

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

**BAZI ÜÇLÜ METAL ALAŞIM İNCE FİMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve LİTYUM İYON PİL ANOT
MATERYALİ OLARAK KULLANILMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet ARPACIK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Temmuz 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ÜÇLÜ METAL ALAŞIM İNCE FİLMLEİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve LİTYUM İYON PİL ANOT
MATERYALİ OLARAK KULLANILMALARININ İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Muhammet ARPACIK


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 01 / 07 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ahmet ALP
Jüri Başkanı


Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA
Üye

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, her zaman desteği ve yardımlarıyla yol göstericimiz olan, değerli hocam Sayın Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a,

Tez çalışmamın deneysel aşamasında büyük yardımları olan doktora öğrencisi Sayın Mustafa BİÇER'e,

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmamızı 111T136 proje numarasıyla destekleyen TÜBİTAK'a,

Çalışmamızı 2012-02-04-048 ve 2012-50-01-047 proje numaralarıyla destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğüne,

Son olarak; bugünlere gelmemi sağlayan, büyük emekler sarf eden ve her zaman destekçim olan anneme, babama, kardeşlerime ve ev arkadaşım Gökhan YAPAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii

BÖLÜM.1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM.2.

ELEKTRİK ENERJİSİNİN DEPOLANMASI.....	4
2.1. Ultrakapasitörler/Süperkapasitörler	4
2.2. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama.....	5
2.3. Yakıt Pilleri	8
2.3.1. Yakıt pili çeşitleri	9
2.3.1.1. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMFC)	9
2.3.1.2. Fosforik asit yakıt pili (PAFC).....	10
2.3.1.3. Katı oksit yakıt pili.....	11
2.3.1.4. Erimiş karbonat yakıt pili.....	12
2.3.1.5. Alkali yakıt pilleri	13
2.4. Birincil Piller.....	13
2.4.1. Kuru piller	13
2.4.2. Alkali piller	14
2.5. İkincil Piller	15
2.5.1. Kurşun-asit pili.....	15

2.5.2. Nikel-kadmiyum pili	16
2.5.3. Nikel-metal hidrür pili	18
2.5.4. Lityum iyon piller	18

BÖLÜM.3.

LİTYUM İYON PİLLER ve BİLEŞENLERİ.....	20
3.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	21
3.2. Bir Lityum İyon Pilin Bileşenleri	23
3.2.1. Elektrolitler	24
3.2.2. Katot.....	26
3.2.3. Seperatörler	27
3.2.4. Anot.....	28
3.3. Anot Aktif Madde Olarak Kullanılabilen Kalayın Avantajları ve Dezavantajları	29
3.3.1. Kalay kökenli anotların sentez yöntemi.....	30

BÖLÜM.4.

MATERYAL ve METOD	32
4.1. Materyaller	32
4.1.1. Elektrodepozisyon çözeltilerinin hazırlanması	34
4.1.1.1. Bakır çözeltilisinin hazırlanması.....	35
4.1.1.2. Kalay çözeltilerinin hazırlanması	35
4.1.1.3. Antimon çözeltilerinin hazırlanması	35
4.2. Anotların Yapısal, Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu	36
4.2.1. XRD ile yapısal analiz	36
4.2.2. SEM ve AFM ile morfolojik karakterizasyon.....	41
4.2.2.1. SEM ile morfolojik karakterizasyon	41
4.2.2.2. AFM ile morfolojik karakterizasyon.....	42
4.2.3. EDS ile kimyasal analiz	44
4.3. Lityum İyon Pil Yapımı.....	45
4.4. Anotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	47
4.4.1. Voltametri yöntemleri.....	47
4.4.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)	47

4.4.1.2. Diferansiyel puls voltametri	48
4.4.1.3. Kare dalga voltametri	49
4.4.1.4. Dönüşümlü voltametri	49
4.4.2. Anotların elektrokimyasal özellikleri	51
4.5. Anot Performans Ölçüm Teknikleri	55
BÖLÜM.5.	
DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	59
5.1. Anot Filmlerinin Elektrodepozisyonu	59
5.2. Anot Filminin Yapısal Karakterizasyonu	61
5.2.1. Sn-Sb-Cu anot filminin XRD ile karakterizasyonu	61
5.3. Anot Filmlerinin Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyonu	62
5.3.1. Anot filmlerinin EDS ile kimyasal analizi	62
5.3.2. Anot filmlerinin SEM ile morfolojik karakterizasyonu	63
5.3.3. Anot filmlerinin AFM ile morfolojik karakterizasyonu	66
5.4. Anot Filmlerinin Elektrokimyasal Testleri	68
5.4.1. Dönüşümlü voltametri sonuçları	68
5.4.2. Kronopotansiyometrik sonuçlar	69
BÖLÜM.6.	
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
A	: Anodik pik
α	: Seebeck katsayısı
A	: Depozisyon alanı (cm ²)
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
C	: Konsantrasyon
C	: Katodik pik
CV	: Dönüşümlü voltametri
ÇE	: Çalışma elektrodu
d	: Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
d	: Yoğunluk
d	: Film kalınlığı
e	: Elektron yükü
eV	: Elektron Volt
E	: Enerji
ΔE	: Potansiyel değişim
F	: Faraday sabiti
g	: Gram
I	: Akım
m	: Kütle
M	: Molar
mA.h/g	: Kapasite
mV	: Milivolt
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre
n	: Transfer edilen elektron sayısı

n	: Mol sayısı
nm	: Nanometre
Q	: Yük
RE	: Referans elektrot
s	: Saniye
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
STM	: Taramalı tünelleme mikroskopisi
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
T _c	: Kritik sıcaklık
V	: Potansiyel

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ultra-kapasitörün elektrokimyasal çift katmanlı yapısı	4
Şekil 2.2. Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı	6
Şekil 2.3. Süper iletken manyetik taşıyıcının şematik görünümü	7
Şekil 2.4. Bir yakıt pilinin temel işlevi	8
Şekil 2.5. PEM Yakıt pili bölümleri.....	9
Şekil 2.6. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi	11
Şekil 2.7. Erimiş karbonat yakıt pili çalışma prensibi	12
Şekil 2.8. Alkali pilin kısımları	14
Şekil 2.9. Nikel-kadmiyum pili	17
Şekil 3.1. Metalik lityum (a) ve grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı (b) doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme	21
Şekil 3.2. Bir lityum iyon pilinde şarj ve deşarj işlemlerinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.3. Li/Li ⁺ çiftine göre bazı lityum içerme bileşiklerinin elektrot potansiyelleri.	23
Şekil 3.4. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri	24
Şekil 3.5. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri.....	25
Şekil 3.6. Kodelpozisyon tekniğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.1. Bir potansiyostat/galvanostat cihazını oluşturan bölümler	34
Şekil 4.2. Bir X-ışını tüpü	37
Şekil 4.3. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi	39
Şekil 4.4. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	44
Şekil 4.5. SEM cihazının ana bileşenleri	42
Şekil 4.6. Atomik Kuvvet Mikroskopunun manivelasının (tipinin) ve sivri ucunun görüntüsü.....	44
Şekil 4.7. Elektrokimyasal test hücresi	46

Şekil 4.8. Doğrusal taramalı voltametri de akımın zamanın bir fonksiyonu olarak gösterimi.....	48
Şekil 4.9. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	50
Şekil 4.10. % Deşarj-voltaj grafiği.....	52
Şekil.4.11. Kronopotansiyometri de, t_0 zamanında akım uygulandığında oluşan akım-zaman (i-t) grafiği.	57
Şekil 4.12. Kronopotansiyometri de, t_0 zamanında akım uygulandığında oluşan potansiyel-zaman (E-t) grafiği	57
Şekil 4.13. Faraday Kanunu ile potansiyel-zaman (E-t) grafiğinden elde edilmiş potansiyel-kapasite (E-q) grafiği.....	58
Şekil 5.1. a) 0,5 mM Cu^{+2} iğerren, b) 0,5 mM Cu^{+2} + 10 mM Sn^{+2} iğerren ve c) 0,5 mM Cu^{+2} + 10 mM Sn^{+2} + 2,5 mM Sb^{+3} iğerren çözeltilerin Cu folyo üzerinde 100 mV/s tarama hızıyla alınmiş dönüşümlü voltamogramları .	59
Şekil 5.2. Sn-Sb-Cu filminin XRD difraktogramı.	61
Şekil 5.3. Yüksek Sn konsantrasyonlu Sn-Sb-Cu filminin EDS analiz grafiği	62
Şekil 5.4. Yüksek Sb konsantrasyonlu Sn-Sb-Cu filminin EDS analiz grafiği	63
Şekil 5.5. 3D Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.6. 3D Sn-Sb-Cu filminin 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.7. Mikro yapılı Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.8. Nano yapılı Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü	65
Şekil 5.9. 3D Sn-Sb-Cu filminin AFM görüntüsü	67
Şekil 5.10. Nanoyapılı Sn-Sb-Cu filminin AFM görüntüsü	67
Şekil 5.11. Sn-Sb-Cu filminin pil hücresinde alınan dönüşümlü voltamogramı	68
Şekil 5.12. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Sn-Sb-Cu anot filmlerinin potansiyel-kapasite grafiği	70
Şekil 5.13. Nanopartikül yapılı $Sn_{64}Sb_{29}Cu_7$ anot filminin potansiyel-kapasite grafiği	71
Şekil 5.14. Dentrit yapılı $Sn_{64}Sb_{29}Cu_7$ anot filminin potansiyel-kapasite grafiği	71
Şekil 5.15. Dentrit ve nano yapılı $Sn_{64}Sb_{29}Cu_7$ anot filmlerinin 50 döngü sonrası elde edilen döngü performansı.....	72

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Alkali pillerdeki ağır metaller.....	15
Tablo 3.1. Etilen karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri.....	26
Tablo 5.1. Filmlerdeki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri.....	60

ÖZET

Anahtar kelimeler: Metal, Nano, Lityum, Pil, Elektrodepozisyon.

Son zamanlarda, kalay esaslı metal alaşımları, karbon içeren lityum iyon pil anot materyallerine alternatif olarak gösterilmektedirler.

Tez çalışması kapsamında 3 boyutlu (3D) nanoyapılı Sn-Sb-Cu üçlü metal alaşım ince filmleri bakır folyo üzerinde asidik çözeltilerden ilk defa elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektrodepozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri çalışmaları ile tespit edilmiştir. Elde edilen filmler, XRD, AFM, SEM, dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Morfolojik çalışmalar sonucunda 3D filmlerin birbirine bağlı nanopartiküllerden ibaret olan dentritik yapılara sahip olduğu gözlenmiştir. Filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj testleriyle belirlenmiştir. Buna göre, bakır folyo üzerinde tek tek dağılmış nanopartiküllerle kıyaslandığında, 3D nanoyapılı ince filmlerin daha yüksek tersinir kapasiteye ve daha kararlı şarj/deşarj döngüsüne sahip oldukları bulunmuştur (0,2 C akım yoğunluğunda ve 50 çevrimlik şarj/deşarj sonunda 652 mAhg^{-1} kapasite değeri). Söz konusu elektrokimyasal performansın yüksek olması, hem nano hem de mikro yapıdaki 3D filmlerin lityum iyonlarının ve ortamdaki elektronların difüzyon mesafelerini kısaltmalarından, elektrolitin taşınmasını kolaylaştırmalarından ve lityumun katılma/ayrılma reaksiyonları esnasında oluşabilecek hacim genişlemesini azaltmalarından dolayı olduğu düşünülmektedir.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SOME TERNARY METAL ALLOY THIN FILMS AND INVESTIGATION OF THEM USING AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Metal, Nano, Lithium, Battery, Electrodeposition.

In recent years, Sn based metal alloy compounds are shown as alternative instead of carbon-containing anode materials for lithium ion batteries.

