda kıyaslama yapmak için yeterli ve kullanışlı olduğundan sadece çıkış akımı ölçülmektedir.

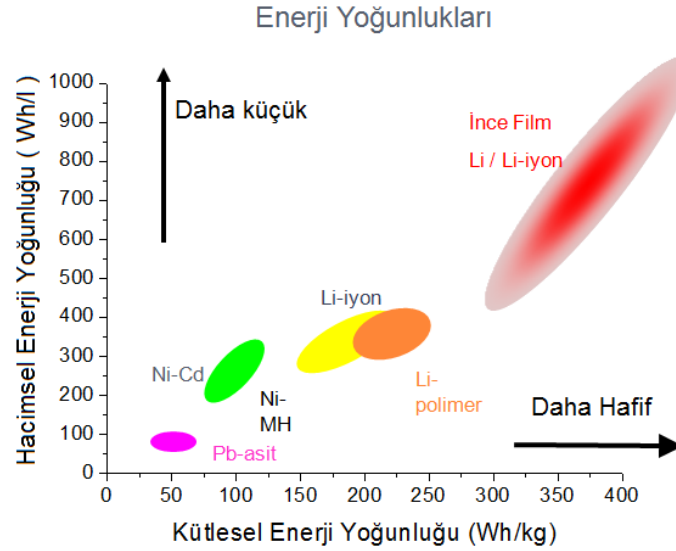
2.1.2. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu

Bir elektrokimyasal sistem tarafından verilen maksimum enerji, kullanılan aktif malzemenin çeşidine ve ağırlığına bağılıdır. Pratikte bir pilin gerçek enerjisi teorik enerjisinin sadece %25-35' i kadardır. Bunun sebebi pilin ağırlığına aktif malzeme haricinde katkı yapan elektrolit, seperatör gibi malzemelerin varlığıdır [2]. Sistem karşılaştırması yapmak için verilen pilin hacmi ya da ağırlığına bağılı olarak enerji kapasitesinin belirlenmesi yaygındır. Ağırlık ile ilişkili olan enerji içeriği spesifik enerjidir (Wh/kg). Bu terimler ihmal edildiğinde genellikle gravimetrik yoğunluk ya da enerji yoğunluğu kullanılır. Bir pilin hacimle ilgili olan enerji içeriğine hacimsel enerji yoğunluğu (Wh/L) denir [2].

2.2. Lityum İyon Pilleri

Lityum piller ilk kez M.S. Whittingham tarafından 1970'lerin sonlarında önerilmiştir [24]. Daha sonra farklı araştırmacıların katkılarıyla teknoloji ilerlemiş ve şarj edilebilir tipte lityum-iyon piller piyasaya sürülmeye başlanmıştır. Günümüzde de hem hafifletilmesi hem de kapasitelerinin artırılması için yoğun bir araştırma faaliyeti söz konusudur. Metallerin en hafifi olan lityum; yüksek enerji yoğunluğu, spesifik kapasite ve yükseltgenme potansiyeline, geniş çalışma sıcaklığı aralığına ve düşük kendiliğinden boşalma oranına sahiptir [25]. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu Li-iyon pillerinde de bu tür özellikleriyle ciddi katkı sağlar. Şekil 2.1' de çeşitli pil sistemlerinin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları kıyaslanmaktadır. Şekil 2.1'den de görülebileceği gibi Li-iyon piller en yüksek

gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip pillerdir. İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür [4, 5]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pilinde yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek voltaj değerine sahip grafit anot ve tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 katot kullanılmıştır [26].



Şekil 2.1 Doldurulabilir pillerin kütle ve hacimsel enerji yoğunlukları [26].

Bir pilin enerji yoğunluğu, birim kütle başına düşen enerji miktarı (Whkg^{-1}) veya birim hacim başına düşen enerji miktarı (WhL^{-1}) olarak tanımlanır. Enerji yoğunluğu pilin elektromotor kuvveti ve pil kapasitesinin çarpımına eşittir. Pil kapasitesi, tepkimede alınan ya da verilen elektron sayısı ile ilişkili olup birim kütle başına düşen elektrik yükü miktarı (Whkg^{-1}) veya birim hacim başına düşen elektrik yükü miktarı (WhL^{-1}) şeklinde tanımlanır. Pilin elektromotor kuvveti şiddet özelliğine ve kapasitesi ise kapasite özelliğine sahiptir ve birbirinden bağımsız olan özelliklerdir. Bir pilin ağırlık ve hacmi bilirse enerji yoğunluğu kolayca hesaplanabilir. Taşınabilir cihazlarda kullanılan pilin, hacimsel kapasitesi, Ah.L^{-1} , kütleli kapasitesinden, Ah.kg^{-1} , daha önemlidir ve hacimsel kapasitenin büyük olması istenir [2, 27].

Lityum iyon piller, lityum ilaveli bileşenlerini pozitif ve negatif malzemeler olarak kullanan hücrelerden oluşmaktadır. Bir pil şarj/deşarj edildikçe, lityum iyonları (Li^+) pozitif ve negatif elektrotlar arasında değiş tokuş edilmektedir. Lityum iyon

pillerinde pozitif elektrot malzemesi olarak genellikle lityum kobalt oksit (LiCoO_2) gibi katmanlı metal oksitler veya lityum mangan oksit (LiMn_2O) gibi tünelli yapıdaki metal oksitler kullanılmaktadır. Negatif malzemeler ise genellikle tabakalı yapıya sahip grafitir. Hücrede metalik lityum olmadığından, bu tip lityum-iyon piller, kimyasal olarak daha az reaktif olduklarından daha güvenli ve negatif elektrot olarak lityum metali kullanan diğer şarj edilebilir lityum iyon pillerine göre daha uzun pil ömrüne sahiptirler [28].

Tablo 2.1’ de lityum iyon pillerinin diğer tip pillere göre en önemli avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir. Lityum iyon pilleri kendi kendine deşarj olabilmelerinin düşük olması, uzun çevrim ömrü ve geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olmaları gibi özellikleri sebebiyle çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Lityum-iyon bataryalar, taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar için ağırlık ve hacim açısından en uygun çözümü sunmaktadır. Günümüzdeki teknolojiyle birim hücre başına en yüksek gerilim ve birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğu (Watt.saat/kg), diğer bir deyişle en yüksek özgül enerji, lityum-iyon bataryalar tarafından sağlanabilmektedir. Ayrıca hafıza etkisi probleminden etkilenmedikleri için verimlidirler ve şarj/deşarj işleminin yarıda kesilmesi olumsuz bir durum oluşturmaz. Ancak lityum çok çabuk tepkimeye girebilen bir madde olduğu için, lityum içeren pillerin yanma ve patlama riski bulunmaktadır [29]. Yeni elektrot tasarımları [29] geliştirilmekte ve elektrolit için kullanılan malzemeler sürekli olarak iyileştirilmekte, gün geçtikçe daha güvenli piller piyasaya sürülmektedir. Deşarj işlemi sırasında da belirli bir kesme gerilimine ulaşıldığında deşarj durdurulmalıdır. Bu kesme geriliminin altında deşarj edilmeye çalışılan bataryalarda hasar meydana gelir. Lityum iyon pillerinin çeşitli boyut ve şekilleri mevcuttur. Tek hücreli lityum iyon pilleri genellikle 2,5 - 4,2 V aralığında çalışmaktadır. Bu değer Ni-Cd ya da NiMH hücrelerine göre yaklaşık üç kat fazladır. Yani lityum iyon pillerinde verilen voltaj için gerekli olan hücre sayısı daha azdır. Lityum iyon pillerinin bu özellikleri maliyetin ucuz olması, hava geçirmeden paketlenmesi gibi özelliklerle birleştirildiğinde çok çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılmalarını sağlar. Lityum iyon pillerinin dezavantajları, 2V altında deşarj edildiklerinde bozulmaları, aşırı şarj edildiklerinde bu aşırı yüklemeyi önleyecek bir kimyasal mekanizmaya

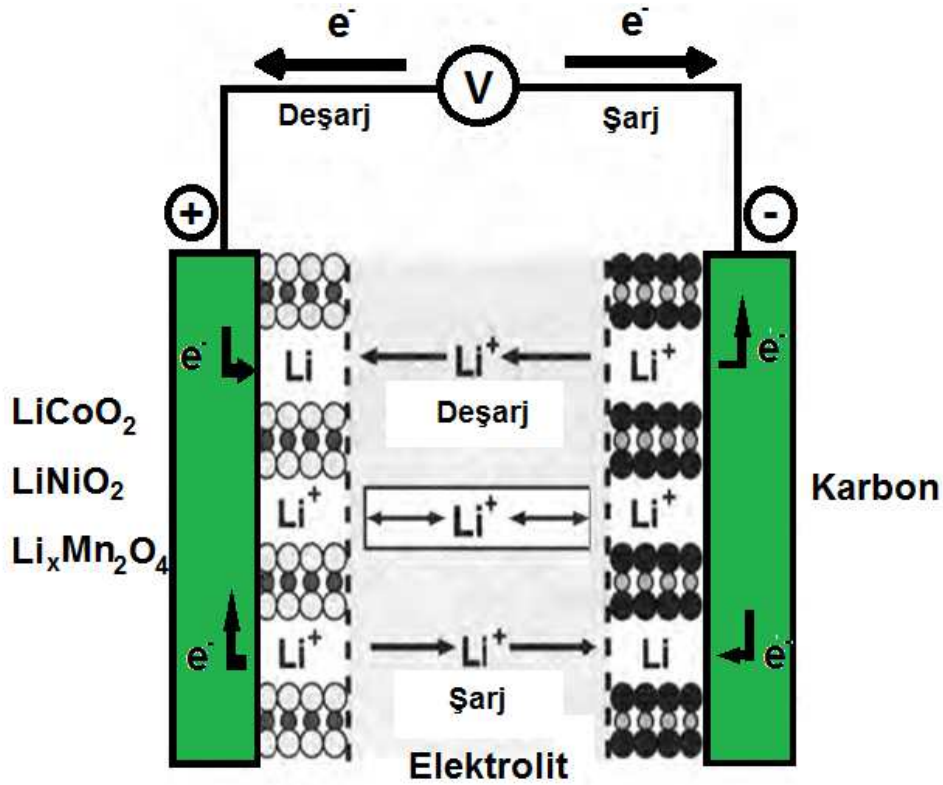
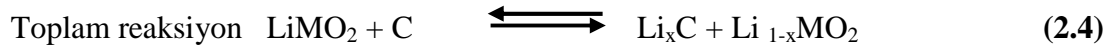
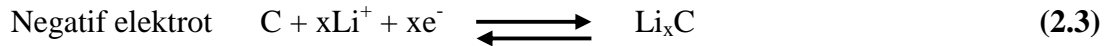
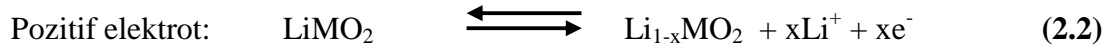
sahip olmadıklarından kaçak yapımlarıdır. Bir diğer dezavantajları ise yüksek sıcaklıklarda kalıcı kapasite kayıplarına uğramalarıdır [30].

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan ikincil pillerin özellikleri [30].

	Ni-Cd	Ni-MH	Li-İyon
Ortalama çalışma voltajı (V)	1,2	1,2	3,6
Enerji yoğunluğu (Wh/l)	90 – 150	160 – 310	200 -280
Spesifik enerji (Wh/Kg)	30 – 60	50 – 90	90 – 115
Çevrim sayısı	300 – 700	300 –600	500 – 1000
Avantajları	-Uzun süre depolandıktan sonra hızlı sarj -Uzun çevrim ömrü -Ucuz	-Ni-Cd dan daha yüksek enerji yoğunluğu -Azaltılmış hafıza etkisi -Daha az toksik	-Çok yüksek enerji yoğunlukları -Hafıza etkisi yok -Düşük oranda kendi kendine deşarj -Uzun çevrim ömrü
Dezavantajları	-Toksik -Hafıza etkisi -Yüksek oranda kendi kendine deşarj -Düşük enerji yoğunluğu	-Yüksek oranda kendi kendine deşarj -Yüksek sıcaklıklarda depolamada hassasiyet	-Daha düşük toksiklik -Daha pahalı -Daha karmaşık sarj işlemleri

Lityum iyon pillerinin çalışma mekanizması, lityum iyonlarının, lityuma ev sahipliği yapan elektrotların yapısına katılması ve ayrılması prosesine dayanmaktadır. Şekil 2,2’de görüldüğü gibi bir lityum iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar sarj sırasında katottan anoda doğru ve deşarj sırasında ise anottan katoda doğru göç eder. Bu göç sırasında elektronlar dış devrede lityum iyonları ise elektrolit içinde hareket eder. Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [7]. Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 2,3’de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir. Bir lityum iyon hücre, sarj edildiğinde pozitif elektrot oksitlenir, negatif elektrot ise indirgenir.

Bu proseste, lityum iyonları pozitif elektrodun yapısından ayrılır ve negatif elektrodun yapısına girer. Deşarj prosesinde ise bu işlemin tam tersi gerçekleşir. Lityum iyon pillerindeki şarj/deşarj prosesi aşağıdaki 2.2 ve 2.3’ de gösterilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyon ise 2.4’ de gösterilmektedir. LiMO_2 , LiCoO_2 gibi bir pozitif metal oksit malzemesidir. C ise grafit gibi karbonlu bir negatif elektrot malzemesidir [31,32].



Şekil 2.2. Li –iyon pillerde elektrokimyasal hücrenin temsili resmi [31].

2.2.1. Lityum iyon pil bileşenleri

2.2.1.1. Pozitif elektrot

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyonu miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. LiCoO_2 , sentezi kolay, döngü ömrü uzun ve 140 mAh g^{-1} gibi yeterince büyük kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan malzemedir. Ancak LiCoO_2 toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar arasında en çok tabakalı yapıda LiNiO_2 ve $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, (M = geçiş metali), üç boyutlu yapıda LiMn_2O_4 ve olivin yapıda olan LiFePO_4 bileşikleri yer almaktadır [4,33,34].

Katot malzemesi olarak kullanılacak bir pozitif elektrottan beklenen özellikler şunlardır [4, 33]:

- 1- Kristal örgüsü, lityum iyonlarının yerleşmesine olanak verecek şekilde uygun büyüklükte boşluklar içermeli
- 2- Çok miktarda lityumun yapısına girebilmesi ve Lityum iyonlarının difüze edebilme gücünün yüksek olması
- 3- Açık devre potansiyelinin yüksek olması için Fermi düzeyi enerjisi ve Li^+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı
- 4- Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.
- 5- Yüksek kapasiteye ulaşmak için formül birimi başına katılan lityum miktarı büyük olmalı
- 6- Spesifik enerjinin büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı.
- 7- Enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı.
- 8- Şarj/deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı

- 9- Şarj/deşarj (dolma-bosalma) dongu sayısının büyük olması için lityum icerme tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı
- 10- Elektrolit içinde kararlı olmalı, elektronik iletkenliği yeteri kadar büyük olmalı

Bu özellikler pozitif elektrot malzemesinin seçilmesine ve geliştirilmesine rehberlik etmektedir. Çizelge 2.2’de ise en çok kullanılan pozitif elektrot malzemelerinin voltaj ve kapasitelerine ait değerler özetlenmiştir [33].

Tablo 2.2 Pozitif elektrot malzemelerinin karakteristik özellikleri [33].

Malzeme	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Potansiyel (vs. Li/Li⁺)	3.9	3.6	4.0	3.5
Kapasite(mAh/g)	155	200	120	170
Avantajları	Kolay hazırlanmaları, iyi çevrim ömrü	Ucuz, yüksek kapasite	Ucuz, zararsız	İyi çevrim ömrü, ucuz, güvenli
Dezavantajları	Pahalı, düşük kapasite	Hazırlanmaları zor, güvenlik	Kendi-kendinedeşarj düşük kapasite	Düşük potansiyel

2.2.1.2. Elektrolitler

Lityum iyon pillerin çalışma aralığı (~3V) suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için sulu elektrolitler kullanılamaz. Elektrolit olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözücülerdeki çözeltileri kullanılır. İyi bir elektrolit; ucuz, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığında iletken (iyonik) olmalı, 4,5 V’dan daha büyük elektrokimyasal kararlılık penceresi, düşük buhar basıncı, düşük toksik özellik ve düşük viskozite sıcaklık katsayısına sahip olmalıdır. Organik çözücüler içerisinde çözünen lityum tuzlarını içeren sıvı elektrolit, Li⁺ iyonlarını iletir ve harici devreden bir elektrik akımı geçtiğinde katot ve anot arasında taşıyıcı görevi görür. Ancak, katı lityum tuzları ve organik çözücülerini şarj süresince anot üzerinde birikerek pil aktivasyonunu engeller. Yüksek güç uygulamaları için kullanılacak alternatif

elektrolitler yüksek Li^+ iyon iletkenliğine ve yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır[34].

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60 °C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan çözücüler tercih edilmektedir. İyonik iletkenlik, hareketliliğe (mobilite) ve iyonik yük taşıyıcılarının sayısına bağlıdır. İyonik yük taşıyıcıların sayısı ve hareketlilik, çözücünün viskozitesi ve dielektrik sabiti ile ilişkilidir ve çözücü secimi, pilin elektrokimyasal performansında önemli rol oynaktadır [34, 35].

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği Tablo 2.3’de verilmiştir. İstenen özellikte elektrolit elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. Ortam koşullarında üstün çevrimsel kararlılık gösterdiklerinden karbonatlar yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdir. Etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) yüksek iletkenlik ve geniş kararlılık penceresi sağlamaktadırlar. EC yüksek dielektrik sabitine sahip olan ve en çok tercih edilen organik çözücü olmakla birlikte, oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Bu yüzden EC, dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi diğer çözücüler ile birlikte kullanılmalıdır ki geniş çalışma sıcaklık aralığı elde edilebilsin. Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm’den düşük olmalıdır. Genellikle elektrolitler uygun özellikteki lityum tuzlarının uygun çözücülerde çözünmesi ile hazırlanırlar [35].

Tablo 2.3’de lityum iyon pillerinde kullanılan organik çözücülerin fiziksel özellikleri özetlenmiştir [35].

Tablo 2.3 Li iyon pillerde kullanılan tuzlar [35].

Formül	Mol g/mol	Empüriteler	Açıklama
LiPF_6	151,9	H ₂ O 15 ppm HF 100 ppm	En yaygını
LiBF_4	93,74	H ₂ O 15 ppm HF 75 ppm	LiPF ₆ den daha az hidroskopik
LiClO_4	106,39	H ₂ O 15 ppm HF 75 ppm	Kuru iken daha az kararlı
LiAsF_6	195,85	H ₂ O 75 ppm HF 15 ppm	Arsenik içerir
LiSO_3CF_3	156,01	HF 15 ppm	Suda kararlı

2.2.1.3. Negatif elektrot

Anot malzemesi olarak lityum metali yüksek spesifik kapasite (3860 mAh/g) ve yüksek indirgenme potansiyeline sahip olduğundan tercih edilebilir bir malzeme olarak gözükmektedir [36]. Bu özellikleri sebebiyle birincil lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılmaktadır. Ancak lityum metalinin oldukça elektropozitif doğasından dolayı, birçok indirgenebilen malzeme ile temas ettiğinde termodinamik olarak kararsızlaşması ve aşırı ısındığında güvenlik problemlerine yol açması, korozyon ve dendritik büyüme sebebi ile zayıf çevrim kararlılığına sahip olduğundan şarj edilebilir lityum iyon pilleri için uygun anot malzemeleri değildir. Suda çözünmeyen elektrolitler kullanıldığında metal ve elektrolit ara yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşur, bu tabaka korozyonun ilerlemesinin önüne geçmektedir [36]. Ancak, pasivasyon tabakası genellikle homojen olmadığından metal yüzeyinde dendrit büyümesi gibi düzensizliklere yol açar. Bu da pilin kısa devre yapmasına neden olur. Bu tip film oluşumu birincil lityum pilleri için uzun raf ömrü sağlarken, ikincil lityum iyon piller için birçok probleme neden olmaktadır [36].

Bu sebeple anot malzemesi olarak lityum metali yerine kullanılacak alternatif anot malzemeleri geliştirilmiştir. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbon esaslı negatif anotların ticari başarısının altında yatan sebep karbonun daha ucuz olması, lityumun yapıya tersinir olarak katılması ve

yapıdan ayrılmasının çok iyi olması ve birçok elektrolit çözeltisi ile koruyucu bir yüzey filmi oluşturmasıdır [37]. Karbonlu maddelerin anot olarak kullanılması lityumdan kaynaklanan güvenlik probleminin kısmen çözülmesine ve lityum iyon pil teknolojisinin büyük oranda ticarileşmesine neden olmuştur. Lityum iyonları, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0.05 V olan düşük potansiyel değerlerinde alaşımlama tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAhg^{-1} olan LiC_6 bileşimini oluşturur. Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde (0.05V) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Grafitik karbonlar lityum ile tersinir reaksiyonları sonucu bileşik yapabilen malzemelerdir. Bu, lityum iyonlarının ev sahipliği yapan grafitin yapısına yapısal bütünlüğü bozmadan girebilmeleri ve çıkabilmeleri anlamına gelmektedir. Bu tip malzemeler şarj edilebilir piller için uygun elektrot malzemeleridir [38].

Li^+ iyonunun grafitin yapısına tersinir olarak girme prosesi reaksiyon 2.5' deki gibi olur [39]:



Grafitin şarj/deşarj çevrim ömrü çok uzun olmasına rağmen, altı karbon atomu başına sadece bir lityum iyonunun grafit tabakaları arasına girmesi, elektrodun spesifik kapasitesini düşürmektedir. LiC_6 elektrodundan elde edilebilen maksimum kapasite $0,372 \text{ Ah/g}$ 'dir [40]. Bu sebeple lityum iyonun daha yüksek kapasitede depolayan ve elektrokimyasal kararlılığı daha yüksek olan alternatif anot malzemeleri geliştirilmelidir. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun kristal boşluğuna girmesine engel olmaktadır. Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili çalışmalar yapılmaktadır [41]. Ancak, karbon ilk döngü itibari ile çok hızlı bir şekilde bozulma göstermektedir. İlk döngülerdeki çok hızlı bozulmanın temel nedeni elektrolit ile elektrot ara yüzeyinde oluşan ve katı elektrolit arayüzeyi adı verilen bir

pasivasyon tabakasıdır. İlk döngülerdeki hızlı bozulmanın önüne geçilebilmesi amacıyla karbonun elektrokimyasal özellikleri, yapısal modifikasyonlar, tekstür kontrolü, yüzey modifikasyonları ve diğer elementlerle bileşik yapma gibi yöntemlerle geliştirilmeye çalışılmıştır [42].

2.2.1.4. Seperator

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır. Organik elektrolitten kaynaklanan düşük iyonik iletkenlik nedeniyle ayıraç elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ayrıca ayıraç; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve polipropilen (PP) filmler ayıraç olarak kullanılmaktadır [43].

2.2.1.5. Emniyet araçları

Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle güvenlik hala önemini koruyan bir konudur. Fazla şarj ve fazla deşarj nedeniyle oluşan termal ısınma ve kısa devreyi önlemek için emniyet valfı, pozitif termal katsayı (PTC) elemanı ve dış devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfı, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını keser. PTC, pil sıcaklığı normal çalışma sıcaklığını aştığında direnci artarak akım geçişini durdurur [44].

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE ANOT

3.1. Anot Malzemeleri

Bu güne kadar, şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif elementlerden (6,94 g/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anot elektrodu lityum olan ilk pil 1970'de üretilmiştir. Bu piller gerçekten de çok yüksek kapasiteye sahip olmuş ve kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur. Ancak lityum metalinin pil içerisinde anot malzemesi olarak kullanılması bir takım problemleri de beraberinde getirmektedir. Çok yüksek kimyasal aktiviteye sahip olan lityum, şarj ve deşarj işlemleri sırasında organik çözeltilerle reaksiyona girerek, mikro yapısında dendiritik yapıların ve pasivasyon tabakalarının oluşmasına neden olmaktadır. Dendiritik yapıların ve pasivasyon tabakalarının artışı ile lityum/elektrolit ara yüzeyinde empedans artmakta ve sonrasında ise meydana gelen kısa devre ile pilin servis ömrü tamamlanmaktadır [36]. Güvenlik de dahil olmak üzere bu gibi nedenlerle şarj edilebilir lityum iyon pillerinde metalik lityumun doğrudan kullanımı sınırlandırılmıştır. Bu tür problemlerin ortaya çıkışı ile araştırmalar farklı malzeme türlerine yönelmiş ve lityum metali yerine lityum bakır ve lityum demir esaslı alaşımlar üzerine yoğunlaşmıştır [37]. Günümüzde alternatif olarak birçok anot malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları, saf lityum metali ile karşılaştırıldığında iki ya da üç kat daha düşük hale gelmiştir. Bunun yanı sıra lityum metalinin alaşım matrisine girişi yada çıkışında ortaya çıkan elektrokimyasal enerji de yetersiz olmuştur. Bu ise alaşım anotlarının daha hızlı bir şekilde bütünlüğünün bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmuştur. Anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanan şarj edilebilir lityum iyon pillerinin servis ömrü buna bağlı olarak oldukça düşük değerler vermekteydi. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu

gözlemlenmiştir. Lityumun karbon yapısı içerisine girmesi ve oluşan LiC_6 bileşiğinin oluşması ile katmanlar arası mesafenin maksimum %10 olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle grafit, lityum iyon pillerinde lityum metalinin ve alaşımlarının yerini alabilecek günümüzde tek çözüm olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, daha ağır olan halojenitlerin yerini alabilecek olan oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırmasında da başarılar elde edilmiştir [38, 45].

Lityum metali ve karbonlu anot malzemeleri yerine negatif elektrot olarak kullanılacak malzemeler lityum metal alaşımlarıdır. Lityum Sn, Pb ve Si metalleri ile sırası ile $\text{Li}_4.4\text{Sn}$, $\text{Li}_4.4\text{Pb}$ ve $\text{Li}_4.4\text{Si}$ lityum alaşımlarını yapmaktadır. Ayrıca bu metallerin lityumu paketleme faktörleri, lityum metalinin lityumu paketleme yoğunluğuna oldukça yakın, kimi zaman ise daha fazla olabilmektedir. Ayrıca son zamanlarda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kalay oksit ve metal alaşımları gibi bazı alternatif anot malzemeleri araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Tablo 3.1’de çeşitli lityum metal alaşımlarının teorik kapasiteleri, karbon ve lityum metalinin teorik kapasiteleri ile kıyaslanmaktadır. Bu çizelgeye bakıldığında lityum ile alaşım yapan metallere olan ilginin nedeni anlaşılmaktadır. Grafit 2,2 g/mol yoğunluğa sahiptir ve 800 Ah/L değerinde hacimsel kapasiteye sahiptir. Bu kapasite kalay ve silisyumun teorik kapasitesinden oldukça düşüktür [46-52].

Gelişmiş anot malzemelerinde düşük dönüşümsüz kapasite ve yüksek çevrim ömrü iki temel gereksinimdir. Ancak, literatürde yapılan çalışmaların çoğu alaşım anotların yüksek dönüşümsüz kapasitelere (şarj ve deşarj kapasiteleri arasındaki fark) ve çevrim sırasında hızlı kapasite kayıplarına (dönüşümlü kapasite kaybı) sahip olduğunu göstermiştir [52].

Tablo 3.1. Lityum iyon piller için anot malzemeleri [53].

Malzeme	Grafit	Sn	Si	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Al	SnO ₂
Teorik Kapasite (mAhg⁻¹)	372	990	4200	175	800	1458
Avantajları	Düşük maliyet	Yüksek kapasite	Yüksek kapasite	Yüksek güç yoğunluğu güvenlik	Yüksek kapasite	Yüksek kapasite
Dezavantajları	Düşük kapasite, güvenlik	Çevrim ömrü	Çevrim ömrü	Düşük kapasite	Çevrim ömrü	Çevrim ömrü
Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	LiC ₆	Li _{4,4} Sn	Si _{4,4} Li	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	LiAl	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O

3.2. Anotta Meydana Gelen Hadiseler

Literatürde yapılan Si alaşım anotlarına ait şarj/deşarj eğrilerine baktığımızda şarj kapasitesinindeşarj kapasitesinden ilk çevrimde çok daha düşük olduğu görülmektedir. İlk çevrimde dönüşümsüz kapasite kaybı yüksektir (2650 mAhg⁻¹) ve kulombik verimlilik düşüktür (sadece %25). Dahası, beş çevrim sonunda dönüşümlü kapasite değeri hızlı bir biçimde düşmektedir. Bu tarz davranış çoğunlukla saf anot malzeme sistemlerinde ortaya çıkmıştır [45, 47, 54]. Anot malzemelerde ortaya çıkan kapasite düşüş nedenleri olarak şunlar düşünülebilir:

3.2.1. Aktif malzeme kaybı

Çevrim sırasında meydana gelen yüksek hacim değişiminden dolayı anot malzemenin çatlaması, pulverizasyonu akım toplayıcı ile partiküllerinin birbiri ile olan bağlantılarının kopmasına yol açar. Silisyum anot ile ilgili yapılan bir çalışmada aktif partiküller ve karbon matris arasındaki iletken ağın bozulması, Li ile Si arasında

oluşan deşarj reaksiyonu sırasında, Si anot malzemesinde iç gerilmelerin arttığı gözlemlenmiştir. Silisyum partiküllerin izolasyonu ve iç gerilmelerden dolayı deşarj reaksiyonu tam olarak gerçekleşmemiş ve bir miktar lityum iyonları geri dönmeyerek Si partiküllerin içersinde kalmıştır. Sonuç olarak dönüşümsüz bir kapasite kaybı gözlenmiştir[55].

3.2.2. Katı-elektrolit arayüzey tabakasının oluşumu

Yapılan birçok çalışmada, anot malzemelerin yüzeyinde elektrolit ile Li metalinin reaksiyonu sonucunda sonucunda pasifleştirici SEI tabakasının oluştuğu HRTEM, FTIR ve XPS analizleriyle ispat edilmiştir [56]. SEI tabakası çoğunlukla Li_2O_3 , çeşitli alkil karbonatlardan (ROCO_2Li), LiF , Li_2O ve iletken olmayan polimerlerden oluşmaktadır. Anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının kompozisyonu grafit anotdan farklıdır ve alaşımdan alaşıma farklılık göstermektedir. Grafitte, kararlı bir SEI tabakası normal olarak ilk çevrimde 0.5-1.0 V arasında oluşmaktadır ve ilk çevrim çoğunlukla dönüşümsüz kapasiteye katkı yapmaktadır. Buna karşılık alaşım anotların yüzeylerindeki SEI oluşumu, çevrim sırasında alaşım partiküllerinin anodik ve katodik reaksiyon sırasında oluşma-bozunmasını ve bu sırada hacim değişimine uğramasından dolayı kırılma ve tekrar oluşmayı içeren dinamik bir prosesdir. SEI tabakalarının kalınlığı ve elektrolit tuzların bozunma ürünlerinin miktarı, artan çevrimle birlikte artış göstermiştir. Metal partiküllerin grafit anotların üzerinde SEI oluşumu için katalizör etkisi yaptığı bulunmuştur. Bu sebeple, alaşım anotların üzerinde SEI tabakalarının oluşumunun her iki ilk çevrimde dönüşümsüz kapasite ve sonraki çevrimlerde ise sürekli bir kısmi kapasite kaybına katkıda bulunması beklenilmektedir [56, 57].

3.2.3. Yüzey oksit tabakalarının oluşumu

Oksijen ya da su ile birçok metalin reaktif olmasından dolayı, malzeme hazırlaması sırasında pasivasyon oksit tabakası metal veya alaşım yüzeyi üzerinde oluşmaktadır. 0.8–1.6 V civarındaki potansiyelde Li_2O oluşturmak için Li geri dönüşümsüz olarak birçok oksit ile reaksiyona girer [57]. Oksijenin düşük atomik ağırlığından dolayı,

oksidin düşük bir miktarı dahi büyük bir dönüşümsüz kapasite kaybına yol açmaktadır [58].

3.2.4. Alaşım partiküllerinin topaklanması

Elektrokimyasal topaklanma çevrim sırasında birçok ince taneli alaşım anotlarda ortaya çıkmaktadır. Topaklanmanın nedeni, büyük hacimsel genişlemenin sonucu olarak ortaya çıkan iç basınç nedeniyle, partiküllerin kaynak etkisi ile birbirine bağlanmasıdır. Aktif partiküllerin aglomerasyonu, Li un difüzyon uzunluğunun artmasına, bu da dönüşümsüz kapasite kaybına neden olmaktadır [59].

3.3. Anotların İç Yapılarının Etkisi

Nano yapılı Li-iyon pil elektrotları, geleneksel elektrot malzemelerine göre daha üstün özellikler sergilemektedir. Nano yapılı elektrot ile Li iyonunun difüze olması gereken mesafe azalacağından pilin hız yeteneği artacaktır. Nano yapılı malzeme geleneksel malzemeye göre çok daha fazla yüzey alanına sahip olduğundan şarj/deşarj sırasında göç edebilen Li iyonlarının sayısı daha fazla olacaktır. Böylece de akım yoğunluğu artacaktır. Son yıllardaki anot malzemeler üzerine yapılan elektrot çalışmaları incelendiğinde bazı anot malzemelerin tane morfolojisinin nano çubuk/nano iğnecik ve nano tel, nanotüp ve nano şerit formunda olması durumunda daha iyi çevrim kapasiteleri ile elektrokimyasal özellikler ortaya koydukları anlaşılmaktadır [60]. Çünkü Lityum iyon pillerin performanslarını etkileyen diğer önemli bir husus, bulk haldeki elektrotlardan anyon ve katyonların kütleli taşınımının sınırlı olmasıdır. Kütleli taşınımındaki sınırlamalar ise genellikle elektro aktif malzemelerin kullanımını ve çevrimsel özelliklerini negatif yönde etkilemektedir. Ayrıca nano kristaller, nano fiberler ve nano ince filmlerin hacim değişimini azaltacağı ve daha iyi çevrim kararlılığı sağlayacağı belirtilmiştir. Çok ince tane yapıları ve yüksek yüzey alanlarından dolayı nano kristalin elektrot malzemelerinin mikrokristalin malzemelere göre daha hassas ve fonksiyonel olarak çalışacağı çok sayıda araştırmacı tarafından da vurgulanmaktadır. Yüksek yüzey alanı nedeniyle de difüzyon mesafesi azalmakta ve pil kapasitesinde artış ortaya çıkmaktadır. Böylelikle, aynı akım yoğunluklarında daha kısa zamanlı tam şarj ya da

deşarj süreleri elde edilmektedir. Yüksek yüzey alanları akım yoğunluklarını düşürmekte ve polarizasyon konsantrasyonlarında azalmalar sağlamaktadır. Süreklilik arzeden nano yapılar temas yüzeyini artırmakta, serbest partikül hareketlerine engel olmakta ve buna bağlı olarak da hareket halindeki elektrot malzemelerin topaklanması engellenmektedir [61, 62].

3.4. Anotların Üretim Şekline Göre Sınıflandırılması

3.4.1. Metalik anotlar

Bu tür anotlar saf metal veya alaşımları şeklinde olabilmektedir. Saf metal anotların çevrim ömrü genellikle kompozitlerden daha düşük olmaktadır. Whittingham grubu tarafından yapılan bir çalışmada, saf kalay 15 çevrim sonunda 600 mAhg^{-1} kapasite değeri göstermiştir. Ancak, elektrodun kristal latisinin genişlemesi ve büzülmesi malzemenin çatlamasına ve hücre empedansının artışına neden olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, aktif metal ve akım toplayıcının arasındaki elektronik temasın kopması sonucu dönüşümlü kapasite 15 çevrim sonunda aniden düştüğünü rapor etmişlerdir. Kalay partiküllerin boyutu nano olduğunda elektrokimyasal çevrim sırasındaki hacim değişimi kontrol altında tutulabilmekte ve lityum difüzyon uzunluğu büyük bir ölçüde azaltılabilmektedir.

3.4.2. Kompozit anotlar

Kompozit anot, metal bir matris içerisinde homojen olarak dağıtılmış metalik olmayan bileşenlerle bütüncül olarak meydana gelen yeni özelliklere sahip bir elektrottur. Kompozit bir matris içersine aktif partiküllerin dağıtılmasının birincil amacı, aktif partiküllerin yüksek hacim değişimine karşı tampon etkisi yaparak elektrot bütünlüğünü korumak ve aktif partiküller ile iletken faz arasındaki elektronik teması sağlamaktır. Bu amaçla ana matris, elektronların ve Li iyonların hızlı taşınımına izin vermeli ve tüm anodun mikroyapısal kararlılığını korumalıdır [63]. Aynı zamanda ana matris, çevrim sırasında aktif partiküllerin topaklanmasını önlemek için boşluk gibi hareket etmelidir. Ana matris, faz türüne bağlı olarak

kompozit anotlar a) inaktif matrisli, b) aktif matrisli, c) gözenekli yapılar olmak üzere farklı gruplara ayrılabilir.

İnaktif matrisli kompozitler: Bu tür kompozitlerde anot malzemesi, aktif ve elektrokimyasal olarak aktif olmayan matristen oluşmaktadır. Matris Fe, Cu yada Nb gibi bir metal, FeSi_2 gibi bir alaşım, Al_2O_3 ve Li_2O gibi bir oksit ya da TiN, SiC ve TiB gibi bir seramik olabilmektedir [64]. Bu türün iyi bir örneği olarak oksit matris içerisinde homojen dağılmış ince taneli Sn nanokristalleri oluşturmak için SnO ile Li reaksiyonunun sonucu oluşmuş kalay esaslı kompozit oksit anot malzemeler gösterilebilir. Kompozit anotlar 600 mAhg^{-1} kapasite ile 100 çevrim üzerinde mükemmel çevrim kararlılığı göstermişlerdir [65]. Yüksek miktarlardaki ana fazların, anodun çevrim kararlılığını geliştirdiği fakat spesifik kapasiteyi azalttığı literatürde rapor edilmiştir [66]. Ayrıca yapılan bir çalışmada ise saf Al anotta ilk çevrim sonunda bazı çatlaklar oluşmasına rağmen Al kompozit anotlarda ise çevrim sonunda çatlakların oluşmadığı bildirilmiştir [67]. İnaktif ana fazların dezavantajı ise, lityum difüzyonunu veya elektron transferini yavaşlatması ya da engellemesi bunun sonucu olarak da kapasitenin beklenenden daha düşük değerde çıkmasıdır. Bu problemi ortadan kaldırmak için ana matris çok iyi iyonik ve elektronik iletkenliğe ve uygun mekanik mukavemete sahip olmalıdır. Lityum metalin alaşımlaması sırasında matrisin yüksek basma kalıntı gerilmeleri altında kalması beklenir. Böylece matris, aktif partiküller genişlediğinde açığa çıkan yüksek gerilmeyi sahip olduğu yüksek elastik deformasyon özelliği ile taşıyabilmelidir. Yapılan çalışmalar sonucunda basma kalıntı gerilmelerin oluşmasının partiküllerin çatlamasını önlediği bildirilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, çatlama yüksek çekme gerilmeleri altında gerçekleşebilmektedir. Genişleme sırasında partiküllerdeki yüksek basma gerilmeleri, partikül büzülmesi sırasındaki çekme gerilmesini düşürecektir. Bu açıdan, yüksek mukavemete, düşük sünekliğe ve düşük elastik modüle sahip bir matris aktif partikül çatlaması için olan eğilimi azaltabilmektedir [68].

Aktif matrisli kompozitler: Aktif matrisli anotlarda, aktif faz ve ana faz elektrokimyasal olarak lityuma karşı reaktiftir. Aktif kompozitin mantığı, bir bileşik lityum ile reaksiyona girerken diğer bileşik ise tampon etkisi göstererek hacim değişikliğini azaltır. Örnek olarak SnSb alaşımını ele alındığında yaklaşık 0.6 V

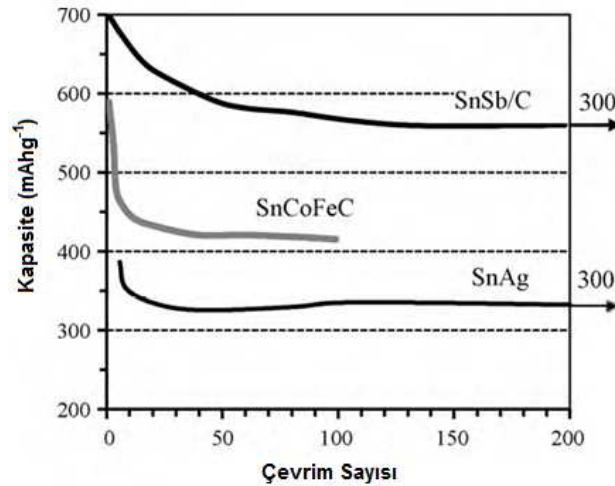
başlangıç potansiyeline sahip henüz reaksiyon göstermemiş bileşik olan Sn, Li alaşımına yaklaşık 0.9 V değerinde başlayan ve daha aktif faz olan Sb fazının Li ile reaksiyonu sonucunda meydana gelen hacimsel değişimlere karşın tampon görevi yapmaktadır. Aktif kompozitler arasında SbSn, SbIn, SnAg, SbAl gibi alaşımlar son yıllarda en çok çalışılan anot malzemeleri olmuşlardır [69].

3.4.3. Gözenekli anotlar

Gözenekli yapılar: Yüksek hacimsel genleşme probleminin üstesinden gelmenin bir yolu da hacimsel genişlemeyi tolere edecek yeterli üç boyutlu gözeneğe sahip elektrot yapıları tasarlamaktır. Gözenekli anot yapıları gözenekli bir akım toplayıcı ya da bir şablon üzerine Sn veya Si gibi aktif malzemelerin elektro kaplamalarıyla hazırlanabilmektedir. Gözenekli bir altlık üzerine biriktirilen anotların çevrim performansı normal bir akım toplayıcı üzerine biriktirilen anotlara kıyasla önemli bir ölçüde geliştirilmiştir. Örneğin Ni köpük akım toplayıcı üzerine biriktirilmiş silisyum bir anot yaklaşık 500 mAhg^{-1} dönüşümlü bir kapasitede 400 çevrimin üzerinde kararlı bir çevrim ömrü göstermiştir [70].

3.5. Literatürde Anot Malzemeler İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

Şekil 3.1 de kalay esaslı üç anot malzemenin çevrim performansı sonuçları verilmiştir. Mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş inaktif matris karbon kompoziti olan Sn(CoFe)C (sırasıyla %30, %30, %40) anot malzemeleri üretilmiştir. Bu anot malzemeler 100 çevrim sonunda 430 mAhg^{-1} dönüşümlü kapasiteli bir performans göstermiştir. İkinci olarak SnAg aktif-matris anot malzemesi mekanik alaşımlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu anot malzemesinde ise 300 çevrim ömrü ve 330 mAhg^{-1} kapasite elde edilmiştir. Aktif karbon matris kompozit malzemesi olan SnSbC nanokompozit anot malzemeleri ise yüksek enerjili bilyalı değirmen ile üretilmiş yaklaşık 10 nm nanoboyutunda SnSb alaşımından oluşan yapı amorf karbon matris içersine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bu nanokompozit anot malzemeler 300 çevrim ömrü ve 560 mAhg^{-1} kapasite ile mükemmel pil performansı ortaya koymuştur [71,72].



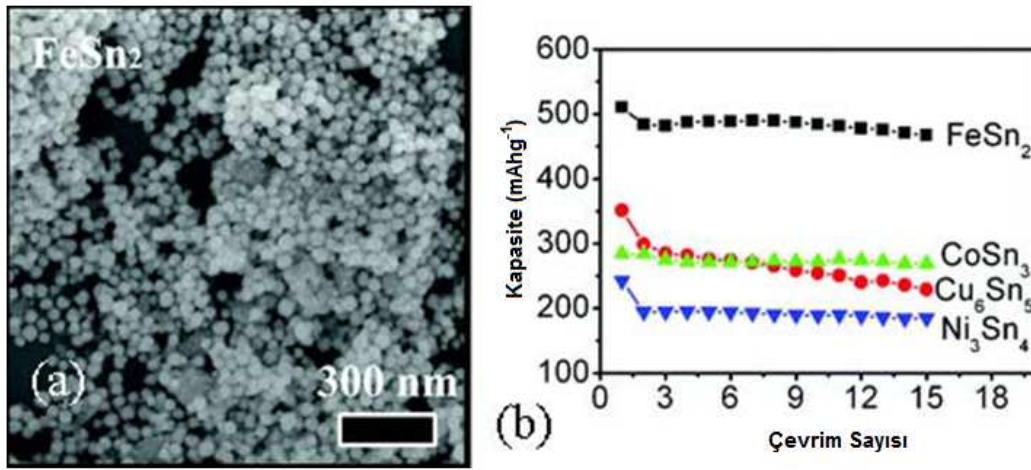
Şekil 3.1. Kalay esaslı nanokompozit anot malzemelerin çevrim performansı [71].

Yapılan bir çalışmada ise mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen Sn/C kompozit anotlar 30 çevrimde 480 mAh/g kapasitede korunum sağlanmıştır. Whittingham grubu farklı öğütme ortamlarında Ti, Al ve Mg kullanarak mekanik alaşımlama ile hazırlanan Sn/Fe/C kompozitini üretmişler ve Sn/Fe/C kompozit malzemesi 600 mAh/g spesifik kapasite ile 200 çevrim gibi teorik kapasiteye yakın olan iyi bir kapasite korunumu sergilemiştir [73].

Son yıllarda yapılan diğer bir araştırmada Sn/SnO_x core-shell (merkez-kabuk) nanopartikülleri piroliz sentezi ile hazırlanmıştır [74]. Nano boyutlu Sn/SnO_x core shell malzemesi 30, 45 ve 79 nm ve mikron altı boyutlu Sn/SnO_x anot malzemeleri elde edilmiştir. Çevrim sonrası mikron boyutlu partiküllerde kabalaşma, pulverizasyon ve adhezyon gibi iletken karbon matrisinin kaybına yol açan bazı problemlerle karşılaşmıştır. Sn/SnO_x core-shell nanoküreciklerinde ise kristal çatlamasına rastlanmamıştır. 45 nm Sn/SnO_x core shell nanokürecikleri 550 mAh/g gibi iyi bir spesifik kapasite performansı sergilemiştir. 10 çevrim sonrasında hacimsel ve kütleli kapasiteleri sırasıyla 3443 mAh/cm³ ve 480 mAh/g olmaktadır. Ancak kapasite kaybı 10 çevrimden sonra hızla artmış ve kapasite oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Bu sonuçlar SnO₂'nin kritik boyutunun pulverizasyon ve topaklanmayı önlemek için 10 nm'den düşük olması gerektiğini ortaya koymuştur.

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, yaklaşık 40 nm üniform boyuta sahip tek kristal Sn esaslı intermetalik bileşik (M=Fe, Cu, Co, Ni) nanoküreleri piroliz prosesi ile

sentezlenmiştir. FeSn_2 , Cu_6Sn_5 , CoSn_3 ve Ni_3Sn_4 intermetalik kompozit anot malzemeleri, elektrokimyasal olarak iyi bir çevrim performansı göstermişlerdir. Şekil 3.2b’de gösterildiği gibi, FeSn_2 nanoküreleri en yüksek kapasite değerine sahip olup 500 mAh/g kapasite değeri göstermiştir ve en az 15 çevrim bu kapasitesini korumuştur. Kalay esaslı bu tür intermetalik bileşiklerin deşarj uğramış ürünü olarak $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ olduğu varsayıldığında, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ’nin hacmi FeSn_2 ile oranlandığında %340, Cu_6Sn_5 ile oranlandığında %238, Ni_3Sn_4 ile oranlandığında %308, CoSn_3 ile oranlandığında %349 hacim farkı gözlenmektedir. Ancak, bu intermetalik nanokürecik bileşiklerin kapasiteleri göz önüne alındığında şu şekilde sıralanabilir: $\text{FeSn}_2 > \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \approx \text{CoSn}_3 > \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ [75].

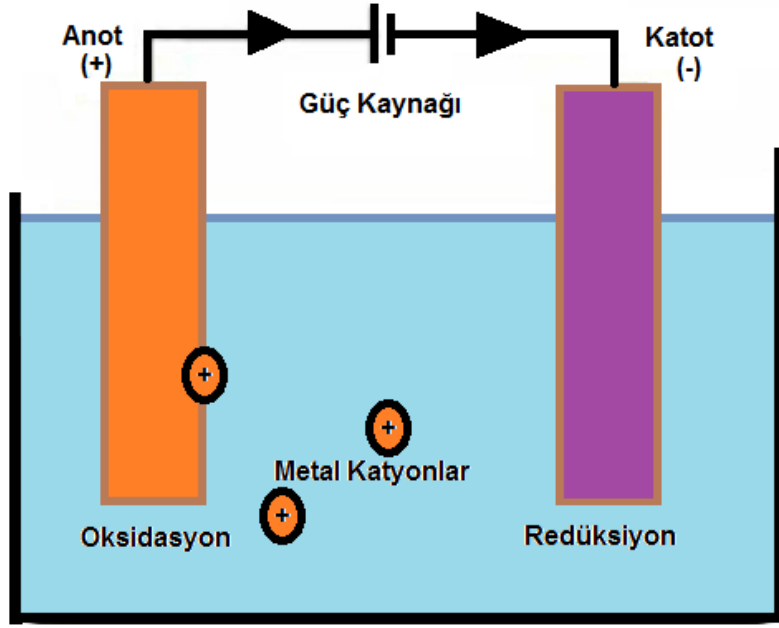


Şekil 3.2. a) FeSn_2 intermetalik anot malzemenin SEM resmi b) Sn-esaslı anot malzemelerin C/20 hızlarında elde edilen çevrim performansları[75].

BÖLÜM 4. KESİKLİ ELEKTROLİTİK KAPLAMA

Elektrolitik metal biriktirme işlemi metal iyonlarının katodik olarak indirgenmesine dayanmaktadır. Metal tuzu çözeltisinin elektrolizi süresince, iyonlar katottaki altlık olarak kullanılan metalden elektron alarak nötr metal haline getirilir. Elektron kaynağı olarak anotta oluşan reaksiyonlar sonucu açığa çıkan elektronlar iletken sistemler vasıtası ile katoda iletilir. Sulu çözeltiden katodik metal biriktirme durumunda, metal çoğunlukla basit hidrat (sulu bir eriyik, bir veya daha çok su molekülüyle kristal oluşturan bileşim) iyonu olarak bulunmaz, anyonik kompleks olmayı tercih eder. Hidrat metal iyonu nötr olurken birçok adımı izlemektedir. Metal iyonu difüzyon tabakasına geçerken, iyonu çevreleyen su molekülleri yeniden yönlendirilir. Metal iyonları Helmholtz tabakasının içine geçtiğinde, metal iyonundan su moleküllerini ayırmak için gerekli potansiyel değişimi oldukça yüksektir. Metal iyonu öncelikle katot yüzeyine çekilir (absorbe edilir). Sonra yüzey boyunca gelişeceği noktaya doğru hareket eder ve metal kafesinin içine dâhil olur [76]. Elektrolitik metal kaplama işleminin şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmektedir. İletken bir yüzey tabakası sağlamak koşuluyla, tabakalanan yüzey metal ya da metal olmayan bir madde olabilir. Tabakanın biçim ve yapısı yalnız metal cinsine bağlı değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Katotta bir metalin çökmesi de bir kristalleşme olarak düşünülebilir. Kaplama özellikleri kristallerin büyüklük ve yapısına bağlıdır. Kristallerin büyüklüğü, kristallerin oluşum hızı veya büyüme hızına bağlıdır.

Kristallerin büyüme hızları, oluşum hızlarından büyük olursa büyük kristaller, aksi durumda küçük kristaller oluşur. Kristal zerrelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda küçük kristaller oluşup bu yapı gayet düzgün ince, adhezyonu çok iyi bir tabaka sağlar [76].



Şekil 4.1. Elektrolitik kaplamanın şematik görünümü [76].

Şekil 4.1 den görüldüğü gibi bir güç kaynağı anottan katoda doru tek yönlü bir akım sağlar ve sistem üzerinde bir potansiyel fark oluşturur. Solüsyondaki elektrik transferinin mekaniği iyon adı verilen elektrikselsel olarak yüklenmiş partiküller tarafından kontrol edilir. Potansiyel uygulandığında pozitif iyonlar(katyon) negatif elektrota (katot), negatif iyonlar(anyon) ise pozitif elektrota(anot) hareket ederek devre tamamlanır. Yüzeyler elektrikselsel olarak dıştan sağlanan bir gügüç sağlayıcı ağıta bağlanır ve akım çözeltinin içerisinde yüzeye geçerek M metalin oluşması için elektronlarla metal iyonlarının reaksiyonuna neden olur [76].

Anodik reaksiyonda serbest kalan elektronlar katottaki reaksiyonlar sırasında tüketildiğinden arz ve harcanan normal koşullarda birbirine eşittir. Bir M metalini M^{+Z} iyonları içeren bir çözeltiye daldırılırsa metal ve çözelti iki faz arasında yer değiştirme reaksiyonları meydana gelerek bazı iyonlar kristal latisten çözeltiye yükseltgenerek geçerken, bazıları ise çözeltiden latise hareket edecektir [76].

Elektrolitik kaplama, nano kristalin metalik veya alaşım yapı üretimi için ekonomik ve basit bir yöntem olup, metalik kaplama üretiminde yukarıda temel prensiplerini kısaca ifade ettiğimiz Doğru Akım (DC) uygulaması yanında, kesikli akım(PC) ve

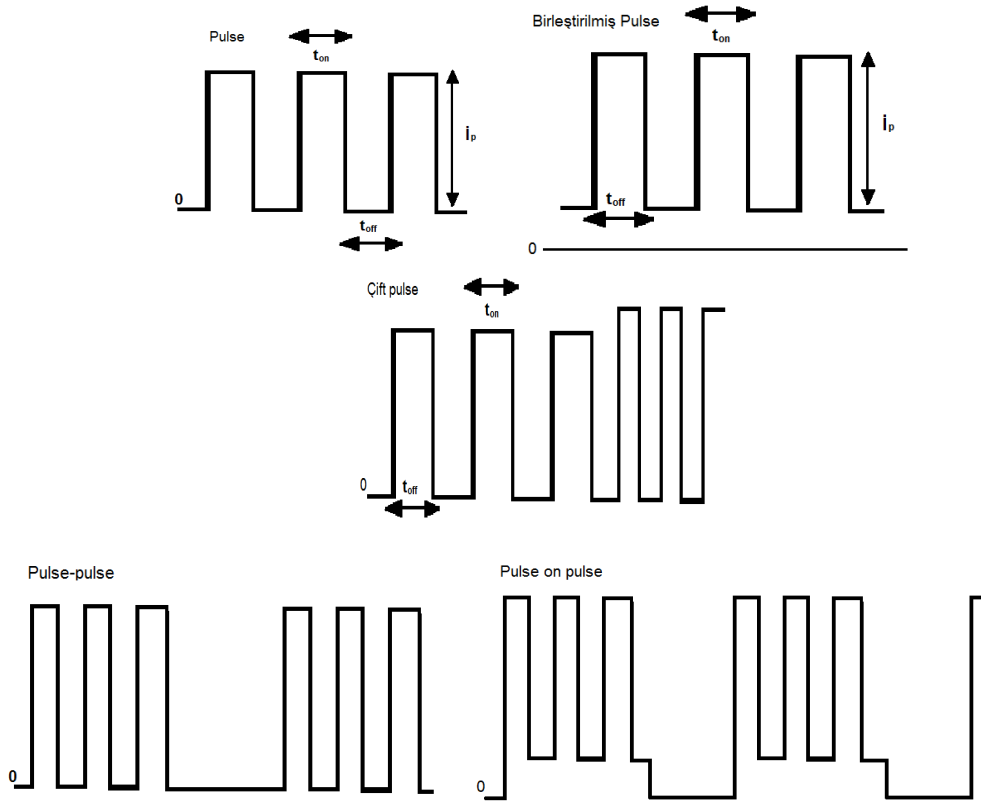
kesikli Reverse Akım (PRC) altında eletrodepozisyon yöntemleri de kullanılmaktadır.

Kesikli elektrolitik kaplama metodu gelişmekte olan çok kullanışlı bir metal kaplama tekniğidir. Kesikli elektrolitik kaplamada akım potansiyeli iki değer arasında hızlıca geçiş yapar. Bunun sonucunda sıfır akımla ayrılan eşit genlik, süre ve polaritede kesikli oluşur. Her bir kesikli, potansiyel/akım uygulanırken akımın geçtiği süre (T_{on}) ve sıfır akım uygulanırken akımın geçmediği süre (T_{off}) olmak üzere iki aşamadan meydana gelir. Biriktirilen film tabakasının atomik seviyede bileşimi ve kalınlığını kontrol etmek, dalganın (kesikli) genlik ve genişliğini ayarlamayla mümkündür. Bu faktörler çekirdekleşmenin başlamasına da yardım eder ve geleneksel kaplamalara göre alan başına düşen çekirdek sayısını artırarak daha iyi bir kaplama oluşmasını sağlar [77].

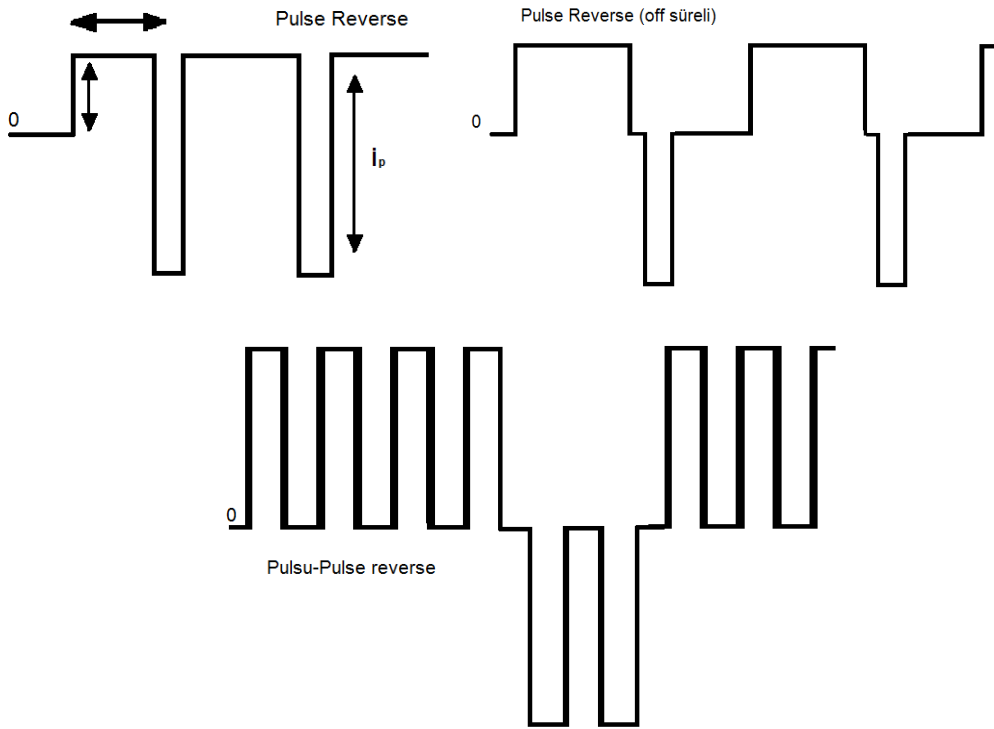
DC kaplama ile karşılaştırıldığında, kesikli elektrolitik kaplamada daha fazla proses parametresi kontrolü bağımsız olarak sağlanabilmekte ve yüksek akım yoğunluklarında çalışılabilmektedir. Kesikli yöntemi ile yapılan kaplamalarda DC'ye göre benzersiz bir kompozisyon ve mikro yapı elde edilmektedir. Kesikli kaplama işlemi sırasında kullanılan banyo DC elektrolitik kaplamada kullanılan banyo ile aynı özellikleri taşır. DC'de genelde sabit bir akım değeri uygulanırken kesikli elektrolitik kaplamada kullanılan akım değerleri kaplama süresince sabit olmayıp değişebilmektedir. Kesikli akım başlangıçta akımın açık olduğu ve sonrasında kapalı olduğu iki farklı konumda uygulanmaktadır. Bu da oluşacak yapının kaplama boyunca daha küçük taneli ve homojen bir yapıya sahip olmasını sağlayacaktır [77].

Kesikli akım sabit olmayan ve akımın kesikli olarak kullanıldığı akım dalgalarıdır. Akım uygulaması tüm akımın bir yönde olduğu tek kutuplu dalga şekli ile anodik ve katodik darbelerin karışık olduğu çift kutuplu dalga şeklinde de olabilmektedir (Şekil 4.2, 4.3). Bunların üzerine yapılmış bir çok varyasyon vardır ancak bunlar dalganın karmaşık olması ile ortaya çıkar ki bu da dalganın kaplama üzerine etkisini anlamayı oldukça güçleştirir. Tipik dalga örnekleri: anodik veya katodik kesikli ardından belirli periyotta akım uygulanmaması, bindirilmiş modülasyonlarla doğru akım, dubleks kesikli, kesikli -on- kesikli, katodik kesikli ları takip eden anodik

kesikli (ters kesikli akımı, PRC), üst üste periyotlu ters yüksek frekans kesikli, modifiye edilmiş sinüs dalgası pulseleri ve kare dalgası kesikli şeklindedir [77].



Şekil 4.2. Tek kutuplu kesikli için durağan olmayan akım dalgaları [77].



Şekil 4.3. İki kutuplu kesikli için durağan olmayan akım dalgaları [77]

D.C akımda sadece bir parametre değişkenlik gösterirken, kesikli kaplamada üç farklı parametre değişkenlik gösterir. Birbirinden bağımsız olan bu parametreler: pik akım yoğunluğu(J_p), kesikli on-(T_{on}) ve kesikli off-(T_{off}) zamanı [78]. Kesikli parametrelerinin ayrıntılı şematik izahı Şekil 4.4’de gösterilmiştir. T_{on} ve T_{off} kaplama akımının geçmesi veya kesilmesi esnasındaki zaman olarak tanımlanabilir. J_p , T_{on} esnasındaki pik akım yoğunluğunu veya maksimum akım yoğunluğunu ve J_m ortalama akım yoğunluğunu göstermektedir [78]. Kesikli akımında iş çevrimi (γ) bir döngü için geçen zamanın toplam zamandaki yüzdesini karşılar, aşağıdaki 4.1 deki formülle ifade edilir:

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

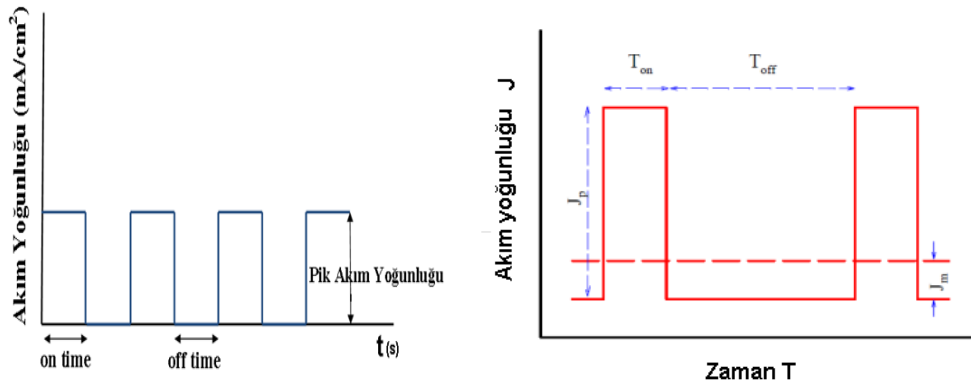
f , frekans yani çevrim zamanının (T) karşıtı olarak belirlenmiştir.

$$\text{Frekans} = \frac{1}{T_{ON}+T_{OFF}} = \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

Pratikte kesikli kaplama genellikle %5 veya daha yüksek iş çevrimi ve μs 'den ms 'ye kadar değişen T_{on} değerlerini kapsar. Kesikli kaplamada ortalama kesikli akım yoğunluğu doğru akım yoğunluğuyla eşit ise DC yöntemiyle aynı oranda metal birikecektir. Kesikli kaplamada ortalama akım yoğunluğu şu şekilde hesaplanır [77, 78]:

$$I_A \text{ (Ortalama akım yoğunluğu)} = \text{pik akım yoğunluğu } (I_p) \times \text{iş çevrimi} \quad (4.3)$$

$$\text{Ortalama akım yoğunluğu } (J_m): \quad J_m = J_p \cdot Q \quad (4.4)$$



Şekil 4.4. Kesikli parametrelerini gösteren kesikli kaplamanın şematik görüntüsü.

Elektrolitik kaplamada, kaplama devam ederken katot etrafında negatif yükle yüklenmiş tabaka oluşur. Doğru akım kullanırken bu tabaka belirli bir kalınlıkta olur ve iyonların katotta birikmesini engeller. Kesikli tekniğinde ise akım sürekli olmadığı için bu tabakanın oluşması bir nebze de olsa engellenir. Bu da iyonların katot yüzeyine daha kolay geçmesini ve homojen bir kaplama olmasına olanak sağlar. PC akım tekniği kullanılarak üretilen saf metal kaplamaların DC akım tekniği kullanılarak üretilen metal kaplamalara göre daha iyi özellik gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Kesikli elektrolitik kaplama, T_{off} sırasında metal iyonlarının yenilenmesi sayesinde akım yoğunluğunun limitini önemli ölçüde artırır. Kesikli elektrolitik kaplamada kesikli parametreleri değiştirilerek arzu edilen indirgeme hızı, porozite, mikroyapı ve bileşim elde edilebilir. Ayrıca kesikli kaplama banyosunun ihtiyaç duyduğu katkı malzemeleri yaklaşık olarak %50-60 daha azdır. Kaplama banyosunda, yüksek akım yoğunluğunun olduğu bölgelerde, düşük akım yoğunluğu

olan bölgelere göre tüketilen iyonların miktarı daha fazla olur [79]. Gul ve arkadaşları DC ve PC akım altında yaptıkları nikel kaplamalarda PC ile yapılan kaplamaların sertliğinin ve aşınma özelliklerinin DC akım altında yapılan nikel kaplamalara göre önemli ölçüde yüksek olduğunu tespit etmişlerdir[80]. Bunun nedeni kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotların, DC elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlara göre daha nano boyutta olmasından kaynaklanmaktadır. Koichi ve arkadaşları saf kalay elektrodun elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile DC ve PC yöntemleriyle saf kalay kaplamalar üretmişlerdir [81]. Lityum iyon piller için yapılan çalışmada kesikli kaplama ile üretilen saf kalay anotların DC ile üretilen saf kalay anotlara göre daha iyi çevrim performansı gösterdiği bildirilmiştir.

Kesikli elektrolitik kaplamada T_{off} esnasında, kaplama banyosunda yüksek konsantrasyonlu bölgedeki iyonlar, iyonların konsantrasyonun azaldığı alanlara doğru göç etmeye başlarlar. Kesikli t_{on} durumuna geçtiği zaman elektrot yüzeyindeki iyon konsantrasyonu dağılımı doğal olarak daha homojen hale gelmiş olacağından, kaplama parçalarının üzerinde oluşacak olan birikim de daha homojen olarak gerçekleşebilecek, düşük metal iyonu konsantrasyonundan (fakir katman) dolayı ikincil (hidrojen redüksiyonu gibi) reaksiyonların oluşumu da azalacak ve redüksiyon verimliliği de artacaktır [82].

Kesikli elektrolitik kaplamada kristalleşme olayı ya yeni kristallerin oluşumu ile yada eski kristallerin üzerine çekirdeklenme ile kristal latisi içersine adiyonların veya adatomların girmesiyle meydana gelir .

Yeni kristallerin oluşumu birkaç faktöre bağlıdır. Bu faktörler:

- a)Yüksek adatomların popülasyonu
- b)Yüksek aşırı potansiyel
- c)Düşük yüzey difüzyon hızı

Eski kristallerin üzerine kristallenme olayında ise yukarıda verilen faktörlerin tersi durumu söz konusudur. Yukarıdaki a ve b maddesindeki şartlar yüksek pik akım yoğunluğunda sağlanabilir. Kesikli elektrolitik kaplamada, yüksek pik akım

yoğunluğu ile T_{on} esnasında çekirdeklenme hızını ve adatomların miktarlarını arttırarak a ve b maddesindeki şartlar sağlanabilir. Ayrıca, kesikli kaplama ile elektrokristalizasyon mekanizması ve elektrolitik metal kaplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri kontrol edilebilir [83].

Çekirdek oluşum hızı ;

$$v = K1 \exp\left(\frac{-K2}{|\eta|}\right) \quad (4.5)$$

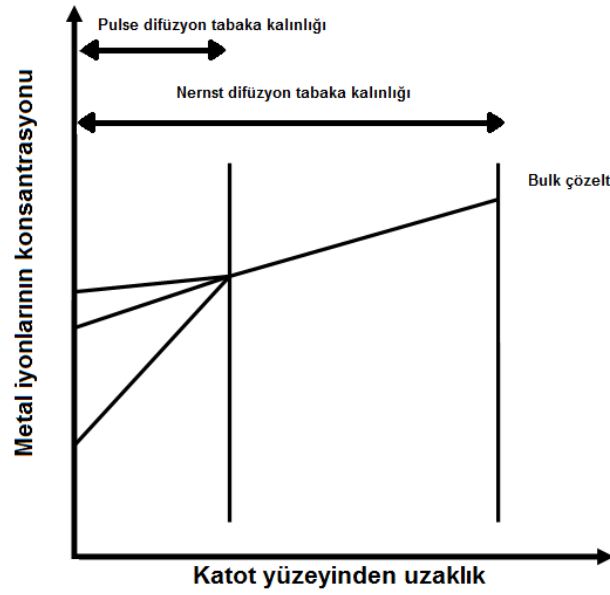
$K1$ = Sabit değer,

$K2$ =Çekirdeklenme için gerekli enerjinin miktarı,

η =Kristalizasyon aşırı potansiyeli, ile gösterilmektedir.

Yukarıdaki denklemden şu sonuç çıkarılabilir; pik akım yoğunluğu artarsa aşırı potansiyel artar. Bu da kaplamanın ince taneli olmasına neden olan çekirdeklenme hızını arttırır. Kesikli elektrolitik kaplamada ince taneli kaplamaların elde edilmesi, T_{on} esnasında meydana gelen olaylara bağlıdır. T_{off} sırasında akım kesikliği, empüritelerin desorpsiyonundan dolayı yeniden çekirdeklenmeyi teşvik eder. Aynı ortalama akım yoğunluğu (J_m) için kesikli akımda, metal kaplama hızı DC kaplama ile aynı olacaktır. Düşük iş çevrimi durumunda DC ile aynı ortalama kaplama hızı elde etmek için daha yüksek pik akım yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Kesikli akımda, iş çevriminin artmasıyla DC'ye yaklaşılacaktır [84,85].

Yüksek frekansta (f) çift tabaka T_{on} esnasında tam şarj olacak süreyi bulamaz ya da T_{OFF} sırasında tamamen deşarj olur. PC difüzyon tabakası (Şekil 4.5) sabit bir tabakadan ve kesikli difüzyon tabakasından meydana gelir. Toplam difüzyon tabaka kalınlığı, DC kaplamada elde edilen kalınlığa eşittir. Bu sebeple maksimum frekans ~500 Hz olarak sınırlandırılmıştır. Fakat çok yüksek I_p değerlerinde yüksek frekans değerleri çift tabakanın şarj ve deşarjının daha kısa olması için kullanılabilir [86].



Şekil 4.5. Kesikli akımı elektrolit kaplamaya uygulandığında elde edilen difüzyon sisteminin mesafesi[86].

4.1. Kesikli Elektrolitik Kaplamaya Etki Eden Faktörler

4.1.1. Pik akım yoğunluğunun etkisi

Pik akım yoğunluğunun artmasıyla kaplamaların tane boyutunun azalması, literatürde bilinen bir gerçektir. Örneğin Puippe ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, yüksek pik akım yoğunluklarında elde edilen bakır, paladyum kadmiyum, altın kaplamaların çok ince taneli yapısı elde etmiştir [87]. Benzer şekilde Saber ve arkadaşları yüksek pik akım yoğunluklarında biriktirme yaptıkları çinko kaplamaların daha ince taneli olduğunu ve doğru akımla elde ettikleri çinko kaplamalarla karşılaştırıldığında daha yüksek aşırı voltaj meydana geldiğini bulmuşlardır [88]. Bu durumda kristal boyutundaki azalma, yüksek pik akım yoğunluğu ile ilgili olan aşırı voltajla bir ilişki olduğunu söylemişlerdir. Aşırı voltajın artması yeni çekirdek oluşumu için gerekli olan negatif serbest enerjiyi sağlayacak ve bu durumda çekirdeklenme hızında artış meydana gelmesiyle kristal boyutunda azalma meydana gelecektir [88].

4.1.2. Akımın geçtiği Kesikli on- zamanının etkisi

Altın, bakır, kalay, nikel, çinko kaplamalarında sabit iş çevrim ve pik akım yoğunluklarında, kesikli on-zamanın artmasıyla tane boyutlarında azalma meydana geldiği literatürde bildirilmiştir. Uzun kesikli on-zaman aralıklarında yüksek aşırı potansiyel ile çekirdeklenme noktalarında artış olduğu gözlenmiştir. Off zaman esnasında büyüme merkezlerinin engellenmesinden dolayı, her yeni kesikli verilişinde yeni çekirdekler meydana gelmektedir. T_{on} arttıkça kaplamaların tane boyutu küçüldüğü, bunun nedeni olarak da on zamanı arttıkça aşırı potansiyelin de arttığı bildirilmiştir [89]. Ghaemi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada on zamanının artmasıyla kaplamaların kristal boyutunda azalma meydana geldiğini rapor etmişlerdir [90]. Bunun nedeni de aşırı voltajın artmasıyla çekirdekleyici noktalarının artmasına bağlamışlardır. Gyftou ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise sabit off zaman süresinde ve pik akım yoğunluğunda on zaman süresinin artmasıyla kadmiyum kesikli kaplamanın tane boyutunun arttığını bildirmişlerdir [91]. Off zaman süresinde büyüme merkezlerinin engellenmesinden dolayı her kesikli verilişinde yeni çekirdekler oluşmakta, bu yüzden de kaplamaların tane boyutu azalmaktadır. Diğer yandan Knödler yaptığı çalışmada amonyak kaplama banyosundan biriktirilen gümüş kristallerinin artan kesikli T_{on} ile düzene girdiğini ve bu davranışında on süresinin artmasıyla artan aşırı voltajla bağlantılı olduğunu bildirmiştir [91].

4.1.3. Kesikli off zamanının etkisi

T_{off} esnasında elektrolitik kaplamayı etkileyen üç olay meydana gelebilir:

-Tane büyümesi veya yeniden kristalleşme

-İyonların adsorpsiyon/desorpsiyon

-Korozyon

T_{off} zamanının uzun sürmesi durumunda kaplamaların kristal büyümesi yeniden kristalleşmeye katkı sağlandığı görülmüştür. Bu olay büyük tanelerin termodinamik olarak kararlı olmasından dolayı uzun T_{off} olması durumunda sistemin kararlı olması için daha uzun zaman imkânı sağlar [92].

Kesikli off zaman süresinin artmasıyla nikel kaplamaların daha ince olduğunu rapor etmişlerdir. Bu davranışı ise çözüldüden yabancı türlerin veya anyonların adsorbsiyonundan dolayı, büyüme yerlerinin engellenmesi ile açıklamışlardır. Chang ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada ise nikel kaplamanın kesikli off zaman süresini incelemiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre kesikli off süresinin artmasıyla daha küçük kristal boyutlu kaplama elde ettiklerini söylemişlerdir [93]. Nikel kaplama esnasında metal empüritelerin adsorbsiyonu veya oksitlerin oluşumundan dolayı büyüme merkezlerinin etkisizleştirilmesi, kaplamaların küçük taneli olmasına neden olduğunu rapor etmişlerdir. Farklı bir çalışmada ise kaplamaların tane boyutu kesikli off süresinin artmasıyla azalmış ve bu davranışı off süresi sırasında yeniden kristallenmeyi engelleyen yabancı maddelerin bulunmasına bağlamışlardır [94]. Tablo 4.1 de T_{on} ve T_{off} esnasında meydana gelebilecek olayların neler olduğu özet halde ifade edilmiştir.

Tablo 4.1 T_{on} ve T_{off} esnasında meydana gelebilecek olaylar [92].

Kaplama Parametresi	Etki Alanı
T_{on}	Çekirdeklenme oranı Büyüme mekanizması Elektrot mekanizması İlavelerin (additives) reaksiyonu Birlikte birikme (codeposition)
T_{off}	Yüzey difüzyonu Yüzeyin yeniden kristalizasyonu Korozyon yer değiştirme reaksiyonları Pasivasyon Hidrojen difüzyonu

4.1.4. Kütle Taşınımı

Kütle taşınması, birikme hızının sınırlandırılmasında önemli bir rol oynar ve kaplamanın morfolojisini, kaplama özelliklerini ve makro ve mikro atış gücünü önemli ölçüde etkiler. Kesikli kaplamada kütle taşınımı için önemli olan faktör kesikli sınırlayıcı akım yoğunluğudur (I_L). I_L 'nin değeri kesikli parametrelerine, özellikle T_{on} 'a bağlıdır. Uzun T_{on} süresi, I_L değerinin küçük olmasına neden olmaktadır. Kesikli I_L 'nin değeri, DC limit akım yoğunluğunu (I_G) aşabilir. Dendritik olmayan yoğun birikmenin oluşması için iki şartın sağlanması gerekmektedir:

$$(i) \quad I_A/I_G < 1 \text{ ve } (ii) I_P/I_L < 1 \quad (4.8)$$

DC kaplamada I_G değerinde veya ona yakın değerlerde birikme toz gibi olur ve bunun olmaması için izin verilen akım yoğunluğu I_G 'nin %10-20'sidir. Kesikli elektrolitik kaplamada I_L değerinde bile düzgün pürüzsüz birikme olabilir ve elde edilen kesikli difüzyon tabakası çok küçük olur [95].

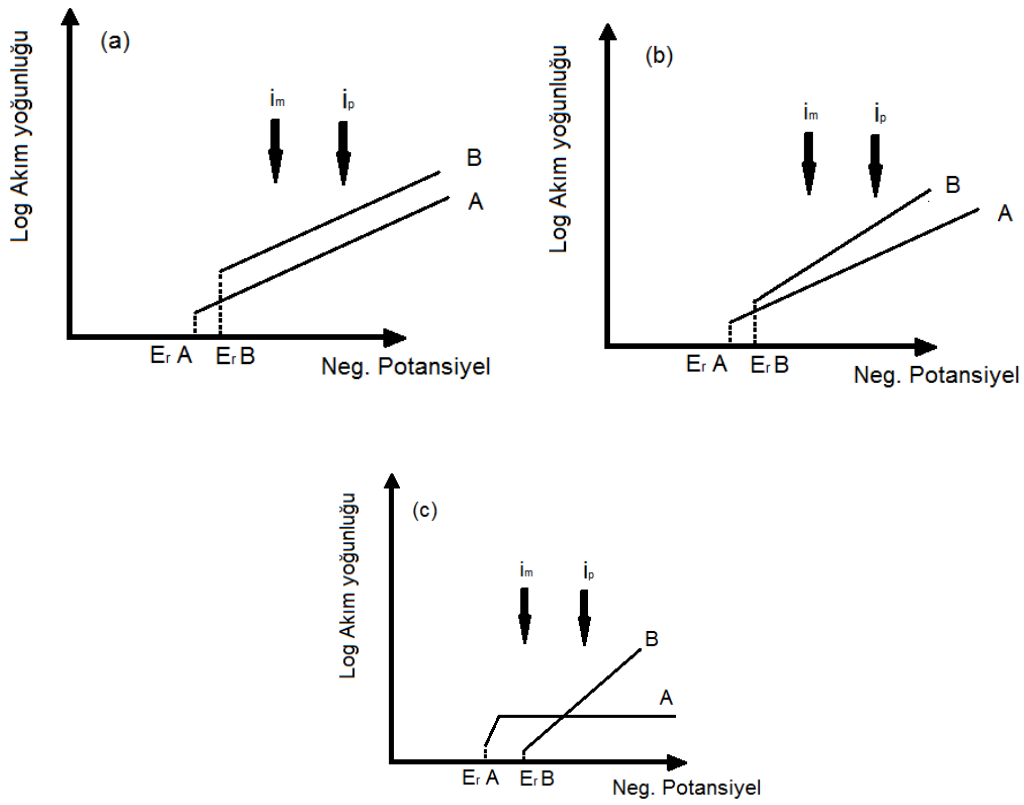
4.1.5. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri elektrolitik kaplamaların morfolojisini, kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Kesikli T_{off} süresi katkıların kütle transferinin geliştirilmesi için önemli bir faktördür. Katkının varlığı adsorpsiyon kinetiğini belirlediğinden katkısız elektrolit için T_{on} boyunca konsantrasyon yüksek gerilimi sürekli arttığından potansiyel daima pozitiftir. Kesikli elektrolitik nikel kaplamada 2-butyne- 1,4 diol (BD) katkı maddesinin artması, kaplamanın tane boyutunu küçülttüğü için kaplamanın sertliğini arttırdığı literatürde rapor edilmiştir. Bunun nedeni de T_{on} esnasında adsorblanan BD konsantrasyonu, T_{off} sırasında yenilendiğinden (tekrar dolduğundan) dolayı arttığı bildirilmiştir. Ni alaşımları için I_P değeri 40–60 Adm^{-2} arasında meydana gelen dendritik morfoloji yapısı trietanolamin ilavesiyle farklı bir morfolojiye dönüştüğü, yapılan çalışmalarda görülmüştür [96].

Akım dağılımı, potansiyelin dağılımına ve elektrot yüzeyindeki elektroaktif grupların bölgesel konsantrasyonuna bağlıdır. Artan akım yoğunluğunda atış gücü, ana akım dağılımı hakim olduğundan dolayı bozulur. T_{on} sırasında yüksek I_p , kesikli dalga formuna bakılmaksızın daha az üniform olmuş bir akım dağılımına sebep olur. Kesikli elektrolitik kaplama, sıçrama gücü; elektrolitin verimliliğini, hidrojen deşarjını ve kaplama mekanizmasını değiştirerek artırabilir. Kesikli elektrolitik kaplamada, T_{on} esnasında yüksek pik akım yoğunluğunda çalışmak elektrot direncini düşürür ve bundan dolayı, ortalama katot potansiyeli DC'den daha düşük olur. Ortalama katot potansiyeli güç hesaplamalarında kullanılamaz çünkü kesikli akım (PC) için T_{on} sırasında daha yüksek pik katot potansiyeli gerekir. PC 'de daha büyük güç tüketimi elektrolitin ısınması için gerekli olan maliyeti azaltabilir fakat düşük iş çevrimlerinde elektrolit aşırı ısınmaya neden olur [96].

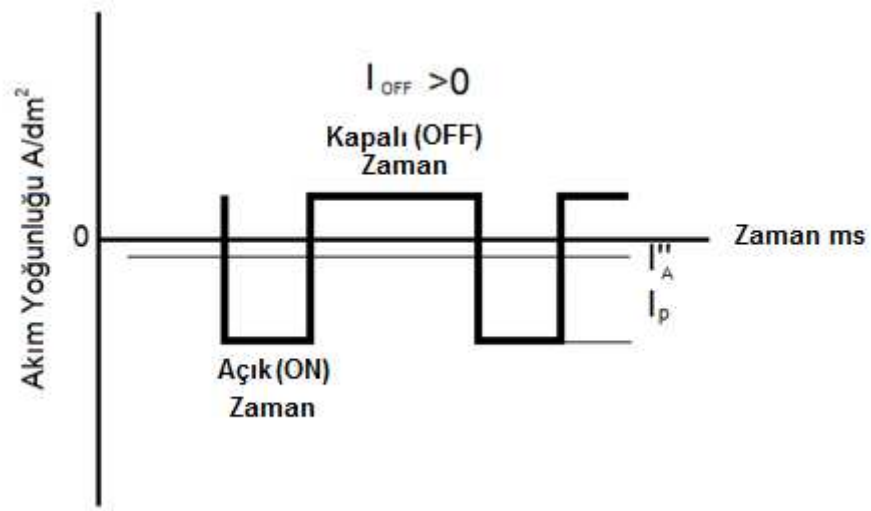
4.2. Alaşımın Kaplanması

Uygulanan kesikli parametrelerinin seçimi, alaşım kaplamalarının bileşimini büyük oranda etkiler. Alaşım bileşimini etkileyen kesikli parametreleri, oluşan kısmi reaksiyonların kinetiğine bağlıdır. Bu durum AB alaşımı için Şekil 4.6'da gösterilmiştir. İki bileşenli A-B alaşımının potansiyel-log akım yoğunluğu grafiğini göstermektedir. Verilen kaplama hızı için, kesikli kaplamada ortalama akım yoğunluğu DC kaplamadaki akım yoğunluğuna yakındır. Fakat kesikli kaplamada metal biriktirmede pik akım yoğunluğu daha yüksektir. Şekil 4.6a' da oluşan iki kısmi reaksiyonun Tafel eğimi aynıdır ve bu yüzden kesikli kaplama, alaşımın bileşimini etkilemesi beklenmez. Şekil 4.6b'de ise Tafel çizgilerin farklı olması farklı eğimlerin oluşmasına neden olacak ve bu yüzden alaşımın bileşimi kesikli akım yoğunluğuna bağlı olarak değişecektir. Son olarak, Şekil 4.6c' de kısmi reaksiyonlar kütle taşınımı kontrollü olup, Tafel kinetiği, önemli ölçüde reaksiyonları etkileyecektir. Sonuç olarak uygulanan kesikli parametreleri alaşımın bileşimini büyük oranda etkileyecektir [77, 86, 97].



Şekil 4.6. Alaşımın bileşimi üzerine kesikli kaplamanın etkisi. A bileşenin daha soy olduğu, AB alaşımında A ve B bileşenlerinin katodik akım yoğunlukları (a) Tafel eğrileri eşit şarj transfer kontrollü kinetik (b) Farklı tafel eğrili şarj transfer kontrollü kinetik (c) A bileşeni taşıma kontrollü B bileşeni şarj transfer kontrollü[97].

Kesikli akım, alaşımların yapısını ve bileşimini önemli ölçüde etkilediğini yukarıda bahsetmiştik. En uygun ve homojen bileşim yüksek frekanslarda elde edilir (<10 Hz). Sonuç olarak ikili ve üçlü alaşım sistemleri, DC kaplamaya göre kesikli kaplamada daha kolay üretilir.



Şekil 4.7. Kesikli akım yoğunluğunun şekli: anodik off zaman akım yoğunluğunun uygulaması, $I_{off} > 0$
İnce çizgi ortalama akım yoğunluğunu temsil eder, I_A .

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılmak üzere farklı yöntemlerle üretilen birçok çeşit kalay esaslı alaşım ve kompozit çeşidi karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerin üretimleri için pek çok farklı yöntemden yararlanılmaktadır ve bunlara örnek olarak; kimyasal buhar biriktirme, [98] mekanik alaşımlama [99], piroliz yöntemi [100], kimyasal polimerizasyon yöntemi gibi farklı teknikler gösterilebilir. Bahsedilen tüm bu yöntemlerle üretilmiş olan kalay esaslı alaşım ve kompozit anotlarda spesifik kapasite değerleri, ticari olarak kullanılan grafit esaslı anotlara göre belirli çevrim sayılarına kadar kabul edilebilir tersinmez kapasite elde Buna rağmen çevrim sayıları arttığında kapasite değerleri kalayın hacimsel değişimi nedeniyle hızla düşüş göstermiştir. Günümüzde yapılan hiçbir çalışmada ticari olarak kullanıma uygun kalay anot geliştirilememiştir. Çok yüksek deşarj kapasitesine rağmen (900 mAhg^{-1}) kalay anotların ticarileşememesinin en temel nedeni lityum alaşımlaması sırasında ortaya çıkan % 300 lere varan hacim artışı ve takiben elektrotun parçalanmasıdır.

5.2. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi

Yüzey kimyasının özellikle ıslatma ve adsorbsiyon davranışlarının iyileştirilmesi için karbon nano tüp uygulamalarında fonksiyonelleştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. ÇDKNT'ler banyoya ilave edilmeden önce fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuştur. 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

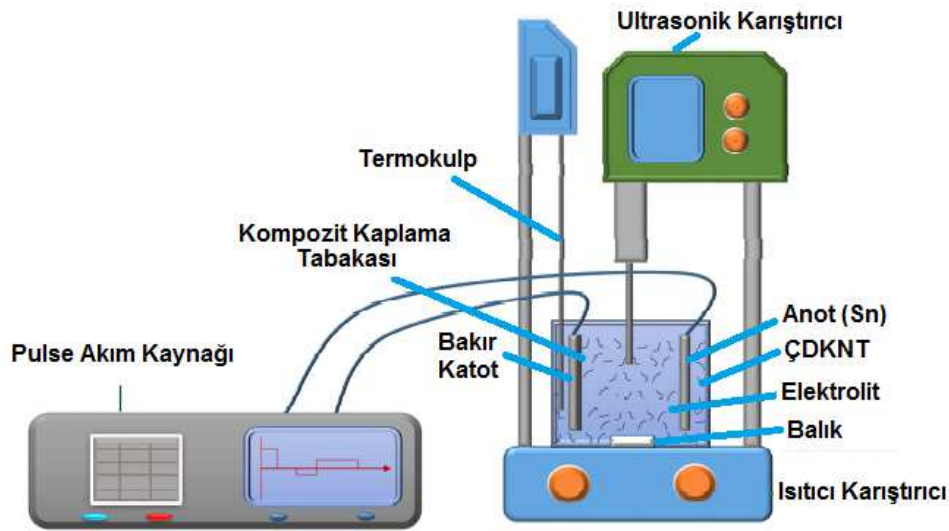
seyretmektedir. Tek boyutlu nano malzemeler olarak da bilinen karbon nano tüpler, tüp duvarları arasındaki güçlü Vander Waals etkileşiminden dolayı yığın formunda daha çok kullanılır. Ham ÇDKNT'ler genellikle metal partikülleri ve amorf karbon gibi empüriteler içerebilir. Bu empüriteler karbon nanotüplerin özelliklerinin tespitinde ciddi bir engel oluşturmaktadır. Karbon nano tüp takviyeli kompozit kaplamaların üretiminde en büyük sorunlardan önemli bir tanesi kompozit matris içersine karbon nanotüplerin homojen olmayan dağılımıdır. Bu nedenle genellikle kompozit kaplamalarda kullanılacak olan karbon nanotüpler kaplama öncesi yüzey işlemlerine maruz bırakılırlar. 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 işlemi HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 gibi farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Bahsedilen kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme işlemi, karbon nano tüplerin uçlarına ve duvarlarına karboksil gibi fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda Ni-ÇDKNT elektrolitik kaplamaların içersine ÇDKNT'lerin dispersiyonunu geliştirmek için nitrik asit ile ÇDKNT'lerin yüzey işlemi gerçekleştirilmiştir. Nitrik asit ile yapılan ön işlem sırasında ÇDKNT'lerin üzerine karboksilik grupların bağlanması, ÇDKNT'lerin çözelti içersinde daha homojen dağılımlarına yardımcı olmaktadır [101].