In this thesis work, Sn-Sb-Cu metal alloy thin films were synthesized first time on Cu foil by electrochemical deposition. The electrodeposition potential was determined using cyclic voltammetry (CV). The crystal structure and morphology of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM).

Morphological investigations that the films consist of interconnected nanoparticles forming a dendritic-like structure. Electrochemical properties were investigated via CV and galvanostatic charge/discharge tests. Compared with the conventional monodisperse nanoparticles, the 3D nanostructured thin films exhibit much larger reversible capacity and improved cycling stability (652 mAhg^{-1} at current density of 0,2 C up to 50 cycles). The enhanced electrochemical performance can be attributed to the nano/micro hierarchical structure which can reduce the diffusion lengths for both lithium ions and electrons, provide facile electrolyte transport and accommodate the volume expansion during the lithiation/delithiation.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Lityum metali, yüksek spesifik kapasite değerine (3862 mAh g^{-1}) ve yüksek operasyon voltajına ($-3,04 \text{ V}$) sahip olması ve hafif olması ($0,53 \text{ g cm}^{-3}$) gibi avantajları sayesinde portatif elektronik cihazlar için son zamanlarda enerji depolama birimi (lityum iyon pil) olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca lityum iyon piller elektrikli araçlarda kullanılacak potansiyele de sahiptir [1]. Ancak, karbon bazlı materyaller lityum iyon pillerde anot olarak kullanıldığında düşük teorik kapasitelerinden dolayı (372 mAh g^{-1}) elektrikli araçlar için yeterli akım sağlayamamaktadır [2]. Son zamanlarda, silisyum (Si), kalay (Sn), antimon (Sb) ve germanyum (Ge) gibi metalik materyaller karbona kıyasla yüksek teorik kapasiteye sahip olmalarından dolayı lityum iyon piller için anot materyali olarak kullanılmıştır [3,4]. Bu materyaller arasında Si ve Sn yüksek elektrokimyasal performansları sayesinde karbona alternatif olarak kullanılabilirler. Si'nin gravimetrik kapasitesi ($\sim 4000 \text{ mAh g}^{-1}$) Sn'nin gravimetrik kapasitesine göre (993 mAh g^{-1}) daha fazladır [5,6]. Buna rağmen, bu elementlerin hacimsel kapasiteleri ise hemen hemen aynıdır (Si için 8322 mAh cm^{-3} , Sn için 7262 mAh cm^{-3}) [7,8]. Dahası, kalayın elektrik iletkenliği, yoğun katkılanmış silisyumun elektrik iletkenliğinden en az iki kat daha yüksektir [9]. Bu nedenle, kalay lityum iyon piller için anot materyali olarak tercih edilmektedir.

Kalayın avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Saf kalayda, lityumun katılma-ayırılma reaksiyonları sonucu % 300'e varan bir hacim büyümesi gerçekleşmektedir. Bu hacim büyümesi sonucunda kalay partikülleri ve akım toplayıcı arasında etkileşim azalmaktadır. Sonuç olarak, şarj-deşarj döngüleri esnasında hızlı kapasite düşmeleri gerçekleşmekte ve pilin döngü kararlılığı azalmaktadır [10,11]. Bu problemi azaltmak için SnSb ve AgSn gibi farklı potansiyellerde lityumla reaksiyon veren iki aktif elementin kombinasyonu kullanılır [12-14]. Böylece, elementlerden birisi reaksiyona girerken diğeri reaksiyona

girmeyip hacim değişmesini azaltmaktadır. Hacim büyümesini azaltmanın bir diğer yolu da aktif/aktif olmayan alaşımları kullanmaktır. SnNi ve SnCu gibi aktif olmayan materyal içeren alaşımlar, şarj/deşarj döngüleri esnasında tampon vazifesi görerek hacim büyümesini azaltmaktadır [15,16]. Hacim büyümesini azaltmanın bir diğer yolu da nano boyuttaki partiküllerden ibaret anot yaparak pulverizasyonu azaltmaktır [3,17]. Buna ek olarak, nano boyutta partiküllerden oluşan anotlar sahip oldukları geniş yüzey alanı sayesinde anot ile elektrolit arasında teması artırarak lityum iyon pillerin performansını artırmaktadır [18-21]. Ancak nanopartiküllerin geniş yüzey alanına sahip olması, elektrolitin bozunması gibi ikincil reaksiyonların oluşumunu da artıracığından dolayı zayıf şarj/deşarj döngülerine ve düşük kapasiteye neden olur [20]. Nanopartiküllerin dezavantajlarından bir diğeri de şarj/deşarj döngüleri esnasında gerçekleşen aglomerasyon sonucu kapasite düşmesinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir [22]. Son zamanlarda üç-boyutlu (3D) nanoyapılı ya da nano/mikroyapılı materyaller şarj/deşarj döngüleri esnasında oluşan hacim büyümesini azaltıp lityumun dendritik yapının dallarına kolay girip çıkmasını sağlayarak pil performansını artırmak amacıyla kullanılmaktadır [9,20,23,24]. Ayrıca, 3D nanoyapılı materyaller birbirine bağlı olarak oluşmuş nanopartiküller sayesinde şarj/deşarj döngüleri esnasında elektrokimyasal aglomerasyonu önleyebilmektedirler [25].

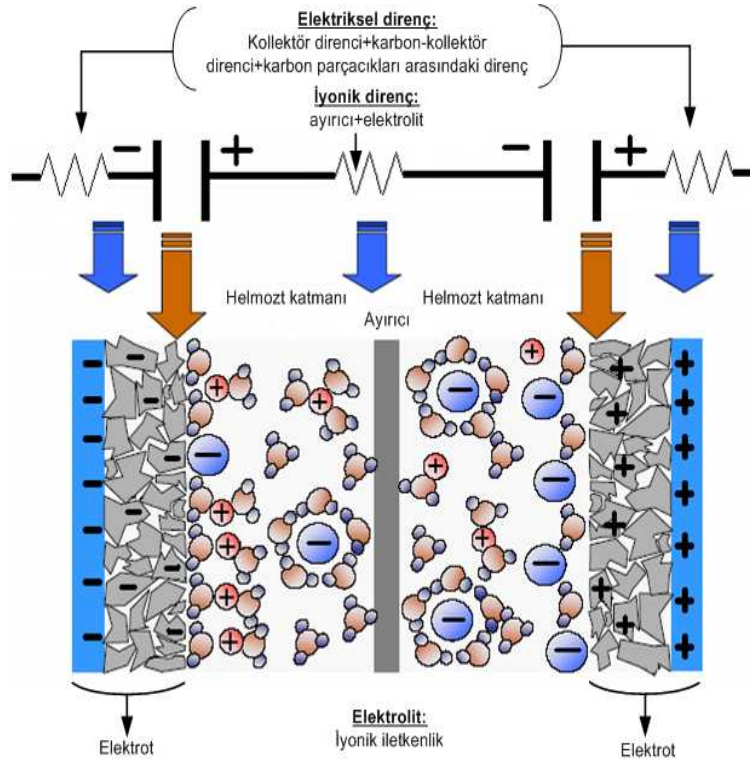
Günümüzde Sn-bazlı alaşımların, bilyalı değirmen [26,27], birlikte redüktif indirgenme [28,29], karbotermal indirgeme [30], katı hal indirgeme [31], hidrojen plazma-metal reaksiyonu [32] ve elektrodepozisyon [9,33,39] yöntemleriyle elde edildiklerine dair çalışmalar mevcuttur. Bu yöntemler arasında elektrodepozisyon yöntemi metal, polimer ve yarıiletken nano ya da mikroyapıların sentezlenmesine imkan veren bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntem, düşük maliyetli, hızlı, basit ve çevreci olma gibi özelliklere sahiptir [38]. Literatürde Sn-Sb-Cu üçlü alaşımlarının sentezi hakkında birkaç çalışma bulunmaktadır [27-29]. Ayrıca bizim bilimize göre, Sn-Sb-Cu alaşımlarının elektrodepozisyon tekniği ile sentezi ile alakalı literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Söz konusu tez çalışması kapsamında, dendritik ve nanoyapılı morfolojideki 3D yapılı Sn-Sb-Cu alaşımları elektrodepozisyon yoluyla elde edilmiş ve lityum iyon piller için anot materyali olarak kullanımı incelenmiştir. Elektrodepozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri

tekniki ile belirlenmiştir. Öncelikle ince filmlerin kompozisyonu yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve tartışılmıştır. İnce filmlerin elektrokimyasal performansı 0,005-2,0 V potansiyel aralığı içinde (Li/Li⁺ ye karşı), 175 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda (~0,2 C), gerçekleştirilmiş ve bir katyonik yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyumbromür (CTAB) varlığında sentezlenen tek tek dağılmış Sn-Sb-Cu nanopartikülleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, nanopartiküller ile karşılaştırıldığında 3D nanoyapılı ince filmlerin uzun döngüler sonunda iyileşmiş şarj/deşarj kapasitelerine ve daha yüksek tersinir kapasiteye sahip oldukları anlaşılmıştır.

BÖLÜM 2. ELEKTRİK ENERJİSİNİN DEPOLANMASI

2.1. Ultrakapasitörler/Süperkapasitörler

Ultrakapasitör, elektrokimyasal kapasitör, çift tabaka kapasitörü veya psödokapasitör olarak da adlandırılan süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahip olan ve spesifik enerji bakımından klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden elektrikli araç, hibrid elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapasitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip piller birlikte kullanılmaktadır [53].



Şekil 2.1. Ultra-kapasitörün elektrokimyasal çift katmanlı yapısı [54]

Kapasitörler iki tane iletken plaka ile bunları ayıran ve dielektrik olarak adlandırılan yalıtkanlardan oluşmaktadır (Şekil 2.1). Dielektrik malzeme iki levha arasında ark oluşmasını önleyerek daha fazla şarj yapılmasına yardım eder. Klasik kapasitörlerin güç yoğunlukları çok yüksektir (yaklaşık olarak 10^{12} W/m³). Fakat enerji yoğunlukları çok düşüktür (yaklaşık olarak 5 Wh/m³). Klasik kapasitörler genel olarak elektrolitik kapasitörler olarak adlandırılırlar. Süperkapasitörler (Ultrakapasitörler) ise klasik kapasitörlerin geliştirilmiş olanlarıdır. Bu kondansatörlerin güç yoğunlukları 10^6 W/m³ ve enerji yoğunlukları 10^4 Wh/m³ değerindedir. Enerji yoğunlukları az fakat deşarj süreleri hızlı ve çevrim ömrü daha fazladır. Ancak kapasitörlerin asıl olarak boyut problemleri vardır. Kapasitörlerin kapasitesi ve dielektrik malzeme arasında lineer bir bağlantı vardır. Bu yüzden büyük kapasite gerekli olduğunda zorunlu olarak dielektrik malzeme de büyük olmak durumunda olmalıdır. Süperkasitörler yapıldıktan sonra çok büyük kapasiteler gayet küçük boyutlardaki kapasitörlerle yüksek enerji depolamaya olanak sağlanmıştır.