Çalışmada kullanılan karbon nano tüpler Arry Nano Materials firmasından temin edilen, % 95 saflıktaki çok duvarlı karbon nano (MWKNT) tüplerdir. Kullanılan ÇDKNT'lerin çapı 60 nm boyu 10 mikron civarındadır. Kompozit elektrot üretimi için 0,5 g ÇDKNT, 50 ml nitrik asit-25 ml sülfürik asit karışımı içeren çözeltiliye ilave edilerek, 100-120 °C de 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım fitrelerde süzülerek destile su ile pH 7 oluncaya kadar yıkandıktan sonra elektrolitin içersine disperse edilmiştir.

5.3. Pulse Elektrolitik Kaplama Yöntemi ile Kompozit Malzemelerin Üretimi

Nano ÇDKNT takviyeli kalay matrisli kompozitlerin üretilmesi konusunda literatürde çok değişik banyo bileşimleri ve şartları ile çalışıldığı görülmektedir. Literatürdeki kalay kaplama ve daha önceki çalışmalardan istifade edilerek belirlenen bileşimlerde hazırlanan banyo çözeltilerine, uygun konsantrasyonda ÇDKNT ilave edilerek kompozit kaplamalar elde edilmiştir.

Elektrot üretimi için pulse elektrolitik kaplama yöntemi seçilmiştir. Saf kalay, kalay/karbon nanotüp kompozit ve kalay-nikel/karbon nanotüp kompozit malzemeler farklı pik akım yoğunluğu, iş çevrimi, karbon nanotüp konsantrasyonlarında, kaplama süreleri ve Sn:Ni molar oranlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ÇDKNT'lerin çapı 60 nm boyu 10 mikron civarındadır. Elektrolitik kaplama öncesi ise manyetik ve ultrasonik karıştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlem KNT'lerin elektrolit içinde karıştırılmasını sağlaması yanında, alkalın ve asidik çözeltiler kullanılarak kaplanacak parçaların temizlenmesi de sağlanmıştır. Kaplama öncesi banyo çözeltilerinin pH'ı, uygun tampon çözeltileri kullanılarak istenilen seviyede tutulmuştur. Kaplama esnasındaki banyo sıcaklığı manyetik ısıtıcı-karıştırıcı vasıtasıyla 25-30 °C değerinde tutulmuştur. Kaplama işlemlerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 5.1'de verilmiştir. Kaplama esnasında artı uç ve eksi uç birbirine paralel olacak şekilde tutulmuştur. Artı uç olarak 5x3cm boyutlarına sahip kalay veya üretilen kompozit plakalar, eksi uç olarak ise 3x2,5cm boyutlarında bakır altlıklar kullanılmıştır. ÇDKNT takviyeli çalışmalarda, ÇDKNT konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun etkileri araştırılmıştır.



Şekil 5.1. Kaplama deney düzeneğinin şematik gösterimi

ÇDKNT takviyeli kompozit kaplama çalışmalarında kullanılan banyo bileşimleri ve işlem parametreleri Tablo 5.1, Tablo 5.2, Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Kalay/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri

Banyo kodu	A			B		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Kalay Klorür (g/l)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Potasyum difosfat (g/l)	135	135	135	135	135	135
Gelatin (g/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ÇDKNT Konsantrasyonu (g/l)	5	5	5	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>5</u>
Kaplama Süresi (dakika)	3	3	3	3	3	3
pH	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Akım Yoğunluğu (mAcm ⁻²)	<u>10</u>	<u>20</u>	<u>40</u>	20	20	20
Sıcaklık (°C)	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30	25-30
İş Çevrimi %	75	75	75	75	75	75
Frekans (Mhz)	100	100	100	100	100	100

Tablo 5.1 de verilen banyo bileşimleri Sn/ÇDKNT ilaveli kompozit kaplama çalışmaları için olup, A genel başlığı altında verilen banyolarda farklı akım yoğunluklarının, B genel başlığında ise farklı ÇDKNT konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.2. Kalay-Nikel /ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.

	C			D			E		
	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E1	E2	E3
SnCl ₂ .2H ₂ O (g/L)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
NiCl ₂ .6H ₂ O (g/L)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
K ₄ P ₂ O ₇ (g/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Glycin (g/L)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pik Akım Yoğunluğu (mAcm ⁻²)	<u>20</u>	<u>40</u>	<u>60</u>	<u>20</u>	<u>40</u>	<u>60</u>	40	40	40
pH	9	9	9	9	9	9	9	9	9
İş Çevrimi (%)	50	50	50	75	75	75	<u>25</u>	<u>50</u>	<u>75</u>
Frekans (mHz)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MWCNT Konsantrasyon (g/L)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Kaplama Süresi (dakika)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Tablo 5.2 de verilen banyo bileşimleri ÇDKNT ilaveli Sn-Ni /ÇDKNT kompozit kaplama çalışmaları için olup, C genel başlığı altında verilen banyolarda % 50 iş çevriminde, farklı pik akım yoğunluklarında, D genel başlığı altında % 75 iş çevriminde, farklı pik akım yoğunluklarında, E genel başlığında ise 40 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda, farklı iş çevriminin etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.3. Kalay-Nikel/ÇDKNT kompozit kaplamada kullanılan banyo bileşimi ve kaplama parametreleri.

	F			G			H		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
SnCl ₂ .2H ₂ O (g/L)	24	24	24	24	24	24	0,063 M	0,126 M	0,189 M
NiCl ₂ .6H ₂ O (g/L)	30	30	30	30	30	30	0,084 M	0,084 M	0,084 M
K ₄ P ₂ O ₇ (g/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Glycin (g/L)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pik Akım Yoğunluğu (mAcm ⁻²)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
pH	9	9	9	9	9	9	9	9	9
İş Çevrimi (%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Frekans (MHz)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ÇDKNT Konsantrasyonu (g/L)	1	5	10	5	5	5	5	5	5
Kaplama Süresi (dakika)	3	3	3	3	10	15	3	3	3
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Tablo 5,3 de verilen banyo bileşimleri Sn-Ni /ÇDKNT kompozit kaplama çalışmaları için olup, F genel başlığı altında verilen banyolarda farklı ÇDKNT konsantrasyonu, G genel başlığı altında verilen banyolarda farklı kaplama süresi, H genel başlığı altında verilen banyolarda ise farklı Sn: Ni molar oranları incelenmiştir.

5.4. Kompozit Anotların Karakterizasyonu

5.4.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları

Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrot malzemesi mikro yapılarının pil performansı üzerine etkisi büyüktür. Özellikle kalay gibi pilin elektrokimyasal döngüsü sırasında yüksek oranda hacimsel değişime uğrayan anotlar için çok daha büyük önem kazanmaktadır. Pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile elde edilmiş kompozit kaplamaların mikroyapıları nano ölçekte olmakta ve bu yöntemlerde kullanılan farklı pik akım yoğunluğu, iş çevrimi gibi pulse parametrelerinin, ÇDKNT konsantrasyonu, kaplama kalınlığının, Sn-Ni molar oranlarının elde edilen kompozit kaplama morfolojileri üzerinde büyük değişmelere neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerden dolayı nano kompozit kaplamaların yüzey

morfolojilerini incelemek için en iyi yöntemlerden bir tanesi taramalı elektron mikroskopudur. Üretilmiş olan ince filmlerin taramalı elektron mikroskopları ile analizinde özellikle üretilmiş filmlerin kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografyası, tane boyutu ve şekilleri, filmdeki boşluklar ve mikro çatlaklar gibi özellikleri kolaylıkla incelenebilir. 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 mikro yapıları incelenmiştir.

5.4.2. X-ışını kırınım (XRD) analiz çalışmaları

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun (D) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Scherrer denklemidir [102];

$$D = \frac{0,9 \lambda}{w \cos\theta} \quad (6.4)$$

Denkleminde;

D = Ortalama tane boyutunu;

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

w = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

θ = Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Mevcut tez çalışmasında pulse elektrolitik kaplama yöntemi üretilmiş olan kalay/ÇDKNT ve kalay-nikel/ÇDKNT kompozit kaplamaların X-ışınları difraksiyon

testleri Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları taraması 20° ile 80° arasında $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

5.4.3. Raman spektroskopisi çalışmaları

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür (400 ~ 700 nm) alan veya yakın-infrared monokromatik ışıktan oluşan, güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yoluyla elde edilir. Bu yöntem 1923 yılında ileri sürülmesine karşın ilk olarak 1928 de Raman ve Krishnan tarafından uygulanmıştır. Daha sonraki Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar, 1978 yılında Hayes ve Loudon tarafından teorik olarak desteklenmiştir. Raman spektroskopisi; Raman saçılması esasına dayanan titreşim spektroskopisi yöntemlerinden biridir. Raman etkisi, molekülden veya kristalden tek frekanslı ışığın esnek olmayan saçılmasını inceler. Bu şekilde madde ile gönderilen ışığın karşılıklı olarak etkileşmesi sağlanarak titreşimler incelenir. Raman spektroskopisi sistemi; lazer kaynağı, numune ışınlama sistemi ve spektrometre olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Raman saçılımı sonucunda elde edilen sinyal Rayleigh saçılımı ile oluşan sinyalden çok daha zayıf olduğundan sistemi oluşturan bu bileşenlerin performansı çok önemlidir. Işık kaynağı olarak yüksek şiddette ışın sağlayabildikleri için lazerler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan lazer çeşitleri; helyum/neon lazer, argon/iyon lazer, Nd:YAG (neodymium-kaplanmış yitrium alüminyum garnet; Nd:Y3Al5O12) lazer ve kripton/iyon lazer olup sahip oldukları dalga boyları sırasıyla 632, 488 veya 514, 1064, 530 veya 647 nanometre olarak belirtilmektedir. Raman spektroskopisinde ışın kaynağı olarak kullanılan lazer sayesinde ölçüm esnasında istenilen noktaya odaklanılabilmekte bu sayede numune boyutu küçülse de kolaylıkla ölçüm alınabilmektedir [103].

Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığınkine göre gerçekleşen değişim, söz konusu molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farklarına eşittir. Raman spektroskopisi kullanılarak saçılan ışığın dalga boyunun etkileşen ışığın dalga boyundan ne kadar farklı olduğu ölçülmekte ve bu

farklar ‘Raman kayması’ olarak adlandırılmaktadır. Raman kayması dalga sayısı cinsinden ifade edilmekte, birimi cm^{-1} olarak kullanılmaktadır.

Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin Raman spektrumları Kaiser Raman Rxn System markalı cihaz ile yapılmıştır.

5.4.4. Elektrokimyasal testler

5.4.4.1. CR2016 tipi pillerin hazırlanması

Pil araştırmalarındaki en önemli hususlardan bir tanesi deşarj ve şarj işlemlerine tabi tutulacak olan pil hücresinin hazırlanmasıdır. Bu araştırmalarda genellikle kullanılan teknik anot ya da katot malzemesinin bir lityum buton hücresi içerisinde (CR2016 şarj edilebilir lityum iyon pili) birleştirilmesi ve lityum metali karşısında döngü niteliklerinin belirlenmesi şeklindedir. Yapmış olduğumuz çalışmalarda elde ettiğimiz kompozit kaplamaların performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller kullanılmıştır. Pil performansının belirlenmesi için kullanılacak olan CR2016 tipi lityum iyon test hücresi 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 kalay, kalay/karbon nanotüp kompozit ve kalay-nikel / karbon nanotüp kompozit elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki iyonik iletkenliği sağlaması amacı ile kullanılan elektrolit % 50 dimetil karbonat ve % 50 etilen karbonat içerisinde özünmüş LiPF₆ 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 kilitlenmiş ve elektrokimyasal testler iini buton pil şeklinde hazır hale getirilmiştir.

Üretilmiş olan CR2016 pillerinin testleri Biologic SI VMP3 model galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler kontrollü atmosferde gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığı 30 C°'ye ayarlanmıştır.

5.4.4.2. Çevrimsel voltametri (CV)

CV yöntemi elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu teknik genellikle elektrokimyasal çalışmalarda ilk uygulanan yöntemdir. CV yöntemi elektro aktif türlerin özellikle redoks potansiyellerini hızlı ve güvenilir bir şekilde ortaya çıkarmakta ve redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği ortamın etkisi hakkında uygun bir değerlendirme yapma imkânı sunmaktadır. Çevrimsel voltametri (CV) tekniği, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal alışımlanma reaksiyonlarının doğası hakkında önemli bilgiler veren bir yöntemdir. CV yöntemi iki sabit voltaj değeri aralığında (örneğin 0,02V–1,5V), belirli tarama hızında uygulanır ve elektrokimyasal sistemden 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 alışımlanma yaptığını anlamak mümkündür. Çünkü her malzemenin alışımlanma yaptığı voltaj değeri farklıdır. Çevrimsel voltametri tekniğinin kullanımı ile elde edilen veri temel olarak belirli voltaj aralığında iki yönlü tarama ile elde edilmiş akım-voltaj eğrileridir. Bu çalışmada çevrimsel voltametri testlerini uygulamak için Gamry Reference 3000 tipi potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Üretilen kalay kompozit anotlar ve çevrimsel voltametri tekniği ile 0,02-1,5 V aralığında, 0,5 mV/s tarama hızlarında test edilmiştir.

5.4.4.3. Galvanostatik şarj/deşarj analizleri

Bu yöntemde, üretilen piller ilk olarak açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı öncelikle lityum ile alışımlanma meydana geldiği ve bozulduğu voltaj değerleri göz önüne alınarak seçilir. Voltaj değerleri bu aralıkların dışında tutulduğunda hızlı voltaj artışında hadiselerin gözlenememe ihtimalinden dolayı çok

fazla etkili olmayacaktır. Yöntemde, şarj ve deşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Bu çalışmada galvanostatik şarj/deşarj testleri için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 0,02-1,5 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir.

5.4.4.4. 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 modellenenir. 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 [104].

Çalışmada kalay, kalay-nikel kompozit anotlar için yapılan empedans analizlerinde 1MHz başlangıç frekans değeri ve 0,1 Hz son frekans değeri aralıkları kullanılmıştır. Yöntem potansiyostatik yani sabit voltaj değerinde gerçekleştirilmiştir. Empedans analizlerinde çevrimsel voltametri analizleri için kullanılan Gamry Reference 3000 tipi potansiyostat cihazı kullanılmıştır.

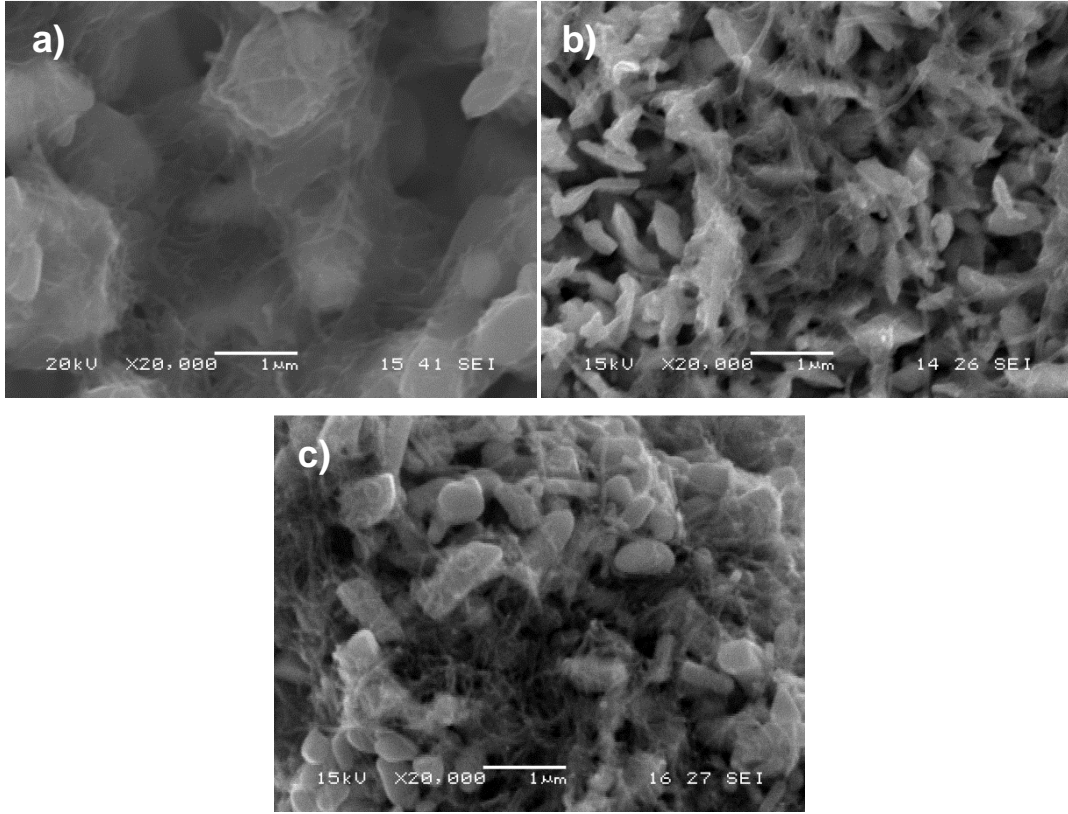
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Pik Akım Yoğunluğunun Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi

6.1.1. Sn/ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

6.1.1.1. Sn/ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

Tablo 5.1’de verilen diğer parametreler sabit tutularak, banyo bileşimlerinden A1, A2, A3 kodlu banyolarda akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Bu banyolara sırası ile 10, 20 ve 40 mAcm⁻² akım yoğunlukları uygulanarak kaplama özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yapılan kaplamalar sonrasında ortaya çıkan yapıların SEM görüntüleri Şekil 6.1’de verilmektedir.

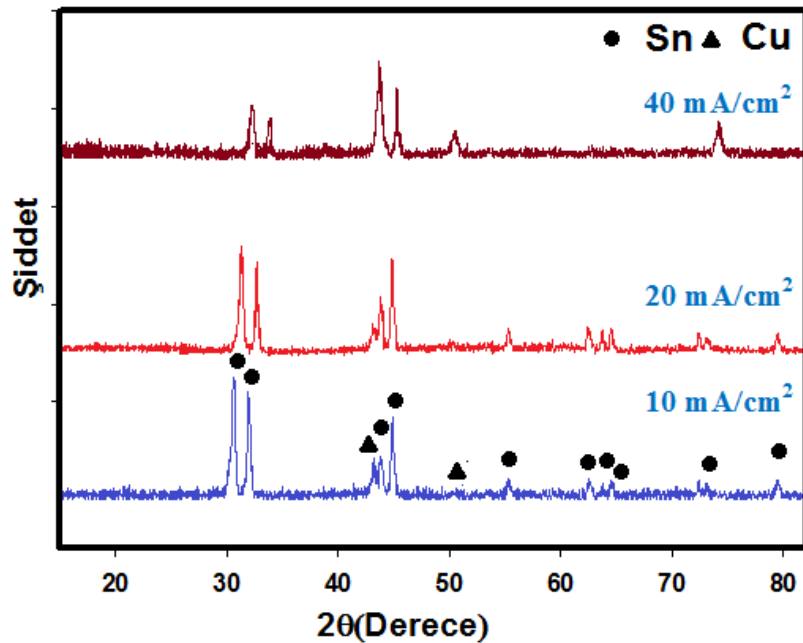


Şekil 6.1. Akım yoğunluğunun Sn/KNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 10 mAcm^{-2} , b) 20 mAcm^{-2} ve c) 40 mAcm^{-2}

Şekil 6.1’de verilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere akım yoğunluğunun artmasıyla kaplama içerisine giren ÇDKNT miktarı artmaktadır. Akım yoğunluğunun 10 mAcm^{-2} den başlayarak 40 mAcm^{-2} ye çıkartılmasıyla sadece kaplamaya giren ÇDKNT miktarı artmamakta aynı zamanda Ni matris tane yapısında da önemli değişimler ortaya çıkmaktadır. Bu değişimlerden en önemli olanı ve vurgulanması gerekeni ise artan akım yoğunluğu ile tane boyutunun azalmasıdır. Artan akım yoğunluğu ile kaplamaya disperse olan ÇDKNT miktarının artması elektroforetik güçle alakalıdır. Elektroliz esnasında katodun negatif potansiyeli nedeniyle metal iyonları katot üzerinde indirgenerek ÇDKNT’ler ile birlikte ince bir film tabakası oluşturur. Katotla temas halinde olan ÇDKNT’ler katot yüzeyinde indirgenen metal kristalleri içersine gömülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça indirgenen metal miktarı daha fazla olacak, akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak anottan katoda doğru olan foretik akım gücünün de artmasıyla katot yüzeyine doğru sürüklenecek ÇDKNT miktarı da artacaktır. Sonuçta daha fazla miktarda ÇDKNT kaplama içerisine gömülecektir [105]. Katot yüzeyi yakınındaki ÇDKNT’lerin difüzyon hızı genel

olarak metal iyonların hızından daha yavaştır. Burada dikkati çeken bir husus da kalay partiküllerinin düşük (10 ve 20 mAcm^{-2}) akım yoğunluklarında çok yüzölçümlü kristal yapısından, yüksek akım yoğunluklarında (40 mAcm^{-2}) nodüler yapıya dönmüş olmasıdır. Bu da yüksek akım yoğunluğunda, oluşan taneciklerin büyümesinden ziyade çok sayıda yeni tanecik oluşumunun tetiklendiğini ortaya koymaktadır. Difüzyon kontrollü proseslerde oluşan kristallerin tane boyutlarının daha küçük olduğu da ifade edilmektedir [106]. Tane boyutunun düşmesi ve aynı zamanda nodüler yapıya dönüşmesinin bir diğer nedeni ise artan akım yoğunluğu ile artan disperse olmuş ÇDKNT' ler de heterojen çekirdekleyici görevi görerek Sn çekirdeklerinin yüzey alanlarını azaltarak çok daha ince boyutta Sn çekirdeği oluşmasına yol açmaktadırlar. Çünkü artan akım yoğunluğu ile daha fazla metal indirgenmekte, ÇDKNT yüzeyleri de aynı zamanda metal indirgeme aktif bölgeler olarak davranmaktadırlar.

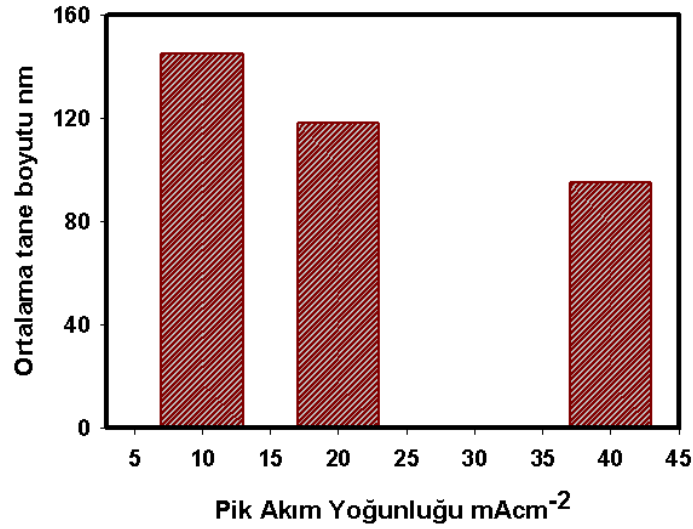
Farklı akım yoğunluklarında Tablo 5.1'deki şartlarda yapılan kesikli elektrolitik kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların X-ışını kırınım örgüleri (XRD) alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları

Yukarıda verilen XRD sonuçlarından görüldüğü gibi, bütün kompozit malzemelerde kalay piki görülmekte, 10 mAc^{m-2}, 20 mAc^{m-2} ve 40 mAc^{m-2} akım yoğunluklarında elde edilen kaplamalarda ÇDKNT'e ait pik net olarak görülmemektedir. XRD analizinde yapıda % 4-5 den daha az oranda var olan element/bileşiklerin tespitinin mümkün olmadığı bilinmektedir [107]. Birçok araştırmacı tarafından da tespit edildiği gibi, akım yoğunluğu arttıkça kompozit kaplamadaki kalay kırınım pikinin şiddeti azalmakta ve pik genişliği artmaktadır. Bu durum KNT'lerin kaplama banyosu içerisine ilave edilmesiyle Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların tane boyutunun düşmesine bağlanabilir. KNT'ler heterojen çekirdekleyici olarak davranarak daha fazla sayıda çekirdek oluşumuna yol açar. Böylece daha sayıda oluşan çekirdekler tane büyümesinin önüne geçerek daha ince boyutta taneler oluşmasına sebebiyet verirler.

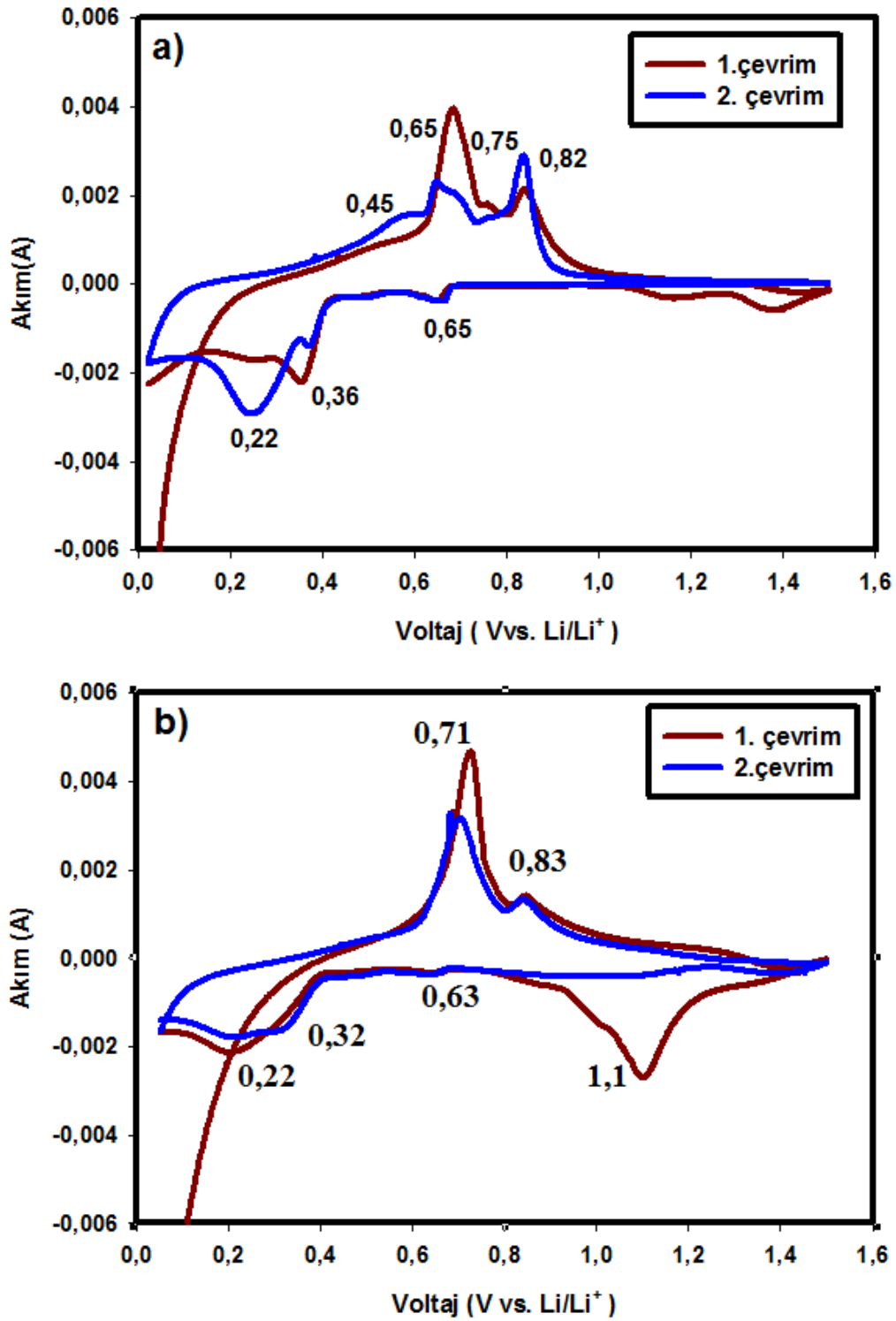
Sn/ÇDKNT kompozit kaplamalar için, Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutuna pik akım yoğunluğunun etkisini gösteren grafik Şekil 6.3'de yer almaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni pik akım yoğunluğu arttıkça çekirdek oluşma hızı, çekirdeklerin büyümesine göre daha hızlı olacak ve kaplama küçük taneli olacaktır [108]. Sn/ÇDKNT (10 mAc^{m-2}) kompozit kaplamanın ortalama tane boyutu yaklaşık 145 nm iken, akım yoğunluğu arttığında Sn/ÇDKNT (40 mAc^{m-2}) kompozit kaplamanın ortalama tane boyutu 90-100 nm olarak ölçülmüştür. ÇDKNT'ler matris içersine girerek, elektrokristalizasyon sürecinde büyüme merkezlerinin (çekirdeklenme) sayısını arttırarak, çekirdeklerin büyüme hızının azalmasına neden olmakta, sonuçta Sn-Ni kristallerinde küçülme meydana gelerek ince taneli bir yapı oluşmasına sebebiyet vermektedir.



Şekil 6.3. Pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim.

6.1.1.2. Sn/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Sn ve Sn/ÇDKNT (5 g/l) kompozit elektrotların elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için 0,02 V, 0,5 mV/s ve 1,5 V arasında tarama hızında dönüşümlü voltagram (CV) alınmıştır. Bu voltagram, elektrot yapısında şarj ve deşarj sırasında lityum ile oluşacak alaşımlama ürünlerinin hangi voltajda oluşup, hangi voltajda ise dealaşımlanacağını göstermektedir. Kalay ve kalay/ÇDKNT kompozit anodun lityum ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar Şekil 6.4'de akım-voltaj grafiği üzerinde açıkça görülmektedir.

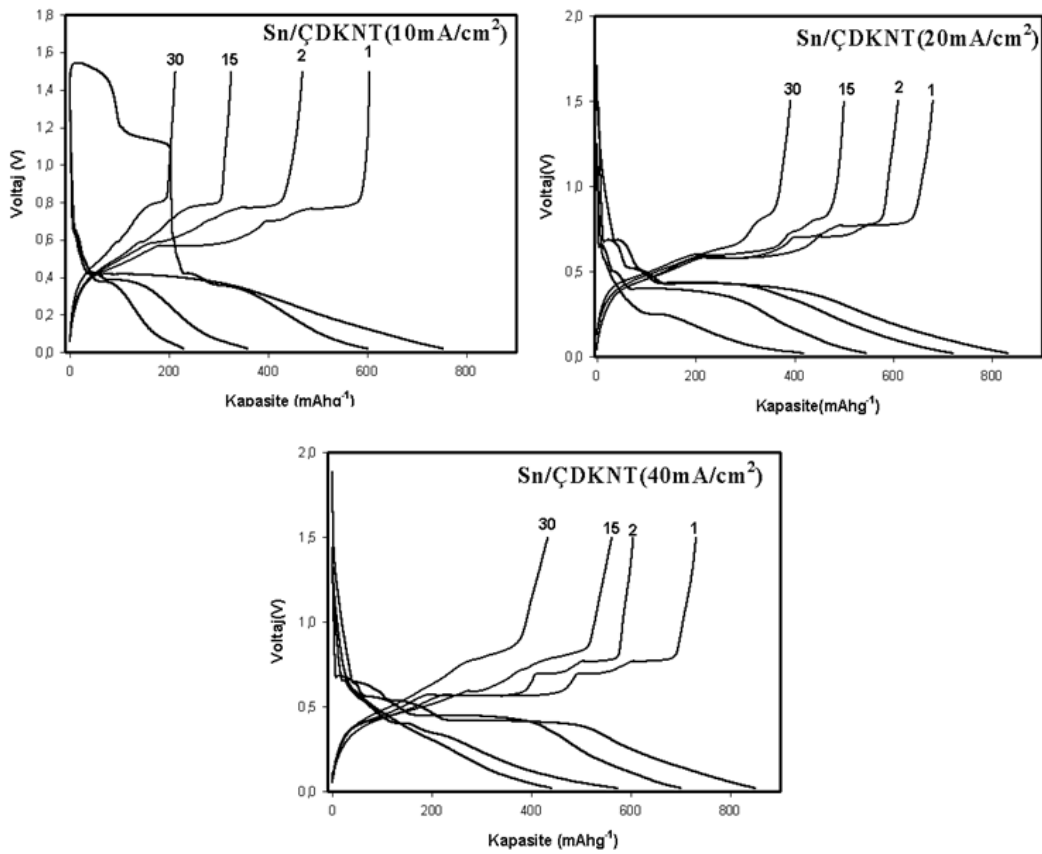


Şekil 6.4. Kesikli elektrolitik kaplama sonunda elde edilen elektrotların 1. ve 2. çevrim dönüşümlü voltaj grafiği; a) Sn/ÇDKNT(5g/l) b) Saf Sn

Sn/ÇDKNT elektrotun 0,2 V ve 1,0 V arasında dört adet katodik piki görülmektedir. Bu pikler lityum ile kalayın alaşımlama reaksiyonlarının etkisi sonucu oluşmuştur. Anotların ilk ve ikinci çevrimlerinde dört adet de anodik pik gözükmemektedir. Şekil 6.4a' da görüldüğü gibi 0,22, 0,36, ve 0,65 V'daki pikler Sn/ÇDKNT elektrotlarının lityum ile alaşımlama pikleridir [109]. Sn/ÇDKNT elektrotta ilk çevrimde 1,1 V da küçük bir pik görülmektedir. Bu pik elektrolitin bozulduğunu gösteren geri dönüşümsüz pikedir. Ayrıca sırasıyla 0,45, 0,65, 0,75 ve 0,82 V da yükseltgenme pikleri de açıkça görülmektedir. Bu pikler Sn/ÇDKNT kompozit malzemedeki Li_xSn şeklindeki alaşımların de-alaşımlama voltaj değerlerini göstermektedir. Şekil 6.4b' de ise saf kalaya ait dönüşümlü voltagram (CV) eğrisi görülmektedir. 1,2 V ve 0,85 V aralığında geri dönüşümlü olmayan bir pik görülmektedir. Bu pik katı elektrolit arafaz (SEI) film tabakasının oluşumu ile alakalı olabilir[110]. Alaşımlamayı gösteren 0,22, 0,32, ve 0,63 V değerlerinde irili ufaklı pikler söz konusudur. Katodik reaksiyonlar sırasında oluşan Li_xSn alaşımlama ürünlerinin, yükseltgenme safhasında 0,7 ve 0,85 V değerlerinde de alaşımlama pikleri şeklinde tezahür ettiği görülmektedir [111, 112]. Alaşımlama safhasındaki dört pikin de-alaşımlama sırasında büyükçe iki pik şeklinde gözükmesi, alaşımlama ürünlerinin bir kısmının geri dönüşmediğini ve kapasite kaybına sebep olacağını göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır.

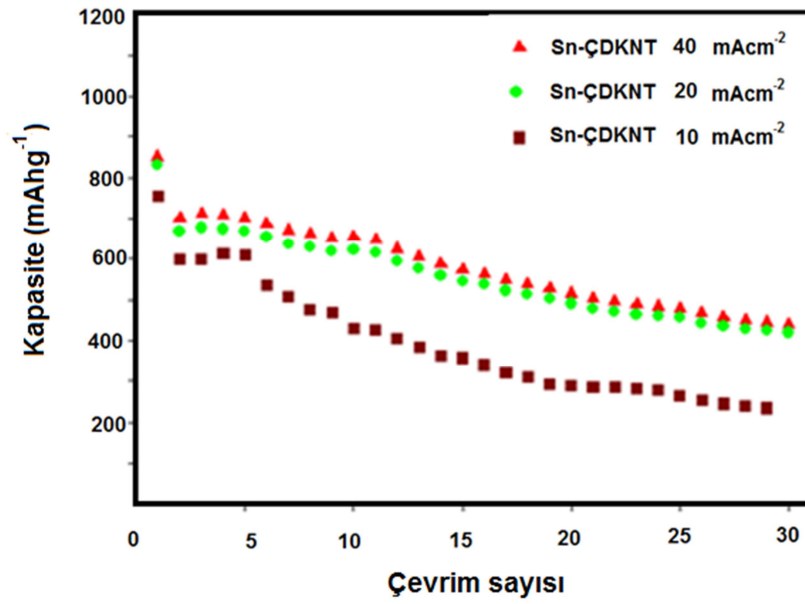
Şekil 6.5'de kompozit elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine akım yoğunluğunun etkisini araştırmak için 0,02-1,5 V aralığında kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların 1., 2., 15. ve 30. çevrim için voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 10, 20 ve 40 $mAcm^{-2}$ pik akım yoğunluğunda üretilen Sn/ÇDKNT elektrotların ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla 753, 830 ve 850 $mAhg^{-1}$ olarak elde edildiği anlaşılmaktadır. Görüldüğü üzere en yüksek birinci deşarj kapasiteleri 20 ve $mAcm^{-2}$ pik akım yoğunluğunda üretilen Sn/ÇDKNT kompozit elektrot malzemelerinde elde edilmiştir. Şekil 6.5 dikkatle incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile 20 $mAcm^{-2}$ den başlayarak 40 $mAcm^{-2}$ pik akım yoğunluğunda üretilen Sn/ÇDKNT eş depozit edilmiş elektrotlarda sabit voltaj değerinde daha geniş deşarj platoları elde edildiği görülmektedir. Bilindiği gibi deşarj sırasında reaksiyon platosunun sabit voltaj değerinde geniş bir plato karakteristiği göstermesi, meydana gelen reaksiyonun çok daha kararlı bir pil

deşarjına yol açtığına işaret eder [113]. Artan akım yoğunluğu ile düşen matris tane boyutundan dolayı pil alaşımlama/de-alaşımlama reaksiyonları yüksek yüzey alanından dolayı çok daha şiddetli meydana gelmektedir. Her ne kadar artan çevrim sayısı ile plato genişlikleri düşmeye başlasa da voltaj-kapasite eğrileri Sn/ÇDKNT nanokompozit elektrotlarda artan akım yoğunluğunun pil performansına olumlu etkisinin olduğuna işaret etmektedirler.



Şekil 6.5. Sabit ÇDKNT konsantrasyonunda, değişen akım yoğunluğunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 10 mAcm⁻², b) 20 mAcm⁻², c) 40 mAcm⁻².

Şekil 6.6 pik akım yoğunluğuna göre üretilen Sn/ÇDKNT kompozit kalay elektrotlarının oda sıcaklığında gerçekleştirilen çevrimlerden elde edilendeşarj kapasitelerini göstermektedir.



Şekil 6.6. Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların akım yoğunluğuna bağlı olarak çevrim sayısı-deşarj kapasitesi

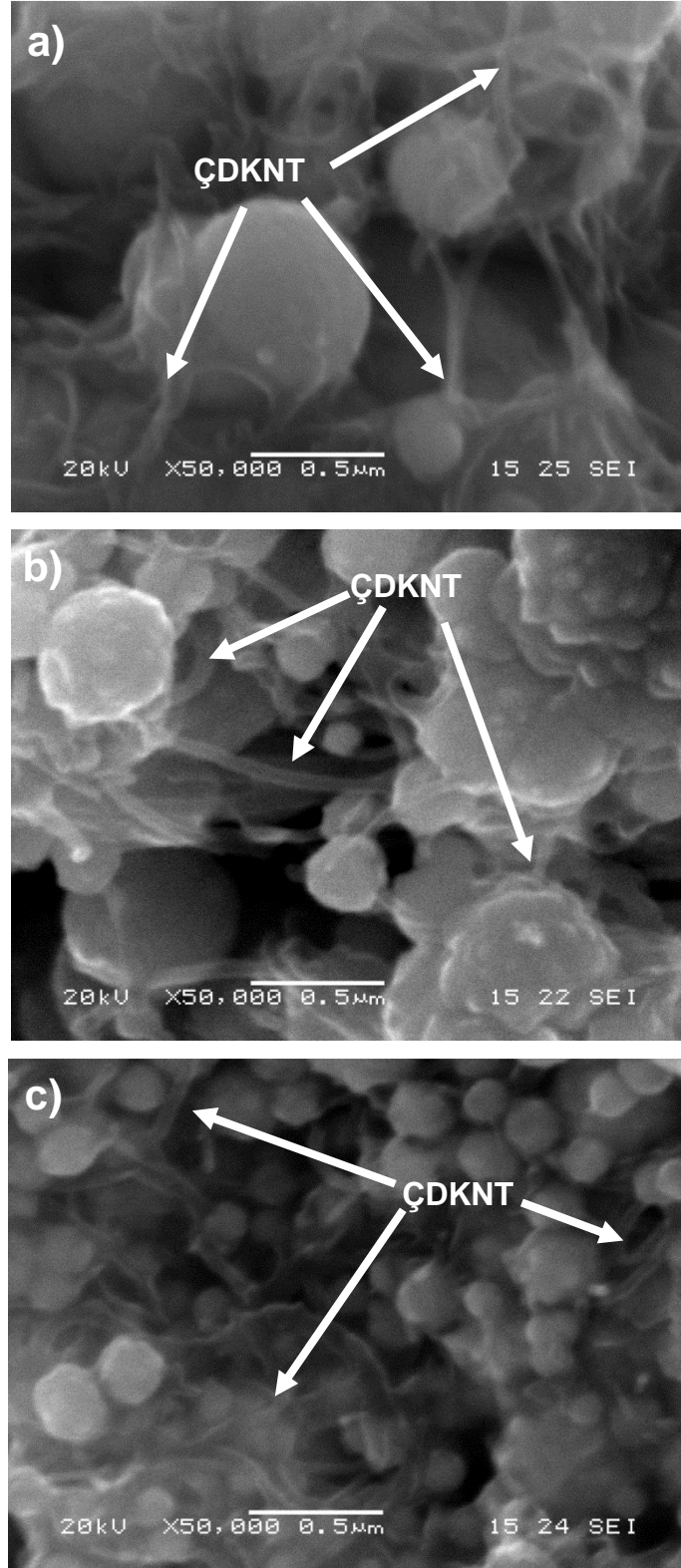
Genel olarak, çevrim miktarı arttıkça bataryaların deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak başlangıç kapasiteleri ve kapasite düşüşleri akım yoğunluğuna bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Sn/ÇDKNT (10 mAcm⁻² akım yoğunluğunda üretilen) elektrot yüksek başlangıç kapasitesi göstermekte, ancak pil performansında artan çevrim sayısı ile beraber diğer kompozitlere göre çok daha hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. Akım yoğunluğunun en yüksek olduğu 40 mAcm⁻² şartta üretilen Sn/ÇDKNT elektrotlardan yüksek başlangıç kapasiteleri elde edilmiştir ve ayrıca artan çevrimlerle kapasitede meydana gelen keskin düşüşler de engellenmiştir. Bunun nedeninin akım yoğunluğunun artması sonucu elde edilen kaplamaların tane boyutu, diğer kalay kompozit kaplamalara göre daha küçük olması ve matris içerisine giren ÇDKNT miktarının daha fazla olması söylenebilir. Dolayısıyla plato genişlikleri ile tekrar bir arada düşünüldüğünde artan akım yoğunluğu sadece matris tane boyutunu düşürmekle kalmamakta, aynı zamanda eş depozit olan ÇDKNT miktarını da arttırmaktadır. ÇDKNT miktarının artması da Sn aktif elementinin heterojen çekirdeklenmesine yardımcı olmakta ve aynı zamanda elektriksel iletkenliği de desteklemektedir.