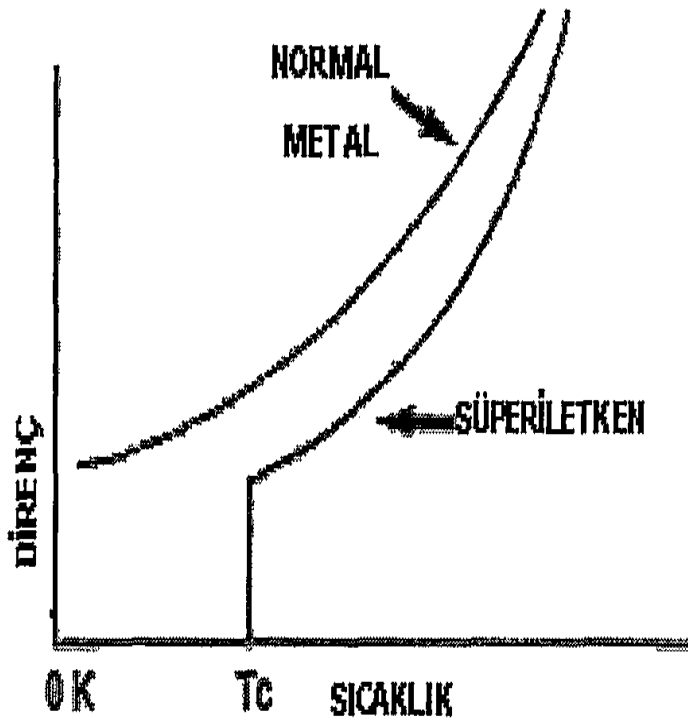
2.2. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama

Süperiletkenlik, bazı metallerin oldukça düşük sıcaklıklardaki elektriksel ve manyetik özelliklerinin sıra dışı haline verilen addır. Yani bir süperiletken sıcaklığı, belli bir sıcaklığın altına düşürüldüğünde, elektriksel yük akışına karşı tüm elektriksel direncini kaybeder. Maddenin, faz değiştirdiği bu sıcaklığa “kritik sıcaklık” denir ve T_c ile gösterilir. Düşük sıcaklık fiziğinin tarihi, 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerling Onnes’in kaynama sıcaklığı 4,2 K (-268,8 C) olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır. O zamana kadar oksijen, azot ve hidrojen gazları sıvılaştırılmış ve sıvılaştırılmamış son doğal gaz olarak helyum kalmıştı. Temmuz 1908’de Onnes, çalışmaları sonucunda 60 m³’lük sıvı helyumun yoğunluğunun suya göre daha düşük olduğunu yani mutlak sıfır civarında, farklı bir fiziksel olayın ortaya çıktığını gördü. Bundan sonra incelemelerinin yönünü değiştirerek, düşük sıcaklıklarda malzemelerin sistematik davranışı üzerine yoğunlaştı.

O sıralarda bir grup araştırmacı yeni keşfedilmiş sıvı helyumu kullanarak oda sıcaklığında (300 K) mükemmel iletkenlik gösteren bakır (Cu), altın (Au) ve

platinyum (Pt) davranışını araştırmaya başladılar. Son derecede düşük sıcaklıklarda bu metallerin direncinin belli bir düzeyde sabit kaldığını gözlemlediler. Bu davranışı da malzemedeki safsızlıklara bağdadıkları için Onnes saf olarak bulunması kolay olan cıvayı (Hg) deneylerinde kullanmaya karar verdi.

Bu şanslı bir seçimdi ve helyum atmosferik kaynama sıcaklığı $T_c = 4,2$ K olan cıvanın kritik geçiş sıcaklığına çok yakındı. Asıl önemlisi de cıva, o zamanda elde edilebilecek bir sıcaklıkta süperiletken hale geçmekteydi.

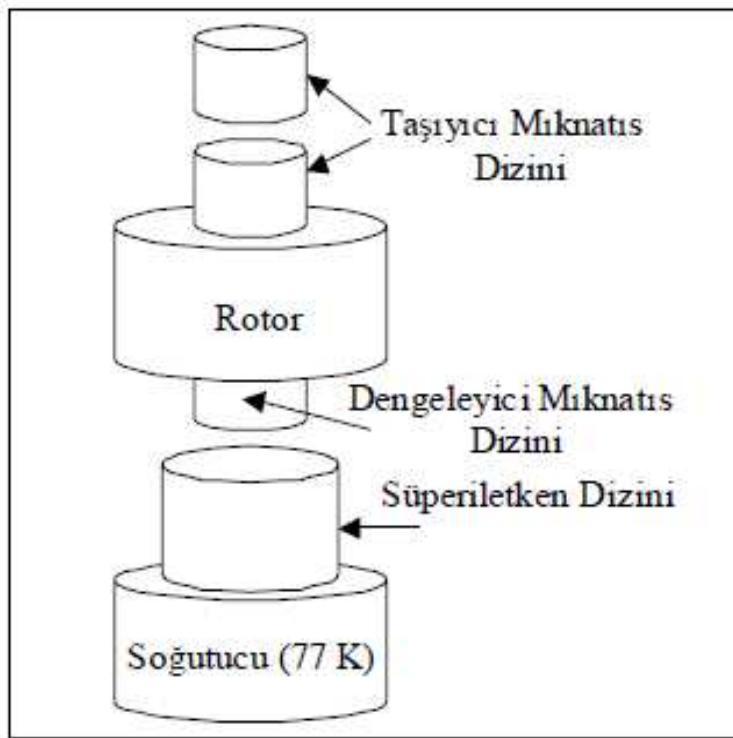


Şekil 2.2. Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı

Süperiletkenlik olayını teorik olarak açıklamak için de birtakım gelişmeler kaydedildi. Bununla ilgili ilk sezgisel teori, Fritz ve Heinz London tarafından 1935 yılında geliştirilmişti. Ancak oldukça fazla kabul gören, süperiletkenliğin asıl doğasını ve kökenini açıklayan ilk teori, 1957'de Amerikalı Fizikçiler John Bardeen, Leon Cooper ve John Schieffer (BCS) tarafından geliştirildi. Onlara 1972'de Nobel ödülü kazandıran BCS teorisi, matematiksel olarak karmaşıktır ve süperiletkenliği, elementler ve basit alaşımlar için mutlak sifıra yakın sıcaklıklarda açıklar. Yani daha

yüksek sıcaklıklarda ve farklı süperiletken sistemler için, süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu tamamiyle açıklamada yetersizdir [55].

Bu sistemlerde depolama şekli en basit anlatımla, süperiletken bobin içerisindeki akan akım ile oluşan manyetik alan içerisinde enerjinin depolanmasıdır. Süperiletken manyetik enerji depolama (SMES) sisteminin temel olarak içinde şu bileşenler vardır; süperiletken bobin (cryostat), enerji dönüşüm sistemi (bobin içi ve dışına enerji transferi için) ve soğutma sistemidir (Şekil 2.3).

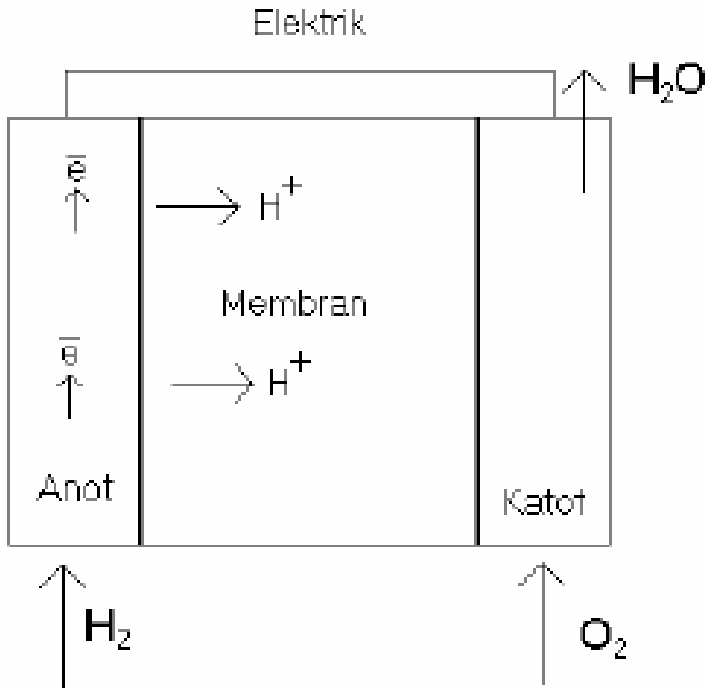


Şekil 2.3 Süper iletken manyetik taşıyıcının şematik görünümü [56]

SMES'nin avantajları, çok yüksek verimlilik (yaklaşık % 97-98), çok kısa sürede isteklere cevap verme (20-30 ms), aktif ve reaktif gücün bağımsız kullanılabilmesi, uzun ömürlü olmaları diye sıralanabilir. Yukarıda bahsedilen özellikleri ile birçok alanda kullanılan depolama tekniğidir. Özellikle elektrik şebeke sisteminde pik yüklerin karşılanması, frekans kontrolü, sistem kararlılığı ve yük akışı kontrolü gibi önemli noktalar için kullanılacak özellikleri ile diğer depolama tekniklerinden ayrılan yegane depolama birimi denilebilir [57].

2.3. Yakıt Pilleri

Yakıt pili anot elektrot, elektrolit membran ve katot elektrottan oluşur. Yakıt pilinde yakıt olarak hidrojen kullanılır. Hidrojen oksijenle reaksiyona girer ve yan ürün olarak su ortaya çıkar. Hidrojen yakıt pilinin anot kısmında proton ve elektronlarına ayrılır. Elektrolit yalnızca protonların geçmesini sağlarken elektronların geçmesine izin vermez. Elektronlar anottan katota bir dış devre yardımıyla giderken bu sırada elektrik üretilir. Katotta elektrolit içinden geçen protonlar, katoda gelen elektronlar ve oksijenle reaksiyona girerek su ortaya çıkar. Yakıt pillerinde hidrojen kullanımıyla yalnızca su ortaya çıkar. Hidrokarbonlu yakıtların kullanılmasıyla CO₂ de çıkar (Şekil 2.4).

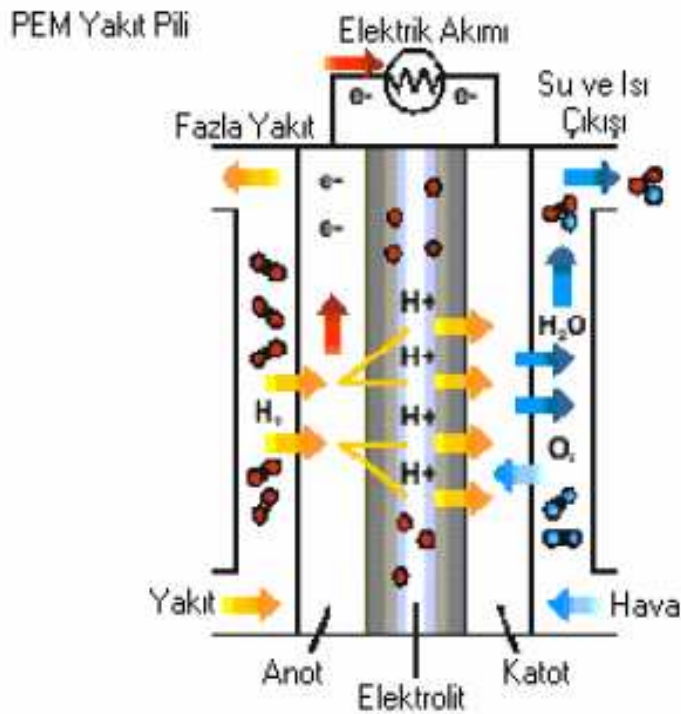


Şekil 2.4. Bir yakıt pilinin temel işlevi

2.3.1. Yakıt pili çeşitleri

2.3.1.1. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMFC)

PEM yakıt pilindeki anot ve katot karbondan yapılır. Elektrolit genellikle florlu sülfonik asit polimer elektrolittir. Bu tip elektrolit elektron yalıtkanı olarak hareket ederken hidrojen iyonlarının (H^+) iletimine izin verir. Sülfonik asit molekülleri elektrolite kimyasal bağla protonların elektrolit içinden serbest biçimde hareket etmesi için bağlanır. Yüksek elektrolit su içeriği kabul edilebilir iyon iletkenliği için istenir. PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığını suyun çalışma sıcaklığının altında olması sınırlar. Çalışma sıcaklığı $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle pahalı platin olan katalizörler, elektronların reaksiyon hızlarını yükseltmek için anotta ve katotta kullanılabilirler.