6.1.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalar için yapılan çalışmalar

6.1.2.1. Sn-Ni/ ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

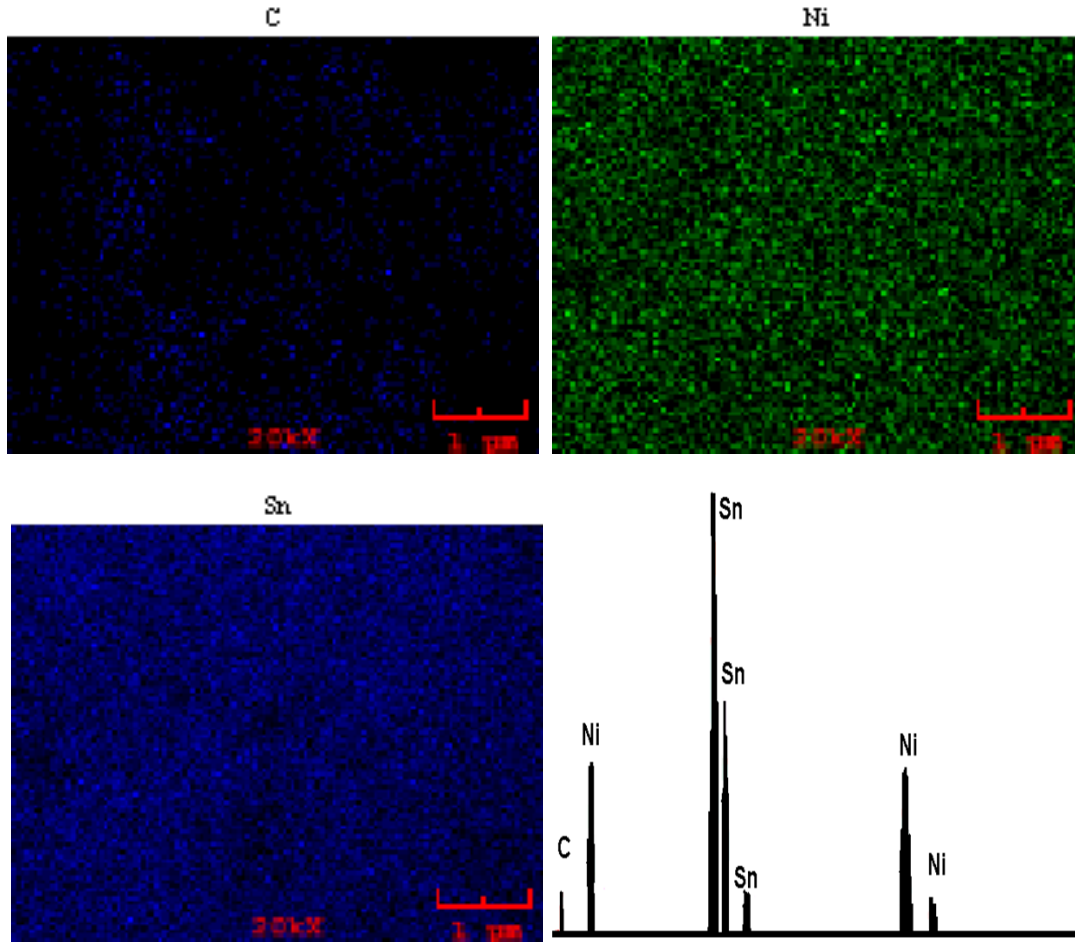
Tablo 5.2’de verilen banyo bileşimlerinden C1, C2, C3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, pik akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; kalay-nikel kaplama banyosunda litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek, 100 Hz frekansta, % 50 iş çeviriminde, 3 dakika süre ile kalay-nikel kompozit kaplamalar elde edilmiş olup, kalay-nikel kompozit kaplamalar 50 °C’ de gerçekleştirilmiştir. Pik akım yoğunluğu sırasıyla 20 mAcm^{-2} , 40 mAcm^{-2} ve 60 mAcm^{-2} olacak şekilde kalay-nikel kompozit kaplamalar elde edilmiş olup, pik akım yoğunluğunun kaplamanın özellikleri üzerine etkisi SEM çalışması ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.7’de verilmiştir.

Şekil 6.7 incelendiğinde, 20 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda elde edilen kompozit kaplamalarda, daha yoğun küresel iri boyutlu tanelerin oluştuğu belirlenmiştir. Pik akım yoğunluğunun artması ile birlikte küresel tanelerin arttığı, bununla birlikte yapı içerisine giren ÇDKNT miktarında artış olduğu görülmüştür. 20 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin SEM mikroyapıları incelendiğinde, matris içerisine disperse olan ÇDKNT miktarının arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Küresel olarak biriken Sn-Ni partiküllerinin boyutlarında azalma ile birlikte beklendiği gibi ÇDKNT’lerin homojen bir şekilde matris yüzeyine dağıldığını ifade etmek yanlış olmayacaktır. Ayrıca, akım yoğunluğuna bağlı olarak KNT miktarının artmasıyla, Sn-Ni partiküllerinin KNT yüzeyindeki aktif bölgelere de biriktiği görülmektedir (Şekil 6.7c).



Şekil 6.7. % 50 iş çevriminde pik akım yoğunluğunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri a) 20 mAcm⁻², b) 40 mAcm⁻² ve c) 60 mAcm⁻²

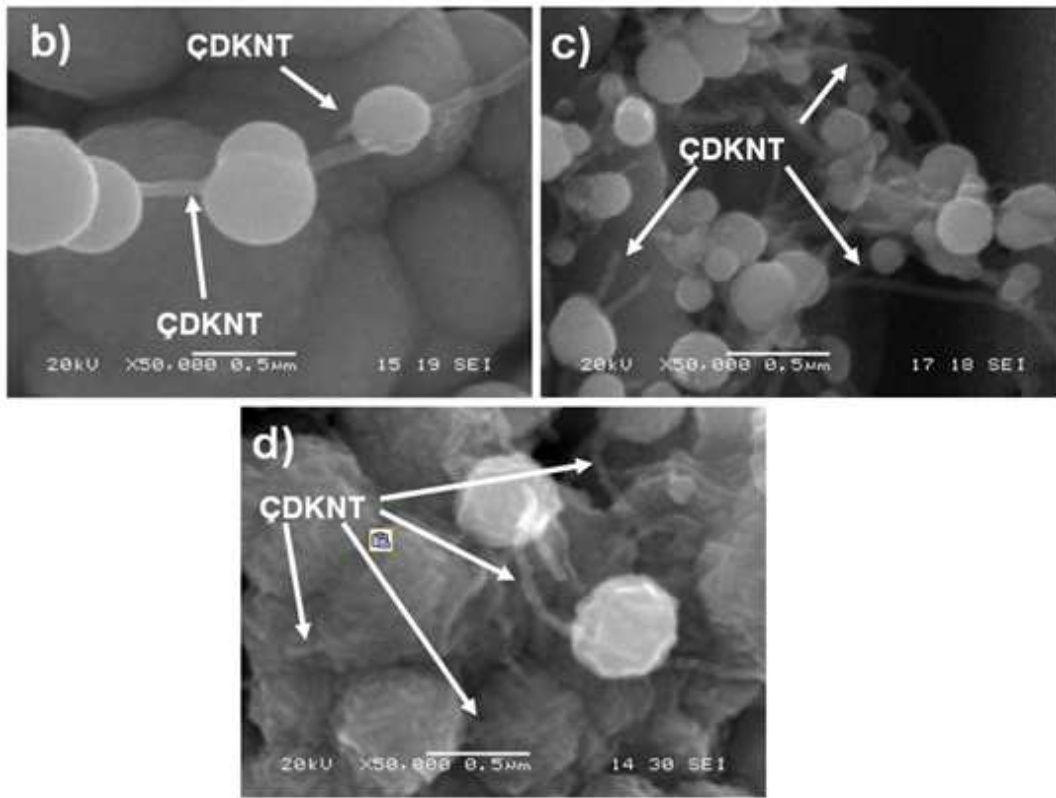
EDS analizi ile yapı içerisinde bulunan elementlerin dağılımı ve elementlerin yapı içerisindeki oranları tespit edilmiştir. Literatürde de benzer çalışmalarda da yapı içerisindeki elementlerin nicelik ve nitelik olarak tespiti EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir [114]. Sn-Ni matris içerisinde ÇDKNT' ler ilave edildikten sonra yüzeyden EDS-map analizi alınmıştır. EDS-map analizi sonucu şekil 6.8'de verilmiştir. Şekil 6.8 incelendiğinde Sn ve Ni elementlerinin yapı içerisinde homojen dağıldığı açıkça görülmektedir. Yapı içerisinde görülen karbon elementi banyo çözeltisine ilave edilen ÇDKNT' den kaynaklanmaktadır. SEM fotoğraflarında görülen ÇDKNT' ler EDS-map analizinde de açıkça görülmektedir. SEM sonuçları ve EDS sonuçları birbirlerini desteklemektedirler.



Şekil 6.8. 40 mAc^{m-2} pik akım yoğunluğunda 50 °C' de % 50 iş çevriminde 3 dk süre ile üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama tabakasının elementel haritalaması (EDS-map)

Tablo 5.2'de verilen D1, D2, D3 kodlu banyolarda (diğer parametreler sabit tutularak) pik akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Kesikli elektrolitik kalay-

nikel/KNT kompozit kaplamalar; banyoda litrede 5 g ÇDKNT, frekans 100 Hz, iş çevirimi % 75, süre 3 dakika şartlarında elde edilmiş olup, sıcaklık 50 °C' olarak seçilmiştir. Pik akım yoğunluğu ise sırasıyla 20 mAc^{m-2}, 40 mAc^{m-2} ve 60 mAc^{m-2} olacak şekilde belirlenmiş ve kalay-nikel kompozit kaplamalar üretilmiştir. Pik akım yoğunluğunun üretilen kaplamaların mikroyapısal özelliklerine etkisi de SEM çalışması ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 6,9'da verilmiştir.



Şekil 6.9. % 75 iş çeviriminde pik akım yoğunluğunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 20 mAc^{m-2}, b) 40 mAc^{m-2}, c) 60 mAc^{m-2}

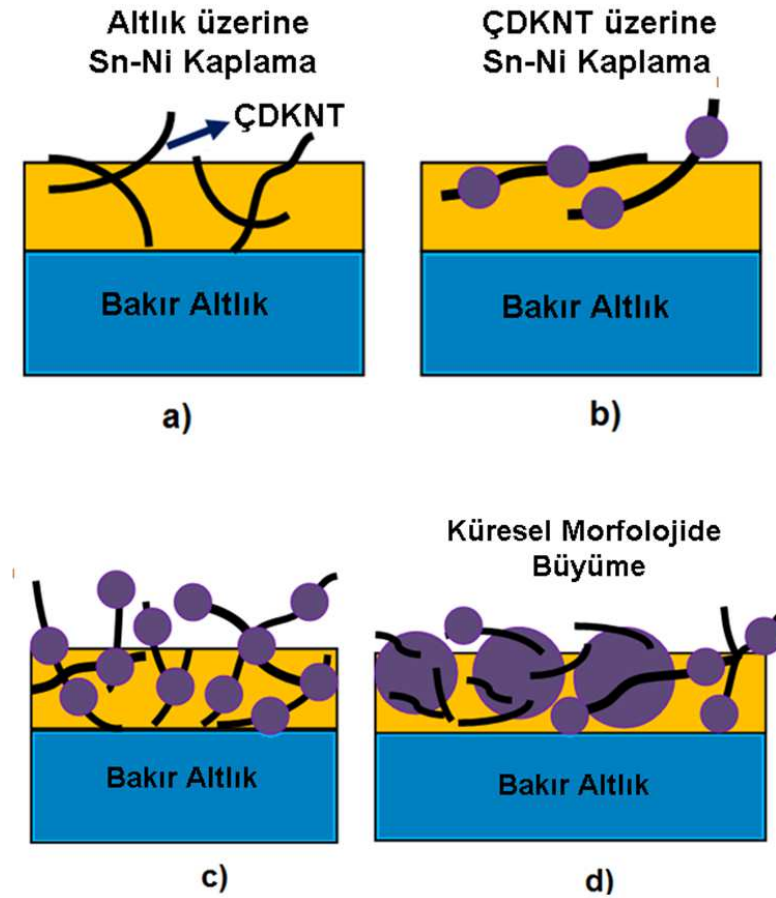
Şekil 6.9'da görüldüğü gibi bütün pik akım yoğunlarında elde edilen kompozit kaplama yapısındaki ÇDKNT'lerin Sn-Ni matris içerisine homojen olarak dağıldığından bahsetmek yanlış olmayacaktır. Dahası, matris içerisindeki ÇDKNT'lerde topaklanmanın olmadığı, pik akım yoğunluğunun artması ile matris içerisine giren karbon nanotüplerin miktarında az da olsa göreceli bir artış meydana geldiği söylenebilir. Pik akım yoğunluğunun artması ile matris içerisine giren KNT'lerin çok az da olsa artmasının sebebi şöyle açıklanabilir. Pik akım yoğunluğu

artıkça indirgenen metal miktarı daha fazla olacak, akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak anottan katoda doğru olan foretik akım gücünün de artmasıyla katot yüzeyine doğru sürüklenecek ÇDKNT miktarı da artacak, sonuçta daha fazla miktarda ÇDKNT kaplama içerisine gömülecektir [112, 115]. Şekil 6.9 dikkatle incelendiğinde, aslında Sn-Ni taneciklerinin veya topaklarının iki farklı morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bunlardan birincisi Sn-Ni taneciklerinin altlık yüzeyine depozit olmaları sonucu ortaya çıkan iri taneler, ikincisi ise ÇDKNT' ler üzerinde çekirdeklenip büyüdüğü anlaşılan ve mükemmel küresel morfolojide ortaya çıkan Sn-Ni tanecikleridir. XRD çalışımlarında da bahsedileceği üzere altlık üzerine direkt olarak depozit olan Sn-Ni tanecikleri 50-60 nm tane boyutlarında, ancak aglomere olmuş topaklar halinde ortaya çıkmaktadırlar. Şekil 6.9 incelendiğinde artan pik akım yoğunluğuna paralel olarak topakları oluşturan nano boyutlu tanecikler daha belirgin olarak fark edilebilmektedirler. 60 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda Sn-Ni topaklarını oluşturan nano taneciklerin küreselden daha çok plaka şeklini almaya başladıkları kolaylıkla fark edilebilir. Daha önce de ifade edildiği gibi artan akım yoğunluğu ile artan elektroforetik akım gücü daha fazla miktarda Sn-Ni' in katoda sürüklenmesine ve daha hızlı çekirdeklenmenin ve küçük tanelerin ortaya çıkmasına sebebiyet vermektedir [116]. Artan pik akım yoğunluğu eş depozit olan ÇDKNT miktarının artmasına sebebiyet verdiği için KNT' ler üzerinde çekirdeklenip büyüyen Sn-Ni taneleri daha düşük boyutta ortaya çıkmaktadırlar. Bu küresel taneciklerin aslında ÇDKNT elektrolit içinde askıda buldukları süre içinde fonksiyonelleştirilen bölgelerine Sn-Ni kaplanması şeklinde olduğuna inanılmaktadır [117].

20 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda elde edilen kaplamalarda ÇDKNT'lerin öncelikle Sn-Ni alaşımının tane sınırlarında biriktiği ve kaplama süresinin artmasıyla da matris içerisine gömüldüğü ifade edilebilir (Şekil6.9a). Ayrıca, 20 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda elde edilen kaplamalarda oluşan taneciklerin yüzeyinin daha düzgün morfolojide olduğudur. Şekil 6.9b'de ise, 40 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalar görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi yukarıda bahsedildiği gibi kaplamanın morfolojisi iki farklı görüntü arz etmekte, nanotüp üzerine biriken tanelere göre iç kısımlarda oluşan kristaller küresel olarak daha fazla büyümektedir. Yaklaşık 100-250 nm arasındaki yarıçaplı küresel Sn-Ni

partiküller ise ÇDKNT' ler ile birlikte "tespih dizilimi" yapısı olacak şekilde birikmiştir. Bu dizilim şekli ÇDKNT yüzeylerinde hatalı bölgelerin ÇDKNT' ler elektrolitte askıda iken Sn-Ni kaplandığı görüşünü kuvvetlendirmektedir. Bu durum akım yoğunluğunun daha fazla arttığı şartta daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Pik akım yoğunluğunun biraz daha artmasıyla birlikte matris içerisine daha fazla KNT girdiği ve ÇDKNT'lerin üzerinde daha küçük küresel kalay-nikel partiküllerin kaplandığı görülmektedir (Şekil 6.9b). Pik akım yoğunluğunun artmasıyla kompozit kaplamanın morfolojisi de tamamen nodular morfolojiye dönmüştür. 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalara bakıldığında ise ÇDKNT miktarının arttığı ve ÇDKNT üzerinde biriken küresel Sn-Ni partiküllerin de arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla Sn-Ni partiküllerin fazla büyümenin sonucu olarak rastgele dağılım ve farklı boyutlara ulaştığı anda Sn-Ni partiküllerin küresel morfolojide büyümesi durmakta ve kendinden-katalitik mekanizma yoluyla tek eksenli büyüme başlamaktadır. Bu hadise kendinden katalitik büyüme şeklinde gerçekleşmekte olup, Sn-Ni partiküllerin epitaksiyel büyümeden dolayı sabit bir yönde ve ÇDKNT'lerin yüzeyinde rastgele büyümesi suretiyle cereyan etmektedir. Bu yüzden Sn-Ni partiküllerin küresel büyümesi görülmemekte bunun yerine, matris yapısının epitaksiyel büyümesiyle 200-500 nm çapında kaba Sn-Ni partiküller görülmektedir. Susumu [118] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bu sonuçları doğrular nitelikte veriler bulmuşlardır. Susumu ve arkadaşları elektrolitik kaplama yöntemi ile Cu/ÇDKNT kompozit malzemeler üretmişler ve artan akım yoğunluğu ile kaplamanın morfolojisinin düz yapıdan yumru yumru bir yapıya dönüştüğünü söylemişlerdir. Sonuç olarak pik akım yoğunluğu gibi elektrolitik kaplama parametreleri ile Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisinin kontrol edilebileceğini belirtmek yanlış olmayacaktır.

SEM resimlerinden de görüldüğü gibi Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların yüzey morfolojisinde görülen ve ÇDKNT'lerin küresel partikül kaplanmış yapıları Sn-Ni elektrot aktif malzemesinin iletkenliğine, iletken bir köprü gibi davranarak katkı sağlayacaktır. Bir diğer olumlu etki ise ÇDKNT'lerin üzerlerine biriken Sn-Ni küreciklerinde meydana gelecek hacim artışı ve takiben gerilmeyi yataklamanın yanında altlığa homojen kaplanmış Sn-Ni kaplamalarda da meydana gelecek gerilmeleri tampon vazifesi görerek absorblamaları yönünde olacaktır [119, 120].

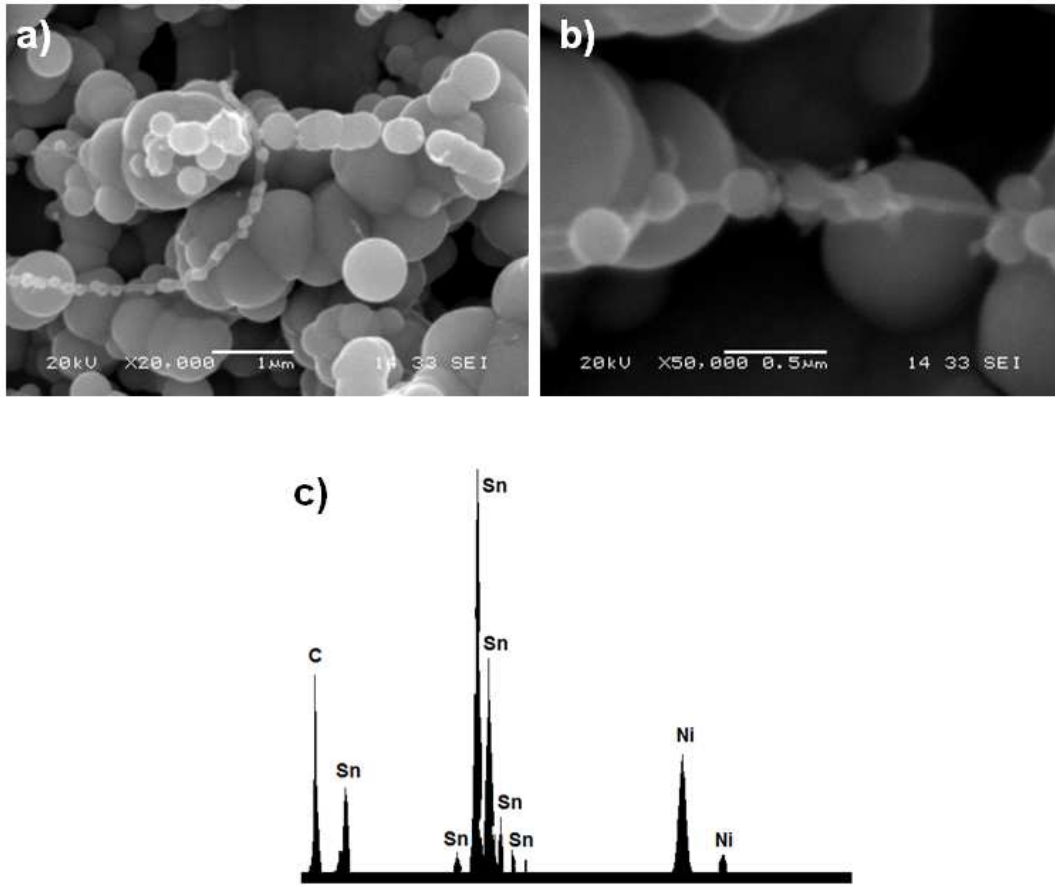


Şekil 6.10. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin büyüme mekanizmasını gösteren modelleme

Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT nanokompozit kaplamaların büyüme prosesinin modellenmesi Şekil 6.10'da verilmiştir. Benzer oluşum, Ni/ÇDKNT elektrokompozit kaplama üzerine çalışan Arai [121] ve grubu tarafından da rapor edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi SEM resimlerinden de görüldüğü gibi düşük akım yoğunluklarında nispeten daha düzgün yüzeyli tane morfolojisi elde edilmiştir (Şekil 6.10a). Akım yoğunluğunun artmasıyla ÇDKNT'lerin üzerine biriken Sn-Ni partiküllerin tespih dizilimi bir görünüme sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6.10b). Elektrolitik kaplama süresince matris içerisine giren yeni ÇDKNT'ler kaplama tabakasına gömülerek yüzeyleri küresel Sn-Ni partikülleriyle kaplanır. Malzemeler en düşük enerjili hal üzere bulunmak istedikleri için oluşan kristaller de bu kurala uygun olarak küresel/nodüler yapıda bulunmak isterler. Buna paralel olarak devam eden kaplama sürecinin sonucunda da doğal olarak nodular yüzey morfolojisi oluşmaktadır (Şekil 6.5c).

Şekil 6.11’de ise ÇDKNT yüzeyleri üzerine biriken Sn-Ni partiküllerin düşük ve yüksek büyütmelelerdeki SEM resimleri görülmektedir. Kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT miktarı litrede 5 gram, uygulanan pik akım yoğunluğu, iş çevrimi ve frekans sırasıyla 40 mAcm^{-2} ve % 75, 100 Hz olup, kaplama $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de 3 dk süre ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.11a’dan görüldüğü gibi Sn-Ni alaşımının ÇDKNT yüzeylerin üzerine homojen bir şekilde birikmediği görülmektedir. ÇDKNT’lerin dış yüzeyi ile uç kısımlarındaki hasarlı bölgeler, kalay nikel iyonlarının çekirdeklenmesi için uygun alanlardır [122]. Bu yüzden özellikle kalay-nikel iyonları KNT’lerin dış yüzeyindeki ve uç kısımlarındaki daha önce oluşturulmuş hasarlı bölgelerde birikmektedir (Şekil 6.11a). ÇDKNT’lerin dış yüzeyindeki önceden var olan veya fonksiyonellştirme sonucu oluşan hatalı bölgeler aktif bölge olup, Sn-Ni birikimi için diğer bölgelerden daha düşük enerji bariyeri mevcuttur. Dolayısıyla, kalay ve nikel iyonları bu bölgelerde daha kolay bir şekilde elektronları kabul ederek normal bölgelere göre hatalı bölgelerde daha kolay birikme gösterir ve büyürler (Şekil 6.11a-b). Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir [123-125].

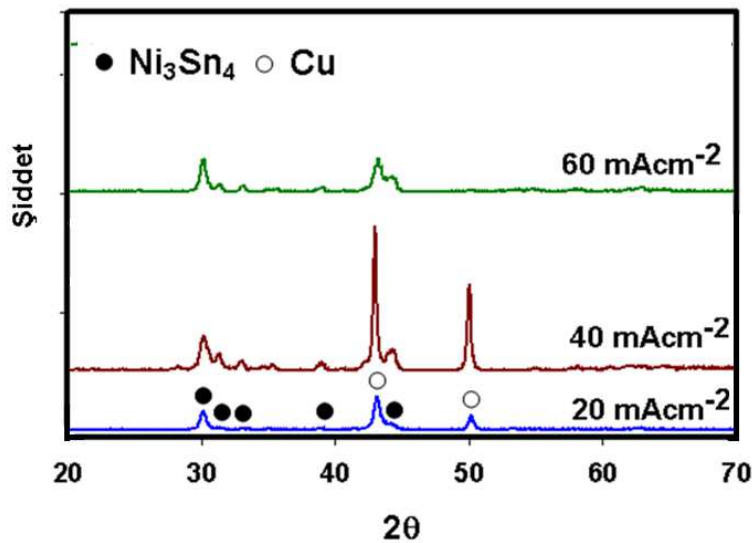


Şekil 6.11. 40 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit fimlerin SEM görüntüleri a)düşük büyütme, b)yüksek büyütme ve c) EDS analizi

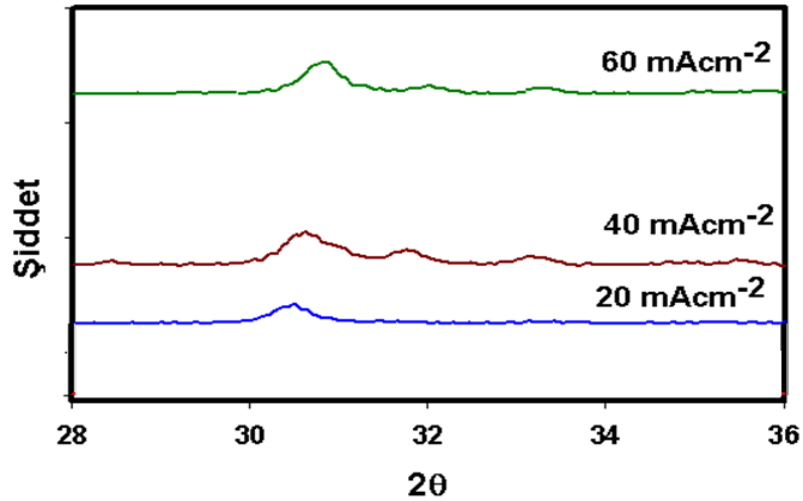
Farklı pik akım yoğunluklarında, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine biriktirilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD'si de alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.12'de görülmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi 20 mAcm⁻², 40 mAcm⁻² ve 60 mAcm⁻² pik akım yoğunluklarından elde edilen kaplamalarda ÇDKNT'e ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun nedeni kaplama tabakasındaki ÇDKNT miktarının düşük oluşu nedeni ile XRD ile difraksiyon alınamamasıdır. Elektrottan alınan XRD dataları tabakada Ni ve Sn'ın Ni₃Sn₄ bileşiminde biriktiğini göstermektedir. Deneysel çalışmalarımızda farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen kompozit kaplamalarda, matris içerisine giren ÇDKNT miktarı ağırlık % 2.5-3.0 arasında belirlenmiştir. Farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen kompozit kaplamalar için XRD'de 2θ= 30, 31.8, 34 ve 39 açılarında, (111), (310), (220), (401), (112) düzlemlerinde görülen pikler Ni₃Sn₄ intermetalğine aittir. Pik akım yoğunluğunun artması ile kaplama içerisine giren

ÇDKNT miktarında az da olsa bir artış olmaktadır. Benzer sonuçlar elektrolitik kaplama üzerine çalışan farklı yazarlar tarafından da rapor edilmiştir [105, 108]. Örneğin Carpente [126] ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada pik akım yoğunluğunun artmasıyla nikel tabakasına giren ÇDKNT miktarının arttığını, (111) düzleminin X-ışınları deseninde sağa doğru kayma sergilediğini belirtmişlerdir. Hassoun [127] ve grubu yaptıkları çalışmada, Ni_3Sn_4 intermetalik kaplamasını DC elektrolitik kaplama yöntemi ile üretmiş ve XRD sonuçlarından hareketle artan akım yoğunluğu ile Ni_3Sn_4 intermetalik pikinin şiddetinin değiştiğini vurgulamışlardır. Elde ettiğimiz XRD sonuçları da bu durum ile örtüşmektedir. Özellikle nikel kalay intermetalliğinin şiddetinin artan pik akım yoğunluğu ile değişmesi (önce azalır sonra artması) muhtemelen kinetik mekanizmanın değişim sınırını göstermektedir. Düşük akım yoğunluğunda kinetik hadise kimyasal mekanizma tarafından kontrol edilirken, artan akım yoğunluğunda hadisenin difüzyon kontrollüye dönmesinden kaynaklandığı ifade edilebilir.

Şekil 6.13'da 28-36 derecedeki düzlemler daha belirgin gösterilmiştir. Bu düzlem pikine ait 2θ açısının artması, ÇDKNT'lerin yapı içerisine girdiğini ve latis yapısını distorsiyona uğrattığını göstermektedir (Şekil 6.13). Şekil 6.13 daha dar bölge taraması ile elde edilmiş olup, piklerdeki kaymaları daha net olarak ortaya koymaktadır.

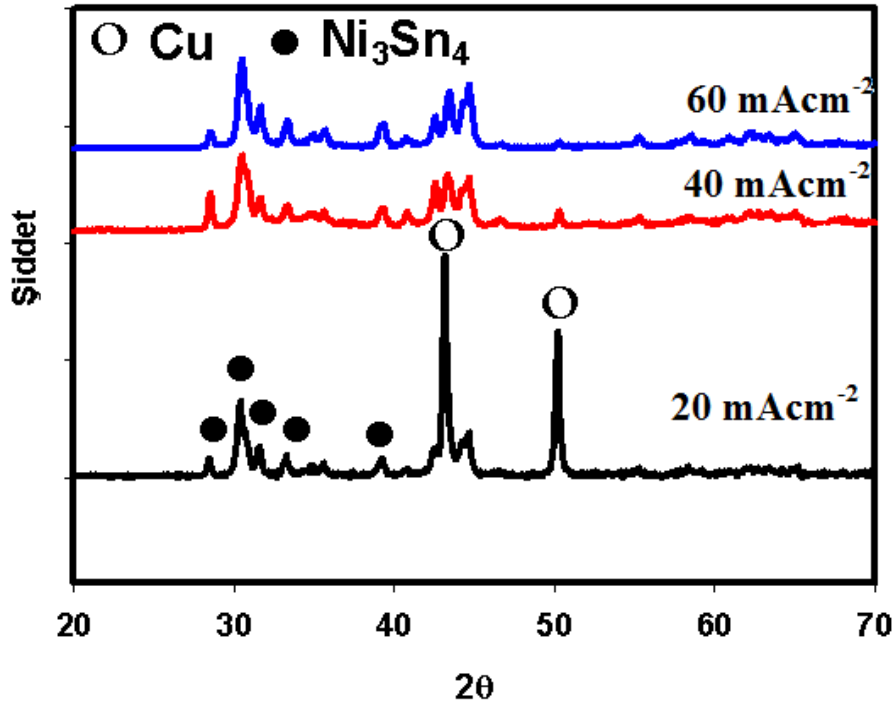


Şekil 6.12. % 75 iş çevrimi şartlarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları.



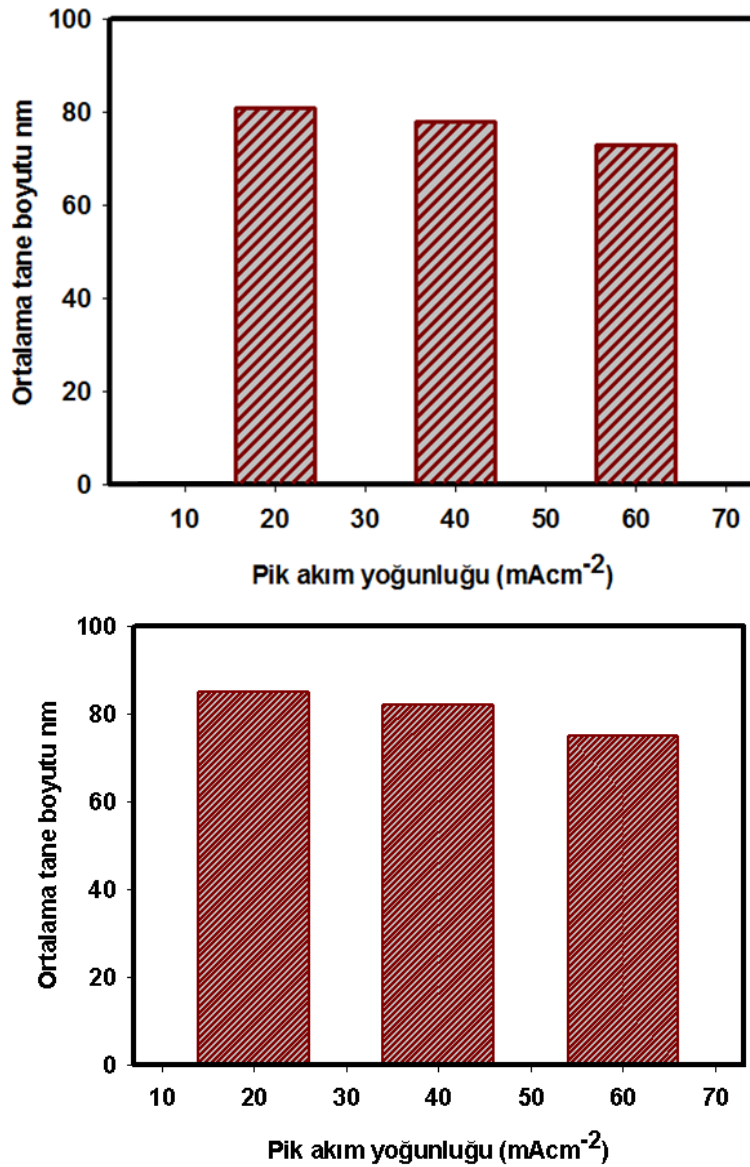
Şekil 6.13. % 75 iş çevrimi şartlarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin (111) düzlemine ait yapıların XRD sonuçları

% 50 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluklarında, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine biriktirilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD ölçümleri alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.14'de görülmektedir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; 100 Hz frekansta, % 50 iş çevriminde ve litrede 5 gram karbon nanotüp konsantrasyonunda yapılmış olup, kaplamalar 50 °C' de gerçekleştirilmiştir. % 75 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi, kaplama yapısındaki Ni ve Sn, Ni_3Sn_4 bileşiminde birikmektedir. Altlıktan gelen bakır pikinin şiddetinin artan akım yoğunluğu ile birlikte azaldığını, buna karşın Ni_3Sn_4 intermetalik pikinin şiddetinin arttığını söyleyebiliriz.



Şekil 6.14. % 50 iş çevrimi koşullarında farklı pik akım yoğunluklarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları.

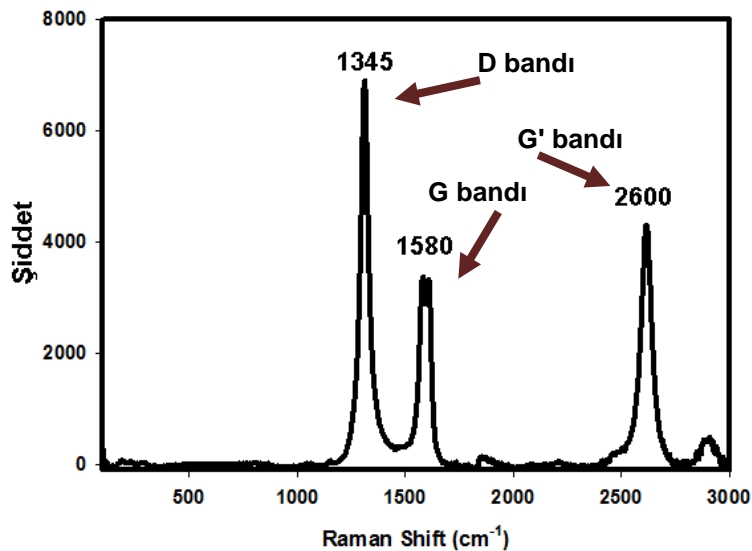
Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalar için, Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutuna pik akım yoğunluğunun etkisini gösteren grafik Şekil 6.15’de yer almaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni daha önce de bahsedildiği gibi pik akım yoğunluğu arttıkça çekirdek oluşma hızı, çekirdeklerin büyümesine göre daha hızlı olacak ve kaplama küçük taneli olacaktır [128, 129]. ÇDKNT’ler matris içersine girerek, elektrokristalizasyon sürecinde büyüme merkezlerinin (çekirdeklenme) sayısını arttırarak, çekirdeklerin büyüme hızının azalmasına neden olmakta, sonuçta Sn-Ni kristallerinde küçülme meydana gelerek ince taneli bir yapı oluşmasına sebebiyet vermektedir.



Şekil 6.15. Akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim. a) % 75 iş çevriminde ve b) % 50 iş çevriminde

Kaplama tabakasındaki karbon nano tüpün miktarının çok az olması nedeni ile XRD eğrilerinde karbona piklerinin görülememesinden dolayı C a ait bağ yapılarının aydınlatılması amacıyla Raman spektrumu alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.16'da verilmiştir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplama; 100 Hz frekansta, % 75 iş çevriminde, 60 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda, litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek 50 °C' de gerçekleştirilmiştir. Spektrumdaki pikler kaplama bünyesindeki karbon nano tüpün hasarlı olduğunu, yani yapılan aktifleştirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Raman spektrum analizi sonuçlarına baktığımızda, 1345 cm⁻¹, 1580

cm^{-1} ve 2650 cm^{-1} de üç pik belirlenmiştir. Raman spektrum analizinde görülen bu pikler ÇDKNT'lere ait olup, sırasıyla D bandı, G bandı ve G' bandını ifade etmektedir. 1345 cm^{-1} ' de görülen D bandı yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^3 bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. 1580 cm^{-1} de görülen G bandı, yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterir. Ayrıca bu pik, grafitin aktif E2g titreşiminden ileri gelen G bandını temsil eder. Son olarak 2650 cm^{-1} 'de görülen G' bandı, D-bandının ikinci bir yansımasıdır [130-132]. Raman spektrumu Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların başarılı bir şekilde elde edildiğini, ÇDKNT'lerin matris yapısı içinde eş depozit olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 6.16. Sabit pik akım yoğunluğu (60 mAcm^{-2}), frekans (100 Hz) ve iş çevriminde ($\% 75$) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemenin Raman Spektrumu

6.1.2.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Literatürde yapılan çalışmalarda, şarj ve deşarj sırasında kalay partiküllerin topaklanması ve pulverize olması nedeni ile kalay anotların düşük çevrim performansı ortaya çıktığı belirtilmektedir [133]. Kalay elektrotta meydana gelen bu problemin üstesinden gelmek için ÇDKNT takviyeli kompozit malzemeler üretilmiş olup saf kalay elektrotun elektrokimyasal özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Fakat Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin pil performansı istenilen kararlılık elde

edilememiştir. Bu sebeple kalay ve kalay/ÇDKNT kompozit elektrotların pil performansını geliştirmek için kalay nikel alaşım kaplamalara ÇDKNT ilavesi yapılarak, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile çözeltide farklı pik akım yoğunluklarında Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotlar üretilmiştir.

Sabit pik akım yoğunluğu (60 mAcm^{-2}), frekans (100 Hz) ve % 75 iş çevriminde üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemenin akım-voltaj grafiği Şekil 6.17'de verilmiştir. Akım-voltaj ölçümü 0,02 V ile 1,5 V arasında $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Bir lityum iyon pil hücresinde Sn-Ni alaşımının ilk katodik adımda oluşan ve nikelin indirgenmesiyle $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ alaşımının oluşumunu içeren elektrokimyasal proses aşağıda verilmiştir[120, 134]:

İlk çevrim:

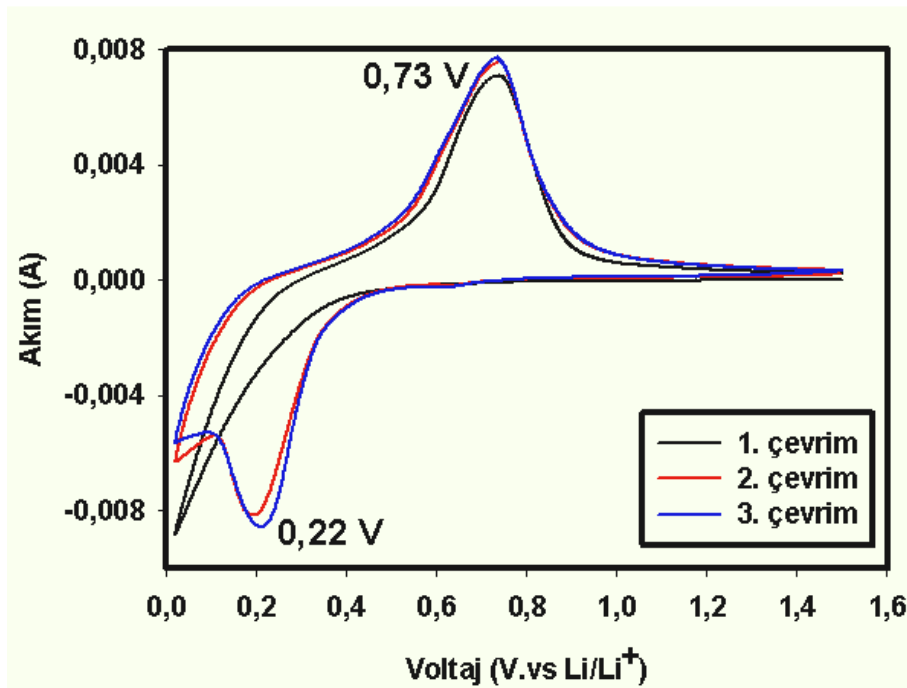


Bu (1 nolu) reaksiyona aktivasyon prosesi ismi verilmekte ve bu oluşumdan sonra anodik ve katodik tersinir reaksiyonlar bu reaksiyonu takip etmektedir;



Şekil 6.17'den Li'nin, Sn ile alaşımlama ve dealaşımlama reaksiyonlarının 0,22 ve 0,73 V da meydana geldiği görülmektedir. 0,22 V değerinde olan katodik pik Li_xSn 'nin alaşımlamasını göstermektedir. 0,73V değerinde olan katodik pik ise Li_xSn in de-alaşımlamasını göstermektedir [119,135, 136]. İlk çevrim ile bu çevrimi takip eden diğer çevrimler arasında çok az fark vardır. Bu farkın sebebi, elektrotun polarizasyonu (SEI oluşumu mu demek isteniyor) veya elektrolitin bozulması olabilir. İlk çevrimden sonra devam eden çevrimlerde, ilk çevrimde meydana gelen, sonraki çevrimlerde devam eden nikelin katalitik etkisinden dolayı akım değeri yükselmiştir. Akım-Voltaj eğrilerinden de görüldüğü gibi bütün çevrimler çok az fark olsa da birbirine çok benzemektedir. Bunun anlamı lityum ile kalayın alaşımlama de-alaşımlama esnasında oluşan reaksiyonların her döngüde kararlı

olduğunu söyleyebiliriz. Elektrot yüzeyinde SEI tabakasının oluşumuna dair herhangi bir pik ise görülmektedir. Anodun alaşımlama ve de-alaşımlama reaksiyonlarının aktif olarak gerçekleştiği görülmektedir. Literatür çalışmalarına baktığımızda, Li iyon piller için anot malzemesi SnO₂ kullandığımızda, yaklaşık 0,8 V'da geri dönüşümsüz olan SnO₂'nin Sn metaline redüksiyonu ve katı elektrolit arayüzeyi (SEI- Li₂O tabakası) oluşumu ilk çevrimde büyük bir geri dönüşümsüz kapasiteye yol açmaktadır [137, 138]. Mevcut çalışmada ise Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotlar üretilip kullanılmak sureti ile bu dezavantaj büyük oranda ortadan kalkmakta olup, ilk çevrim sonucu oluşan bu büyük kapasite kayıplarının oldukça düşük değerlere düştüğü görülmektedir. Ling [139] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadaki sonuçlar, bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile birbirini desteklemektedir. Ling ve arkadaşları elektrolitik kaplama yöntemi ile Sn-Ni anotlar üretmiş ve elektrokimyasal test çalışmaları sonucunda büyük tersinir reaksiyon meydana gelmemiştir. Sonuç olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotlar kullanılarak ilk çevrimde şarj-deşarj performansı önemli derecede geliştirilmiştir.

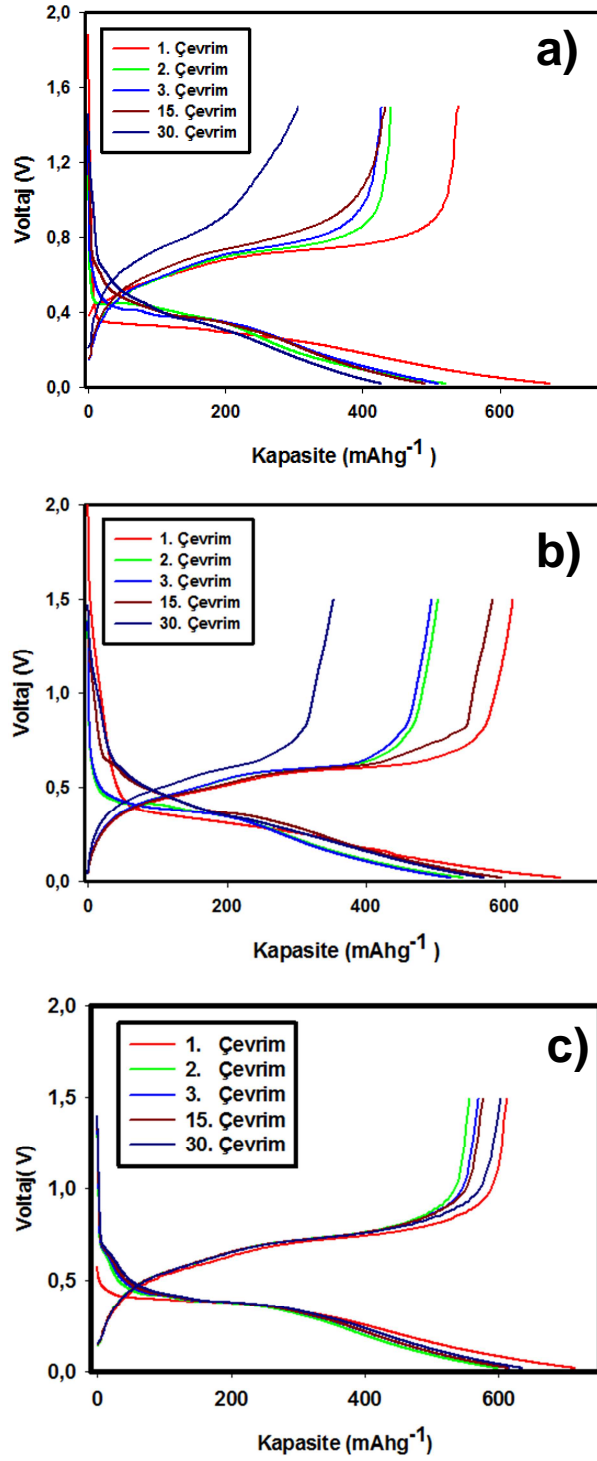


Şekil 6.17. Sabit pik akım yoğunluğu (60 mAc^{m-2}), frekans (100 Hz) ve iş çevriminde (% 75) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemenin çevrimsel voltametri analiz sonuçları

Şekil 6.18 % 75 iş çevriminde 20, 40 ve 60mAc^{m-2} pik akım yoğunluklarında elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 3, 15 ve 30 çevrim için, 0,02 V

ve 1,5 V vs Li/Li⁺ voltajları arasındaki galvanostatik voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. 20, 40 ve 60 mAcm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların ilk deşarj kapasite değerlerinin sırasıyla 672, 680 ve 713 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Sn-Ni/ÇDKNT (20mAcm⁻²) kompozit anot malzemenin ilk deşarj ve şarj kapasitesi sırasıyla 672 ve 591 mAhg⁻¹, kulombik verimlilik ise % 88 olarak ölçülmüştür. Sn-Ni/ÇDKNT (40mAcm⁻²) kompozit anot malzemesi için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 680 ve 612 mAhg⁻¹, kulombik verimlilik ise % 90'dır. Sn-Ni/ÇDKNT (60mAcm⁻²) kompozit anot malzemesi için ise ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 713 mAhg⁻¹ ve 655 mAhg⁻¹'dir. İkinci deşarj kapasitelerine bakıldığında 20, 40 ve 60mAcm⁻² de üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemeler için sırasıyla 521, 540 ve 597 mAhg⁻¹ olduğunu söyleyebiliriz. Fakat 30 çevrim sonunda ise aynı akım yoğunluğunda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemeleri için deşarj kapasiteleri sırasıyla 425 mAhg⁻¹, 570 mAhg⁻¹ ve 635 mAhg⁻¹ dir. İlk deşarj işleminde çok yüksek oranda Li iyonlarının aktif olmasının temel nedeni anot elektrotunun kristalin boyutunun düşük ve yüzey alanının yüksek olması ile ilgilidir [140].

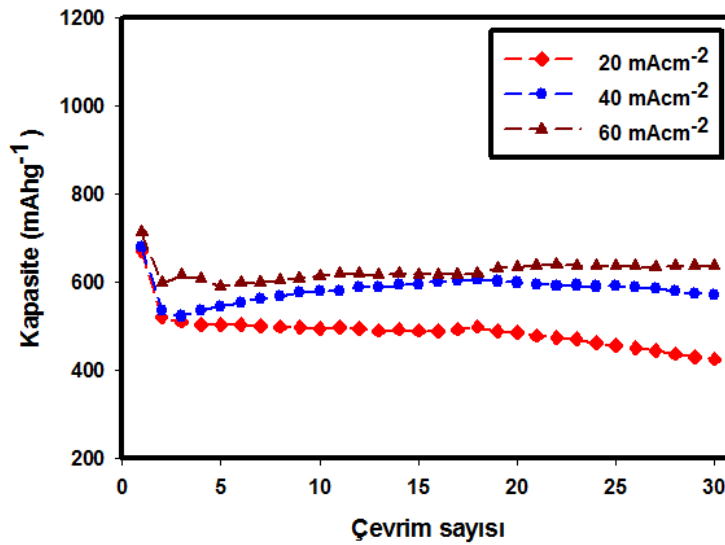
Sn-Ni/ÇDKNT nanokompozit elektrotların voltaj deşarj kapasite eğrilerinden ortaya çıkan bir diğer ilgi çekici sonuç ise Sn/ÇDKNT nanokompozit elektrotlara benzer şekilde deşarj plato genişliğinin artan pik akım yoğunluğu ile artmasıdır. İlave olarak çevrim sayısının artmasına rağmen özellikle 40 ve 60 mAcm⁻² pik akım yoğunluklarında üretilen elektrotlarda plato genişliğinin hemen hemen hiç değişmemesidir. Üretilen elektrotların SEM yapıları tekrar incelendiğinde artan akım yoğunluğunun tane boyutunu inceltmesi, ÇDKNT' ler üzerine kaplanan küresel matris taneciklerinin miktarının artması bu ideal deşarj karakterine katkı yapmaktadır.



Şekil 6.18.. % 75 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluğunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2,3 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 20 mAcm⁻² b) 40 mAcm⁻², c) 60 mAcm⁻².

Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim performansları Şekil 6.19’da gösterilmiştir. Hücreler 0,02-1,5 V arasında 30 çevrim, sabit akım yoğunluğu ile test edilmişlerdir. Şekil 6.19’a incelendiğinde Sn-

Ni/ÇDKNT kompozit anotların teorik kapasiteye yakın kapasite değerlerinin elde edilmesi, Şekil 6.4'deki SEM resimlerinden de görüldüğü gibi, bu yüksek kapasite kaplama morfolojisinden ve gözenekli yapısından dolayı ilk deşarj işleminde çok fazla miktarda Li iyonlarının reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır. 20 mAc^{m-2} de elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anodun 1. çevrimde 672 mAhg⁻¹ olan kapasitesi ikinci çevrimde 521 mAhg⁻¹ a düşmüştür. 40 mAc^{m-2} de üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot için ise 1. çevrimde kapasite değeri 680 mAhg⁻¹ iken ikinci deşarj kapasitedeki düşüşün 20 mAc^{m-2} de üretilen anoda göre daha az olduğu, fakat 30 çevrime kadar kapasitesinde düşüşün devam ettiği görülmektedir. En ideal sonuçlar 60 mAc^{m-2} de üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotlarda elde edilmiş olup bu elektrotlar 635 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Kapasite korunumları ise 30 çevrime kadar oldukça yüksek bir oranda olup % 89 dur.



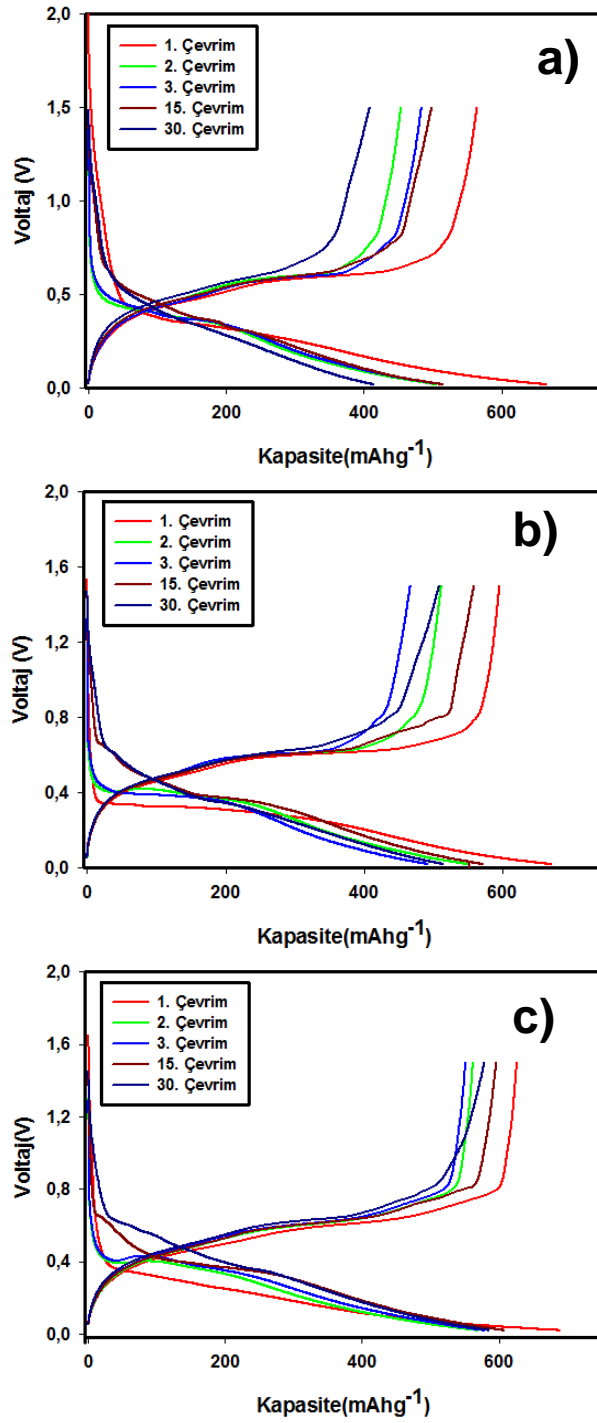
Şekil 6.19. % 75 iş çevriminde, pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.

Tablo 6.1'de % 75 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri verilmektedir. Sonuçlarda görüleceği üzere kompozit anotlar önemli ölçüde spesifik kapasite göstermiş olup, 30 çevrim sonrasında dahi grafit, kalay ve kalay-KNT anotların teorik kapasitesine göre üstün kapasite değerleri sunmuşlardır.

Tablo 6.1. % 75 iş çevriminde Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Ni/ÇDKNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)	
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	15 Çevrim	30 Çevrim
Akım yoğunluğu							
20mAcm ⁻²		672	521	490	425	73	63
40mAcm ⁻²		680	540	595	570	87	83
60mAcm ⁻²		713	597	616	635	86	89
Grafit	330						
Kalay	990						

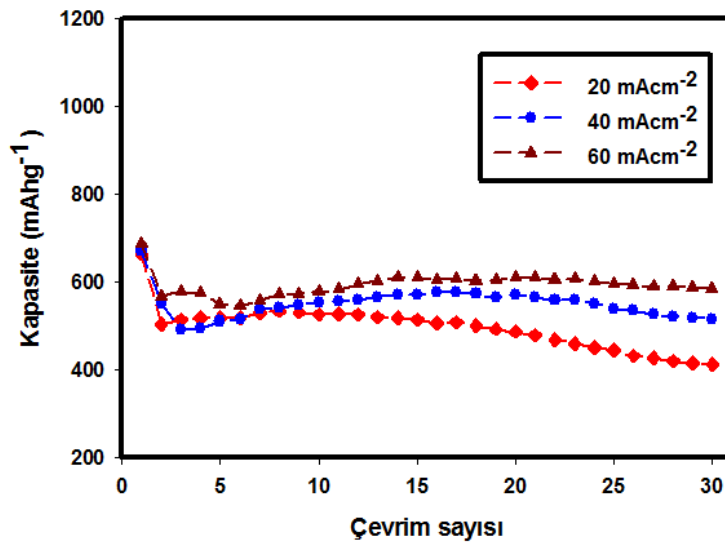
% 50 iş çevriminde elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların elektrokimyasal özellikleri üzerine pik akım yoğunluğunun etkisini araştırmak için 0,02-1,5 V aralığında 1. 2. 3. 15. ve 30. çevrimler için voltaj-kapasite eğrileri elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6.20'de verilmiştir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; kalay-nikel kaplama banyosunda litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek 100 Hz frekansta, %50 iş çevriminde, 3 dakika süre ile 50 °C' de kalay-nikel kompozit kaplamalar elde edilmiştir. % 50 iş çevriminde 20, 40 ve 60mAcm⁻² de elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT elektrotların ilk deşarj kapasite değerleri sırasıyla 664, 670 ve 688 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir (Şekil 6.20). İkinci deşarj kapasiteleri sırasıyla 504 mAhg⁻¹, 550 mAhg⁻¹, 570 mAhg⁻¹, 30 çevrim sonunda ise deşarj kapasiteleri sırasıyla 413 mAhg⁻¹, 515 mAhg⁻¹ ve 585 mAhg⁻¹ olarak elde edilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile deşarj kapasitelerinin artmasının nedeni, daha önce de irdelendiği gibi elektrotların üretimi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sırasında elektrotların iç yapısında oluşan kristallerin daha mükemmel fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.20. % 50 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluğunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 3 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 20 mAcm⁻² b) 40 mAcm⁻², c) 60 mAcm⁻².

Şekil 6.21'de % 50 iş çevriminde, farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasite değerleri görülmektedir. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal çevrim testi sonuçları incelendiğinde, düşük pik akım yoğunluğunda üretilmiş kompozit anodun

kapasite değeri en düşük olup, 20. çevrimden sonra kapasitede az da olsa düşüş gözlenmektedir. Yüksek pik akım yoğunluğunda elde edilmiş kompozit anotlar daha iyi bir elektrokimyasal çevrim ömrü göstermiştir. Ayrıca pik akım yoğunluğu arttıkça, çevrim sayısının artmasıyla daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. 30 çevrim sonunda, 20 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrot 413 mAh/g , 40 mAcm^{-2} ve 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda üretilen Sn-elektrotlar ise sırasıyla 515 ve 585 mAh/g deşarj kapasitesi göstermektedir.



Şekil 6.21. Pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi

Tablo 6.2’de % 50 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri verilmektedir

Tablo 6.2. Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri

	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)	Kapasite Korunumu (%)
	1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	15 Çevrim	30 çevrim
Sn-Ni/ÇDKNT (20mAcm ⁻²)	664	504	514	413	77	62
Sn-Ni/ÇDKNT (40mAcm ⁻²)	670	550	571	515	85	76
Sn-Ni/ÇDKNT (60mAcm ⁻²)	688	570	609	585	88	85
Grafit	330					
Kalay	990					

Akım yoğunluğunun incelendiği çalışmalarda tüm elektrotların üretimi sırasında ÇDKNT'lerin Sn-Ni tanelerinin etrafını bir ağ gibi sararak oluşturdukları kompozit yapı sayesinde, meydana gelebilecek hacimsel artışlar sırasında oluşacak gerilimleri kompozit yük transfer mekanizması yolu ile absorbe ederek anotların çevrim ömrünün uzadığı, oluşan daha homojen yapılar sayesinde literatüre paralel olarak şarj kapasitelerinin ve korunumlarının da artırılabilirdiği görülmüştür[141].

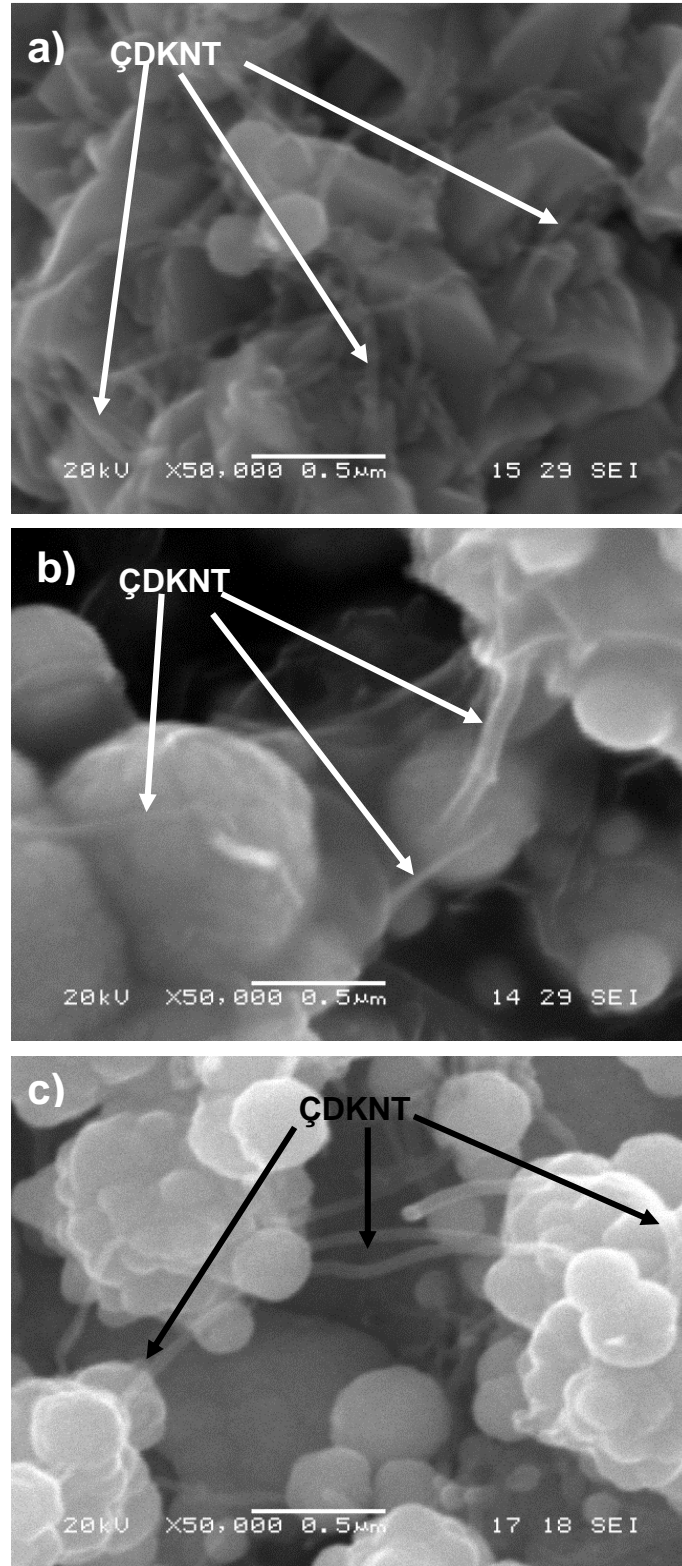
6.2. İş Çevriminin Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi

6.2.1. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

6.2.1.1. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

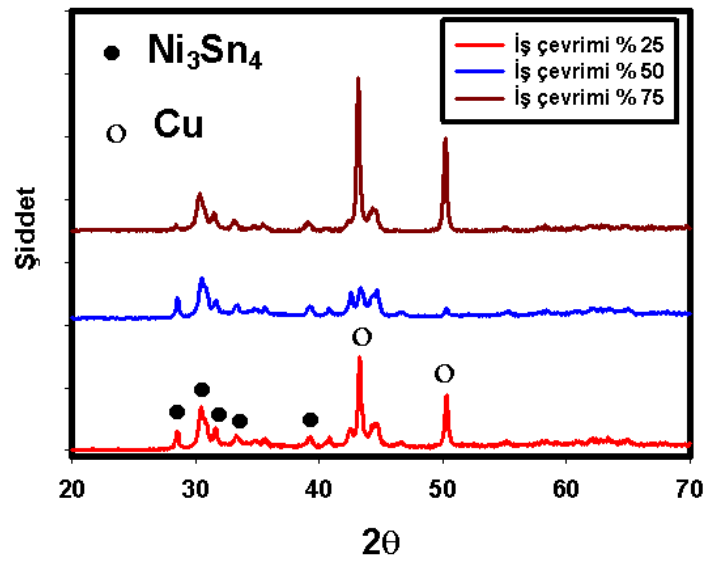
Tablo 5.2' de verilen E11, E2 ve E3 kodlu banyolarda yapılan Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama uygulamalarında diğer parametreler sabit tutularak değişen iş çevriminin etkisi incelenmiştir. Çalışmalar 5 g/l ÇDKNT konsantrasyonu, 100 Hz frekans, 40 mAcm⁻² pik akım yoğunluğu ve 3 dakika süre şartlarında gerçekleştirilmiş olup, kalay-nikel kompozit kaplamalar 50 °C lik sabit sıcaklıkta elde edilmiştir. Kalay-nikel kompozit kaplamaların özellikleri üzerine % 25, % 50 ve % 75 iş çevriminin etkisi SEM çalışmaları ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.22'de verilmiştir.

SEM resimlerinden görüldüğü gibi Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların hepsinde ÇDKNT'ler matris içerisine başarılı bir şekilde disperse olmuşlardır. % 25 iş çevrimi şartlarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kaplamalarda morfoloji polyhedron (prizmatik çokgen) yapısını andırmaktadır. İş çevrimi % 50 ye çıkarıldığında ise kaplama morfolojisinin hemen hemen küresel forma dönüştüğü, matris içerisine giren ÇDKNT'lerin miktarının da kısmen arttığı (Şekil 6.22b) görülmektedir. Biraz daha artan iş çevriminde (% 75) kaplama morfolojisinin küresel forma dönmüş olması yanında porozite miktarının % 25 iş çevriminde üretilen kompozit malzemeye göre arttığı (Şekil 6.22c) söylenebilir. ÇDKNT'lerin matris içerisine girdiği, tane sınırlarında ve yüzeylerinde yer alarak yapıyı bütüncül hale getirdiği, yapılar arasında köprü oluşturduğu, homojene yakın bir dağılım ile de yapıyı stabil hale getirdiği anlaşılmaktadır. Bu durum Sn-Ni partiküllerinin bir arada tutulmasına ve Li iyon pil uygulamalarında sıkça görülen alaşımlama-de-alaşımlama esnasında ortaya çıkan mekanik gerilmelere karşı yapının yekpare davranarak pulverize olmamasına sebep olarak malzemeyi korumaktadır [135, 138, 142].



Şekil 6.22. 40 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de farklı iş çevrimlerinde 3 dk süre ile üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların SEM görüntüleri; a) %25, b) %50 ve c) %75 iş çevrimi

Farklı iş çevrimlerinde, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine biriktirilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların X-ışınları alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.23’de görülmektedir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; 100 Hz frekansta, 40 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda ve litrede 5 gram ÇDKNT konsantrasyonunda yapılmış olup, kaplamalar $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilmiştir. Farklı iş çevrimlerinde elde edilen kompozit kaplamalar, XRD’de (111), (310), (220), (401) ve (112) düzlemlerinde pik vermiştir. $2\theta = 28,5, 30, 31,8, 34,$ ve 39 açılarında görülen pikler Ni_3Sn_4 intermetalğine aittir.

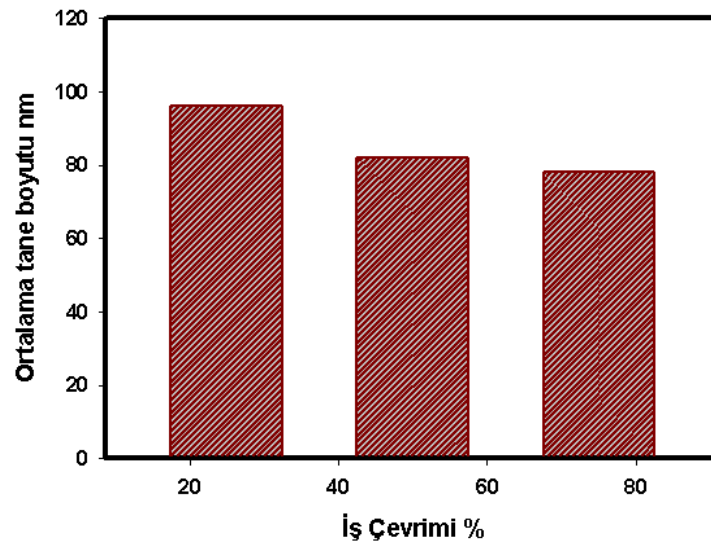


Şekil 6.23 Farklı iş çevrimlerinde elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD sonuçları

Şekil 6.24’de görüldüğü gibi, iş çevrimi % 25’den % 75’e çıkarıldığında kompozit kaplamanın tane boyutunda düşme gözlenmektedir. İş çevriminin artması T_{on} süresinin artmasına neden olacağından elektrolitik kaplamanın aşırı potansiyelinde kademeli olarak bir artış meydana gelecektir [143]. Bunun sonucunda tane boyutunda azalma meydana gelecektir. T_{on} süresinin artmasıyla, elektrolitik kaplamanın aşırı potansiyelinde artış meydana gelmesinin sebebi aşağıdaki gibi açıklanabilir:

i) T_{on} süresinin uzun olmasıyla, difüzyon tabaka kalınlığının artışı, konsantrasyon polarizasyonunun büyük olmasına neden olacak ve sonuçta aşırı potansiyel artacaktır.

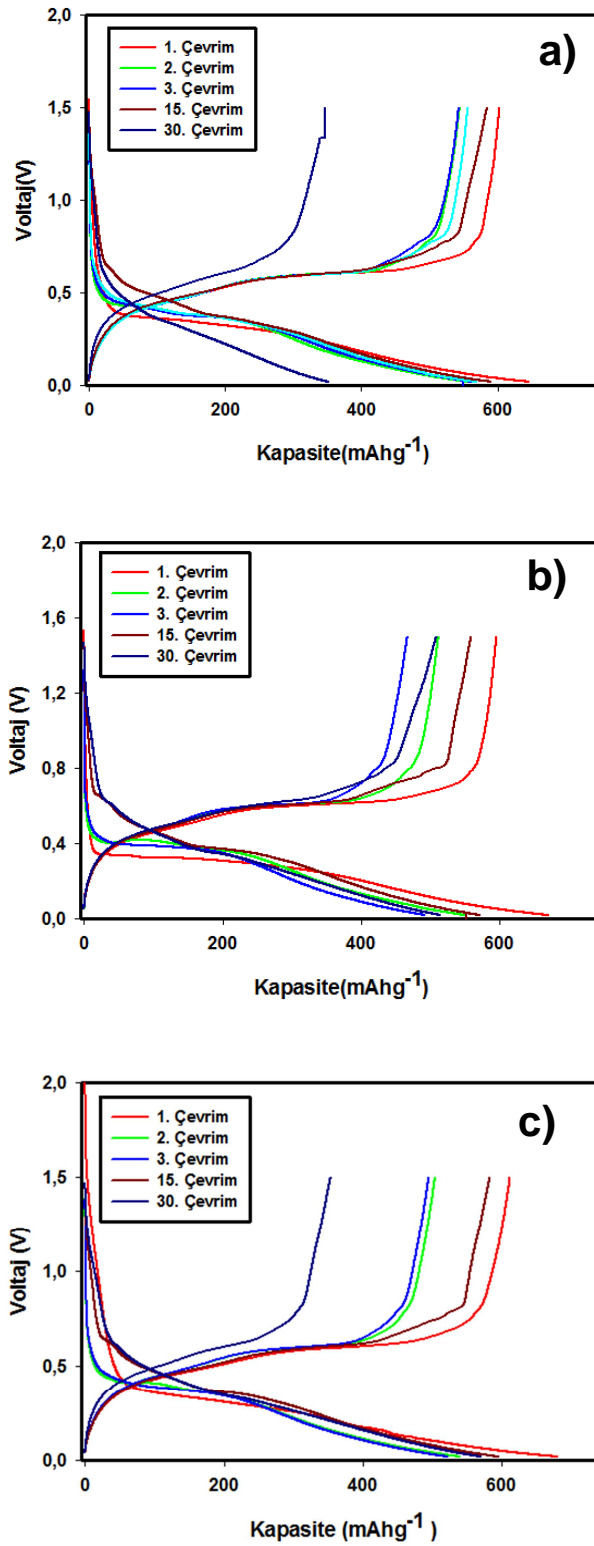
ii) Diğer bir neden ise, T_{on} süresinin uzun olması ile katot yüzeyinde oluşan hidrojen çıkışının artması ihtimali ve kalay-nikel kaplama/elektrolit ara yüzeyinde azalan hidrojen konsantrasyonu nedeni ile pH'da ciddi bir yükselmeye sebep olmasıdır. Dolayısıyla katot yüzeyinde hidrojene göre OH konsantrasyonunun artışına bağlı olarak da adsorpsiyonun artacak olması, bazı çözünemeyen metal hidroksitlerin birikmesine neden olacaktır [144]. Aktif büyüme alanlarında oluşan bu çözünmeyen metal hidroksit (nikel hidroksit) ve adsorpsiyon, kristallerin büyümesini engelleyip ince taneli olmasına sebep olacaktır [145,146].



Şekil 6.24. İş çevrimine bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin ortalama tane boyutundaki değişim.

6.2.1.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

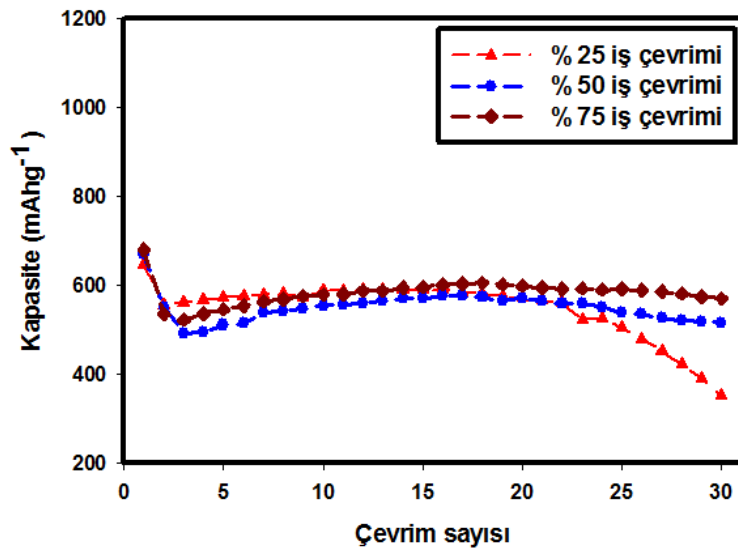
Farklı iş çevrimlerinde üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotlarla, CR2016 pillerin elektrokimyasal performanslarını araştırmak amacıyla galvanostatik şarj/deşarj testleri 100 mA h g^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş ve test voltajları 0,02-1,5 V aralığında seçilmiştir. Şekil 6.25’de sırasıyla % 25, % 50 ve % 75 iş çevriminde üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotlar için voltaj kapasite eğrileri verilmiştir. Mevcut iş çevrimi şartlarında elde edilen elektrotların ilkdeşarj kapasite değerlerinin sırasıyla 672 , 680 ve 713 mA h g^{-1} olduğu görülmektedir.



Şekil 6.25. 40 mAcm⁻² pik akım yoğunluğunda farklı iş çevrimlerinde elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 3, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) % 25, b) % 50 ve c) % 75.

Artan iş çevrimiyle kapasitenin artması, elde edilen kompozit malzemelerde Şekil 6.22 deki SEM resimlerinden de görülen morfolojinin sağladığı hem yüksek iletkenlik hem de yüksek lityum difüzyonu sayesinde.

Şekil 6.26, farklı iş çevrimlerinde (% 25, 50 ve 75) üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerinin çevrim özelliklerini göstermektedir. İş çevrimi azaldıkça, başlangıç deşarj kapasitesinde çevrim sonucu meydana gelen kapasite düşüşünün azaldığı görülmektedir. % 25 iş çevrimi ile üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemede 30 çevrim sonunda kapasitenin % 54'si korunurken, %50 ve % 75 iş çevrimi ile üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin 30 çevrim sonunda elde edilen kapasite korunumları sırasıyla % 76 ve % 83 olduğu görülmektedir. 30 çevrim sonunda, % 25, 50 ve 75 iş çevrimi ile üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotları sırasıyla 351, 515 ve 570 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi göstermektedir. Üretilen kompozit malzemelerin ilk, ikinci, onbeşinci ve otuzuncu çevrim sonrasındaki şarj ve deşarj kapasiteleri Tablo 6.3 de özetlenmektedir.



Şekil 6.26. İş çevrimine bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi

Tablo 6.3. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri

Sn-Ni/ÇDKNT	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				15 Çevrim	30 Çevrim
	1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	Sonrası Kapasite Korunumu (%)	Sonrası Kapasite Korunumu (%)
İş çevrimi						
% 25	646	539	590	351	90	54
% 50	670	550	571	515	85	76
% 75	680	535	595	570	87	83

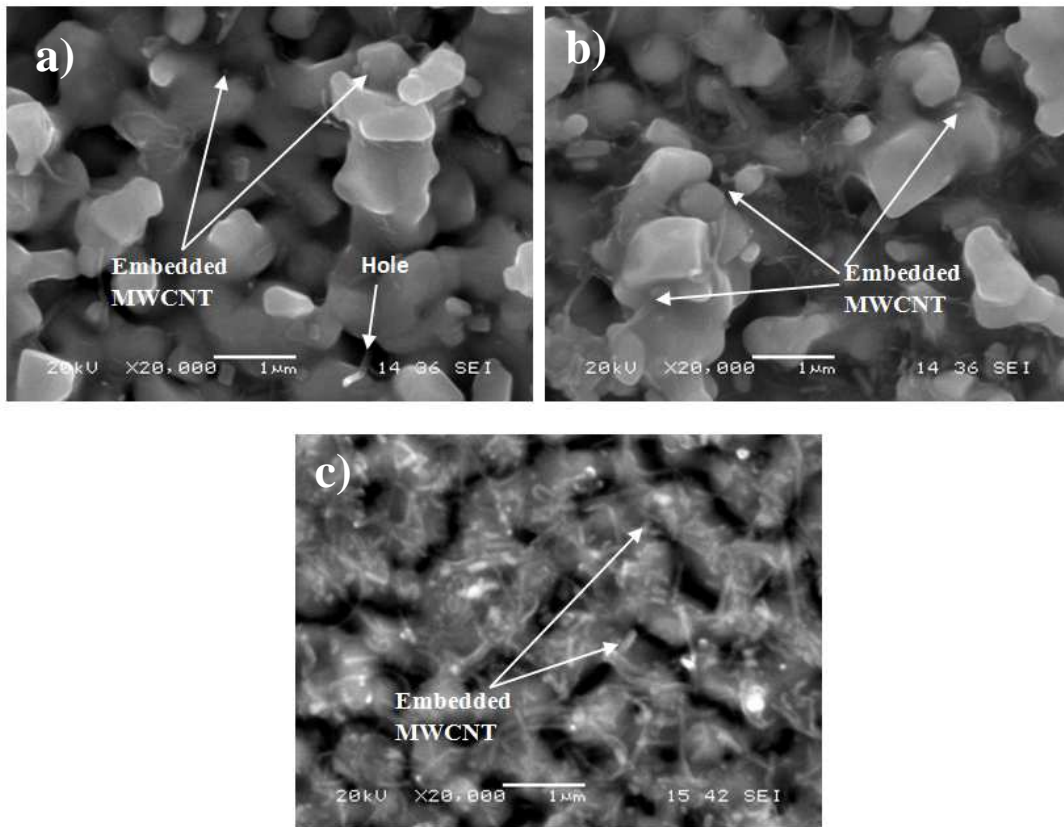
Tablo 6.3'den görülebileceği gibi % 75 iş çevrimi ile üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrot en yüksek deşarj kapasitesine sahip olmaktadır. Sn-Ni matris içerisinde bir ağ şeklinde dağılarak, anot içerisinde ikincil bir elektrot gibi görev yapan ÇDKNT'lerin pillerin deşarj kapasitelerini yükselttiği ve kapasite düşüşlerini azalttığı anlaşılmıştır. Matris içerisinde homojen olarak dağılan ÇDKNT'lerin heterojen çekirdeklenme neticesinde üzerlerinde oluşmasına sebebiyet verdiği küresel matris malzemesi meydana getirmeleri ve elektrolitte iken Sn-Ni matrisinin ÇDKNT'ler üzerinde indirgenmesi ile katota yönlene ÇDKNT'ler matris içinde homojen şekilde dağılarak elektronik iletkenliğin artmasına sebebiyet vermelerinin yanında lityum misafir eden yapı olarak da davranmaktadırlar. ÇDKNT'ler Li ile Sn elementinin alaşımlanması sonucu ortaya çıkan hacim genişmesi ve bundan kaynaklanan gerilme oluşumlarını yük transferi mekanizması ile sönmleyen malzemeler olarak rol oynamaktadırlar. Hacimsel genişmelere karşı bu şekilde tampon görevi görmeleri de anodu korumaktadır. Ayrıca Sn-Ni/ÇDKNT kompozit film içerisinde bulunan ve iyi bir bağlayıcı özelliği bulunan inaktif nikelin iyi elektriksel iletkenliğe sahip olması ve kimyasal olarak inert olmasından dolayı kalay ile lityumun alaşımlama-dealaşımlamasını teşvik etmekte, bu esnada oluşan gerilimleri de absorbe etmektedir.

6.3. ÇDKNT Konsantrasyonunun Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi

6.3.1. Sn/ ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

6.3.1.1. Sn/ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

Tablo 5.1 de verilen banyo bileşimlerinden B1, B2, B3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, ÇDKNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Kalay kaplama banyosuna sırasıyla 1,0, 2,0, 5,0 g/l konsantrasyonunda ÇDKNT ilave edilerek 4 dakika süre ile kalay kompozit kaplamalar elde edilmiştir. ÇDKNT konsantrasyonunun kaplamanın özellikleri üzerine etkisi SEM çalışması ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 6.27’de verilmiştir.

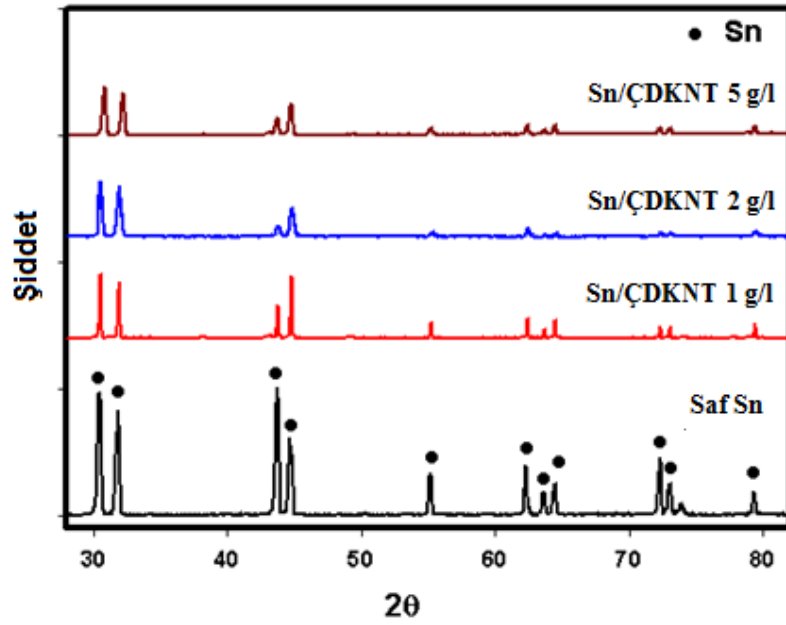


Şekil 6.27. ÇDKNT konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; a) 1 g/l, b) 2 g/l ve c) 5 g/l ÇDKNT.

ÇDKNT konsantrasyonunun incelendiği Sn/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmalarında, çözeltideki konsantrasyonun artmasıyla matris içerisine giren ÇDKNT miktarının arttığı Şekil 6.27’deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. ÇDKNT’lerin üzerinde kalayın çekirdeklenmesi yanında, metalle birlikte depozit olan ÇDKNT’lerin artan miktarıyla kalay tabakalarının üzerine de adsorblandığı, metalik tanecikleri örümcek ağı gibi sardığı da anlaşılmaktadır. Benzer şekilde X.H. Chen ve arkadaşlarının [147] yaptığı DC kaplama yöntemi ile üretilen Ni/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmasında da, ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla matris

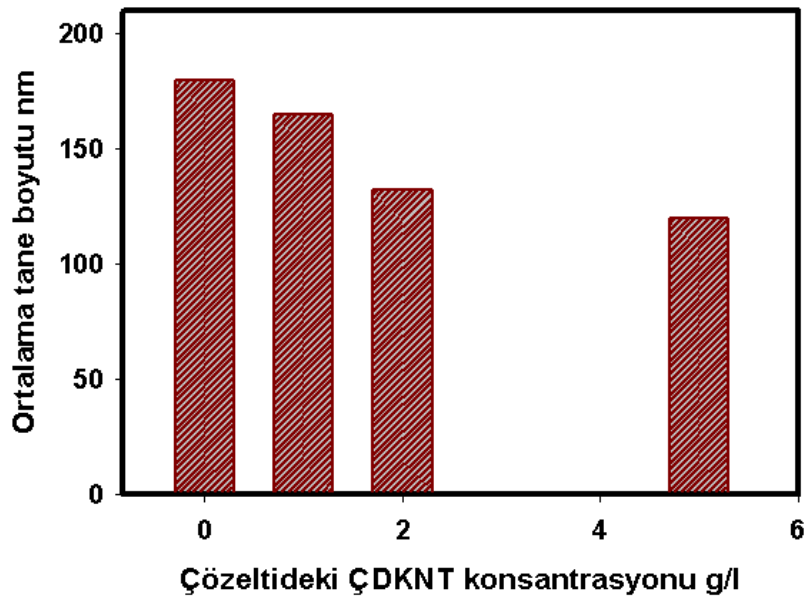
içerisine giren ÇDKNT miktarının arttığı gözlenmiştir. Kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT'ler hem kalay tanelerinin yüzeyine sarılmış hem de üçlü kavşak noktaları ve kalayın tane sınırlarında birikmiştir. SEM görüntülerinden tüplerin yapıda homojen olarak dağıldığını ortaya koymaktadır. Bu da kaplama sırasında yapıya ilave edilen yüzey aktif maddenin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu şekildeki homojen bir kompozit kaplamanın pilin fiziksel özelliklerini iyileştireceği, pilin şarj-deşarjı sırasındaki fiziksel değişimlerden kaynaklanan etkilere karşı daha dayanıklı hale geleceği de açıktır [148]. Bunun sonunda 5 g/l ÇDKNT ilave edildiği şartlarda ÇDKNT'ler kalay tanelerinin etrafını bir ağ şeklinde örerek, daha homojen kompozit morfolojisi elde edilmiştir. Ayrıca, ÇDKNT'lerin sadece kalay tanelerinin içersine girmekle kalmadığı, kalay matris içersinde homojen olarak da dağıldığını göstermektedir. ÇDKNT'lerin kalay matris içersinde homojen olarak ve ağ gibi dağılması, lityum iyonlarının kalay ile oluşturması beklenen alaşımlama reaksiyonu için en kısa ve etkin bir yol görevi görmesini sağlamaktadır [149]. Bu morfoloji lityum iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak kalay ile daha kolay ve hızlı buluşmasını ve reaksiyona girmesine neden olmaktadır.

Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kesikli elektrolitik kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin XRD paternleri Şekil 6.28'de görülmektedir. Bütün kompozit kaplamaların XRD eğrilerinde kalay piki görülmekte, ancak ÇDKNT'e ait pikler, toplam kaplama yapısı içindeki "ÇDKNT ağırlığı/toplam hacim" oranının düşük oluşu nedeni ile net olarak görülememiştir. Ancak yapıdaki ÇDKNT mevcudiyeti ve dağılımı daha önce SEM resimlerinden açıkça ortaya konmuştur.



Şekil 6.28. ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen kompozit kaplamaların XRD sonuçları.