Şekil 2.5 PEM Yakıt pili bölümleri

Şekil 2.5 PEM yakıt pilini göstermektedir. PEM yakıt pili içinde hidrojen oksijenle reaksiyona girer ve su ortaya çıkar. Anotta hidrojen, H^+ ve elektronlarına ayrılır. Hidrojen iyonları anottan katoda elektrolit içinden geçerken elektronlar anottan dış

bir devre yardımıyla katoda geçerek bir elektrik akımı oluşturur. Katotta ise oksijen, H^+ ve elektronlarla reaksiyona girerek su oluşturur. Tüm reaksiyon ekzotermiktir. Hidrojen ya direk hidrojen sağlanmasıyla ya da dışarıdan yakıt işleme ünitesi tarafından yakıt piline sağlanır. Eğer yakıt işleme ünitesi kullanılırsa sistemden karbon monoksidin (CO) kaldırılması istenir. Platin katalizör özellikle 120 °C'den daha düşük sıcaklıklarda karbon monokside karşı oldukça reaktiftir. PEM yakıt pili çalışma sıcaklıklarında, CO öncelikle platin katalizör yüzeyde emilir. Böylelikle hidrojen H^+ ve elektronların elde edilme miktarını azaltır. PEM yakıt pili içinde kullanılan yakıtta CO içeriği 10 ppm'den çok olmamalıdır.

2.3.1.2. Fosforik asit yakıt pili (PAFC)

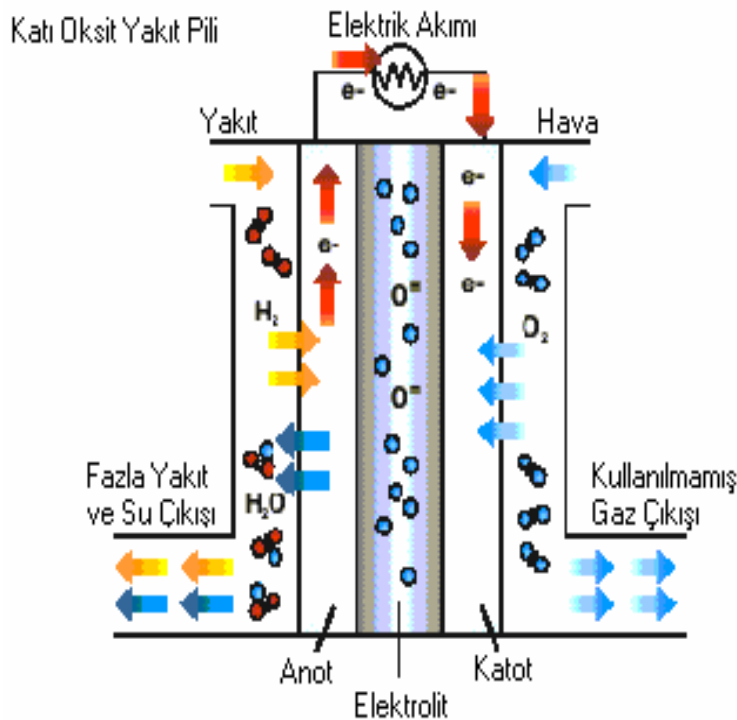
Fosforik asit yakıt pili platin katalizör parçacıkları tutmak için karbon siyahı içeren karbon kağıdından yapılmış anot ve katottan oluşur. Elektrolit silisyum karbür bağlanmış politetrafloretillen'dir. PAFC çalışma sıcaklığı 150 ile 220 °C arasında değişir. Fosforik asit çok iyi iyonik iletkenliğe ve oldukça iyi dayanıklılığa sahiptir. 150 °C 'nin altında fosforik asit zayıf iyonik iletkenliğe sahipken, 220 °C 'nin üstünde fosforik asit dayanıksız olur. Anot ve katotta platin katalizörün, PAFC'nin çalışma sıcaklığında kimyasal reaksiyonu artırmak için istenir. PAFC elektrotlar su geçirmez karbon kağıdından oluşan geri dönüşlü tabakaya sahiptir. Reaksiyonlar PEM yakıt piliyle aynıdır. Direk hidrojen veya yakıt işleme ünitesi tarafından üretilen hidrojen PAFC de kullanılabilir.

Eğer yakıt işleme ünitesi kullanılırsa CO'in kaldırılması gerekir. Çünkü PAFC 150 °C'in üzerindeki sıcaklıklarda çalışma da platin katalizör yakıt içinde %1 CO'ya tolerans gösterebilir. Hidrojen sülfür (H_2S) ve karbonil sülfür (COS) platin yüzeyinde toplanır. Hidrojenin oksitlenmesi için gereken aktif bölgeler kapanmış olur. Anot egzoz gazı yakıt işleme ünitesi için gereken ısı girişini sağlamak için yakılır. Yüksek çalışma sıcaklığı PAFC çalışmasını etkilerken istenen çalışma sıcaklığını gerçekleştirmek için uzun çalıştırma zamanı istenir. İstenen yakıt pili grup sıcaklığını sürdürebilmek için ısı yönetimi grup içinde soğutma kanallarından akan sıvı veya soğutucu hava tarafından gerçekleştirilir. PAFC için aşınma problemdir. PAFC yakıt pili içinde karbon ve platin parçaların aşınmasını önlemek için her bir pil 0,8 voltun

altında çalışmak zorundadır. Su yönetimi PAFC'leri için problem değildir. Çünkü fosforik asit PAFC çalışma sıcaklığında yeterli iyonik iletkenliğe sahiptir. PAFC sistemlerinin diğer güç üretim metotlarıyla ekonomik olarak rekabeti başarması için PAFC sistemlerinin güç yoğunluğunu artırmak ve maliyetleri düşürmek gerekiyor. Katalizör ihtiyacının azaltılması ve iki kutuplu levha maliyetlerinin düşürülmesi için önemli olan yüksek voltaja dayanabilecek aşınmaya dirençli maddelerin geliştirilmesi gerekir.

2.3.1.3. Katı oksit yakıt pili

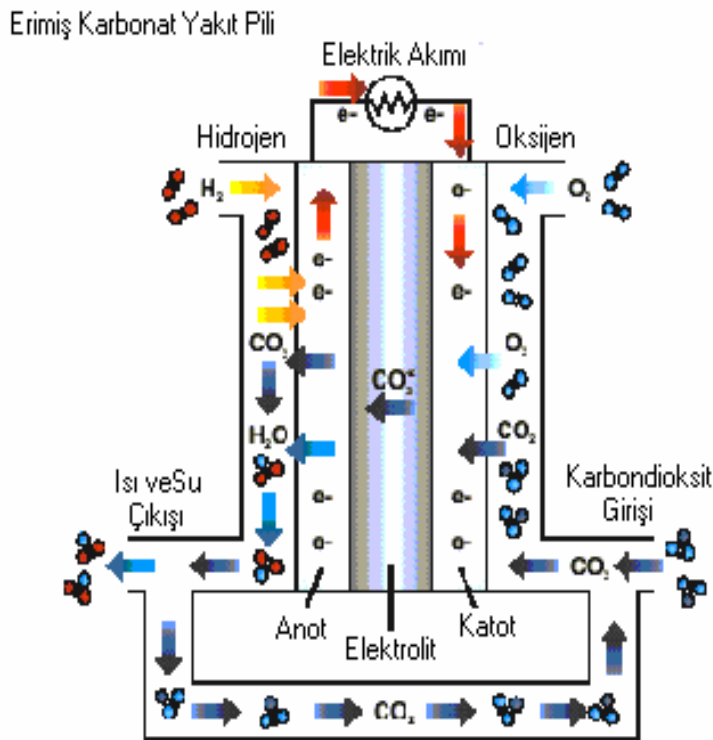
Katı oksit yakıt pili anodu nikelidir. Katot lantan mangan karışımıdır. Oksijen iyonlarının (O^{2-}) elektrolitten geçmesiyle iyonik iletkenlik sağlanır. Katı oksit yakıt pili genellikle $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çalışır. Elektrolit sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde olması O^{2-} taşınması için gerekli aktivasyon enerjisine ulaşmak için ve yeterli iletkenliği sağlamak için gereklidir. Şekil 2.6, katı oksit yakıt pilini göstermektedir.



Şekil 2.6. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi

2.3.1.4. Erimiş karbonat yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt pili nikel alaşımlı anot, nikel oksit katot ve LiAlO_2 seramik elektrolit yardımcı matrisinden oluşur. Elektrolit lityum, sodyum ve/veya potasyum alkali karbonatların bileşiminden oluşur. Erimiş karbonat yakıt pili çalışma sıcaklığı $600\text{ }^\circ\text{C}$ ile $700\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişir. Bu sıcaklıklarda alkali karbonatlar son derece iletken erimiş tuz şeklindedir. Anot ve katot içindeki nikel erimiş karbonat yakıt pilinin yüksek çalışma sıcaklığı sayesinde kimyasal reaksiyonları yeterli düzeye artırır. Karbonat iyonları iyonik iletkenliği sağlar. Şekil 2.7, erimiş karbonat yakıt pilini göstermektedir.



Şekil 2.7. Erimiş karbonat yakıt pili çalışma prensibi

Anottaki hidrojenin karbonat iyonları tarafından oksitlenmesiyle su, CO_2 ve elektronlar üretilir. Elektronlar anottan katoda bir dış devre yardımıyla gider. Katotta oksijen ve CO_2 , elektronlarla reaksiyona girerek karbonat iyonları üretir. Anot egzozu CO_2 ve su şeklindedir. CO_2 , katoda O_2 indirgenmesi esnasında kullanılmak üzere yol alır. Tüm reaksiyon ekzotermiktir.

Erimiş karbonat yakıt pili geniş yakıt bileşiminde çalışabilir. Çünkü oldukça yüksek sıcaklıkta çalışması (650°C) ve katalizör olarak platin kullanmadığı için, yakıt işleme ünitesi tarafından üretilen CO yakıt pilinde kullanılabilir. Anotta hidrojenin oksitlenmesi CO oksitlenmesinden çok hızlı meydana gelir. Üretilen su anotta su-gaz değişim reaksiyonu ile CO ile reaksiyona girer. Bu reaksiyonla yakıt pili için ek hidrojen üretilmiş olur. Anot egzoz gazının yanması yakıt işleme ünitesi için gerekli ısı girişini sağlar. Yüksek sıcaklıkta çalışma aynı zamanda yakıtın içten buhar dönüştürme işlemine yardım eder. Erimiş karbonat yakıt pilinde içten dönüştürülebilen yakıtlar metan, metanol, propan, nafta'dır. Yakıt pili reaksiyonu içten dönüştürme işlemi için ihtiyaç duyulan ısı girişini sağlamasıyla erimiş karbonat yakıt pili çalışma sıcaklığı dengelemek için gereken soğutma ihtiyacını azaltır.

2.3.1.5. Alkali yakıt pilleri

Alkali yakıt pilleri 100-250 °C sıcaklık aralığında çalışır. Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. İyonik iletkenlik, hidroksit (OH⁻) iyonlarının elektrolit içinden geçirilmesiyle sağlanır. Uzay uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Kirleticilere karşı duyarlı olduğu için sadece saf hidrojen kullanılır. Çünkü elektrolit, CO₂ ile reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşturur. Böylelikle elektrolit azalmış olur [57].

2.4. Birincil Piller

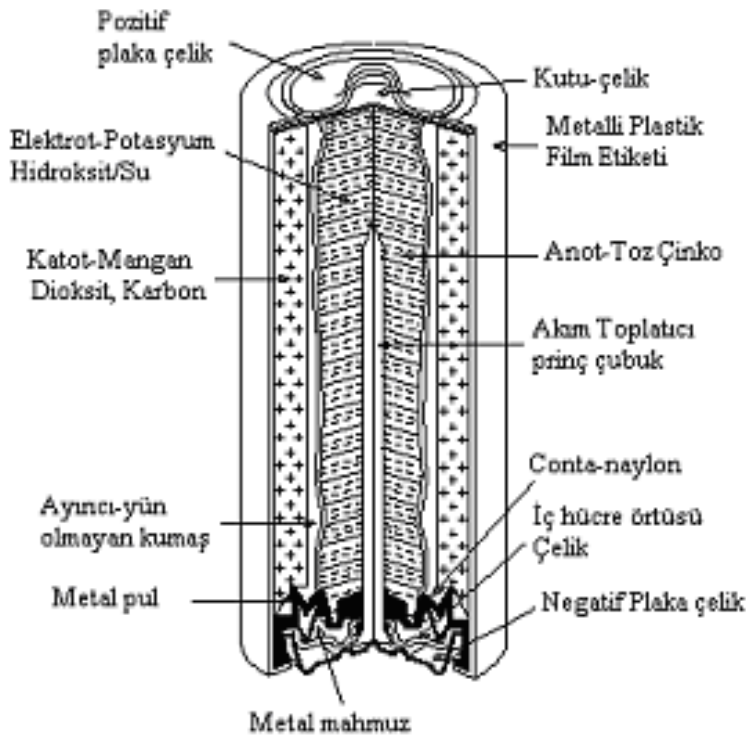
2.4.1. Kuru piller

Kuru piller kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, kurşun, lityum ve çinko gibi çeşitli metalleri içeren potansiyel tehlike arz eden elektroliz hücrelerinden ibarettir. Piller ayrıca pil içindeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için başka kimyasal maddeler de içerir. Mesela cıva, birincil hücrenin çinko anoduna ilave edilir (alkali ve çinko-karbon pillerde). Böylece korozyon problemi ve potansiyel patlayıcı hidrojen gazının oluşumu engellenmiş olur. Ayrıca, cıva pilin kendiliğinden boşalmasını önler. Diğer pil bileşikleri, grafit, pirinç, plastik, kağıt karton ve çeliktir.

2.4.2. Alkali piller

Alkali pillerin anodunda yüksek-yüzey alanlı çinko tozu, katodunda ise yüksek kaliteli mangan dioksit (MnO_2) bulunmaktadır. Elektroliti pelteleştirmek için bir selüloz türevi kullanılır. Elektrolit, potasyum hidroksittir. Alkali piller, aktif katot maddesi olarak cıva oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag_2O) gibi maddeleri de kullanılır. Pil hücresinde enerji üretimi için gerçekleşen reaksiyonu,

$Zn + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Mn_2O_3$, şeklinde yazabiliriz. Alkali pillere ait detay dizaynı Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Alkali pilin kısımları

Alkali pillerde 1985 yılında pilin ağırlığının %1’i oranında cıva bulunurken son zamanlarda bu değer % 0,025-0,0001 oranına düşürülmüştür. Alkali pillerin her birinde 25 mg’dan fazla cıva olması istenmez. Son zamanlarda özellikle cıva içermeyen alkali pilleri üzerinde yoğun çalışmalar devam etmektedir. Cıvaya ilaveten alkali piller kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, indiyum, demir, nikel, kalay, çinko ve magnezyum gibi metalleri de içermektedir. Kullanılmayan alkali piller kuru ve soğuk yerlerde depolanmalıdır. Alkali pil kullanılan cihaz 30 günden

fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup deşarj olmasına neden olunmamalıdır. Alkali pillerde Tablo 2.1’de verilen sınır değerlerinin üzerinde ağır metal olması istemez.

Tablo 2.1. Alkali pillerdeki ağır metallere

Ağır Metal	Alkali Pil (mg/L)
Arsenik	0,053
Baryum	0,1
Kadmiyum	0,025
Krom	0,01
Kurşun	0,04
Cıva	0,025
Selenyum	0,05
Gümüş	0,01

Alkali pili kendi kendine yılda % 2 oranında deşarj olur. Alkali pilleri, yüksek oranda enerji tüketen cihazlarda (dijital kameralar gibi) verimli olarak kullanmak mümkün değildir. Düşük oranda enerji tüketen aletlerde (radyo ve saat gibi) çok verimli şekilde kullanılır. Ancak son zamanlarda yüksek oranda enerji tüketen aletler için de alkali piller geliştirmiştir. Alkali piller yanlış kullanıldığı veya hasar gördüğü zaman pil içindeki alkali madde sızar ve ellere veya göze temas ettiğinde yanmasına neden olur.

2.5. İkincil Piller

2.5.1. Kurşun-asit pili

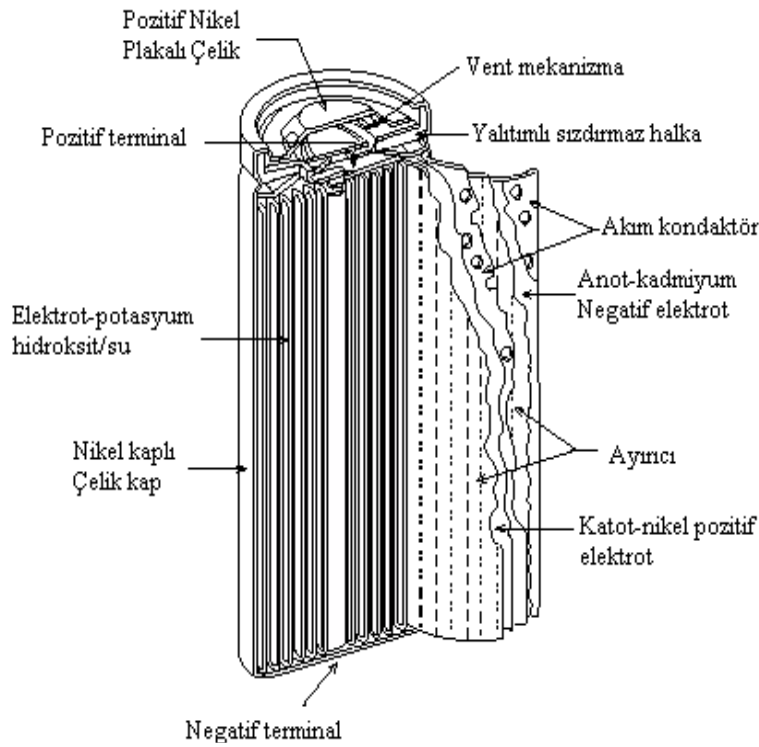
Kurşun-asit aküler ıslak piller olarak bilinir. Kurşun asit piller (aküler) otomobillerde, motosikletlerde, botlarda ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve tutuştırma amacı ile kullanılır. Kurşun asit pilleri (aküleri), sülfürik asit elektrolitleri içinde kurşun ve kurşun oksit elektrotları içerir. Bir otomobil kurşun-asit aküsü ortalama 8 kg kurşun ve 0,454 kg sülfürik asit içerir. Anotta kurşun oksit, katotta ise kurşun bulunmaktadır. Kurşun-asit akü % 64 Pb, % 5 polipropilen, % 28,3 H₂SO₄, % 2,7 diğer maddelerden oluşturmaktadır.

Akü deşarj olurken, $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb} \Rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonu gerçekleşir. Şarj olurken ise, $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}$ reaksiyonu gerçekleşir. Kurşun ızgaralar çoğunlukla antimonludur. Antimon kurşunun sertliğini artırır ve etkin maddelerin ızgaralara daha iyi tutulmasını sağlar. 12V-44Ah-210 A sert lastik kasalı bataryanın bileşeninde, % 58,8 kurşun içeren maddeler, % 17,7 sert lastik, %26,2 sülfürik asit ve % 2,3 civarında ayırıcılar (PVC) gibi maddeler bulunmaktadır. Bu tür bataryaların ağırlığı ise yaklaşık olarak 15 kg'dır. 12V-44Ah-210 A polipropilen kasalı bataryanın bileşeninde, % 63,9 kurşun içeren maddeler, % 5,0 polipropilen elemanlar, % 26,6 sülfürik asit ve % 2,5 civarında ayırıcılar (PP, PVC, Selüloz) gibi maddeler içermektedir. Polipropilen kaplı akülerin ağırlığı yaklaşık olarak 13-14 kg'dır. Kurşun taşıyan bileşenlerin % 44'ünü metal ızgara, kutuplar ve köprüler, % 56'sını ise pasta oluşturmaktadır. Metal ızgara, kutuplar ve köprülerin % 96-98'i kurşun, % 2-4'ü antimon ve % 0,5'i ise kalsiyumdan oluşmaktadır. Pasta ise % 60 PbSO_4 , % 19 PbO (PbO_2) ve % 21 Pb 'den oluşmaktadır.

2.5.2. Nikel-kadmiyum pili

Nikel Kadmiyum pilleri piyasada Ni-Cd veya "Ni-Cads" sembolleri altında satılmaktadır (Şekil 2.9). Bu pillerdeki reaksiyonu;

$2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd} \Leftrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$ şeklinde yazmamız mümkündür.



Şekil 2.9. Nikel-kadmiyum pili.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$, CdI_2 kaplı yapıya sahiptir. NiOOH , karmaşık ve çok fazlı bir maddedir. Bu önemli bir avantajdır. 1000 defa şarj imkanı sağlar ve kendi kendine deşarj olmaksızın uzun zaman kalmasını sağlar. Aşırı şarj, kadmiyum hidroksitin elektrotu pasifleştirilmesine neden olur. Bu pillerde kadmiyum miktarı % 11 ile 20 arasında değişir. Kullanılmış Nikel-kadmiyum piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Geri dönüşüm merkezlerinde eskisi getirilmeyen nikel-kadmiyum pillerin yenisi verilmemesi geri dönüşüm metotlarından biridir. Dünyada son 30 yılda Ni-Cd pili üretiminde 16,000-18,000 ton kadmiyum tüketilmiştir. Dünyada üretilen kadmiyumun 2/3'ü Ni-Cd üretiminde kullanılmıştır. Ni-Cd pillerin 3/4'ü küçük boyutludur. Ev aletlerinde, güç gerektiren makinalarda ve aydınlatmalarda kullanılmaktadır. Geriye kalan 1/4'ü ise büyük endüstriyel hücre tipi bataryalardır. Çöp depolama alanlarındaki kadmiyumun % 50 si Ni-Cd pillerden ileri gelmektedir. Nikel kadmiyum pillerin yerine mümkünse kadmiyum içermeyen nikel metal hidrür veya lityum iyon piller gibi alternatifleri kullanılmalıdır.

2.5.3. Nikel-metal hidrür pili

Nikel metal hidrür hücrelerde (Ni-MH veya NiMH), azot metal hidrür elektrottur ve proton oluşturmak için okside olabilen indirgenmiş hidrojenin katı kaynağı gibi hizmet eder.

Toplam reaksiyonu;

$NiOOH + MH \Leftrightarrow Ni(OH)_2 + M$ şeklinde yazabiliriz.

Anotlar, hidrojen depolama kapasitesine sahip metal alaşımıdır. Anot olarak bir metal alaşımı kullanılır. Kullanılan metaller, V, Ti, Zr, Cr, Co ve Fe'dir. Ticari Ni-MH pillerinin elektroliti, 6 M KOH çözeltisidir. Ni-MH pilleri kendi kendine boşalma hızları yüksek olan pillerdir. Ayda % 20-25 oranında kendi kendine boşalır. Ni-Cad pillerinin aksine Ni-MH pilleri toksik metaller içermez. Özel olarak bertaraf edilmesine gerek yoktur. Ni-MH pilleri Ni-Cad pillere göre daha büyük kapasiteye (D boyut hariç) sahiptir. Ni-MH piller farklı boyuttaki Ni-Cad'den % 40 daha yüksek ömre sahiptir [58].