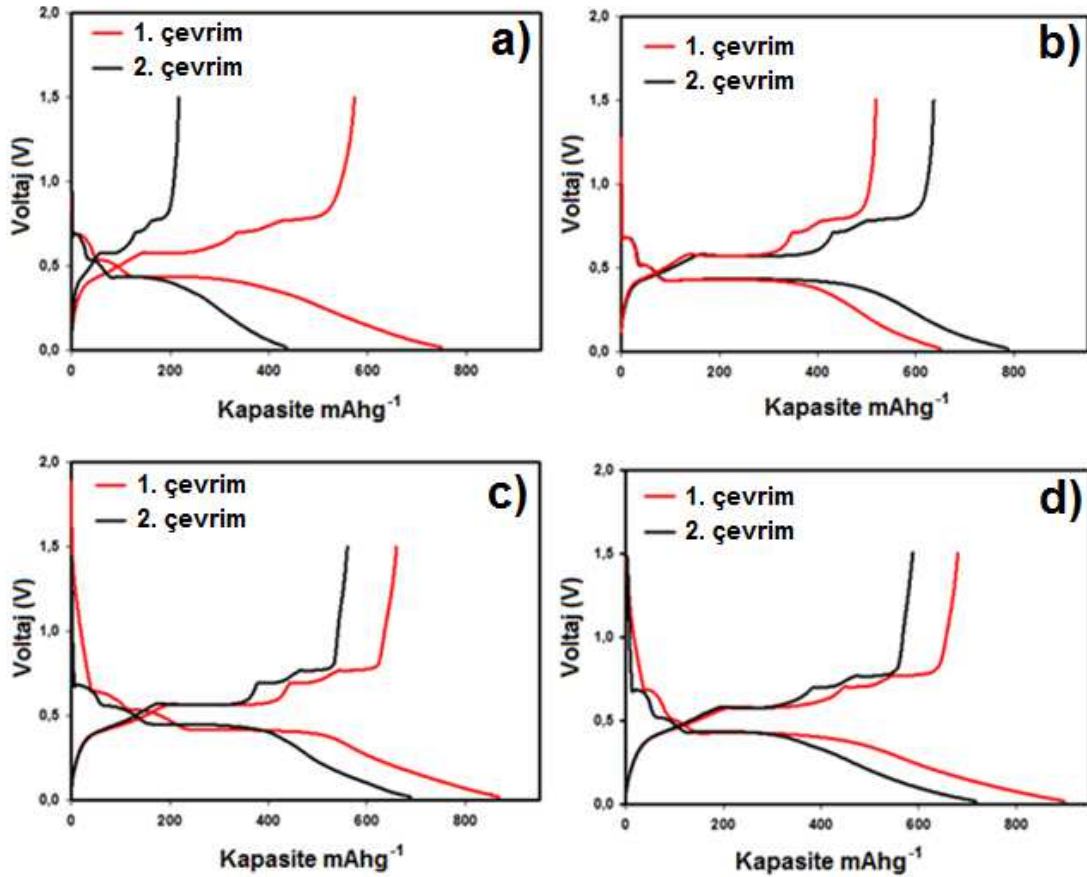
Kaplama banyosundaki karbon nanotüp konsantrasyonunun Sn/ÇDKNT kompozit malzemenin tane boyutuna etkisini gösteren grafik Şekil 6.29'de yer almaktadır. Grafikte, çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerinin tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Saf kalay kaplamanın ortalama tane boyutu yaklaşık 185 nm iken, Sn/ÇDKNT kompozit kaplamaların ortalama tane boyutu 125-165 nm arasında değişmektedir.



Şekil 6.29. Sn/ÇDKNT kaplama çözeltisinde bulunan ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak kaplamada oluşan ortalama tane boyutundaki değişim

6.3.1.2. Sn/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

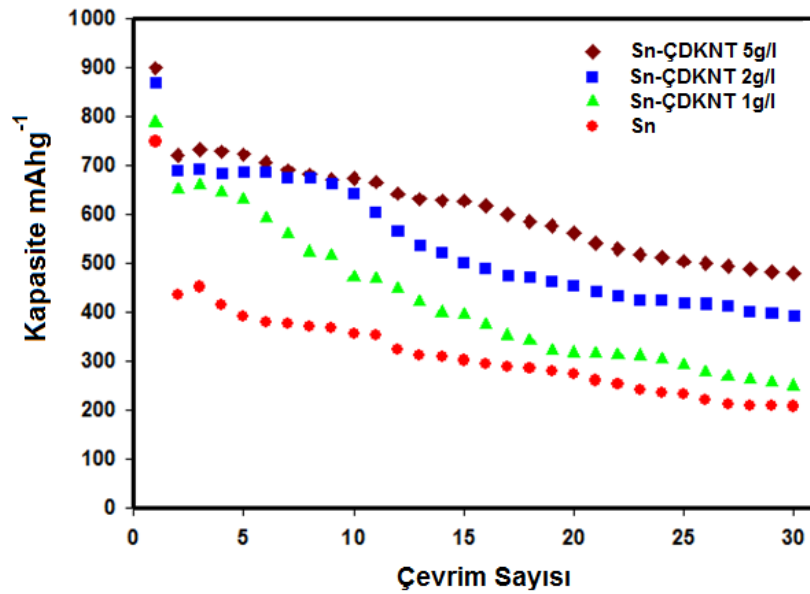
Şekil 6.30'da kompozit elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine ÇDKNT'lerin etkisini araştırmak için 0,02-1,5 V aralığında kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit filmlerin 1., 2., 15. ve 30. çevrim için voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk deşarj kapasiteleri kalay, Sn/ÇDKNT(1g/l), Sn/ÇDKNT(2g/l) ve Sn/ÇDKNT(5g/l) için sırasıyla 754, 788, 800 ve 830 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. Bütün kompozit elektrotların ilk deşarj kapasitesi, saf kalay elektrotun ilk deşarj kapasitesine göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. En iyi ilk deşarj kapasitesi Sn/ÇDKNT(5g/l) kompozit elektrot malzemesinde elde edilmiştir.



Şekil 6.30. Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) saf kalay, b) 1g/l, c) 2 g/l, d) 5g/l.

Şekil 6.31 ÇDKNT konsantrasyonuna göre üretilen Sn/ÇDKNT kompozit ve saf kalay elektrotlarının deşarj kapasitelerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, çevrim miktarı arttıkça saf kalay ve Sn/ÇDKNT kompozit malzemelerin deşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak, başlangıç kapasiteleri ve kapasite düşüşleri ÇDKNT kullanımına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Saf kalay elektrotunun hem başlangıç kapasitesi hem de hem de pil performansı artan çevrim sayısı ile beraber düşmektedir. Çevrim testinde görüldüğü üzere ilk on çevrim sonrası saf kalay kapasitesini % 43 oranında korurken, Sn/ÇDKNT kompozit elektrotlarının ise kapasitelerini % 75 oranında koruduğu görülmüştür. Saf kalay anot elektrotun 30 çevrim sonrasında kapasitesi 185 mAhg^{-1} a düşerken, Sn/ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrodun ise 418 mAhg^{-1} değeriyle saf kalayın 2,26 katı kapasite değerinde olması kalaya göre kapasite korunumu açısından ÇDKNT'lerin performansının çok daha fazla olduğunu net olarak ortaya koymaktadır. Saf kalay

başlangıç kapasite değerinin % 75 ini kaybederken, Sn/ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrotlar başlangıç kapasite değerinin % 47 sini kaybetmişlerdir. Bu yüzden saf kalay elektrotu tek başına anot malzemesi olarak kullanmak yerine çok daha iyi kapasite değeri veren Sn/ÇDKNT (5g/l) kompozit elektrot kullanmak daha uygun gözükmektedir. Elde edilen bu kapasite değeri halen günümüzde kullanılan grafit anotların teorik kapasite değerlerinin üstünde bir değerdir.



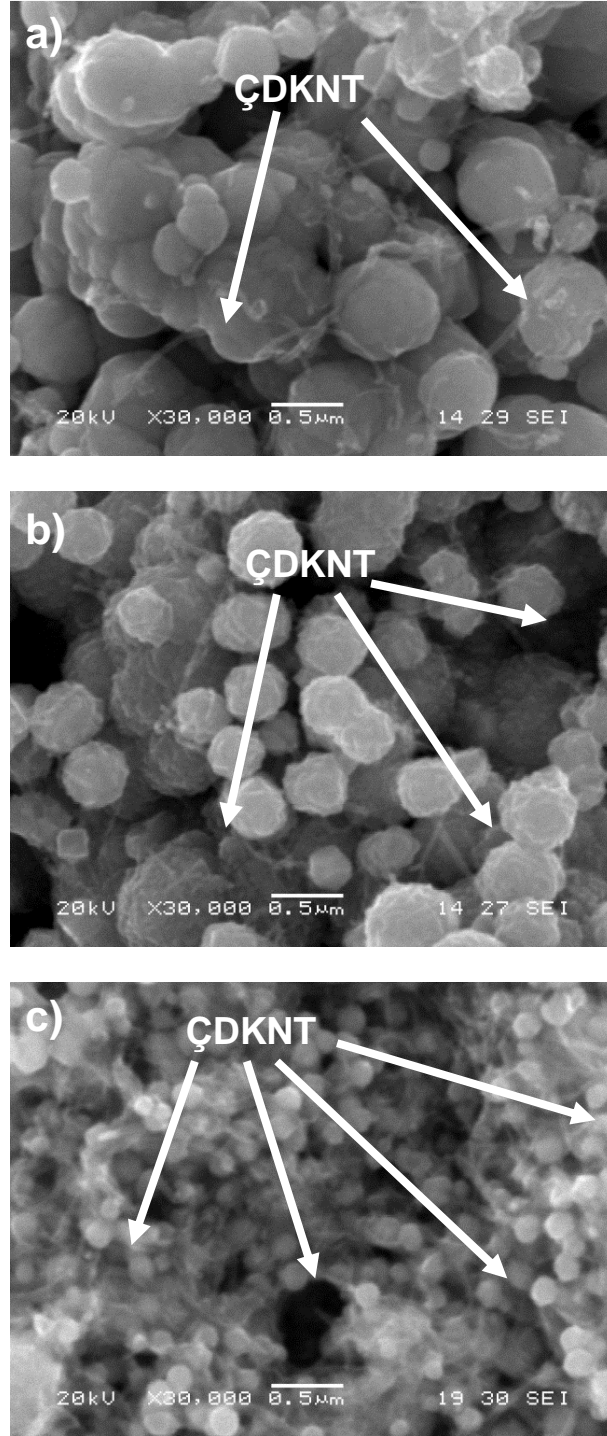
Şekil 6.31. Sn/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi; a)ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak, b)akım yoğunluğuna bağlı olarak.

6.3.2. Sn-Ni/ ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

6.3.2.1. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

Tablo 5.3' de verilen F1, F2 ve F3 kodlu banyolarda yapılan kaplama uygulamalarında diğer parametreler sabit tutularak değişen ÇDKNT konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Kalay-nikel kaplama banyosunda sırası ile litrede 1, 5 ve 10 g olacak şekilde ÇDKNT ilave edilerek 3 dakika süre ile kalay-nikel kompozit kaplamalar elde edilmiş olup, ÇDKNT konsantrasyonunun kaplamanın özellikleri üzerine etkisini gösteren SEM çalışmaları sonuçları Şekil 6.32'de verilmiştir. Kesikli kaplamalar; 100 Hz frekansta, % 75 iş çevriminde, 40

mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda ve $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonunun artışı ile kalay-nikel matris yapısı içersine giren ÇDKNT miktarının arttığı Şekil 6.28'deki SEM görüntülerinden açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 6.33'de verilen çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonu ile kaplamadaki hacimce % ÇDKNT miktarı ilişkisini gösteren datalar da bu sonucu desteklemektedir. Çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonu artışı ile kaplama içersine giren ÇDKNT miktarında düzenli bir artış olmaktadır. Bu artış, partikül konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olmamasına rağmen, 10 g/l ÇDKNT konsantrasyonunda kaplamaya giren ÇDKNT miktarı 1 g/l 'ye oranla daha fazladır. Benzer sonuçlar elektrolitik kaplama üzerine çalışan farklı yazarlar tarafından da rapor edilmiştir [150, 151]. Carpenter [152] ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla nikel tabakasına giren ÇDKNT miktarının arttığını bildirmişlerdir. Aynı şekilde Changming [153] ve arkadaşları da benzer sonuçları bulmuşlardır.



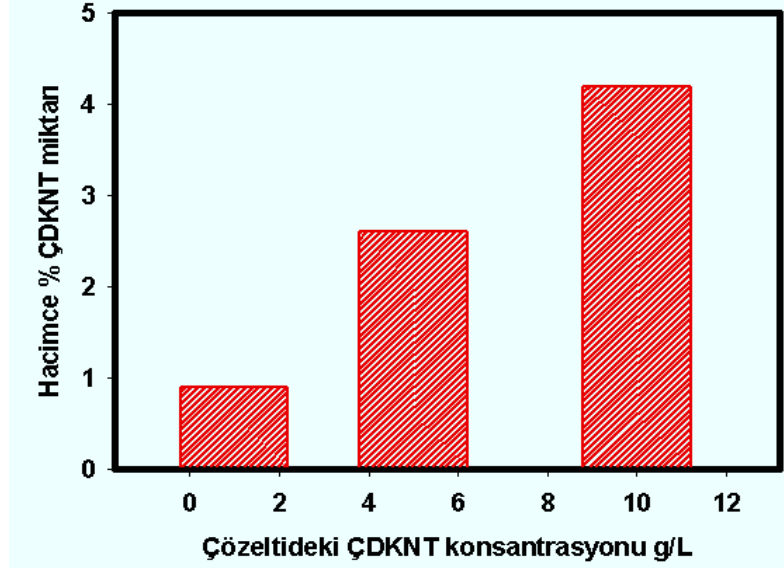
Şekil 6.32. ÇDKNT konsantrasyonunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 1 g/l, b) 5 g/l ve c) 10 g/l.

Şekil 6.32’de görüldüğü üzere karbon nanotüpler, nikel-kalay taneleri üzerine ve tane aralarına adsorblanmış şekilde gerçekleşmiştir. Karbon nanotüp miktarının artışıyla kaplama tabakasına giren miktarı artmış, aynı zamanda yapıdaki dağılımı da daha homojen hale gelmiştir. Kısmi aglomerasyon söz konusu olsa da yapıdaki homojenite

de net olarak gözükmemektedir. Katotla temas halinde olan çözeltideki karbon nanotüpler, metal iyonlarının indirgenmesi sırasında kaplama içerisine gömülmektedir. Çözeltideki karbon nanotüp konsantrasyonu arttıkça, kaplanacak metalle daha fazla ara yüzey oluşturması sebebiyle kaplama tabakasına giren ÇDKNT miktarı artmaktadır. Kaplama tabakasındaki her ÇDKNT aynı zamanda çekirdekleyici görevi de görerek elektrodun yüzey alanının da artışına neden olmakta, bu sebepten dolayı da kristallerin tane boyutunda azalma meydana gelmektedir [124, 129, 147]. ÇDKNT'lerin yüzey alanlarının çok fazla olması matriste gerilmelere neden olduğu gibi kalay nikel kristallerinin nano boyutlarda çekirdeklenmesine de neden olmaktadır. Bu nedenle tane boyutunda meydana gelen düşüşe kaplama tabakasına giren ÇDKNT'lerin artışının da katkı yaptığını söylemek mümkündür [154–156].

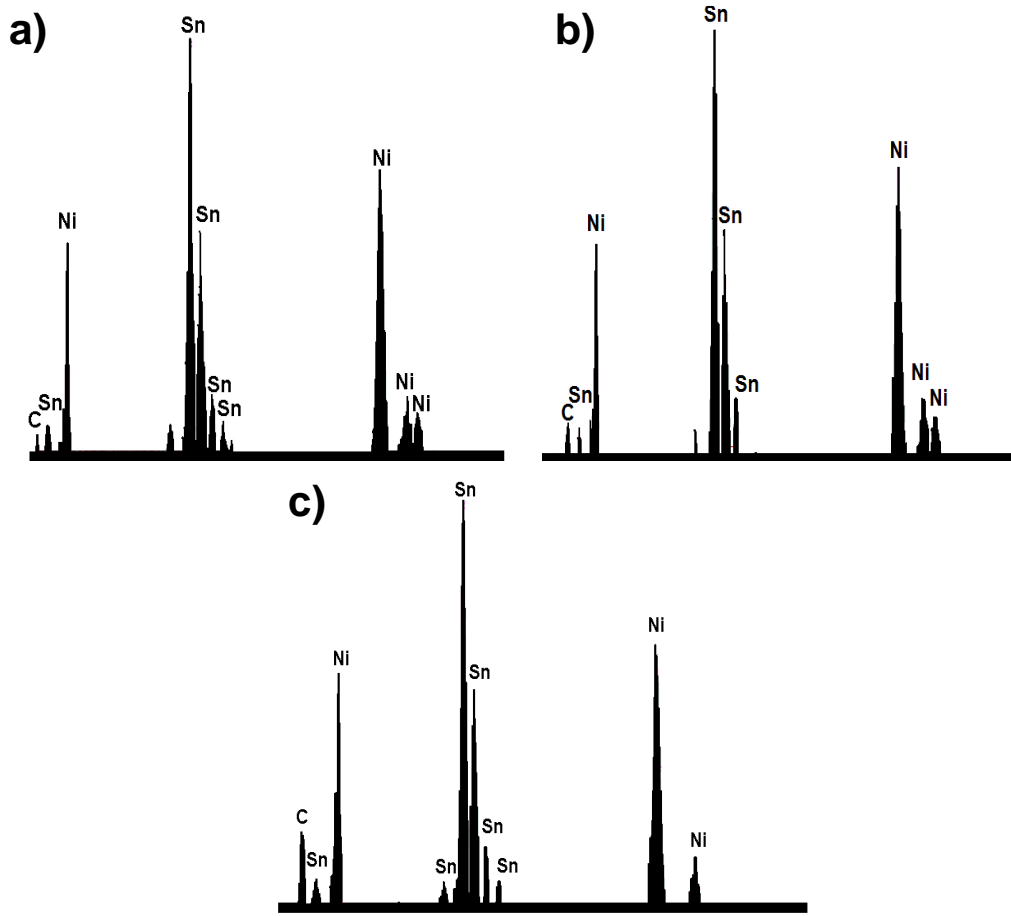
Şekil 6.32b'den görüleceği üzere kaplama banyosu içerisindeki ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça, Sn-Ni matris yapısı içerisine giren ÇDKNT miktarı artmakta ve kalay-nikel tanelerinin yüzeyi ÇDKNT'ler ile çevrelenerek iletken bir ağ oluşturmaktadır. Bunun ise ÇDKNT'lerin tamponlama etkisiyle elektrokimyasal çevrim testi sırasında tozların parçalanmasını engelleyerek, çevrim ömrünün gelişmesine yardımcı olması mümkündür [157]. Öncelikle mikro yapı görüntülerinde görüldüğü gibi karbon nanotüplerin yüzeyi ince kalay-nikel tabakası ile kaplanmıştır. Şekil 6.28c'den görüldüğü gibi 100 – 250 nm arasındaki boyutta olan küresel Sn-Ni partikülleri, ÇDKNT'ler ile birlikte boncuk (necklace like) benzeri bir yapı oluşturmuşlardır. Kaplama banyosunda ÇDKNT konsantrasyonu arttığında daha fazla ÇDKNT matris içerisine girmekte, karbon nanotüplerin yüzeyi ince kalay-nikel tabakası ile kaplanmaktadır (Şekil 6.32c). Böylece hacimsel değişimlerden kaynaklanan gerilmelerin düzlemsel gerilme olarak tolere edilebilmesi ve anot hasarının azaltılması mümkün olmaktadır [158]. Ayrıca matrisi bir ağ gibi ören ÇDKNT'ler, elektronlar için köprü vazifesi görerek lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltmakta, reaksiyonların daha kolay ve yüksek verimle meydana gelmesini sağlayarak şarj-deşarj çevrimi sırasında elektrodun kolay parçalanmasını engellemekte, böylece pil performansının daha da iyileşmesini sağlamaktadır [159, 160]. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama yapısında yer alan ÇDKNT'lerin, Sn-Ni

küresel partiküller ile bir köprü vazifesi görerek mekanik bir bütünlüğü sağladığı da ifade edilmiştir [149].



Şekil 6.33. ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama içerisine giren ÇDKNT miktarı grafiği.

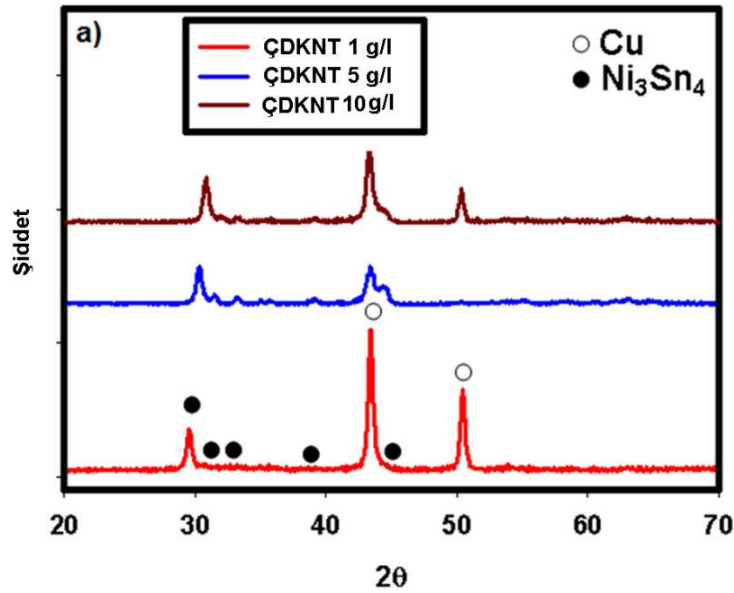
Şekil 6.34 a-c'de sırası ile farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama tabakasının yüzeyden alınan EDS sonuçları verilmiştir. Grafikler incelendiğinde ÇDKNT konsantrasyonu 1 g/l'den 10 g/l'ye çıktığında yapı içerisinde ÇDKNT oranının arttığı görülmektedir.



Şekil 6.34. EDS analizi sonucunda bulunan farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplama tabakasındaki elemental oran grafikleri; a- 1g/l, b-5 g/l, c- 10 g/l ÇDKNT konsantrasyonu.

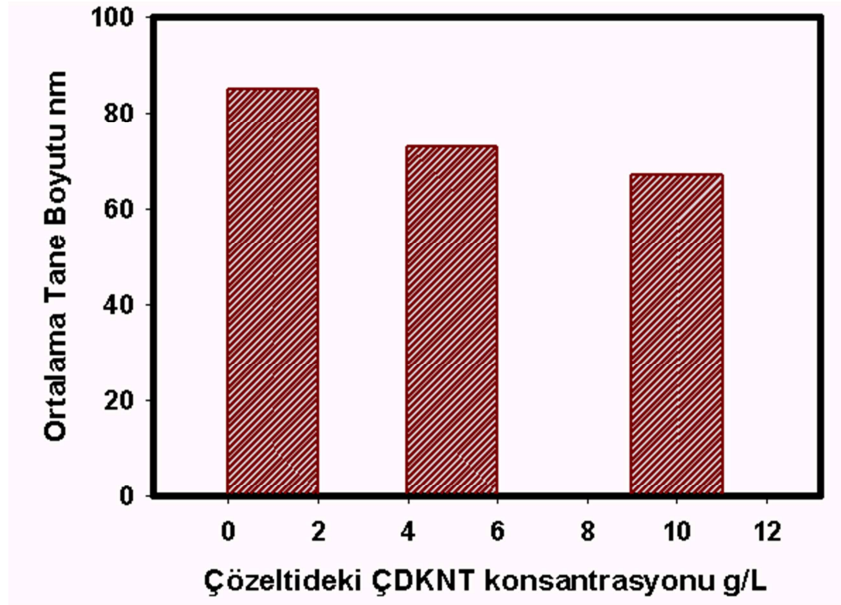
ÇDKNT yapılarında zayıf Van der Waals bağlarının ortadan kaldırılması ile ÇDKNT yapılarına bağlı olarak tüp boyunca nispeten yüksek elektriksel iletkenlik ortaya çıkar. Grafitik bazal düzlemlerin yüksek ölçüde tercih edilen yönlenmesi, kesitteki dairesel bir halkaya sahip ÇDKNT eksenine paralellik arz eder [161]. Bu yüzden, ÇDKNT'ler kalay-nikel matris içersine girmek isterken Şekil 5.32'de görüldüğü gibi ÇDKNT'lerin yüzeyleri veya uç kısımları matriste birikebilir. ÇDKNT'lerin kaplama öncesi yapılan asidik işlem sonucunda yüzeyinde bazı bölgelerde hatalar oluşmuş olabilir ve bu bölgelerde elektrolitik olarak kalay nikelin birikeceği (indirgeneceği) kısımlar olarak davranabilir

Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine biriktirilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD'si alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.35'de görülmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi sırasıyla litrede 1, 5 ve 10 g ÇDKNT içeren kaplama banyolarından elde edilen kaplamalarda ÇDKNT'e ait herhangi bir pik görülmemektedir. Elektrodun X-ray dataları tabakada Ni ve Sn'ın Ni_3Sn_4 bileşiminde biriktiğini göstermektedir. Eğriler artan ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak Ni_3Sn_4 oranının da arttığını göstermektedir. ÇDKNT'ler aynı zamanda artan yüzey alanı ve çekirdekleyici etkisi göstermektedir. Bu da kaplamada redüklenerek birikecek metal miktarının artışına, dolayısı ile intermetalik oluşumunun da artmasına neden olacaktır.



Şekil 6.35. Çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonunun etkisi incelenen Sn-Ni-ÇDKNT kompozit kaplamalara ait XRD sonuçları

Kaplama banyosundaki karbon nanotüp konsantrasyonunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemenin tane boyutuna etkisini gösteren grafik Şekil 6.36'de yer almaktadır. Grafikte, çözeltideki ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerinin tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Saf kalay kaplamanın ortalama tane boyutu yaklaşık 185 nm iken, Sn-Ni/ÇDKNT (1 g/L), Sn-Ni/ÇDKNT (5 g/L) ve Sn-Ni/ÇDKNT (10 g/L) kompozit kaplamaların ortalama tane boyutu sırasıyla 85, 73 ve 67 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.32).



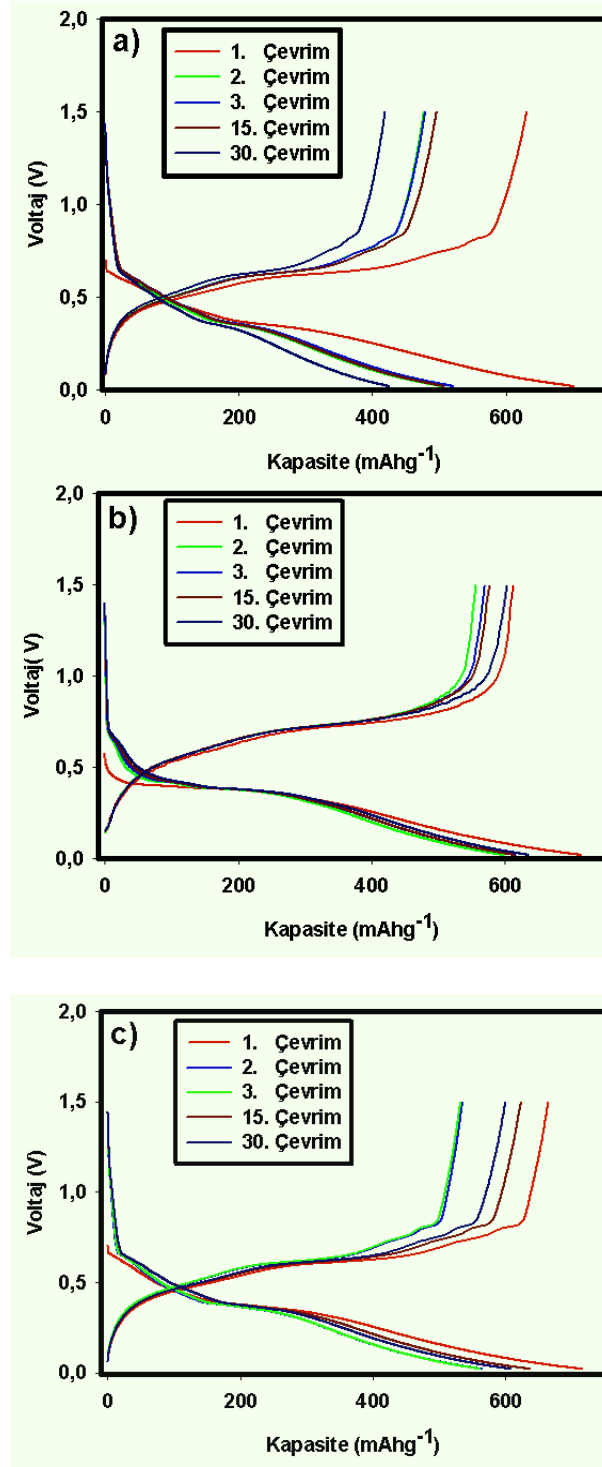
Şekil 6.36. Sn-Ni/ÇDKNT kaplama çözeltisinde bulunan ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak kaplamada oluşan ortalama tane boyutundaki değişim.

ÇDKNT miktarı arttıkça artan yüzey alanı ile çekirdekleyici etkisinin artmasından dolayı tane boyutunda azalma meydana gelmektedir. Ayrıca ÇDKNT'lerin üzerindeki hatalı bölgeler, kalay taneleri için aktif çekirdekleyici bölgeler olarak davranmaktadır. C.R. Carpenter ve arkadaşlarının yaptığı Ni/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmasında, ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla nikel tanelerin tane boyutunda küçülmeler meydana geldiğini söylemişlerdir [162]. Bu da bulunan sonuçları doğrulamaktadır. Kaplama banyosundaki ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla da kaplama yapısının daha küçük olmasına neden olmaktadır. Shi ve grubu yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmada, elektrolitik kaplama tabakasının büyümesi, çekirdeklenme ile kristalin büyüme arasındaki rekabetinin bir sonucu olduğunu söylemişlerdir. Karbon nanotüp daha fazla çekirdekleyici alan sağlarken kristalin büyümeyi engellemektedir [163].

6.3.2.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin 100mA_g-1 akım yoğunluğunda ve 0,02-1,5 V aralığında

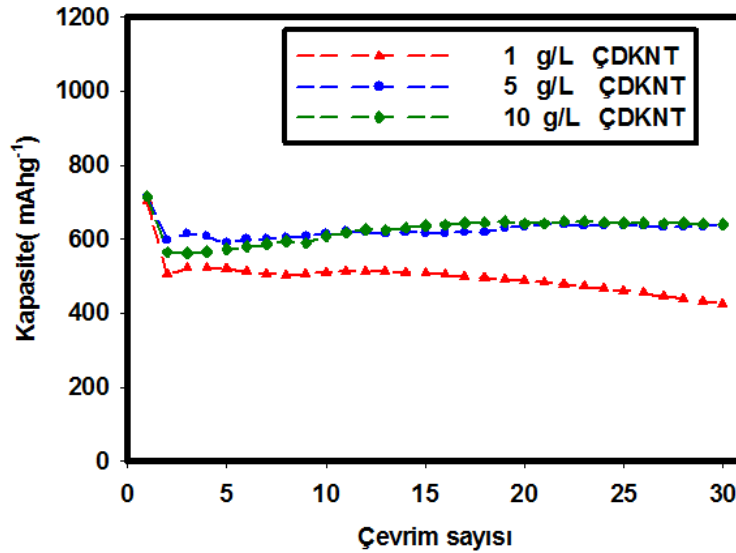
gerçekleştirilen şarj-deşarj testleri yapılmış olup sonuçlar Şekil 6.37'de sunulmuştur. 1g/L, 5g/L ve 10g/L ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların ilk deşarj kapasite değerleri sırasıyla 701, 713 ve 715 mAhg⁻¹ olarak bulunmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi 1g/L ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemenin ilk deşarj ve şarj kapasitesi sırasıyla 701mAhg⁻¹ ve 631 mAhg⁻¹ olup, kulombik verimliliği ise % 90'dır. 5g/L için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 713 mAhg⁻¹ ve 655 mAhg⁻¹ ile kulombik verimlilik % 91'dir. 10g/L deki kompozit anot malzemesinin ise ilk deşarj ve şarj kapasiteleri 715 mAhg⁻¹ ve 664 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 92 dir. İkinci deşarj kapasiteleri 1g/L, 5g/L ve 10g/L-Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemeler için sırasıyla 503 mAhg⁻¹, 597 mAhg⁻¹, 564 mAhg⁻¹ dir. Fakat 30 çevrim sonunda ise Sn-Ni/ÇDKNT (1g/L) ve Sn-Ni/ÇDKNT (5g/L) ve Sn-Ni/ÇDKNT (10g/L) kompozit anot malzemeleri için deşarj kapasiteleri sırasıyla 424 mAhg⁻¹ 635 mAhg⁻¹ ve 630 mAhg⁻¹ dir. Elde edilen sonuçlar kaplama tabakasına giren ÇDKNT miktarı arttıkça ilk çevrim deşarj kapasite değerlerinde bir artışın söz konusu olmaktadır. Kaplama içersine giren ÇDKNT miktarının artması, kompozit yapının tane boyutunun azalmasına neden olduğu, tane boyutunun azalması ile elektrokimyasal reaksiyonların daha kolay gerçekleştiği, bunun yanında Li⁺ iyonlarının difüzyonu için daha kısa mesafe oluşturduğu, böylece düşük tane boyutlu anot malzemesinin daha yüksek tersinir kapasite değeri sergilediğinden daha önce bahsedilmişti [164]. Ayrıca, tane boyutu azaldıkça meydana gelen gerilmelere karşı gösterilen direnç daha da artmaktadır.



Şekil 6.37. Sabit akım yoğunluğunda, değişen ÇDKNT konsantrasyonunda elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 1g/l, b) 5 g/l, c) 10g/l.

Şekil 6.38'de farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların oda sıcaklığında elektrotların 30 çevrim boyunca C/10 hızında şarj ve deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan spesifik deşarj kapasite değerlerini

sunmaktadır. Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotlardan elde edilen ilk, ikinci, onbeşinci ve son çevrim deşarj kapasiteleri Tablo 6.4’de özetlenmiştir. 30 çevrim sonunda Sn-Ni/ÇDKNT (1g/L), Sn-Ni/ÇDKNT (5g/L) ve Sn-Ni/ÇDKNT (10g/L) kompozit anot malzemelerin kolumbik verimliliğe baktığımızda sırasıyla %98, %99 ve %99 olduğunu görüyoruz. Sonuçlarda görüleceği üzere kompozit anotlar önemli miktarda spesifik kapasite göstermiş olup bununla beraber 30 çevrim sonrasında dahi grafit ve kalay ve kalay-KNT kompozit anotların kapasitesine göre üstün kapasite değerleri sunmuşlardır. Galvanostatik şarj/deşarj testinin sonucundan görüleceği üzere farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen anotların çevrim performansları arasında düşüğe olsa fark bulunmaktadır. Kalay nikel matris içersindeki ÇDKNT konsantrasyonunun son derece önemli olduğu, kalay partiküllerin etrafındaki elektronik iletkenliği korumasını sanki vücudun sinir ağları gibi bir özellikle sağlaması yanında, Li ile Sn iyonları arasındaki reaksiyonlar nedeniyle meydana gelen hacimsel genişleme esnasında tampon görevi de görerek deformasyonunu engellemesi suretiyle pilin kapasite değerini korumasına katkı sağladığı ortaya çıkmaktadır [165–167].



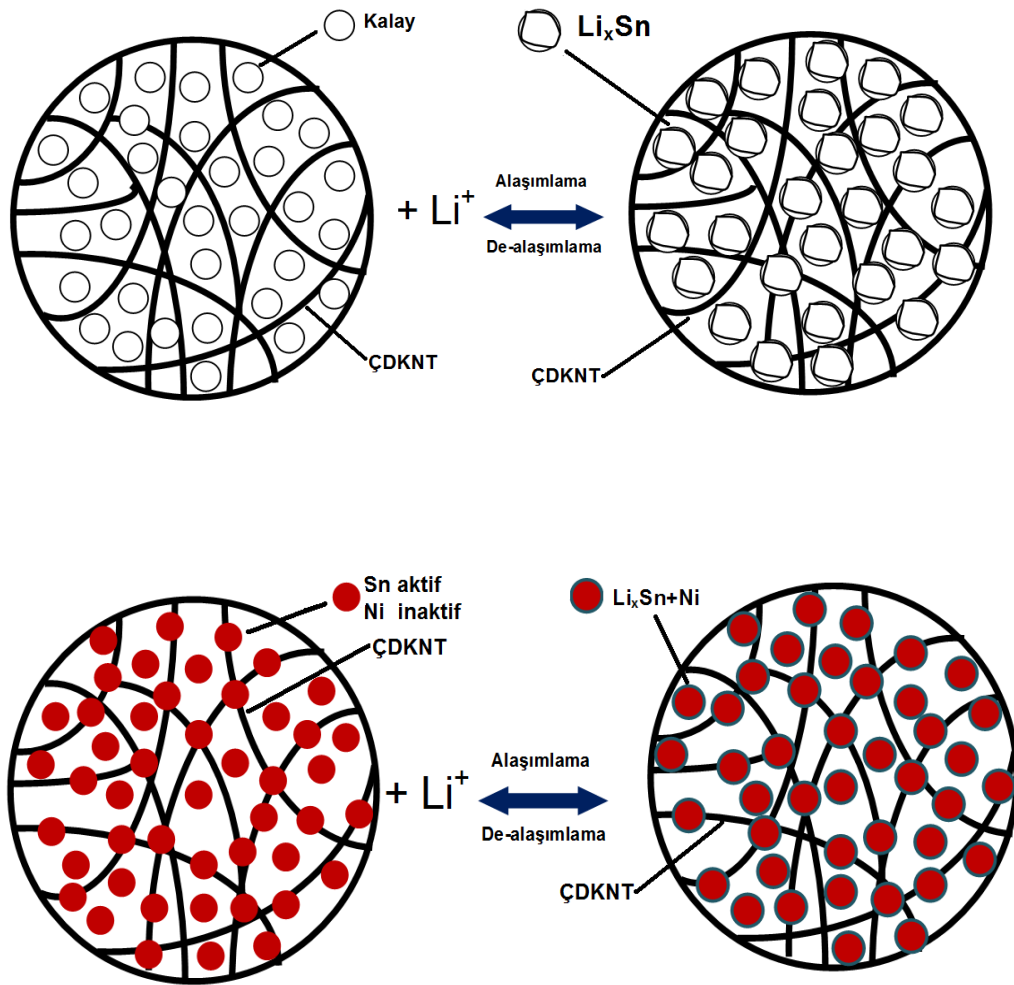
Şekil 6.38. ÇDKNT konsantrasyonuna bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi

Tablo 6.4. Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri

	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu (%)15 çevrim	Kapasite Korunumu (%) 30 çevrim
	1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim		
Sn-Ni/ÇDKNT (1g/l)	701	503	507	424	72	60
Sn-Ni/ÇDKNT (5g/l)	713	597	616	635	86	89
Sn-Ni/ÇDKNT (10 g/l)	715	564	636	640	88	90

Bu sonuçlara göre kapasite korunumu açısından 10g/L de üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotta en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni de Li-Sn alaşımı ve de-alaşımlama esnasında, nikelin inaktif olmasından dolayı hacimsel genleşmelere karşı nikelin çok iyi gerilim absorblayıcı tampon malzemesi olarak kullanılması, matris içerisinde ÇDKNT'lerin homojen dağılmasından dolayı, elektronik iletkenliği koruması ve kalay partiküllerin topaklanmasını engelleyerek, taneler arasındaki elektronik iç direnci azaltarak pil performansını olumlu yönde geliştirmesi söylenebilir. Ayrıca ÇDKNT'ler aynı nikel gibi alaşımlama ve de-alaşım esnasında hacimsel genleşmeyi en az seviyeye indirerek pil performansını geliştirir. Literatürde yapılan çalışmalarda bu tezimizi doğrulamaktadır [168, 169]. Mukaibo[170] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada elektrolitik kapla yöntemi Sn-Ni anot malzemeleri üretilmiş ve elektrokimyasal sonuçları incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Sn-Ni anotların, saf kalaya pil performansında gelişme olduğunu söylemişler pil performansındaki bu artışın Sn-Ni içerisinde bulunan inaktif nikelin tampon görevi görmesi sayesinde olduğunu bildirmişlerdir. Mao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ÇDKNT'lerin kalay partiküllerinin etrafını bir ağ gibi sararak kalay partiküllerinin pulverize olmasını engellemiş ve mekanik gerilimlere karşı yük taşıma görevi görerek anotların pil performansını iyileştirdikleri bildirmişlerdir[171]. Ayrıca kalay partiküllerin topaklanmasını da önleyerek lityum giriş çıkışını (alaşım-dealaşım) kolaylaştırması suretiyle kompozit malzemelerin zayıf çevrim sürelerini de geliştirdiğini söylemişlerdir. Y.R. Jhan [172]ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Sn-C/ÇDKNT karbotermal yöntem ile üretilmiş kompozit anot malzemelerin pil performansları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ÇDKNT'ün separatör

olarak görev yapması yanı sıra iletkenliğin kaybolmasını önlenmede ve elektrotların empedansını azaltarak pil performansını geliştirmede rol oynadığı ileri sürülmüştür. [173]. Mikroyapısal incelemelerden de anlaşıldığı gibi, Sn-Ni/ÇDKNT (10g/L) kompozit anotta, Sn-Ni ÇDKNT'lerin üzerine birikerek ve Sn-Ni matrisi ağ gibi sararak kalayın mekanik olarak desteklenmesini sağlamaktadır (Şekil 6.35). ÇDKNT miktarının artmasıyla hem yüksek lityum difüzyonu, yüksek elektrot yüzey kararlılığı ve hem de yüksek iletkenlik ortaya koyabilmektedir.

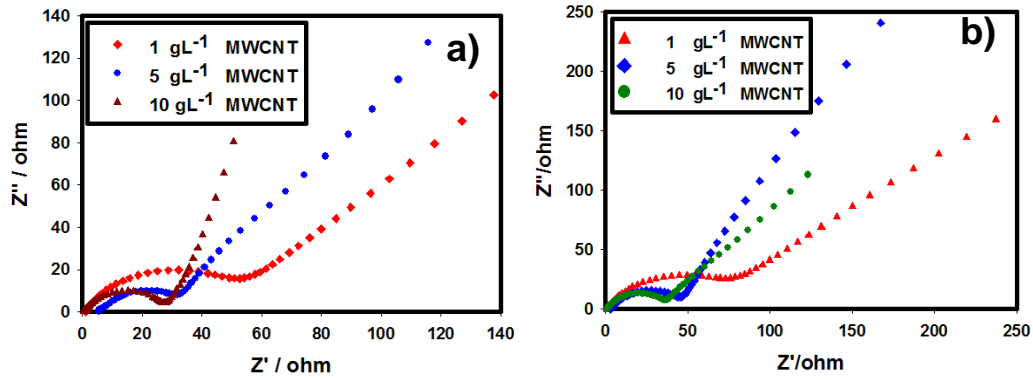


Şekil 6.39. Sn-ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların alaşımlama- de-alaşımlama prosesinin şematik gösterimi

1 gL⁻¹, 5 gL⁻¹ ve 10 gL⁻¹ de elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerine ait elektrokimyasal özelliklerin daha iyi anlaşılabilmesi için çevrim öncesi ve çevrim

sonrası elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 6.40'da sunulmuştur. Empedans spektrumlarında elde edilen yüksek-orta frekanstaki yarıçember, lityum iyonlarının katı elektrolit arayüzeyine (SEI) hareketini ve buna karşılık filmin direncini, düşük frekanstaki diğer bir yarıçember ise, elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Geniş yarıçember, hücrenin şarj transfer direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Yarı çemberden sonra gözlenen düşük frekanstaki eğimli doğru ise, lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir [174–178].

Şekillerden de anlaşılacağı üzere farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT elektrotlarının şarj transfer dirençlerinde farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir. 1 gL⁻¹ de üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrodun şarj transferi çevrim öncesi 59,2 Ω, 5 ve 10 gL⁻¹ kompozit elektrotların çevrim öncesi şarj transfer dirençleri ise sırası ile 32,5 Ω ve 27,6 Ω olarak elde edilmiştir. 1, 5 ve 10 gL⁻¹ Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim sonrası şarj transferi sırasıyla 75,2 Ω ve 48,9 Ω ve 32,9 Ω olarak ölçülmüştür. Elde edilen verilerden matris içerisinde ÇDKNT içeriği arttıkça şarj transfer değerinin azaldığı görülmektedir. Şarj transfer direncindeki düşüşler yapı içerisinde bulunan nikel ve ÇDKNT'lerin bulunması sonucu ortaya çıktığı söylenebilir. Özellikle matris içersine ilave edilen 10 g/l ÇDKNT, aktif malzemelerin elektriksel iletkenliklerini yüksek oranda artırmış ve şarj transfer dirençlerine olumlu katkıda bulunmuştur. Çevrim sonrası kompozit elektrotların empedans spektra çapları çevrim sonrası elektrotların parçalanmasından dolayı artmakta ve elektrotta meydana gelen bu dağılma akım toplayıcı ve aktif malzeme arasındaki elektronik bağlantının kaybolmasına neden olmaktadır. Çevrim testi sonrası empedans spektraların çapı kompozit yapı içerisinde ÇDKNT'lerin miktarının artırılmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar yukarıda bahsettiğimiz pil performans sonuçlarını doğrulamaktadır. ÇDKNT'lerin elektrotların parçalanmasını engelleyerek kompozit elektrotların kapasite korunumu artmaktadır.