2.5.4. Lityum iyon piller

Lityum-iyon bataryaların keşfi 1970'lerin sonunda Oxford Üniversitesi'nde lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) ve lityum-nikel oksit ($LiNiO_2$) bileşikleri üzerinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır. Bu oksit elektrotlar metalik lityum negatif elektrotuna karşı pozitif elektrot olarak organik bir elektrolitin içinde kullanıldığında 4 V'luk bir hücre elde edilmiştir. İki elektrot arasında lityum iyonlarının gidip gelmesi ile bu kadar yüksek bir hücre geriliminin oluşabileceğini anlayan Sony şirketi araştırmacıları 1991 yılında lityum-iyon hücrelerini geliştirdiler. Bu hücre hiç lityum metali içermediğinden şarj edilirken güvenliydi. Negatif elektrot olarak akım toplayıcı bir bileşiğin kullanılması neticesinde kaçınılmaz olarak hücre geriliminin miktarı elektrotta bozulan lityumun serbest enerjisine karşılık daha az olacaktır. Yine de, negatif elektrottaki 1 V kaybına rağmen hücre gerilimi 3 V olur. Sonuçta düşük gerilimli hücreler ile lityum metalinin bulunmadığı daha basit sistemler arasında bir değiş-tokuş vardır. Daha sonra negatif elektrot olarak yüksek yüzey

alanına sahip kömür gibi amorf bir madde ya da grafit formunda karbon kullanımı tercih edilmeye başlandı.

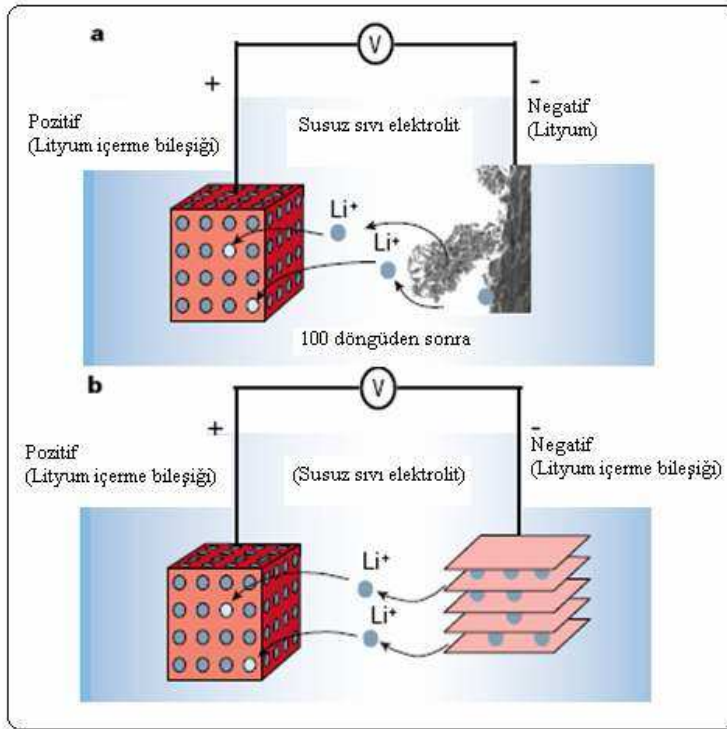
Lityum iyon pili bu denli önemli yapan özellikleri diğer pillere nazaran daha fazladır. Temelde bunun nedeninin bir kısmı taşınabilir elektronik donanım pazarının muazzam genişlemesi bir kısmı da bataryanın aranan özellikleridir. Lityum-iyon batarya özellikleri özet olarak şunlardır;

1. Yüksek enerji: gravimetrik enerji yoğunluğu; yaklaşık 202 Wh/kg; volumetrik enerji yoğunluğu yaklaşık 300 Wh/dm³,
2. Yüksek ortalama çalışma gerilimi (3,6 V),
3. Mükemmel şarj-deşarj özellikleri, bunun yanı sıra 500 çevrimden fazlasına olanak vermesi,
4. Bekleme durumunda kabul edilebilir derecede düşük kendi kendine-deşarj (<% 10/ay).
5. Ni-Cd bataryalarda bulunan hafıza etkisinin olmaması,
6. Kalan kapasitenin bataryanındeşarj eğrisinin incelenerek kolay bir şekilde tanımlanabilmesi,
7. Lityum metali kullanan denk hücrelerden daha güvenli olması, özel taşıma düzenlemeleri gerektirmemesi,
8. Hızlı şarj olanağı (örneğin; 2-3 saat),

Tüm bataryalarda olduğu gibi bazı istenmeyen özellikleri de vardır. Örnek olarak negatif elektrotta lityum metalinin LiC₆ ile yer değiştirmesi önemli miktarda spesifik enerjinin kaybolmasına yol açar. Şarj koşullarının kontrolünde son derece dikkatli olunmalıdır. Özellikle şarj geriliminin limiti LiCoO₂ için 4,2 V; LiNiO₂ için ise 4,1 V'yi geçmemelidir. Bir diğer sorun, 100 °C'nin üstünde ısıtılması veya aşırı-şarj edilmesi durumunda şarj edilmiş pozitif elektrotların oksijen gazı çıkışı ile bozunmasıdır [59].

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLER ve BİLEŞENLERİ

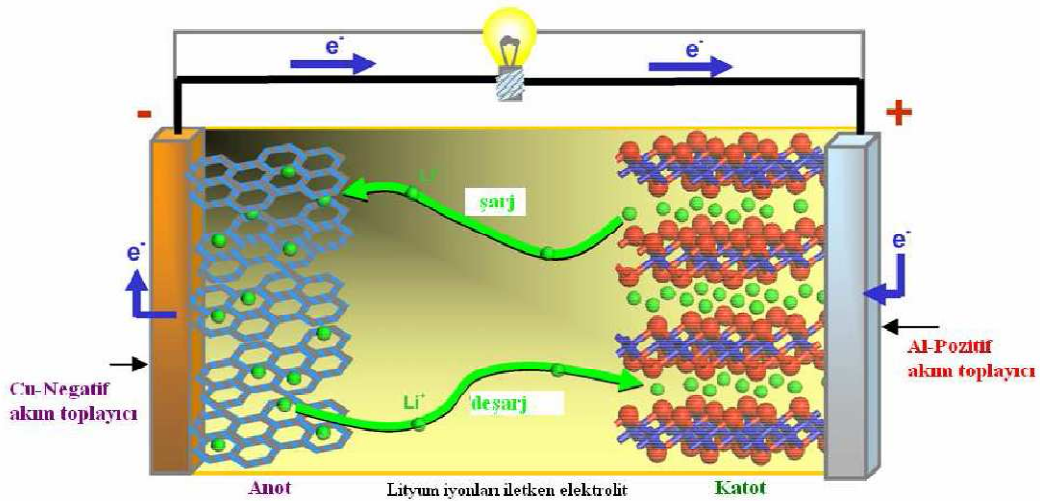
Metallerin en hafifi olan lityum; yüksek enerji yoğunluğu, spesifik kapasite ve yükseltgenme potansiyeline, geniş çalışma sıcaklığı aralığına ve düşük kendiliğinden boşalma oranına sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle metalik lityumun, doldurulabilir lityum pillerde anot aktif madde olarak kullanılması avantajlı görünmektedir. Ancak döngü sayısı arttıkça metalik lityumun katoda doğru dentritik büyümesi sonucu oluşan kısa devre, pilin kısa sürede yüksek sıcaklığa çıkmasına ve patlamaya neden olmaktadır. Lityumun anot aktif madde olarak kullanıldığı şarj edilebilir lityum piller, oluşan bu güvenlik problemi nedeniyle 1991 yılında piyasadan geri çekilmiştir [60]. Lityum pillerde bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine geçen yeni anot aktif maddeler (grafit, metal alaşımları ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerinin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olmasına karşın bunların kullanıldığı pillerde güvenlik problemi ortadan kalkmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı şarj edilebilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dentritik büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Metalik lityum (a) ve grafit veya bir içerme bileŒinin anot olarak kullanıldığı (b) doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki deđiŒme

3.1. Lityum İyon Pillerin alıŒma Prensibi

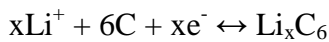
İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliŒtirilerek piyasaya srlmŒtr [61,62]. Sony tarafından geliŒtirilen lityum iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek voltaj değerine sahip olup anot aktif madde olarak grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip LiCoO_2 içerme bileŒinin kullanıldığı bir pildir. Şekil 3.2’de grldğu gibi bir lityum iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar Œarj (dolma) sırasında katottan anoda doğru ve deŒarj (boŒalma) sırasında ise anottan katoda doğru göç eder. Bu göç sırasında elektronlar dıŒ devrede lityum iyonları ise elektrolit içinde hareket eder. Dolma ve boŒalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili veya salıncak pil de denir [63].



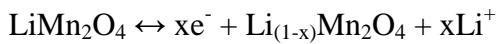
Şekil 3.2. Bir lityum iyon pilinde şarj ve deşarj işlemlerinin şematik gösterimi [12]

Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 3.2'de görüldüğü gibi içirme (konuk-konak) tepkimesi şeklinde yürümektedir. Buna göre bir lityum iyon pilin enerji depolama mekanizması kısaca şöyle açıklanabilir: Şarj esnasında katottaki (LiMn₂O₄ gibi) lityum, lityum iyonuna yükseltgenerek elektrolite geçer ve devamında ise lityum iyonu indirgenerek anodun (grafit gibi) yapısına girer. Deşarj esnasında ise yükseltgenerek anottan ayrılan lityum iyonu indirgenerek katodun yapısına girer. Dış devreden ise dolma ve boşalma sırasında lityum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçer. Söz konusu anot ve katottaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir:

Anot reaksiyonu:

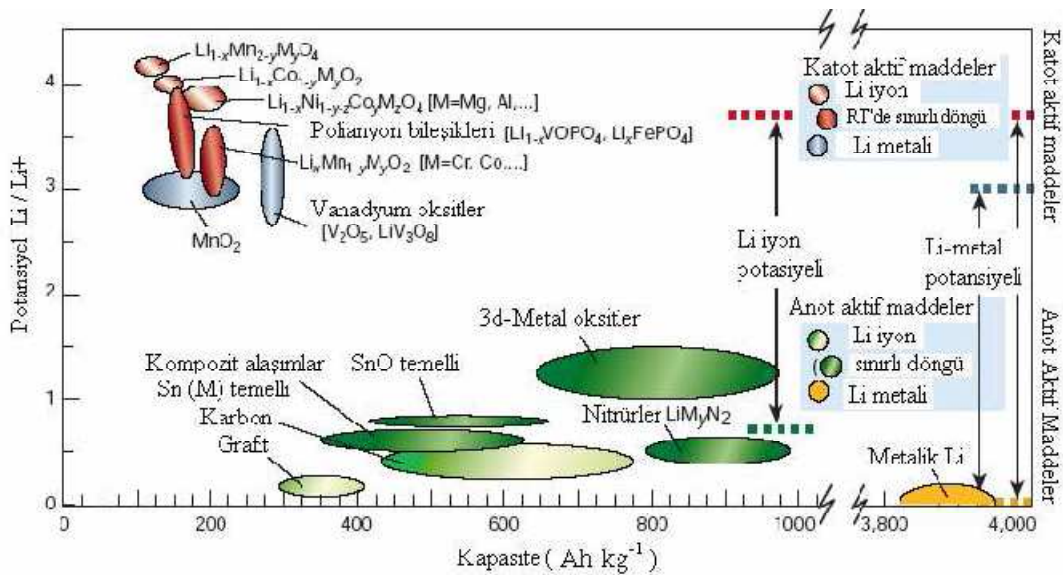


Katot reaksiyonu:



İçirme bileşikleri (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır [64].