Şekil 6.40. Farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların EIS grafiği, a)Çevrim öncesi, b) 30 çevrim sonrası.

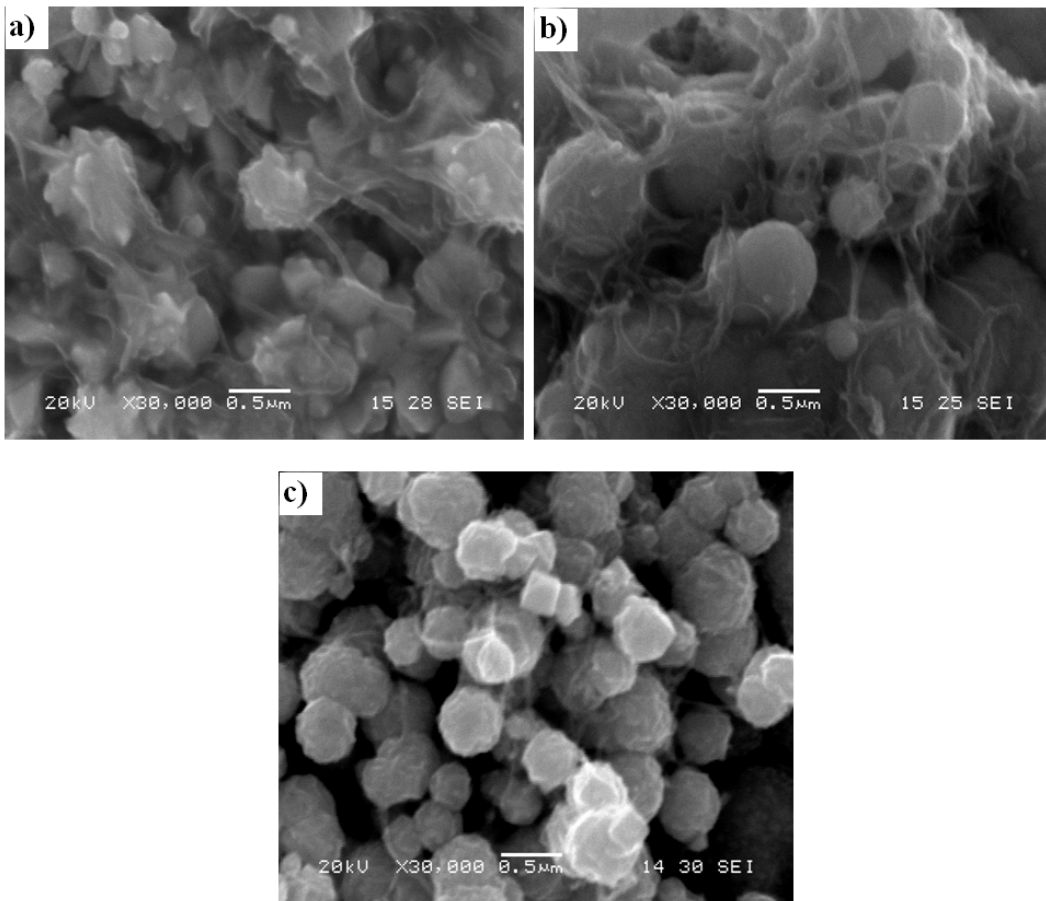
6.4. Elektrolitik Kaplama Süresinin Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi

6.4.1 Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

6.4.1.1. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

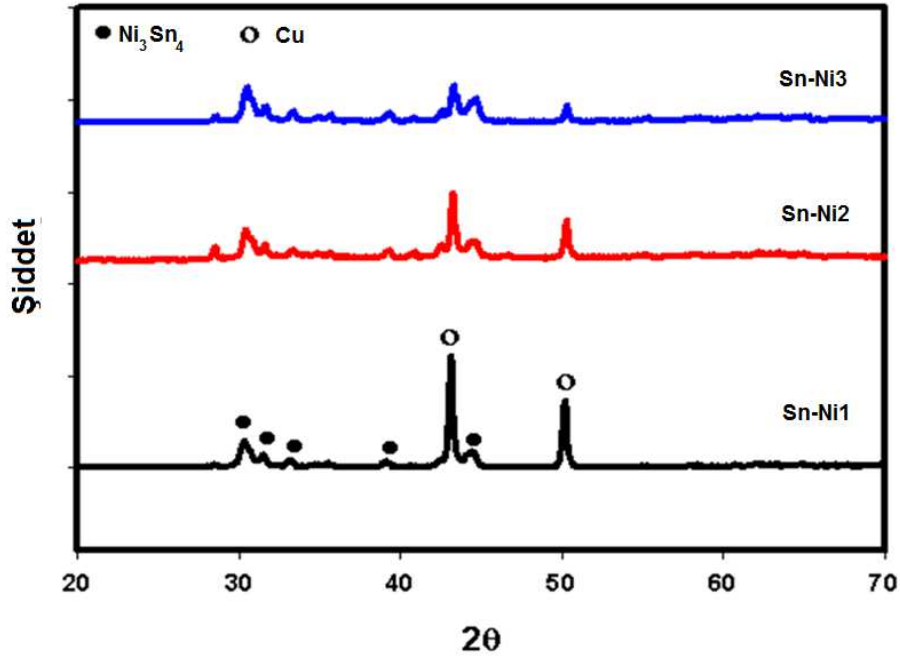
Tablo 5.3' de verilen G1, G2, G3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, kaplama sürelerinin etkisi incelenmiştir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; 100 Hz frekansta, %75 iş çeviriminde, 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda yapılmış olup, kalay-nikel kompozit kaplamalar $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir. Kalay-nikel kaplama banyosunda litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek, 3, 10 ve 15 dakika olmak üzere üç farklı kaplama süresinde üretilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelere sırası ile SnNi1 SnNi2 ve SnNi3 kod ismi verilmiş olup, bu kompozit malzemelerin yüzeyden alınmış SEM fotoğrafları Şekil 6.41'de verilmiştir. SEM resimlerinden Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemelerin kaplama kalınlıkları SnNi1, SnNi2 ve SnNi3 malzemeleri için sırasıyla 4, 12 ve 18 nm olarak ölçülmüştür. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların kalınlıklarının kaplama süresinin artmasıyla arttığı görülmektedir. Kaplama süresinin artmasına paralel olarak kalay matrisin tane büyümesi ve kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT miktarı da artmıştır. Kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT'ler ya kalay tanelerinin yüzeyine gömülmüş yada üçlü kavşak noktaları ve kalayın tane sınırlarında birikmiştir (Şekil 6.41a-c). Benzer sonuç Choi ve arkadaşlarının yaptığı Sn/ÇDKNT kompozit kaplama çalışmasında da gözlenmiş

olup, kaplama süresi arttıkça, kalay matrisinin içine giren ÇDKNT miktarında da artış gözlenmiştir [125]. Şekil 6.41'deki SEM resimlerinden de görüldüğü gibi ÇDKNT'lerin matris içersine homojen bir şekilde dağıldığı, kaplama morfolojisinin küresele yakın ve küresel yapıda olduğu, yüzeyin ÇDKNT ile homojen olarak örtüldüğü belirlenmiştir. ÇDKNT'lerin matris içersindeki topaklanmasının da az olduğu görülmektedir. SnNi1 kompozit kaplamanın yüzey morfolojisi diğer kompozit kaplamalara göre daha yoğun, porozitesi daha azdır. Kaplama süresi arttıkça kaplamanın morfolojisi de kısmen değişmiş, başlangıçta küresele yakın küçük karnabaharsı taneler (Şekil 6.41c), süre arttıkça büyümenin de oluşmasıyla tamamen iri taneli küresel yapıya dönmüştür. Oluşan Sn-Ni küresel partiküllerin boyutu yaklaşık 0.5–0.6 μm dir (Şekil.6.41b).



Şekil 6.41. ÇDKNT konsantrasyonunun Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların morfolojisine etkisini gösteren SEM görüntüleri; (a) 15 dakika, b) 10 dakika, c) 3 dakika

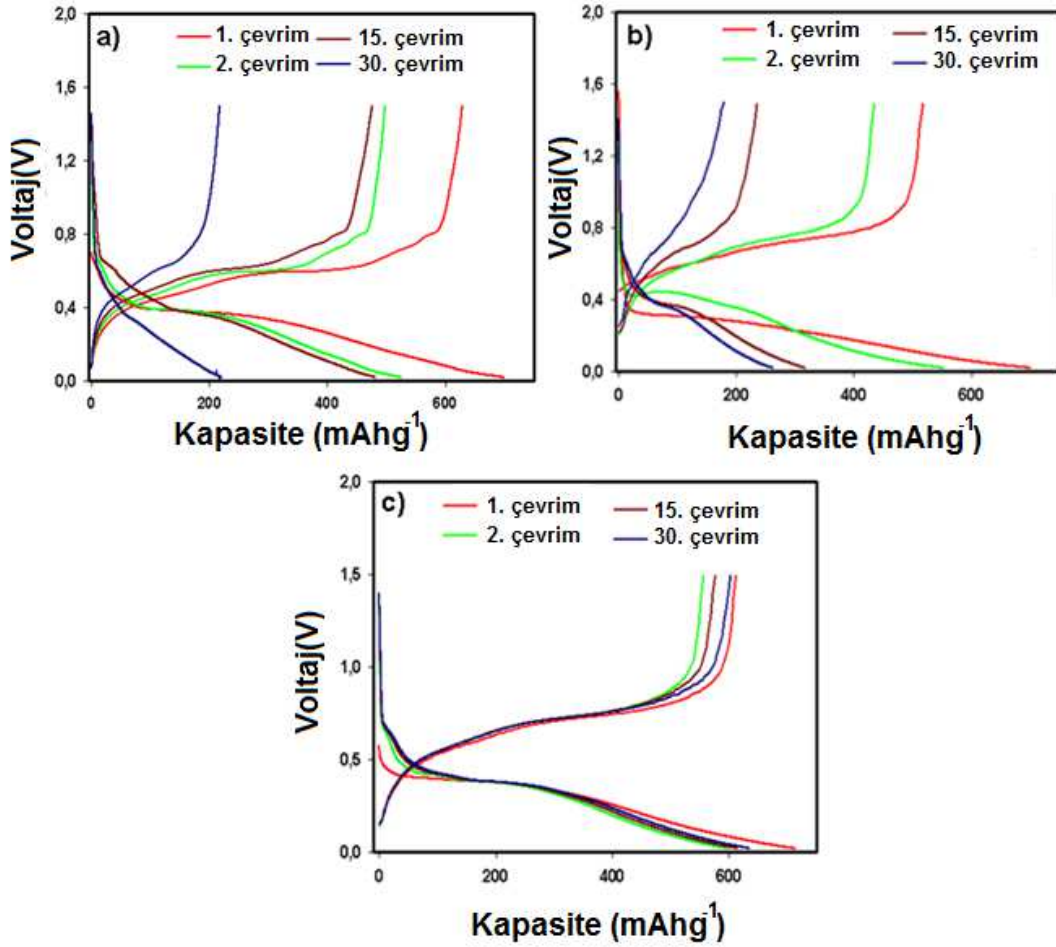
Farklı kaplama sürelerinde yapılan kesikli elektrolitik kaplama çalışmaları sonucunda elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD alınmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.43'de görülmektedir. Şekil 6.42'de gösterilen Sn-Ni/ÇDKNT e ait XRD pikleri incelendiğinde, ortorombik kristal yapılı Ni_3Sn_4 intermetalik yapısının elde edildiği anlaşılmıştır. 6.42'de gösterilmiş olan Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemelerin tüm pikleri (altlık bakır hariç olmak üzere), 03-065-4310 ve 03-065-2313 JPDS kart numarasına sahip Ni_3Sn_4 intermetalik pikleri ile uyum gösterdiği anlaşılmıştır. Yapılan XRD analizi sonuçları 28.5° , 30.5° , 31.6° , 33.4° , 39.9° ve 44.3° civarında elde edilen (110), (111), (221), (311), (300), (331), (511), (441), (531) kristal düzlemlerinde pik vermiştir. Kaplama tabakasına giren ÇDKNT'lerin tabakadaki oranı düşük kaldığından XRD'de ÇDKNT'e ait herhangi bir pik görülmemektedir. 43.2° civarında bakırın (111) kristal düzlemine ait bir pik vermiştir. Bu pik bakır altlıktan dolayı oluşmuştur. Sn-Ni1 kompozit malzemeden Sn-Ni3 malzemeye doğru bakır altlıktan oluşan piklerin şiddeti azalırken, Ni_3Sn_4 pikinin şiddetleri ise kısmen artmıştır.



Şekil 6.42. Kaplama süresinin etkisi incelenen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalara ait XRD sonuçları

6.4.1.2. Sn-Ni/ ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

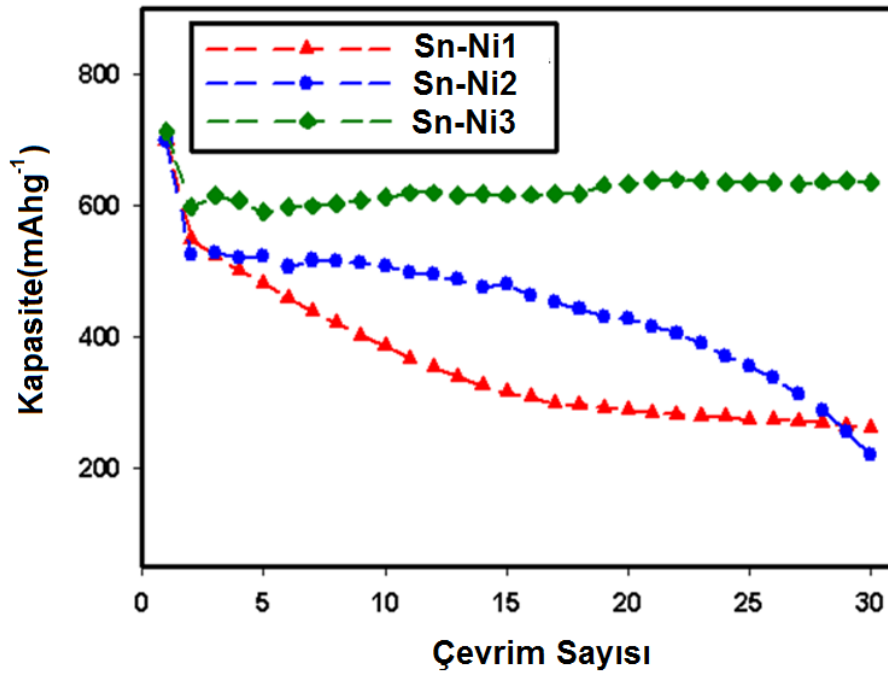
Kompozit elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine kaplama süresinin etkisini araştırmak için 0.02-1.5 V aralığında Sn-Ni/ÇDKNT kompozit ince filmlerin 1. 2. 3. 15. ve 30. çevrimler için voltaj-kapasite eğrileri elde edilmiş ve Şekil 6.43'de verilmiştir. Daha kolay anlaşılması için, Sn-Ni/ÇDKNT(3 dakika), Sn-Ni/ÇDKNT(10 dakika) ve Sn-Ni/ÇDKNT (15 dakika) kompozit malzemeleri için sırasıyla Sn-Ni1 Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 kodları verilmiştir. Sn-Ni1, Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 ilk deşarj kapasite değerleri sırasıyla 713, 699 ve 700 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Sn-Ni3 kompozit anod malzemenin ilk deşarj ve şarj kapasitesi sırasıyla 700 mAhg⁻¹ ve 625 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 89'dur. Sn-Ni2 kompozit anot malzemesi için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 699 mAhg⁻¹ ve 629 mAhg⁻¹ ve kulombik verimlilik % 89'dur. SnNi1 anot malzemesinin ilk çevrim sonunda başlangıç kapasite kaybı sadece 116 mAhg⁻¹ olup bunun nedeni de elektrot yüzeyindeki empürite oksitler olduğunu söyleyebiliriz. 2. Çevrim sonunda ise kulombik verimlilik % 99'a yükselmiştir.



Şekil 6.43. Sabit akım yoğunluğunda, farklı kaplama sürelerinde elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 15 dakika, b) 10 dakika, c) 3 dakika.

Şekil 6.44 bakır altlıklar farklı kaplama sürelerinde kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 0,02-1,5 V aralığında testlerinden elde edilmiş spesifik deşarj kapasite değerlerini göstermektedir. Sn-Ni1, Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 kompozit elektrotlar için ilk 15 çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasiteleri sırasıyla 616, 481 ve 316 mAhg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca Şekilden de anlaşılacağı üzere Sn-Ni1, Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 kompozit elektrotların 15 çevrim sonundaki kapasite kayıpları sırası ile % 86, % 68 ve % 45 olarak elde edilmiştir. Sn-Ni1, Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 kompozit elektrotların 30 çevrim sonundaki kapasite kayıpları ise sırasıyla % 89, % 31 ve % 37 olarak ölçülmüştür. Sn-Ni1, Sn-Ni2 ve Sn-Ni3 kompozit elektrotlarının 30 çevrim sonunda kulombik verimleri ise sırasıyla % 99, % 98 ve % 97 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kaplama süresi arttıkça yani kaplama kalınlığı arttıkça Sn-Ni/ÇDKNT kompozit

elektrotların pil performansları düşmektedir. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotlarının çevrim performanslarını karşılaştırdığımızda, SnNi1 kompozit elektrodun çevrim performansının SnNi3 ve SnNi2 kompozit elektrotların çevrim performansından daha iyi olduğunu göstermiştir. Literatürden de görüldüğü gibi lityum iyon pillerde aktif malzemenin kapasite performansı elektrodun kalınlığına bağlı olarak değişmektedir [179].



Şekil 6.44. Kaplama süresine bağlı olarak Sn-Ni/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi

SnNi2 ve SnNi3 kompozit elektrotlarının çevrim kararlılığı, çevrim sayısı arttıkça hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu yüzden kompozit filmlerin pil performanslarını geliştirmek için kaplama kalınlığı fazla olan bir elektrot tercih edilmemesi önerilir. Kapasitedeki bu düşüşün nedenleri olarak kalayın elektriksel iletkenliğinin düşmesi,deşarj-şarj esnasında kalay partiküllerinin topaklanması ve kaplama kalınlığı yüksek olan filmlerde lityum iyonlarının difüzyon mesafesinin çok uzun olması gösterilebilir. En iyi sonuç 3 dakika kaplama süresi ile elde edilen SnNi1 kompozit elektrodudur. ÇDKNT'lerin matris içersine homojen dağılması ile Sn-Ni matris etrafındaki elektronik iletkenliğini koruması bunun nedenleri olarak sayılabilir [180]. Kaplama kalınlığı ince olan kaplamalar, lityumun alaşımlama de-alaşımlama

sırasında kalay partiküllerinin pulverize olmasını ve çatlak oluşumuna neden olan hacimsel genişmeyi kısmen tolere edebilir. Ayrıca ince kaplamalarda, hacimsel genişmenin neden olduğu kalıntı gerilmeleri daha kolay transfer ettikleri literatürden bilinmektedir. Bunun nedeni Honghe Zheng [181] tarafından şöyle açıklanmaktadır:

Hacimsel genişme, kaplama kalınlığı kalın olan elektrotların içinde daha yüksek iç gerilimlere neden olur. Bu yüzden kalın elektrotların bozulması ve pulverize olması çok şiddetli biçimde olur. Elektrot içinde oluşan pulverizasyon ve çatlaklar, partikül izolasyonuna neden olur ve böylece daha şiddetli kapasite kayıpları meydana gelir.

6.5. Sn:Ni Molar Oranının Li-İyon Pillerin Özelliklerine Etkisi

6.5.1. Sn-Ni/ ÇDKNT kompozit anot üretimi için yapılan çalışmalar

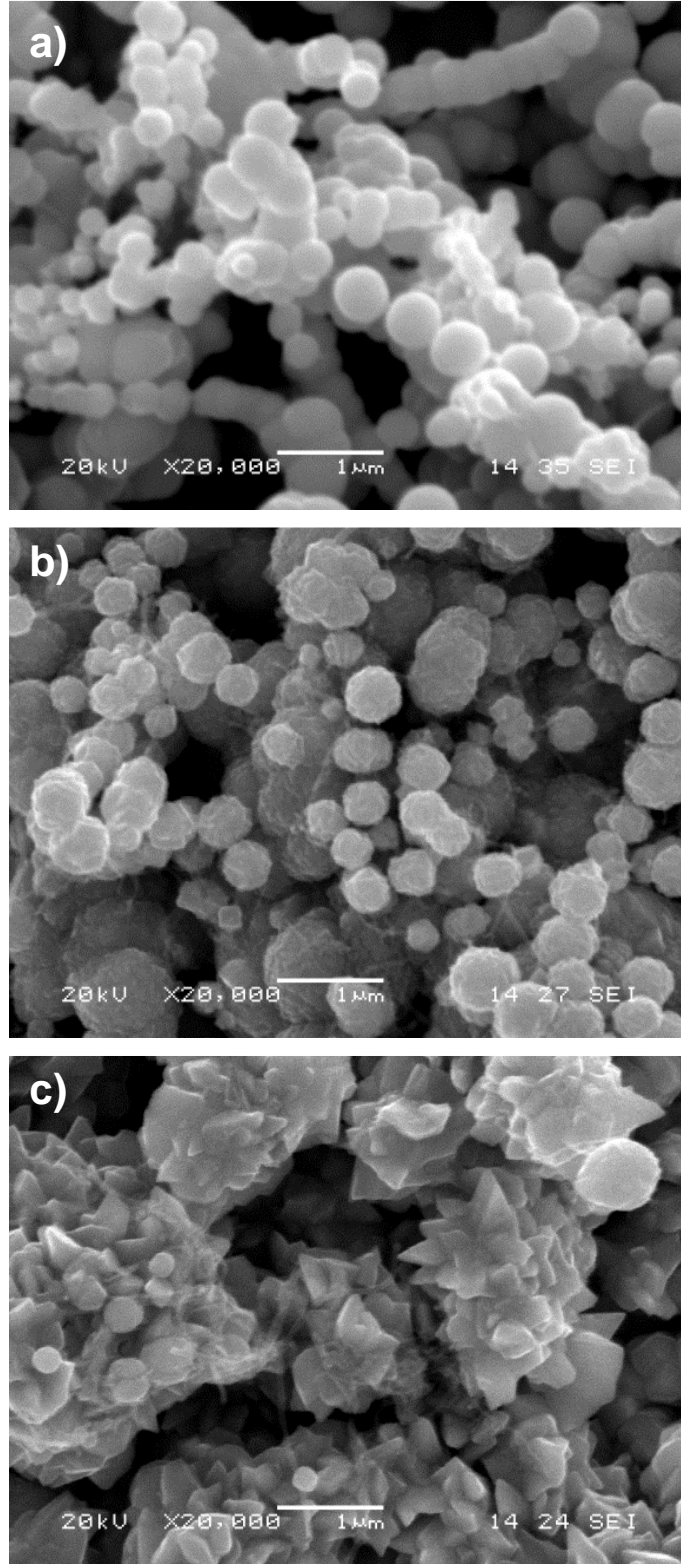
6.5.1.1. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anodun fiziksel karakterizasyon çalışmaları

Tablo 5.3’de verilen H1, H2, H3 kodlu banyolarda diğer parametreler sabit tutularak, çözeltideki $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ (Sn/Ni) molar oranının etkisi incelenmiştir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; 100 Hz frekansta, %75 iş çeviriminde, 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda yapılmış olup, kalay-nikel kompozit kaplamalar $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilmiştir. Kalay-nikel kaplama banyosunda litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek, çözeltideki $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ (Sn/Ni) molar oranları sırası ile 0,75, 1,5 ve 2,25 M olacak şekilde kompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen Sn-Ni/KNT kompozit malzemeler için sırası ile SnNi4 SnNi5 ve SnNi6 kod ismi verilmiş olup, $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ molar oranlarının kaplamanın özellikleri üzerine etkisini gösteren SEM çalışması sonuçları Şekil 6.45’de verilmiştir.

ÇDKNT’lerin az yada çok üretilen bütün kompozit malzemelerde Sn-Ni matris içersine girdiği görülmektedir. ÇDKNT’ler matris içersine homojen olarak dağılmış ve herhangi bir topaklanma görülmemiştir. Sn:Ni molar oranının 0,75 M olduğu kaplamalarda Sn-Ni taneleri karbon nanotüp yüzeylerinde oluşturulan hatalı bölgelerde birikip, küresel olarak büyümüş ve core-shell (merkez kabuk) yapısı

oluşturmuştur. ÇDKNT uçlarında ve yüzeylerinde küresel olarak büyüyen Sn-Ni tanelerin yarıçapı yaklaşık 0,2–0,4 μm dur ve sıra sıra tespih gibi dizilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit yapısını oluşturmuştur. Sn:Ni molar oranının 1,5 M olduğu kaplamalarda morfoloji büyük oranda küresel formda büyümesine rağmen, artan molar konsantrasyonlarda yapıların büyüme eğilimine girdiği de gözükmetedir. Görüntülerin karnıbahar yüzeyini andıran hale döndüğü, yüzey alanlarının arttığı, karbon nanotüplerin de bu yapıların içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. SnNi₅ kodlu kompozit malzemede oluşan Sn ve Ni küresel taneler yaklaşık 0,5-0,8 μm dur. Sn:Ni molar oranının 2,25 M olduğu kaplamalarda ise morfoloji tamamen değişmektedir. Sn oranının daha fazla olduğu bu kaplamalarda yapı tamamen açılmış gül yaprakları misali flake-dendritik kompleks bir yapıya dönmüştür. Bunun da nedeninin sabit akım yoğunluğunda elektrolit konsantrasyonunun artması ile kinetik faktörlerin değişmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bunun da nedeni prosesin kimyasal kontrollü hale geçmesinden kaynaklanmaktadır. Kimyasal kontrol sonucu partiküller büyümekte, ancak yanal düzlemlerdeki büyümelerin daha baskın olmasından dolayı da yapraklı-dendritik yapılar ortaya çıkmaktadır. Bunun da nedeni artan konsantrasyona paralel olarak akım yoğunluğunun artırılmamasıdır. Reaksiyonu yüksek konsantrasyondan dolayı kimyasal proses kontrol eder hale dönüşmektedir. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anot malzemelerinde elde edilen core-shell (merkez kabuk) ve karnıbahar gibi küresel yapıların Li iyon pillerin kapasitelerini ve çevrim performanslarını geliştirdiği söylenebilir. Min [182] ve arkadaşları yaptıkları çalışmada küresel morfolojiye sahip anot malzemelerin daha iyi çevrim ömrü olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Hongkun [183] ve grubu yaptıkları başka bir çalışmada SnO₂/KNT anot malzemelerini kimyasal yöntemle üretmiş ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada core-shell (merkez kabuk) yapısına sahip anot malzemelerin pil performansı ve çevrim ömrünü saf kalay anot malzemelere göre geliştirdiklerini söylemişlerdir. Bizim yaptığımız çalışmada ilaveten Ni katılarak, hem ÇDKNT hem de Ni'in ilavesinin elektrokimyasal reaksiyon sırasında saf kalay elektrodun hacimsel genişlemesine karşı tampon görevi görmesinin yanısıra core-shell ve küresel morfolojisinden dolayı meydana gelen gerilimlerin kompozit yük transfer mekanizması yolu ile absorbe edilmesi suretiyle anotların hasarının azaltılabildiği görülmüştür.

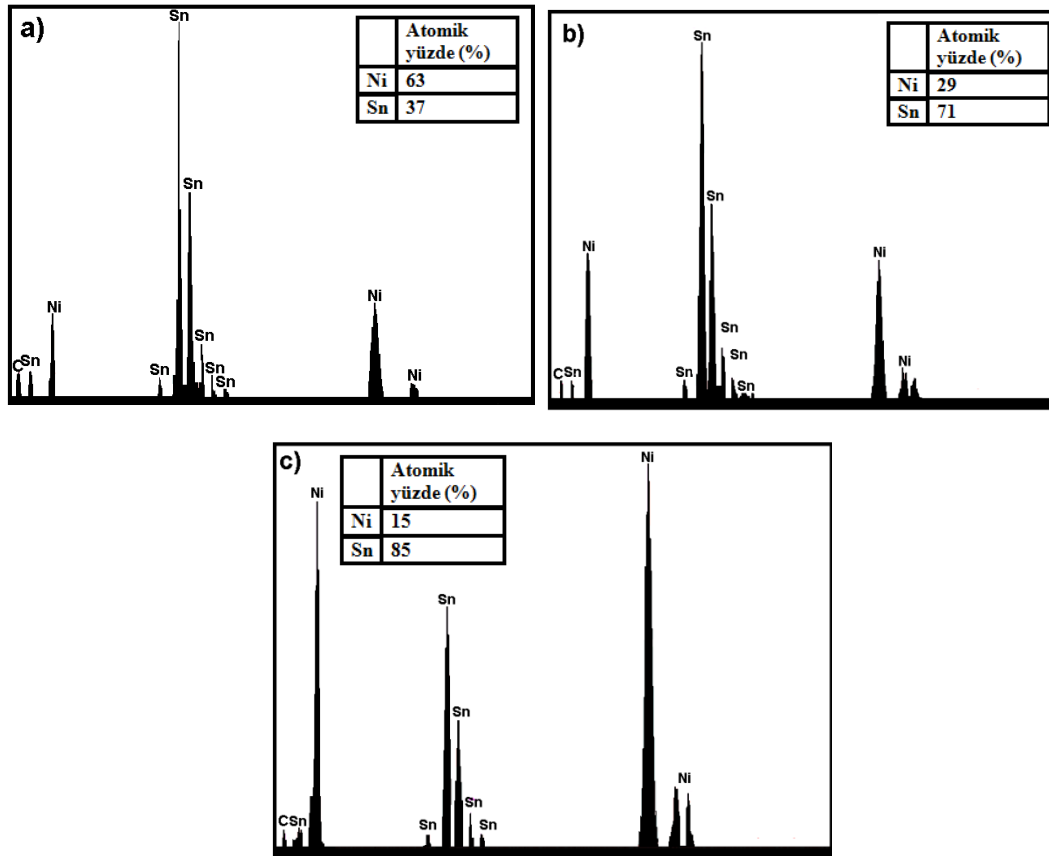
Farklı Sn:Ni molar oranlarında hazırlanan Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin kimyasal kompozisyonu EDS analizi ile belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.46'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi EDS analizinde kalay, nikel ve karbon piki görülmektedir.



Şekil 6.45. Farklı $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ molar orandaki elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri. a) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$: 0,75M, b) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$: 1,5M, c) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$: 2,25M

Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamalarda kalayın yüzdesi SnNi4 için ağ.%37, SnNi5 için ağ.%71 ve SnNi6 için ağ.%85 olarak belirlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 0,75 M Sn:Ni oranına sahip çözelti kompozisyonunda elde edilen kaplamada kalay oranı ağırlıkça %37, nikel oranı ise %63 tür. Sn:Ni oranı 1,5 M olduğu zaman ise kalay oranı ağırlıkça %71 e çıkmış, nikel oranı ise % 29 a düşmüştür. Sn:Ni oranı 2,25 M olduğu zaman ise kalay oranı %85 e çıkmış, nikel oranı ise % 15 e düşmüştür.

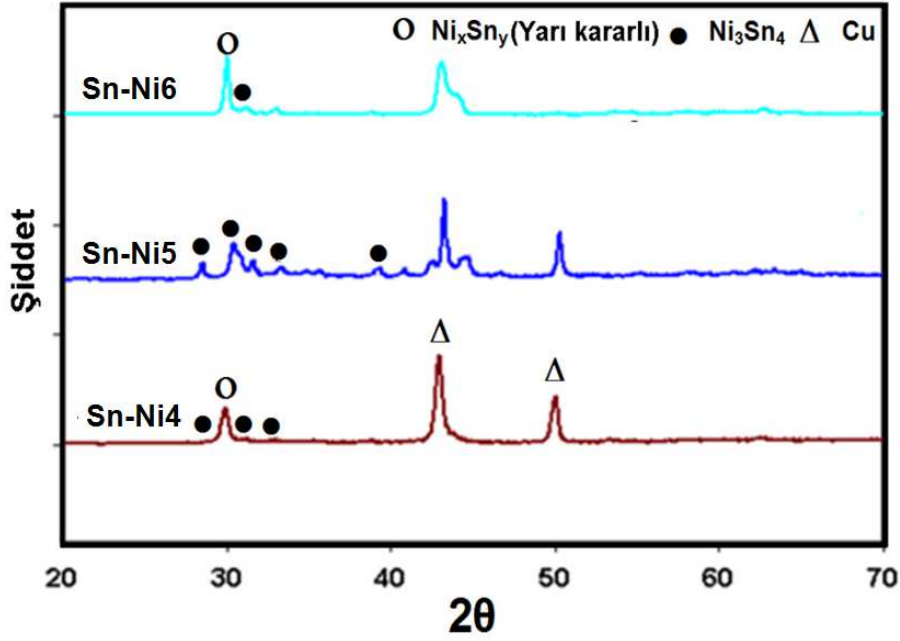
Bu durum elektrolit içindeki katyonların artan konsantrasyonuna bağlı olarak katot yüzeyindeki indirgenme hızları artmakta, kaplama tabakasındaki % kalay içeriğinin de artmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.46. Farklı Sn:Ni molar oranlarında, sabit pik akım yoğunluğu, frekans ve iş çevriminde (40 mAcm^{-2} , 100 Hz, % 75 iş çevrimi) elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit malzemelerin EDS analizi; a) SnNi4(Sn:Ni 0,75 M), b) SnNi5(Sn:Ni 1,5 M) ve c) SnNi6 (Sn:Ni 2,25M)

Farklı Sn:Ni molar oranlarında, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine biriktirilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD alınmış olup elde

edilen sonuçlar Şekil 6.47’de görülmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü gibi, Sn:Ni bileşiklerinin molar oranlarının 0,75 M, 1,5 M ve 2,25 M olduğu çözeltilerdeki banyolardan elde edilen kaplamalarda ÇDKNT’e ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun nedeni kaplama tabakasındaki ÇDKNT miktarının oldukça düşük oluşu nedeni ile XRD’de görüntülenememesidir. XRD analizi sonucunda tabakada Ni ve Sn’ın Ni_3Sn_4 bileşiminde biriktiğini göstermektedir. Kompozit kaplamalarda matris içersine giren ÇDKNT miktarının ağırlık % 2,5-3,0 arasında olduğu belirlenmiştir. SnNi4 kompozit malzemesi için Ni_3Sn_4 piki dışında farklı bir pik görülmektedir. Bu pik Na-Ry ve arkadaşları [184] tarafından da tanımlanan, Sn-Ni alaşımının yarı kararlı hali olan Ni_xSn_y pikine aittir. SnNi5 kompozit malzemesinin XRD eğrisinden görüldüğü gibi (110), (101) ve (211) düzlemlerinde pik oluşmuştur. $2\theta = 28.5, 30, 31.8, 34$ ve 39° açılarında görülen pik Ni_3Sn_4 intermetalğine aittir. XRD sonuçları, farklı Sn:Ni molar oranlarında kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile elde edilen kompozit kaplamalar, Sn-Ni alaşımının farklı fazlarının elde edilebileceğini göstermiştir. Literatürde intermetalik karakterli kaplamaların pilde anot olarak kullanımlarının stabilite ve pil kapasitelerinin kararlılıklarının korunmasında olumlu özellik gösterdikleri ifade edildiğinden, bulunan 1,5 M oran son derece önemlidir ve bundan sonraki çalışmalarda çözeltideki kalay:nikel oranları da bu konsantrasyonda tutulmuştur.

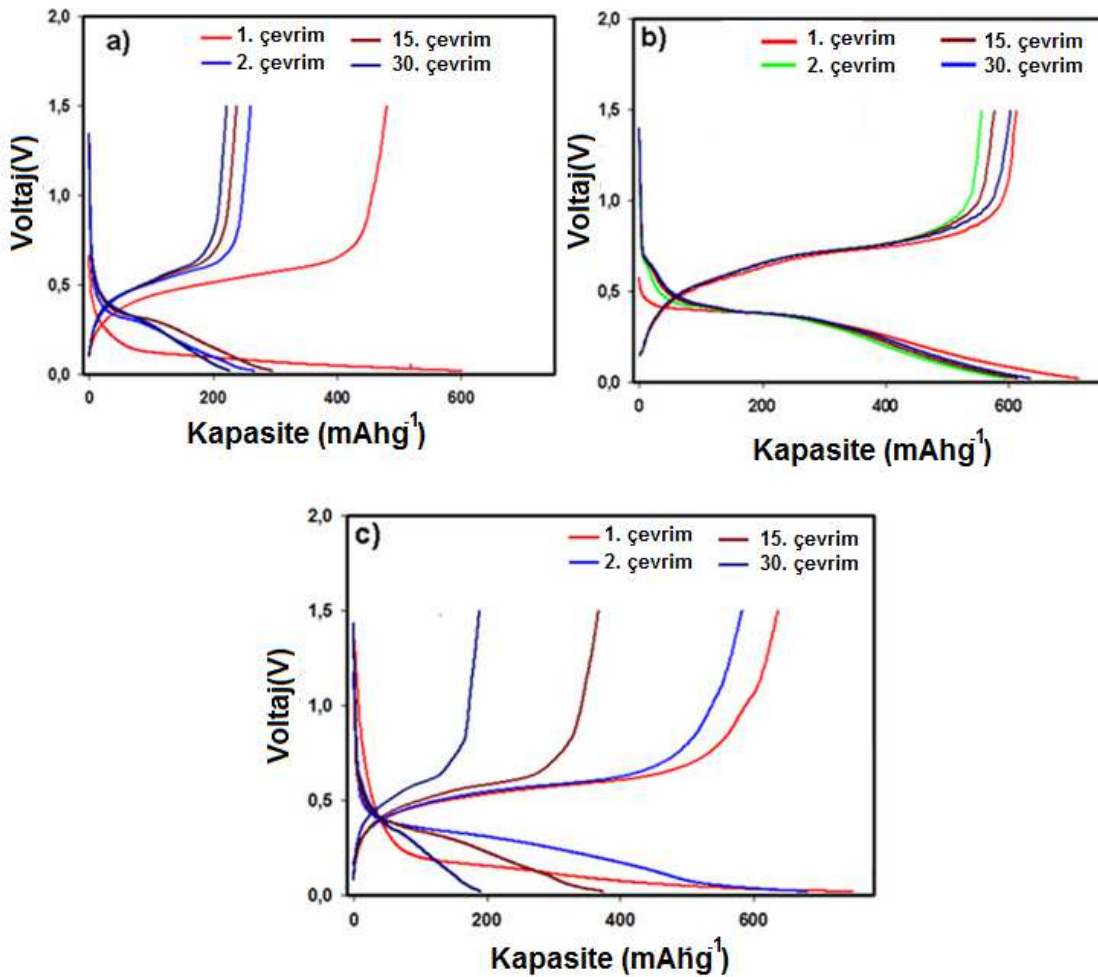


Şekil 6.47 $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ molar oranının 0,75, 1,5 ve 2,25 olduğu elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların XRD sonuçları.

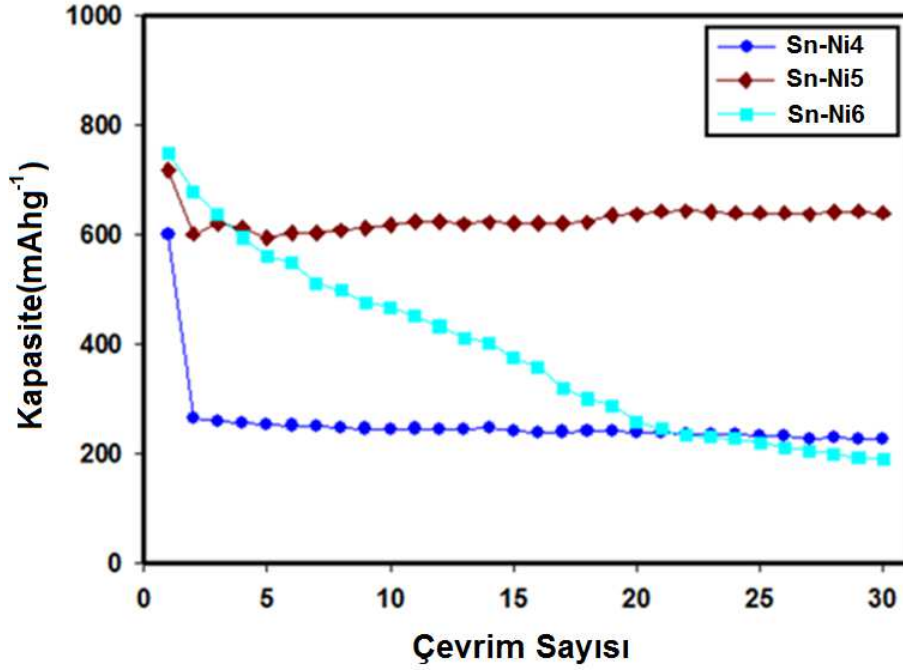
6.5.1.2. Sn-Ni/ÇDKNT kompozit anotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Kompozit elektrotların elektrokimyasal özellikleri üzerine kompozisyonun etkisini araştırmak için 0,02-1,5 V aralığında kalay ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit ince filmlerin 1., 2., 15. ve 30. çevrimler için voltaj-kapasite eğrileri elde edilmiş ve Şekil 6.48'da verilmiştir. Kesikli elektrolitik kompozit kaplamalar; kalay-nikel kaplama banyosunda litrede 5 g ÇDKNT ilave edilerek, 100 Hz frekansta, %75 iş çeviriminde, 60mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda 3 dakika süre ile $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir. İlk deşarj kapasitelerinin 0,75M, 1,5M ve 2,25M kaplama koşullarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT için sırasıyla 600, 713 ve 749 mAhg^{-1} olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi SnNi4 kompozit anot malzemenin ilk deşarj ve şarj kapasitesi sırasıyla 600 mAhg^{-1} ve 480 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 70'dir. SnNi6 kompozit anot malzemesi için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 749 mAhg^{-1} ve 637 mAhg^{-1} ile kulombik verimlilik % 70'dir. Fakat 30 çevrim sonunda ise SnNi4 ve SnNi6 kompozit anot malzemeleri için deşarj kapasiteleri sırasıyla 226 mAhg^{-1} ve 190 mAhg^{-1} dir. SnNi5 kompozit anot malzemesinin ise ilk deşarj ve şarj kapasiteleri 713 mAhg^{-1} ve 655 mAhg^{-1} ve kulombik verimlilik % 91 dir. İlk çevrim sonunda başlangıç kapasite kaybı sadece

116 mAhg^{-1} olup bunun nedeni de elektrot yüzeyindeki empürite oksitler olduğunu söyleyebiliriz. 2. Çevrim sonunda ise kulombik verimlilik % 99'a yükselmiştir. SnNi5 kompozit anot malzemenin 30 çevrim sonunda deşarj kapasitesi ise 635mAhg^{-1} e düşmüştür. Kompozit anotların çevrim performanslarını karşılaştırdığımızda en iyi ilk deşarj kapasitesi 1,5M lık konsantrasyonda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrot malzemesinde elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak bu konsantrasyonda Şekil 5.48 den de görüldüğü gibi Ni_3Sn_4 fazının daha belirgin olarak oluşmuş olması gösterilebilir. Bilindiği gibi bu faz elektroda stabilite katmakta, Li'un kalay ile yaptığı alaşımlama ve de-alaşımlama hadisesini teşvik etmektedir. Ayrıca ÇDKNT'lerin matris içersine homojen dağılmasında elektrot malzemesinin pil performansına katkı sağladığı da söylenebilir [164, 177].



Şekil 6.48. Farklı $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ molar oranlarında elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, 15 ve 30 çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ 0,75M, b) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ 1,5M, c) $\text{SnCl}_2:\text{NiCl}_2$ 2,25M.



Şekil 6.49. SnCl₂:NiCl₂ molar oranının 0.75, 1.5 ve 2.25 olduğu elektrolitlerden elde edilmiş Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların elektrokimyasal çevrim testleri.