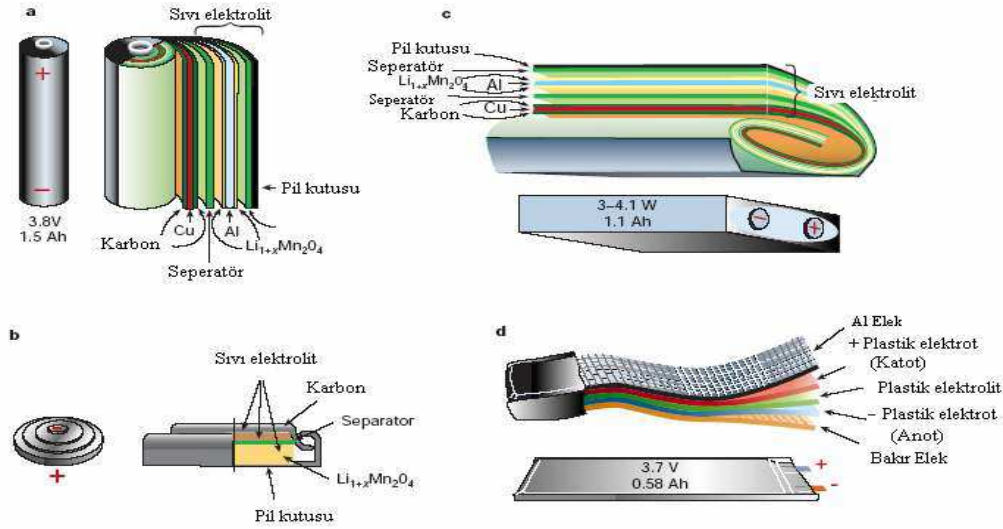
İçerme bileşikleri, tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadırlar. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Katot aktif madde olarak LiCoO_2 [65], LiNiO_2 [66], LiMn_2O_4 [67–71] ve LiFePO_4 [72–77], anot aktif madde olarak da çoğunlukla karbon kullanılmaktadır. Lityum metaline göre lityum içerme bileşiklerinin voltaj değerleri Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Li/Li⁺ çiftine göre bazı lityum içerme bileşiklerinin elektrot potansiyelleri [54]

3.2. Bir Lityum İyon Pilin Bileşenleri

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayırıcı ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve Şekil 3.4'te görüldüğü gibi silindirik, prizmatik, düğme ve ince film olmak üzere üç farklı tipte üretilmektedir.



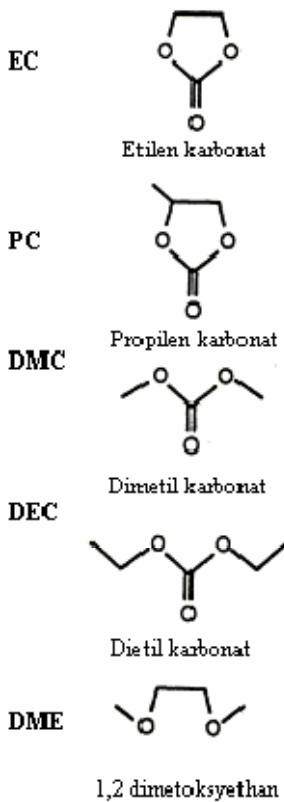
Şekil 3.4. a) Silindirik, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [53]

3.2.1. Elektrolitler

Doldurulabilir lityum iyon pillerde ortalama dolma veya boşalma gerilimi $\sim 3V$ aralığında olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunması nedeniyle kullanılamaz. Bunun yerine, $LiClO_4$ gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat (PC) ya da etilen karbonat (EC) gibi organik sıvılardaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal pencere aralığına sahip olması nedeniyle elektrolit olarak kullanılır. Susuz bir elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır [78]. Şekil 3.5’de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir. Doldurulabilir lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklığı aralığı genelde -20 ile $+60^\circ C$ arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan çözücüler tercih edilir. Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketliliği (mobilité) ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. PC ve EC gibi halkalı karbonik asit esterlerinin dielektrik sabitlerinin yüksek olmasına rağmen moleküller arası etkileşim nedeniyle viskoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük viskozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilir. Diğer yandan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterlerin dielektrik sabiti ve viskozitelerinin oldukça düşük olmasına rağmen lityum iyonlarının moleküller arası hareketini fazla kısıtlamazlar. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kulombik kuvvet artarak komşu molekülde makul

ölçüde iyonik ayrışmaya neden olur [100]. Yüksek performanslı pillerde arzu edilen özelliklerin elde edilmesi için pratikte iki ya da ikiden fazla çözücü karıştırılarak kullanılır.

PC esaslı elektrolitin grafit anot ile temas ettiğinde bozunması nedeniyle Yamaki ve arkadaşları EC/DEC çözücü karışımını önermektedirler [78]. Ayrıca, lityum karbonatın karbon yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu bulunmuştur.



Şekil 3.5. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri

EC ve diğer çözücü karışımlarının iletkenliği Tablo 3.1’de verilmiştir. Bu sistemlerin iletkenliği yaklaşık 10^{-2} S.cm⁻¹’dir. Karbonatlı çözücü karışımının kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliği, lityum tuzunun türüne bağlı olmasına rağmen, genelde DME’nin çözücü olarak kullanıldığı elektrolitlerin iletkenliklerinin yaklaşık yarısı kadardır. Elektrolit bileşiminin karbonun dolma-boşalma performansına olan etkisi yaygın bir şekilde incelenmiştir [100]. Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm’den düşük olmalıdır [101]. Seçilen elektrolit yanmayan, üst gerilim sınırının 5 V’dan büyük olduğu geniş

bir elektrokimyasal pencereye sahip ve anot ve katot aktif maddesi ile uyumlu olan bir elektrolit olmalıdır. Termal kararlılık ve dönüşümlü voltametri gibi yapılan birçok çalışma sonunda LiPF_6 esaslı organik elektrolitlerin, ticari el tipi elektronik ürünler için en çok tercih edilen tuz olduğu bulunmuştur.

Tablo 3.1. Etilen karbonat ile farklı çözücülerin 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri

Elektrolit Tuzu (1 mol/dm ³)	EC+Çözücü (Hacimce 1:1)	Spesifik iletkenlik (mS/cm)
$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	DME	13,3
	DMC	9,2
	DEC	6,5
	MP	10,8
LiCF_3SO_3	DME	8,3
	DMC	3,1
	DEC	2,1
	MP	3,7
LiPF_6	DME	16,6
	DMC	11,2
	DEC	7,8
	MP	13,3

3.2.2. Katot

1970'li yılların ortasında Wittingham, yüksek güç yoğunlu ve spesifik kapasiteye sahip olan susuz doldurulabilir pillerde TiS_2 'nin katot aktif maddesi olarak kullanılmasını önermiştir. İyi bir metalik karaktere sahip olan bu bileşik, lityumla katılma-ayrılma bileşiği oluşturmak üzere tersinir tepkime vermektedir. 1-10 mA/cm² aralığında akım yoğunluğu ve 2 V üzerinde sabit boşalma gerilimine sahip olmasına rağmen susuz pillerdeki güçlükler ve lityum elektrot üzerinde birikme, ticari $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{Li}$ pilinin düğme boyutunda geliştirilmesini engellemiştir. 1980'li yıllarda tabakalı yapıdaki LiCoO_2 bileşiğinin katot aktif maddesi olarak kullanılması önerildi [102]. $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ pilinin ölçülen açık devre gerilimi Li_xTiS_2 'ninyaklaşık iki katıdır. Bu değer kullanılarak hesaplanan teorik enerji yoğunluğu ise 1,1 kWh/kg'dır. LiCoO_2 bileşiğinin katot aktif madde olarak ticarete kullanılmaya başlanması 10 yıl

sürmüştür. LiCoO_2 bileşiğinin kristal yapısı TiS_2 bileşiğinden daha karardır [100]. Doldurulabilir lityum pillerde kullanılan katot aktif madde şu özelliklere sahip olmalıdır;

1. Boşalma tepkimesinin Gibbs serbest enerjisi büyük negatif değere sahip olmalı (yüksek deşarj potansiyeli),
2. Molekül ağırlığı düşük olmalı ve yüksek miktarda lityum ile konak-konuk tepkimesi verebilmeli (yüksek enerji kapasitesi),
3. Lityumun kimyasal difüzyon katsayısı yüksek olmalı (yüksek güç yoğunluğu),
4. İçerme tepkimesi sırasında kristal yapıdaki değişme ya çok az olmalı ya da hiç değişmemeli (yüksek döngü sayısı),
5. Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli, çevre dostu olmalı ve kimyasal açıdan kararlı olmalı,
6. Elektrolit içerisinde çözünmemeli,
7. Kolay işlenebilmeli [78].

3.2.3. Seperatörler

Lityum iyon pillerde anot ve katot arasında iletkenliği sağlaması amacıyla birtakım ayırıcı membranlar (seperatörler) kullanılmaktadır. Pillerde kullanılan seperatörlerin asıl görevi, pozitif ve negatif elektrotların sırasıyla katot ve anot olarak kalmasını sağlamak ve elektrokimyasal hücre içerisinde iyon akışına izin vererek akımın oluşmasına imkan verip, elektriksel kısa devre oluşmasını engellemektir. Seperatörler, sıvı elektrolite sahip pillerde önemli bir yere sahiptir. Bu tip pillerde seperatör, iyonik geçişi mümkün kılarken, elektrotların fiziksel temasını engellemek amacıyla pozitif ve negatif elektrot arasına konulur. Seperatörler genellikle mikro boyutta porlu yapıya sahip tabakalı polimerik membranlardır. Seperatörler kimyasal ve elektrokimyasal olarak elektrolit ve elektrot materyallerine karşı dengeli olmalı ve pil yapısına bağlı olarak yüksek akım değerlerine karşı mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Seperatörlerin piller için önemli olmasının nedeni ise, seperatör yapısının ve özelliklerinin pil performansını, enerji yoğunluğunu, döngü sayısını ve pil güvenliğini direk olarak etkilemesidir [79].

3.2.4. Anot

Metalik lityum yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh.g^{-1}) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) sahip olmasına rağmen anot olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi sonunda, lityum metalinin dentritik büyümesine ve dentritik büyümeyle oluşan kısa devreye, pilin yanmasına ve patlamasına neden olmaktadır [80]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, yüksek teorik kapasiteye sahip olan çeşitli metallere (Sn, Si, Sb, Al ve Ge gibi) şarj edilebilir lityum iyon piller için anot materyali olarak çalışılmıştır [81]. 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 $0,05 \text{ V}$ olan düşük potansiyel değerlerinde içerme tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile katılma-ayrılma reaksiyonları vererek spesifik kapasitesi 372 mAh.g^{-1} olan LiC_6 bileşimini oluşturur. Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde ($0,05 \text{ V}$) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşturur. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun örgü boşluğuna girmesine engel olmaktadır. Öte yandan pilin fazla şarj edilmesi sonucu karbon anotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum ile yüklenmiş olan karbonlu anot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden büyük kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Güvenlik kaygılarını azaltmak için iki yol izlenmektedir.

Bunlar,

1. Yüksek voltajlı anot aktif maddesi,
2. Sıvı elektrolitlerden daha yüksek kararlılığa sahip olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır.

Düşük buhar basıncına sahip ve çözücü içermeyen katı elektrolitlerin kullanılması bataryaların uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır. 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. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin potansiyelinin yüksek olması (lityuma karşı 1,5 V), SnO_2 bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu maddelerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır. Elektronik ve iyonik iletkenliği düşük olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiği düşük akım yoğunluğuna sahiptir. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiğinin iletkenliğini artırmak için metal katkılama, karbon ve iletken bir fazla kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda Sony firması, karbondan daha büyük enerji yoğunluğuna sahip olan kalay esaslı nanotanecikleri lityum iyon pillerde anot olarak kullanmaya başlamıştır.