Şekil 6.49 farklı Sn:Ni molar oranlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların şarj ve deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan spesifik deşarj kapasite değerlerini sunmaktadır. Sn-Ni4 kompozit anot için ilk iki çevrime baktığımızda, 1. çevrimde 600 mAh g⁻¹ olan kapasitesi ikinci çevrimde hızlı bir şekilde 266 mAh g⁻¹ a düşmüştür. Fakat daha sonraki çevrimlerde kapasite kararlılığını 30 çevrime kadar devam ettirmiştir. Sn-Ni6 kompozit anot ise, 1. çevrimde en yüksek kapasite değerine sahip olup 749 mAh g⁻¹ olduğunu fakat 30 çevrime kadar kapasitede sürekli azalma eğilimi göstermektedir. Çevrim testinde görüldüğü üzere ilk onbeş çevrim sonrası Sn-Ni/ÇDKNT (0.75M) kompozit elektrotunun kapasitesinin 294 mAhg⁻¹ olduğu ve başlangıç kapasitesini % 49 oranında koruduğu, Sn-Ni/ÇDKNT (1,5M) kompozit elektrotunun kapasitesinin 616 mAhg⁻¹ olduğu ve % 86 oranında koruduğu, Sn-Ni/ÇDKNT (2,25M) kompozit elektrodun kapasitesinin 375 mAhg⁻¹ olduğu ve kapasitesini % 50 oranında koruduğu görülmüştür. 30 çevrim sonrasında ise Sn-Ni/ÇDKNT (0,75M) kompozit elektrotun kapasitesinin 226 mAhg⁻¹ olduğu ve % 37 oranında koruduğu, Sn-Ni /ÇDKNT (1,5M) kompozit elektrodun kapasitesinin 635 mAhg⁻¹ olduğu ve % 89 oranında koruduğu, Sn-Ni/ÇDKNT (2,25M) kompozit elektrodun kapasitesinin 190 mAhg⁻¹ olduğu ve %25 oranında

koruduğu görülmüştür. Tablo 6.5 de farklı Sn:Ni molar oranlarında üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri verilmektedir.

Tablo 6.5. Farklı molar oranlarda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların spesifik deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAhg ⁻¹)				Kapasite Korunumu	
	1.evrim	2.çevrim	15.çevrim	30.evrim	(%)	
SnNi4	600	266	294	226	49	37
SnNi5	713	597	616	635	86	89
SnNi6	749	649	375	190	50	25

Bu sonuçlara göre kapasite korunumu açısından 1,5M lık Sn-Ni konsantrasyonuna sahip elektrolitte en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Buna sebep olarak Ni₃Sn₄ fazının oluşumunu göstermek mümkündür. XRD sonuçları da bu durumu desteklemektedir. 1,5 M lık şartta oluşmuş kristallerin yapısının küçük boyutlu nano partiküllerden oluşması yanında yüzeylerin zms halde oluşması suretiyle yüzey alanının son derece fazlalaşması da kapasite korunumunda etken olan faktörlerden biri olmuştur. Bunun başka nedenleri de Li-Sn alaşımıla ve de-alaşımlama esnasında, nikelin inaktif olmasından dolayı hacimsel genleşmelere karşı nikelin çok iyi gerilim absorblayıcı tampon malzemesi olarak kullanılması, matris içersinde ÇDKNT'lerin homojen dağılmasından dolayı elektronik iletkenliği koruması ve kalay partiküllerin topaklanmasını engelleyerek, taneler arasındaki elektronik iç direnci azaltarak pil performansını olumlu yönde geliştirir. Ayrıca ÇDKNT'ler aynı nikel gibi alaşımlama de-alaşımla esnasında hacimsel genleşmeyi en az seviyeye indirerek pil performansını geliştirir. Jae [185] arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ÇDKNT'lerin kalay partiküllerinin etrafını bir ağ gibi sararak kalay partiküllerinin pulverize olmasını engellemiş ve mekanik gerilimlere karşı yük taşıma görevi görerek anotların pil performansını iyileştirdikleri bildirmiştir. Ayrıca daha önce SEM yüzey resimlerinden de bahsettiğimiz gibi, Sn-Ni malzemelerin ÇDKNT ile kaplandığını ve bu sayede ÇDKNT'ler kompozit elektrotlara sadece elektrokimyasal katkı sağlamanın yanı sıra hacimsel genleşme nedeniyle meydana gelen mekanik gerilimlere karşı takviye elemanı olarak görev yapmaktadır. SnNi4 kompozit anot malzemesinde ise kaplama tabakasında yeterli miktarda Sn'ın ve ayrıca partikül

yüzey alanının yeterince olmaması, buna bağlı olarak da nikel miktarın çok fazla olması, ikinci çevrimde kapasitede keskin bir düşüşe neden olmuş, fakat daha sonra kapasite kararlılığını korumuştur. SnNi6 kompozit anot malzemesinde 30 çevrimde en düşük çıkması, yüksek oranda kalayın bulunması buna bağlı olarak da inaktif nikel miktarının azalması, alaşımlama ve de-alaşım reaksiyonları sırasında kalay partiküllerin pulverizasyona uğraması nedeniyle kapasitede sürekli azalma meydana gelmiştir. Bu kompozit anot malzemenin kompleks yapısındaki dendritik ince kolların pilin çalışması sırasında kopması ve tozlaşmasından kaynaklanmaktadır. Buradan 1,5 M lık şartta elde edilen fiziksel yapının en uygun morfoloji olduğu açıktır. Buna neden olan olay kinetik olaydır. Olay kimyasal kontrollü hadiseden kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Li-iyon pillerde kullanım için kalay esaslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi hakkındaki bu tez için, elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak bakır altlıklar üzerine kalay, kalay/ÇDKNT ve kalay-nikel/ÇDKNT kompozit kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Lityum iyon şarj edilebilir pillerde kullanılacak yeni bir anot malzemesi üretmek ve kaplama parametrelerine bağlı olarak elde edilmiş olan kompozit kaplamaların karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Üretilmiş olan anot malzemelerine uygulanan elektrokimyasal testler sonucunda pilin çevrimsel ömrüne üretim parametrelerinin etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üretilen kaplamalar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), X-ışınları Difraksiyonu (XRD), Raman Analizi, elektrokimyasal test yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Sn/ÇDKNT kompozit anotlar bakır altlıklar üzerine farklı pik akım yoğunluklarında ve farklı ÇDKNT konsantrasyonlarında, kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile biriktirilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça kompozit kaplamadaki kalay kırınım pikinin şiddeti azaldığı ve pik genişliği arttığı XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Farklı akım yoğunluklarında yapılan Sn/ÇDKNT kompozit kaplamalarda akım yoğunluğu arttıkça matris içersine giren ÇDKNT miktarı artmış, kaplamaların ortalama tane boyutu azalmıştır. Üretilen Sn/ÇDKNT nanokompozit elektrotlardan en yüksek spesifik kapasiteye sahip elektrot 40 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda üretilen elektrot olup ilk çevrimde 990 mAhg^{-1} spesifik deşarj kapasitesi göstermiştir. Sn/ÇDKNT kompozit elektrot üretiminde, elektrolitik kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça kalay içersine giren ÇDKNT miktarı artmış, kompozit kaplamaların ortalama tane boyutu azalmıştır. Elektrolitik kaplama banyosuna ilave edilen ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça deşarj kapasitesinde artışa

ve daha iyi kapasite korunumuna neden olmuştur. İlk deşarj kapasitesi 830 mAhg^{-1} olan Sn/ÇDKNT(5g/l) kompozit negatif elektrotun deşarj kapasite korunumu 30 çevrim sonrası % 50 olarak bulunmuştur.

XRD analizleri farklı kesikli parametrelerinde üretilmiş olan Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların başarılı bir şekilde üretilmiş olduğunu göstermiştir. Pik akım yoğunluğunun değişiminin Sn-Ni/ÇDKNT kaplama tabakasının tane morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Pik akım yoğunluğunun artması ile birlikte yapı içerisine giren ÇDKNT miktarında artış olduğu tespit edilmiştir.

% 25 iş çevrimi şartlarında elde edilen Sn-Ni/ÇDKNT kaplamalarda morfoloji polyhedron (prizmatik çokgen) yapıda olduğu görülmüştür. İş çevrimi % 50 ye çıkarıldığında ise kaplama morfolojisinin küresel forma dönüştüğü, % 75 iş çevriminde kaplama morfolojisinin küresel formda olduğu görülmüştür.

Sn-Ni/ÇDKNT kompozit kaplamaların kalınlıklarının kaplama süresinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Kaplama süresinin artmasına paralel olarak kalay matrisin tane büyümesi ve kalay tabakalarının üzerine adsorblanan ÇDKNT miktarı da arttığı görülmektedir. Kaplama süresi arttıkça kaplamanın morfolojisinin küresele yakın küçük karnıbaharsı tanelerden tamamen iri taneli küresel yapıya döndüğü görülmüştür.

Sn:Ni molar oranının değişiminin Sn-Ni/ÇDKNT kaplama tabakasının tane morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Sn:Ni molar oranının 2.25 M olduğu kaplamalarda morfoloji tamamen değiştiği söylenebilir. Sn:Ni molar oranının artması ile kalay miktarının arttığı nikel miktarının azaldığı görülmüştür. XRD sonuçlarından Sn:Ni molar oranının değişmesiyle farklı fazların meydana geldiği belirlenmiştir.

Galvanostatik şarj/deşarj analizleri kompozit anotların performanslarının diğer geleneksel kalay anotlarla karşılaştırıldığında geliştirilmiş olduğunu göstermektedir. Farklı pulse parametreler ile üretilen kompozit elektrotların yapılan elektrokimyasal testler sonunda en iyi pil performansı, 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda, Sn:Ni:1.5

molar oranında, 5 g/L ÇDKNT konsantrasyonunda, % 75 iş çevriminde ve 3 dakika kaplama süresinde elde edilmiştir. Bu optimum şartlarda üretilen Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotların elektrokimyasal test sonuçları 30 çevrime kadar yapılmış ve % 89'ye kadar kapasite korunumu elde edilmiştir. 30 çevrim sonunda 635 mAhg^{-1} spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. Kalay esaslı elektrotlarda karbon nano tüp takviyesinin hacimsel genleşmeyi azalttığı ve buna bağlı olarak çok iyi elektrokimyasal performans sağlandığı ispatlanmıştır.

7.2. Öneriler

Üretilen Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotlarında oluşturulan pil hücreleri elektrokimyasal test sonrasında açılarak anotlarda ki yapısal ve kimyasal değişim incelenmelidir.

Üretilen kompozit elektrotların elektrokimyasal testleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektrokimyasal testler farklı sıcaklıklarda yapıp pilin farklı çalışma koşullarında ki davranışı incelenebilir.

Ticari olarak kullanılan katot ve elektrolit malzemeleri ile kesikli elektrolitik yöntemi ile elde edile kompozit anot malzemelerinden tam bir hücre oluşturularak elektrokimyasal testleri gerçekleştirilebilir.

Kesikli elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen Sn/ÇDKNT ve Sn-Ni/ÇDKNT kompozit elektrotları, farklı parametlerde kesikli reverse elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilebilir ve pil performansları ile kıyaslama yapılabilir. Sn-Ni kaplama banyosuna Tek Duvarlı Karbon nanotüp (TDKNT), grafen, gibi ilaveler yapıp elektrokimyasal özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ZHOU S., Nanonet-Based Materials For Advanced Energy Storage Doctor of Philosophy Boston College The Graduate School of Arts and Sciences Department of Chemistry, USA, 2012.
- [2] DENİZLİ F., Lityum İyon Pilleri İçin Elektron Demeti İle Fiziksel Buhar Biriktirme (EBPVD) Yöntemi Kullanılarak İnce Film Anot Malzemesi Üretimi Ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2011.
- [3] ALAF M., Lityum İyon Piller İçin Sn/SnO₂/KNT Kompozit Anotlarının Geliştirilmesi Doktora Tezi Sakarya Üniversitesi, Türkiye, 2014.
- [4] LEITE E.R., Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage, Springer, New York, 2009.
- [5] SUBRAHMANYAM G., ERMANNIO M., FRANCESCO DE A., ENZO DÍ F., REMO PROIETTİ Z., CLAUDÍO C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, Journal of Power Sources 257, 421–443, 2014.
- [6] MAROM R., AMALRAJ S.F., LEİFER N., JACOB D., AURBACH D., A review of advanced and practical lithium battery materials, Journal of Materials. Chemistry, 21, 9938–9954, 2011.
- [7] WACHTLER M., WINTER M., AND BESENHARD J. O., Anodic materials for rechargeable Li-batteries. Journal of Power Sources. 105, 151–160, 2002.
- [8] SCROSATİ B., GARCHE J., Lithium batteries: Status, prospects and future Journal of Power Sources, 195, 2419–2430, 2010.
- [9] DUK-HEE L., HYUN-WOO S., DONG-WAN K., Facile synthesis of heterogeneous Ni-Si@C nanocomposites as high-performance anodes for Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 146 60–67, 2014.
- [10] MAO, O., TURNERB, R.L., COURTNEYA, I.A., FREDERICKSEN, B.D., BUCKETT, M.I., KRAUSE, L. J., DAHN, J.R., Active/Inactive Nanocomposites as Anodes for Li - Ion Batteries, Journal of Electrochem. Society 2, 3–5, 1999.

- [11] XIAN-MING L., ZHEN DONG H., SEI W. O., BIAO Z., PENG-C. M., MATTHEW M.F. Y., JANG-K. K., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review, *Composites Science and Technology*, 72, 121–144, 2012.
- [12] ZHAO H., JIANG C., HE X., REN J., WAN C., Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 52, 7820–7826, 2007.
- [13] KOICHI U., SHINEI K., YOSHIHIRO K., NAOAKI K., SHIGERU I., Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 189, 224–229, 2009.
- [14] UYSAL M., ÇETINKAYA T., KARSLIOĞLU R. ALP A., AKBULUT H., Production of Sn/MWCNT Nanocomposite Anodes by Pulse Electrodeposition for Li-ion Batteries, *Applied Surface Science*, doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.162.
- [15] PETER, B.G., BRUNO, S., JEAN-MARIE, T., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie*, 47, 2–19, 2008.
- [16] NG S.H., WANG J., GUO Z.P., CHEN J., WANG G.X., LIU H.K., Single wall carbon nanotube paper as anode for lithium-ion battery, *Electrochimica Acta*, 51, 23–28, 2005.
- [17] GUO, Z.P., ZHAO, Z.W., LIU, H.K., DOU, S.X., Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNT–Sn/SnNi Nanocomposites, *Carbon*, 43, 1392–1399, 2005.
- [18] HUANG, L., CAI, J.S., HE, Y., KE, F.S., SUN, S.G, Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn–Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 11, 950–953, 2009.
- [19] ZHONG, W. , WENHUI, T. , XINGGUO, L., Synthesis and electrochemistry properties of Sn–Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 439, 350–354, 2007.
- [20] ZHANG, S., XING, Y., JIANG, T., DU, Z., LI, F., HE, L., LIU, W. , A three dimensional tin-coated nanoporous copper for lithium-ion battery anodes, *J.Power Sources*, 196, 6915–6919, 2011.
- [21] JUNGWON, P., JIYONG, E., HYUKSANG, K., Fabrication of Sn–C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 11, 596–599, 2009.

- [22] ALAF M., GULTEKIN D., AKBULUT H., Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/multi-walled carbon nanotube anode papers for Li-ion batteries, *Applied Surface Science*. 275, 244–251, 2013.
- [23] HAMBITZER, G., PINKWART, C., SCHILLER, C., *Handbook of battery materials*, John Wiley and Sons Press, pg. 32, 1999.
- [24] KUPPAN S., *Synthesis Of Nano-Structured Materials And Their Application In Lithium Ion Batteries* Master of Science Thesis University of Madras Chennai, India, 2011.
- [25] PERSSON K., SETHURAMAN V.A., HARDWICK L.J., HINUMA Y., MENG Y.S., VAN DER VEN A., SRINIVASAN V., KOSTECKI R., CEDER G., Lithium Diffusion in Graphitic Carbon, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1176-1180, 2010.
- [26] LINDEN, D. AND REDDY, T. B., EDITORS, *Handbook of Batteries*, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [27] AMARTYA M., BRIAN W. S., Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries *Progress in Materials Science* 63 58–116, 2014.
- [28] DELL, R. M. AND RAND D. A. J., *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [29] KASKHEDIKAR N.A., MAIER J., Lithium Storage in Carbon Nanostructures, *Adv. Mater.* 21, 2664-2680, 2009.
- [30] MARIA LETIZIA T., SILVIA O., EMANUELA T., VALERIA G., MARCO R., Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview *Journal of Power Sources* 246 167-177, 2014.
- [31] LINDEN D., AND REDDY B. T., *Handbook of Batteries*, Third Edition, McGraw-Hill, 2001.
- [32] WAKIHARA M., Recent Developments in lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng.* 33, 109–134, 2001.
- [33] SHENG SHUI Z., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 162, 1379–1394, 2006.
- [34] DORON A., Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *Journal of Power Sources* 89, 206–218, 2000.
- [35] MURPHY D.W., CHRISTIAN P.A., DISALVO F.J., CARIDES J.N., Vanadium oxide cathode materials for secondary lithium cells. *Journal of Power Sources*, 126, 497-499, 1979.

- [36] WAKIHARA, M. YAMAMOTO O., *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, 158, Wiley-WCH, Tokyo, 1998.
- [37] LIBO H., ZHENGCHENG Z., KHALIL A., Electrochemical investigation of carbonate based electrolytes for high voltage lithium-ion cells *Journal of Power Sources*, 236, 175-180, 2013.
- [38] LINDEN, D., REDDY, T. B. *Handbook of Batteries*. 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [39] TARASCON J. M., GUYMARD 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.*, 138, 2864-2868, 1991.
- [40] BRUNO S., JURGEN G., *Lithium batteries: Status, prospects and future* *Journal of Power Sources*, 195, 2419–2430, 2010.
- [41] LI H., ZHOU H., Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future *Chem. Commun*, 48, 1201-1217, 2012
- [42] CHANG H.H., CHANG C.C., SU C.Y., WU H.C., YANG M.H., WU N.L., Effects of TiO_2 coating on high-temperature cycle performance of LiFePO_4 -based lithium-ion batteries *Journal Power Source*, 185, 466-472, 2008.
- [43] FU L.J., LIU H., LI C., WU Y.P., RAHM E., HOLZE R., WU H.Q., Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, 8, 113-128, 2006.
- [44] HE Y.B., NING F., LI B., SONG Q.S., LV W., DU H., ZHAI D., SU F., YANG Q.H., KANG F., Carbon coating to suppress the reduction decomposition of electrolyte on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode, *Journal of Power Sources*, 202, 253-261, 2012.
- [45] NAHONG Z., LIJUN F., LICHUN Y., TAO Z., GAOJUN W., WU Y., REE T., Nanostructured anode materials for Li-ion batteries *Pure Appl. Chem.* 80, 2283-2295, 2008.
- [46] QIAO L., SUN X., YANG Z., WANG X., WANG Q., HE D., Network structures of fullerene-like carbon core/nano-crystalline silicon shell nanofibers as anode material for lithium-ion batteries, *Carbon*, 54, 29-35, 2013.
- [47] HE Y.B., NING F., LI B., SONG Q.S., LV W., DU H., ZHAI D., SU F., YANG Q.H., KANG F., Carbon coating to suppress the reduction decomposition of electrolyte on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode *J. Power Sources*, 202, 253-261, 2012.

- [48] FU L.J., LIU H., LI C., WU Y.P., RAHM E., HOLZE R., WU H.Q., Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, 8, 113-128, 2006.
- [49] KASAVAJJULA U., WANG C., APPLEBY A.J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources*, 163, 1003-1039, 2007.
- [50] YANG S., ZAVALIJ P.Y., WHITTINGHAM M.S., Anodes for lithium batteries: Tin revisited. *Electrochem. Commun.*, 5, 587–590, 2003.
- [51] ZHANG W.-M. HU J.-S. , GUO Y.-G., ZHENG S.-F. , ZHONG, L.-S.; SONG, W.-G.; WAN, L.-J., Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 20, 1160–1165, 2008.
- [52] ZHANG W.-J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 13–24, 2011.
- [53] JIAJUN C., Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries, *Materials*, 6, 156-183, 2013.
- [54] ZHANG H.L., LIU S.H., LI F., BAI S., LIU C., TAN J., CHENG H.M., Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres *Carbon*, 44, 2212-2218, 2006.
- [55] CHARLES DE L.C., WENZHI L., A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *Journal of Power Sources* 208 74–85, 2012.
- [56] SANG-PIL K., ADRI C.T. V. D., VIVEK B. S., Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study, *Journal of Power Sources*, 196, 8590–8597, 2011.
- [57] YAN-BING H., MING L., ZHEN-DONG H., BIAO Z., YANG Y., BAOHUA L., FEIYU K., JANG-KYO K., Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, 239, 269-276, 2013.
- [58] CHING-FEI L., WEN-HSIEN H., CHI-SHENG J., CHIEN-CHANG L., MING-JIA W., SHIOW-KANG Y., Electrolytic Sn/Li₂O coatings for thin-film lithium ion battery anodes, *Journal of Power Sources*, 196, 768–775, 2011.
- [59] LI T., CAO Y.L., AI X.P., YANG H.X., Cycleable graphite/FeSi₆ alloy composite as a high capacity anode material for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 184, 473–476, 2008.

- [60] ZHEN W., HAN M., TAO H., AISHUI Y., Facile synthesis of Sn/TiO₂ nanowire array composites as superior lithium-ion battery anodes, *Journal of Power Sources*, 223, 50-55, 2013.
- [61] FERGUSON P.P., TODD A.D.W., DAHN J.R., Importance of nanostructure for high capacity negative electrode materials for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, 1041–1044, 2010.
- [62] JUN L., CAIYUN N., QING P., YADONG L., Single crystalline lithium titanate nanostructure with enhanced rate performance for lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, 202, 246–252, 2012.
- [63] HIROYUKI U., KUNIAKI W., MASAHIRO S., HIROKI S., TiO₂/Si composites synthesized by sol–gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes, *Electrochimica Acta*, 111, 575–580, 2013.
- [64] YU-SHIANG W., YUAN-HAUN L., YI-LIN T., The improvement on capacity retention of silicon/graphite composites with TiN additive as anode materials for Li-ion battery, *Journal of Materials Processing Technology*, 208, 35–41, 2008.
- [65] ABOULAICH A., MOUYANE M., ROBERT F., LIPPENS P.-E., OLIVIER-FOURCADE J., WILLMANN P., JUMAS J.-C., New Sn-based composites as anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 174, 1224–1228, 2007.
- [66] BO L., YANPING L., YUNHUA X., Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 267, 469-490, 2014.
- [67] WENCHAO Z., SHAILESH U., WHITTINGHAM M. S., Electrochemical performance of Al–Si–graphite composite as anode for lithium–ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 13, 158–161, 2011.
- [68] AMARTYA M., BRIAN W. S., Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Progress in Materials Science*, 63, 58–116, 2014.
- [69] JI HYUN S., CHEOL-MIN P., Amorphized Sb-based composite for high-performance Li-ion battery anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700, 12–16, 2013.
- [70] YUPING L., KAI H., YU F., QING Z., FU S., TIAN G., LIWEN Y., JIANXIN Z., Three-dimensional network current collectors supported Si nanowires for lithium-ion battery applications, *Electrochimica Acta*, 88, 766–771, 2013.

- [71] FERGUSON P.P., LIAO P., DUNLAP R.A., DAHN J.R., Study of Sn-Co-C and Sn-Fe-C alloys Prepared by Mechanical Milling, The Electrochemical Society , 156, 13-18, 2009.
- [72] FAN Q., CHUPAS P.J., WHITTINGHAM M.S., Characterization of amorphous and crystalline tin–cobalt anodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10, A274–A278, 2007.
- [73] ZHANG R., WHITTINGHAM M.S., Electrochemical behavior of the amorphous tin–cobalt anode, *Electrochemical and Solid-State Letters* , 13, A184–A187, 2010.
- [74] WANG X.-L., FEYGENSON M., ARONSON, M.C., HAN W.-Q., Sn/SnOx core–shell nanospheres: Synthesis, anode performance in li-ion batteries and superconductivity, *J. Phys. Chem. C*, 114, 14697–14703, 2010.
- [75] WANG, X.-L., HAN, W.-Q., CHEN, J., GRAETZ, J., Single-crystal intermetallic M–Sn (M = Fe, Cu, Co, Ni) nanospheres as negative electrodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 1548–1551, 2010.
- [76] KARSLIOĞLU R., Karbon Nanotüp Takviyeli Nikel-Kobalt Kaplamaların Geliştirilmesi Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2014.
- [77] CHANDRASEKAR M.S., MALATHY P., Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications, *Electrochimica Acta*, 53, 3313–3322, 2008.
- [78] YUAN X., WANG Y., SUN D., YU H., Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits *Surface & Coatings Technology*, 202, 1895–1903, 2008.
- [79] ROY S., LANDOLT D., Determination of the practical range of parameters during reverse-pulse current plating, *Journal Applied. Electrochemistry*, 27, 299, 1997.
- [80] GÜL H., UYSAL M., AKBULUT H., ALP A., Effect of PC electrodeposition on the structure and tribological behavior of Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, in pres, 2014.
- [81] KOICHI U., SHINEI K., YOSHIHIRO K., NAOAKI, K., Shigeru I., Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 189, 224–229, 2009.

- [82] DENNY T., RONNY L., ANDREAS B., Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites, *Electrochimica Acta*, 52, 7362–7371, 2007.
- [83] LAJEVARDI S.A., SHAHRABI T., Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, 256, 6775–6781, 2010.
- [84] PAUNOVIC M., SCHLESINGER M., *Fundamental Electrochemical Deposition*, Electrochemical Society, 1998.
- [85] BAHROLOLOOM M.E., SANI R., The influence of pulse plating parameters on the hardness and wearresistance of nickel–alumina composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 192, 154– 163, 2005.
- [86] LANDOLT D., A. MARLOT, Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys, *Surface and Coatings Technology*, 169 –170, 8–13, 2003.
- [87] PUIPPE J. CL., *F. Leaman Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF, Orlando, Florida, 41-53, 1986.
- [88] SABER KH., KOCH C.C., FEDKIW P.S., Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc, *Materials Science and Engineering A*, 341, 174-181, 2003.
- [89] YUNDONG L., HUI J., WEIHUA H., TIAN H., Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni–Co alloys produced by pulse electrodeposition ,*Applied Surface Science*, 254, 6865–6869, 2008.
- [90] GHAEMI M., BINDER L., Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide, *Journal of Power Sources*, 111, 248–254, 2002.
- [91] GYFTOU P., PAVLATOU E.A., SPYRELLIS N., Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites *Applied Surface Science*, 254, 5910–5916, 2008.
- [92] LI C. , LIPING W. , ZHIXIANG Z. , TAO X., Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201, 599–605, 2006.
- [93] CHANG L.M., AN M.Z., GUO H.F., SHI S.Y., Microstructure and properties of Ni–Co/nano-Al₂O₃ composite coatings by pulse reversal current electrodeposition, *Applied Surface Science*, 253, 2132-2135, 2006.

- [94] HADI A., MOHAMMAD R., ARSHAD I, Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 234–237, 2009.
- [95] CHANG L.M., Diffusion layer model for pulse reverse plating, *Journal of Alloys and Compounds*, 466, L19–L22, 2008.
- [96] PAVLATOU E.A., RAPTAKIS M., SPYRELLIS N., Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits *Surf. Coat. Technol.* 201 4571-4575, 2007.
- [97] KHALED MOHAMED S. A.-H., Synthesis, Structure, And Properties Of Nanocrystalline Zinc By Pulsed-Current Electrodeposition North Carolina State University Doctor of Philosophy Raleigh, 2003.
- [98] KARSLIOGLU R., UYSAL M., AKBULUT H., The effect of substrate temperature on the electrical and optic properties of nanocrystalline tin oxide coatings produced by APCVD, *Journal of Crystal Growth* 327, 22–26, 2011.
- [99] EDFOUF Z., FARIAUT-GEORGES C., CUEVAS F., LATROCHE M., HÉZÈQUE T., CAILLON G., JORDY C., SOUGRATI M.T., JUMAS J.C., Nanostructured Ni_{3.5}Sn₄ intermetallic compound: An efficient buffering material for Si-containing composite anodes in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 89, 365–371, 2013.
- [100] ZHONGXUE C., JIANGFENG Q., XINPING A., YULIANG C., HANXI Y., Preparation and electrochemical performance of Sn–Co–C composite as anode material for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 189, 730–732, 2009.
- [101] CASAGRANDE T., LAWSON G., LI H., WEI J., ADRONOV A., ZHITOMIRSKY I., Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, 111, 42–49, 2008.
- [102] GUL H., KILIC F., UYSAL M., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *Applied Surface Science*, 258, 4260–4267, 2012.
- [103] YUCA N., Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması İstanbul Teknik Üniversitesi, Haziran 2010.
- [104] LI H., HUANG X., CHEN L. J., Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano-SnO anodes in lithium rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 81-82, 340-345, 1999.

- [105] SUNG -KYU K, SUNG T., Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 68–72, 2011.
- [106] CHEN X.H., CHEN C.S., XIAO H.N., CHENG F.Q., ZHANG G., YI G.J., Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating, *Surface & Coatings Technology*, 191, 351– 356, 2005.
- [107] CHEN X.H., CHENG F.Q., LI S.L., ZHOU L.P., LI D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes, *Surface and Coatings Technology*, 155, 274–278, 2002.
- [108] UYSAL M., CETINKAYA T., ALP A., AKBULUT H., Production of Sn/MWCNT nanocomposite anodes by pulse electrodeposition for Li-ion batteries, *Applied Surface Science*, 290, 6–12, 2014.
- [109] HUANG L., CAI J.-S., HE Y., KE F.-S., SUN S.-G., Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn–Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries *Electrochem. Commun*, 11, 950–953, 2009.
- [110] GUO Z.P., ZHAO Z.W., LIU H.K., DOU S.X., Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWCNT–Sn/SnNi Nanocomposites, *Carbon* 43, 1392–1399, 2005.
- [111] 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*, 50, 1289 –1297, 2012.
- [112] NOEROCHIM L., WANG J.-Z., CHOU S.-L., LI H.-J., LIU H.K., SnO₂-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 56, 314-320, 2010.
- [113] FENG C., LI L., GUO Z., LI H., Synthesis and characterization of tin dioxide/multiwall carbon nanotube composites, *Journal of Alloys Compounds*, 504, 457–461, 2010.
- [114] HUIQING W., GUIFTI D., YUCHAO W., YING C., HONG W., CHUNSHENG Y., Composite Electrodeposition of Zinc and Carbon Nanotubes, *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January 18 - 21, Zhuhai, China, 2006.*
- [115] KHABAZIAN S., SANJABI S., The effect of multi-walled carbon nanotube pretreatments on the electrodeposition of Ni–MWCNTs coatings, *Applied Surface Science*, 257, 5850–5856, 2011.

- [116] GUL H., UYSAL M., CETINKAYA T., GULER M.O. , ALP A., AKBULUT H., Preparation of Sn-Co alloy electrode for lithium ion batteries by pulse electrodeposition International Journal of Hydrogen Energy 1-6, 2014.
- [117] YOSUKE S., SUSUMU A., MORINOBU E., Electrodeposition of Ni-P Alloy-Multiwalled Carbon Nanotube, Journal of Electrochemical Society, 157, D50-D53, 2010.
- [118] SUSUMU A, TAKASHI S., MORINOBU E., Cu-MWCNT Composite Films Fabricated by Electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, 157, D147-D153, 2010.
- [119] YUN-XIAO W, LING H, YU-QING C, FU-SHENG K, JUN-TAO L, SHI-GANG S., Fabrication and electrochemical properties of the Sn-Ni-P alloy rods array electrode for lithium-ion batteries, Electrochem Commun, 12, 1226-1229, 2010.
- [120] GUO ZP, ZHAO ZW, LIU HK, DOU SX., Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNT-Sn/SnNi nanocomposites, Carbon, 43, 1392-1399, 2005.
- [121] ARAI S, TAKASHI S., ENDO M., Effects of Additives on Cu-MWCNT Composite Plating Films Journal of The Electrochemical Society, 157, D127-D134, 2010.
- [122] ATTARCHI M., Pulse Reverse Electrodeposition Of Spherical Ni-MWCNT Composite Sken IJE Transactions B: Applications 22, 161-168, 2009.
- [123] HYUN LEE J., BYUNG-SEON SEUNG K., YANG B., JUNG H.-T., Fabrication of single-walled carbon nanotube/tin nanoparticle composites by electrochemical reduction combined with vacuum filtration and hybrid co-filtration for high-performance lithium battery electrodes Journal of Power Sources, 194, 520-525, 2009.
- [124] SHI L., SUN C.F., GAO P., ZHOU F., LIU W.M., Electrodeposition and characterization of Ni-Co-carbon nanotubes composite coatings, Surface Coating Technology, 200, 4870 - 4875, 2006.
- [125] CHOI E.K., LEE K.Y., OH T.S., Fabrication of multiwalled carbon nanotubes-reinforced Sn nanocomposites for lead-free solder by an electrodeposition process, Journal of Phys. Chem. of Solids, 69, 1403-1406, 2008.
- [126] CARPENTER C.R., SHIPWAY P.H., ZHU Y., The influence of CNT co-deposition on electrodeposited grain size and hardness, Surface & Coatings Technology, 205, 5059-5063, 2011.

- [127] HASSOUN J, PANERO S, SCROSATI B., Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 160, 1336–1341, 2006.
- [128] ASHUTOSH S, SUMIT B, RANJAN S, REDDY BSB, Fecht HJ, Karabi D, Siddhartha D. Influence of current density on microstructure of pulse electrodeposited tin coatings *Materials Characterization*, 68, 22 – 32, 2012.
- [129] SHI L., SUNA CF., GAO P., ZHOU F., LIU WM., Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, 200, 4870 – 4875, 2006.
- [130] XINGCAI W., YOURONG T., YINONG L., LIN D., ZHENG H., High-pressure pyrolysis of melamine route to nitrogen-doped conical hollow and bamboo-like carbon nanotubes, *Diamond Relative Materials* 15, 164 – 170, 2006.
- [131] PAL AK., ROY RK., Mandal SK., Gupta S., Deb B., Electrodeposited carbon nanotube thin films, *Thin Solid Films*, 476, 288 – 294, 2005.
- [132] HUSSAIN S., PAL AK., Incorporation of nanocrystalline silver on carbon nanotubes by electrodeposition technique, *Mater Letters*, 62, 1874–1877, 2008.
- [133] YUN-XIAO W., LING H., YU-QING C., FU-SHENG K., JUN-TAO L., SHI-GANG S., Fabrication and electrochemical properties of the Sn–Ni–P alloy rods array electrode for lithium-ion batteries, *Electrochemical Community*, 12, 1226–1229, 2010.
- [134] KEI N., KAORU D., KOJI K., SANG-WW., KIYOSHI K., Three-dimensionally ordered macroporous Ni–Sn anode for lithium batteries, *Journal of Power Sources* 189, 726–729, 2009.
- [135] AMADEI I., PANERO S., SCROSATI B., COCCO G., SCHIFNI L., The Ni₃Sn₄ intermetallic as a novel electrode in lithium cells, *Journal of Power Sources*, 143, 227–230, 2005.
- [136] JUSEF H., GIUSEPPE AE., STEFANIA P., BRUNO S., A high capacity, template-electroplated Ni–Sn intermetallic electrode for lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, 196, 7767– 7770, 2011.
- [137] HONG G., HAILEI Z., XIDI J., Spherical Sn–Ni–C alloy anode material with submicro/micro complex particle structure for lithium secondary, *Electrochemical Communications*, 9, 2207–2211, 2007.

- [138] DONGDONG J., XIAOHUA M., YANBAO F., High-performance Sn–Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 42, 555–559, 2012.
- [139] LING H., HONG-BING W., FU-SHENG K., XIAO-YONG F., JUN-TAO L., SHI-GANG S., Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn–Ni alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, 54, 2693–2698, 2009.
- [140] RENZONG H., HUI L., MEIQIN Z., HUI W., MIN Z., Core/shell and multi-scale structures enhance the anode performance of a Sn–C–Ni composite thin film in a lithium ion battery, *Journal of Materials Chemistry C*, 21, 4629–4635, 2011.
- [141] YI-RUEI J., JENQ-GONG D., SU-YUEH T., Synthesis of confinement structure of Sn/C-C (MWCNTs) composite anode materials for lithium ion battery by carbothermal reduction, *Diamond Related Materials*, 20, 413–417, 2011.
- [142] RUGUANG M., ZHOUGUANG L., SHILIU Y., LIUJIANG X., CHUNDONG W., WANG H.E., CHUNG C.Y., Facile synthesis and electrochemical characterization of Sn₄Ni₃/C nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 536–542, 2012.
- [143] RANJAN S., SIDDHARTHA D., KARABI D., Influence of duty cycle on the microstructure and microhardness of pulse electrodeposited Ni–CeO₂ nanocomposite coating, *Materials Research Bulletin*, 47, 478–485, 2012.
- [144] DONG JIN K., YU M. R., MOO HONG S., JOUNG S. K., Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni–P–Fe electrodeposits, *Surface & Coatings Technology*, 192, 88–93, 2005.
- [145] YU-CHI H., LI-CHUNG C., YUAN-CHIEH T., PU-WEI W., JYH-FU L., Structural characterizations of PtRu nanoparticles by galvanostatic pulse Electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 583, 170–175, 2014.
- [146] SAJJADNEJAD M., MOZAFARI A., OMIDVAR H., JAVANBAKHT M. Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, 300, 1–7, 2014.
- [147] CHEN X.H., CHENG F.Q., LI S.L., ZHOU L.P., LI D.Y., Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes *Surface and Coatings Technology*, 155, 274–278, 2002.

- [148] ZHANG Y., ZHANG X.G., ZHANG H.L., ZHAO Z.G., LI F., LIU C., CHENG, H.M., Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 51, 4994-5000, 2006.
- [149] CONGXIANG L., YU F., HONG L., YI Y., BENG KANG T., EDWIN T., QING Z., Core-shell CNT-Ni-Si nanowires as a high performance anode material for lithium ion batteries, *Carbon*, 63, 54-60, 2013.
- [150] CHEN X.H., CHEN C.S., XIAO H.N., CHENG F.Q., ZHANG G., YI G.J., Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating, *Surface & Coatings Technology*, 191, 351-35, 2005.
- [151] FENGHUA S., CANSEN L., JIALI G., PING H., Characterizations of nanocrystalline Co and Co/MWCNT coatings produced by different electrodeposition techniques, 217, 94-104, 2013.
- [152] CARPENTER C.R., SHIPWAY P.H., ZHU Y., The influence of CNT co-deposition on electrodeposit grain size and hardness, *Surface & Coatings Technology*, 205, 5059-5063, 2011.
- [153] CHANG-MING L., REN-YUAN Z., WEI-SHAN L., LING-ZHI Z., SHE-JUN H., MU-MIN R., JIAN-XIA X., Ultrasonic-electrodeposited Sn-CNTs composite used as anode material for lithium ion battery, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 934-936, 2007.
- [154] PIN-QIANG D., WEI-CHANG X., QING-YA H., Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition, *Materials Science and Engineering A*, 483-484, 172-174, 2008.
- [155] JEONA Y.S., BYUNB J.Y., OH T.S., Electrodeposition and mechanical properties of Ni-carbon nanotube nanocomposite coatings, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1391-1394, 2008.
- [156] ZHENGXI H., XIAOHUA J., GUOHUI L., Corrosion resistance of Pb-Sn composite coatings reinforced by carbon nanotubes, *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (6) 809-814, 2010.
- [157] LARA J., MATTEO D., DIDIER C., CLAUDIO G., SILVIA B., NERINO P., DAVIDE B., Cellulose/graphite/carbon fibres composite electrodes for Li-ion batteries, *Compos Sci Technol*, 87, 232-239, 2013.
- [158] WANG J., WANG CY., TOO C., WALLACE GG., Highly-flexible fibre battery incorporating polypyrrole cathode and carbon nanotubes anode, *Journal of Power Sources*, 161, 1458-1462, 2006.

- [159] NOEROCHEM 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*, 50, 1289–1297, 2012.
- [160] NOEROCHEM L., WANG J.-Z., CHOU S.-L., LI H.-J., LIU H.-K., SnO₂-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 56, 314-320, 2010.
- [161] SUSUMU A., AKIHIRO F., MASAMI M., MORINOBU .E., Excellent solid lubrication of electrodeposited nickel-multiwalled carbon nanotube composite films *Materials Letters*, 62, 3545–3548, 2008.
- [162] CARPENTER C.R., SHIPWAY P.H., ZHU Y., Electrodeposition of nickel-carbon nanotube nanocomposite coatings for enhanced wear resistance, *Wear*, 271, 2100–2105, 2011.
- [163] CARPENTER C.R., SHIPWAY P.H., ZHU Y., WESTON D.P., Effective dispersal of CNTs in the fabrication of electrodeposited nanocomposites, *Surface & Coatings Technology* 205 4832–4837, 2011.
- [164] AHN D. , XIAO X., LI Y., SACHDEV A.K., WOONG PARK, H., YU, A. , CHEN, Z., Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 212, 66-72, 2012.
- [165] DA-WEI Z., CHEN-GE Y., JUN D., JIAN-WU W., LONG W., CHUN-HU C., Fabrication of Sn-Ni alloy film anode for Li-ion batteries by electrochemical deposition, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 1489-1493, 2009.
- [166] HU R., LIU H., ZENG M.Q., LIU J.W. ZHU M. Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries *New Energy Materials*, 57, 4119-4130, 2012.
- [167] EDFOUF Z., CUEVAS F., LATROCHE M., GEORGES C., JORDY C., HEZEQUE T., CAILLON G., JUMAS J.C., SOUGRATI M.T., Nanostructured Si/Sn–Ni/C composite as negative electrode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 4762–4768, 2011.
- [168] WEI-JUN Z., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 13–24, 2011.
- [169] MARTIN W., JUÈRGEN BESENHARD O., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta*, 45, 31-50, 1999.

- [170] MUKAIBO H., MOMMA T., OSAKA T., Changes of electro-deposited Sn–Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling, *Journal of Power Sources*, 146, 457–463, 2005.
- [171] UYSAL M., GUL H., ALP A., AKBULUT H., Sn-Ni/MWCNT nanocomposite negative electrodes for Li-ion batteries: The effect of Sn:Ni molar ratio, *International Journal of Hydrogen Energy* in press 2014.
- [172] JHAN Y.R., DUH J.G., TSAI S.Y., Synthesis of confinement structure of Sn/C-C (MWCNTs) composite anode materials for lithium ion battery by carbothermal reduction, *Diamond Relative Materials*, 20, 413–417, 2011.
- [173] EOM J.Y., PARK J. W., KWON H. S., RAJENDRAN, S., Electrochemical Insertion of Lithium into Multiwalled Carbon Nanotube/Silicon Composites Produced by Ballmilling, *Journal of Electrochemical Society*, 153, A1678-A1684, 2006.
- [174] CHOU S., WANG J., CHEW S., LIU H., DOU S., Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors, *Electrochemistry Communications* 10, 1724-1727, 2008.
- [175] FENG C., LI L., GUO Z., LI H., Synthesis and characterization of tin dioxide/multiwall carbon nanotube composites, *Journal of Alloys Compounds*, 504, 457–461, 2010.
- [176] ALAF M., GULTEKIN D., AKBULUT H., Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO₂/Multi-Walled Carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries *Applied Surface Science*, 275, 244-251, 2013.
- [177] NOEROCHEM L., WANG J.-Z., CHOU S.-L., LI H.-J., LIU H.-K., SnO₂-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 56, 314-320, 2010.
- [178] CETINKAYA T , AKBULUT A , GULER MO, AKBULUT H., A different method for producing a flexible LiMn₂O₄/MWCNT composite electrode for lithium ion batteries *Journal Applied Electrochemistry*, 44, 209-214, 2014.
- [179] YUHAI H., XIFEI L. , DONGSHENG G., MEI C., RUYING L., XUELIANG S., Influence of paper thickness on the electrochemical performances of graphene papers as an anode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 91, 227– 233, 2013.

- [180] HONG G., HAILEI Z., CHAOLI Y., WEIHUA Q., A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries, *Materials Science and Engineering B*, 131, 173–176, 2006.
- [181] HONGHE Z., JING L., XIANGYUN S., GAO L., VINCENT S., A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochimica Acta*, 71, 258–265, 2012.
- [182] MIN-SIK P., RAJENDRAN S., YONG-MOOK K., KYU-SUNG H., YOUNG-SOO H., JAI-YOUNG L., Si–Ni alloy–graphite composite synthesized by arc-melting and high-energy mechanical milling for use as an anode in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 158, 650–653, 2006.
- [183] HONGKUN Z., HUAIHE S., XIAOHONG C., JISHENG Z., HUIJUAN Z., Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotubecore–shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 59, 160–167, 2012.
- [184] NA-RY S., YONG-MOOK K., MIN-SANG S., DONG-YUNG K., HYUK-SANG K., Effects of Cu substrate morphology and phase control on electrochemical performance of Sn–Ni alloys for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 186, 201–205, 2009.
- [185] JAE-CHAN K., IN-SUNG H., SEUNG-DEOK S., GWANG-HEE L., HYUN-WOO S., KYUNG-SOO P., Dong-Wan K. Superior long-term cycling stability of SnO₂ nanoparticle/multiwalled carbon nanotube heterostructured electrodes for Li-ion rechargeable batteries, *Nanotechnology*, 23, 465–402, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Uysal 27/03/1981 yılında Eskişehir’de doğdu. 1997 yılında Ahmed Yesevi Lisesi’nden mezun oldu. 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine girmeye hak kazandı. 2003 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden Yüksek Mühendis olarak mezun oldu. 2007 yılından beri Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde doktorasına devam etmektedir. 2009 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.