3.3. Anot Aktif Madde Olarak Kullanılabilen Kalayın Avantajları ve Dezavantajları

Yüksek teorik kapasiteye sahip olan çeşitli materyaller (Sn, Si, Sb, Al ve Ge gibi) şarj edilebilir lityum iyon piller için anot materyali olarak çalışılmıştır. Bu materyaller arasında Si ve Sn, yüksek kapasite değerleri, farklı özellikleri, düşük maliyetli olmaları ve Li/Li^+ ye karşı uygun potansiyelde olmaları gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda araştırma konusu olmuştur. Sn'nin gravimetrik kapasitesi (994 mAh.g^{-1}), Si'nin gravimetrik kapasitesine göre (4200 mAh.g^{-1}) daha düşüktür. Buna rağmen, Si'nin hacimsel kapasitesi (2300 mAh.cm^{-3}) ile karşılaştırıldığında Sn'nin hacimsel kapasitesi yaklaşık 2000 mAh.cm^{-3} 'dir. Dahası, Sn, Si'den daha iyi bir elektriksel iletme sahiptir. Sonuç olarak, Sn lityum iyon piller için mükemmel bir anot malzemesi olmaktadır. Ancak anot olarak saf halde kullanılan kalaydaki en büyük sorun da şarj-deşarj döngüsü esnasındaki hacim değişmesidir. Gerçekleşen bu tür hacim değişimleri, pillerdeki yüksek kapasite değerlerini ve anot ile katot arasındaki elektrik iletimini düşürmektedir. Bu kapasite kaybına karşın, kalayın antimonla yaptığı alaşımlar (Sn_xSb) anot materyali olarak kullanıldığında ise kapasite kaybı daha az gerçekleşir. Çünkü söz konusu elementlerin lityum ile verdikleri

katılma reaksiyonlarının potansiyelleri farklıdır ve bu yüzden proses süresince elementlerin biri reaksiyona girerken diğeri reaksiyona girmeyip hacim değişikliğini azalttığı için anotun mekanik kararlılığı daha iyi olur ve bunun sonucu olarak da kapasite düşmesi fazla olmaz.

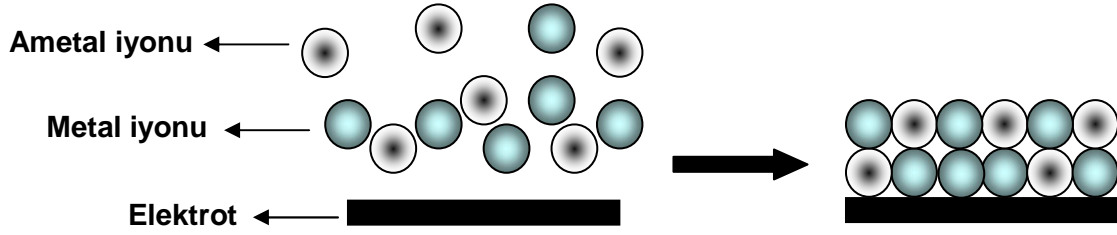
Hacim artışını azaltmanın bir diğeri yolu ise söz konusu alaşım halindeki anotun, lityum katılma/ayırılma reaksiyonu vermeyen metallere (Zn, Co, Ni, Cu) katılanmasını sağlamaktır [53]. Sn_xMy (M: Co, Ni, Cu) şeklindeki alaşımlarda elektrokimyasal olarak aktif olmayan metal, lityum reaksiyonlarında hacim değişmesini azaltarak kapasite düşmesini azaltabilir [29].

3.3.1. Kalay kökenli anotların sentez yöntemleri

Lityum iyon bataryalar için anot materyali sentezinde birçok metot bulunmaktadır. Puls lazer depozisyon, sinterleme, kimyasal redüksiyon, vakum tabanlı, solvotermal ve mekanik yollarla anot materyalleri sentezlenmektedir. Bu metotlar arasında elektrokimyasal prosesler diğere göre daha ekonomik ve kolay uygulanabilir teknikler olmuşturlardır. Öte yandan anot materyallerinin nano boyutlarda veya porlu yapılması pillerin performanslarını artırdığı bilinmektedir. Bu tür anot materyallerin sentezlerinde elektrokimyasal yöntem kullanılmasıyla sentezlenen anotların yapısal özellikleri, çözelti ortamına eklenen surfaktant gibi maddelerle farklı yapılarda ve özelliklerde sentezlenebilmektedir.

Söz konusu metotların birçoğunda yüksek sıcaklık, vakum, sentez sonrası tavlama ve indirgeyici reaktif gibi elektrokimyasal proseslerde gerek duyulmayan unsurlara ihtiyaç duyulur. Elektrokimyasal proseslerin bu denli kolay olmalarının yanı sıra depozit kompozisyonunun ve kalınlığının kontrol edilebilmesi gibi avantajları da vardır [82]. Nitekim Cu-Sb [82], Sn-Sb [83] ve Sn-Cu [84] gibi metal alaşım anot materyallerinin sentezleri elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir. Günümüzde elektrokimyasal yöntemlerle ikili ve üçlü yarıiletken alaşımların da sentezi başarıyla yapılmaktadır [85,86]. Elektrokimyasal sentez metotlarından en çok tercih edileni kodepozisyon metodudur [87]. Söz konusu metoda göre elektrodepozisyon, sentezlenecek bileşiği ya da alaşımı oluşturan komponentlerin suda çözünen

tuzlarının tamamını içeren tek bir çözeltiden belli bir potansiyelde katodik olarak yapılır. Bileşimin ya da alaşımın kompozisyonu veya stokiyometrisi ise konsantrasyon ve uygulanan potansiyele bağlıdır. Söz konusu metodun şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmektedir. Görüldüğü gibi türler aynı anda elektrot yüzeyinde kaplanmaktadır.



Şekil 3.6. Kodepozisyon tekniğinin şematik gösterimi

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyaller

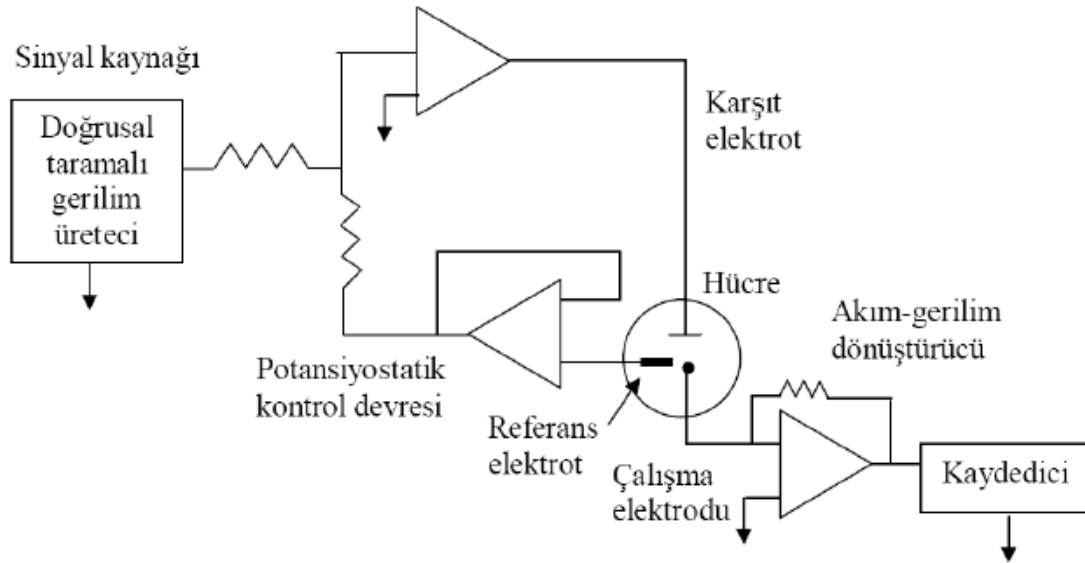
Çalışmalarımızda çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasalların deiyonize saf suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ortama ilave edilen asit ya da baz çözeltisi ile 1.6 ± 0.1 değerinde ayarlanmıştır. Sn-Sb-Cu anot materyalinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

1. Au(111) yüzeyi elde edebilmek için %99,999 saflıktaki altın,
2. Karşıt elektrot olarak Pt tel,
3. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl),
4. H_2SO_4 % 95-98 (Merck),
5. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck)
6. $SbCl_3$ % 99,9 (Alfa Aesar),
7. $Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ % 98 (Alfa Aesar),
8. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Merck),
9. Yüksek saflıkta Ar gazı,
10. $C_4H_6O_6$ (Merck),
11. $LiPF_6$ % 98 (Alfa Aesar),
12. Dimetil karbonat (Merck),
13. Etil karbonat (Merck),
14. n-Hegzan (Merck),
15. Lityum folyo % 99.9 (Alfa Aesar),
16. Bakır folyo (Alfa Aesar),
17. Eldivenli kabin,
18. El-Cell 3 elektrotlu pil hücresi,
19. El-Cell seperatör,
20. H_2O_2 % 35 (Merck)

21. Parafin yağı (Merck),
22. Setil trimetil amonyumbromür (CTAB), (Sigma Aldrich).

Çalışmalarımızın temelini elektrokimyasal işlemler oluşturmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistem tercih edilmiştir. Çünkü iki elektrotlu hücrede, elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli belirlenemez, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir. Üç elektrotlu hücrelerde ise, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Elektrokimyasal hücre, elektroaktif bileşen, çözücü ve destekleyici elektrolit içeren çözelti ve çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrotu ihtiva eden bir sistemdir. Elektrokimyasal işlemler, dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz deneyleri üç elektrotlu hücreye bağlı PARSTAT 2273 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak, oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiştir.

Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronopotansiyometri, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezler de yapılabilir. Potansiyostat, referans elektroda komşu çalışma elektrodunun potansiyelini referans elektroda göre sabit tutan elektronik bir alettir. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektro analitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bir potansiyostat/galvanostat cihazını oluşturan bölümler

4.1.1. Elektrodpozisyon çözeltilerinin hazırlanması

Sn-Sb-Cu filmleri, Cu folyo üzerinde (0,025 mm kalınlıkta) farklı kompozisyonlarda ve farklı morfolojilerde elektrodpozisyon metoduyla sentezlenmiştir. Tüm bu işlemler, Faraday kafesi olarak adlandırılan, ortamda bulunan ışık, ses, buhar, toz vb gibi dış etmenlere karşı koruyucu olan metal bir kafes içerisinde gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, Cu folyo çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Cu folyolar, yüzey üzerindeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla elektrokimyasal işlemler öncesi hacimce 30% H_2SO_4 sulu çözeltisi içerisinde bir dakika boyunca bekletilmiştir. Elektrokimyasal işlemlerde referans olarak $Ag/AgCl/3M NaCl$ (Bioanalytical Systems), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler deiyonize suyla hazırlanmıştır (direnç $\geq 18 M\Omega cm$). Her deneyden önce çözeltilerin içerisinde yüksek saflıktaki N_2 gazı geçirilmiştir.

Hazırlanan Sn, Sb ve Cu çözeltilerinin Cu folyo üzerinde elektrokimyasal depozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla her bir çözeltinin ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramı alınmıştır.

4.1.1.1. Bakır çözeltilisinin hazırlanması

Sn-Sb-Cu filminin elektrodepozisyonu için asidik bakır çözeltisi, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlandı. 5 mM bakır ihtiva eden stok çözelti hazırlamak için, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,06242 g alınıp, çözeltinin asidik olması için üzerine 1 ml derişik H_2SO_4 çözeltisi eklendi. Manyetik bir karıştırıcıda üzerine deiyonize su eklendi ve çözelti 50 ml'ye tamamlanarak çözeltinin homojen olması sağlandı. 5 mM'lık stok çözeltden 0,5 ml alındıktan sonra deiyonize su ile 5 ml'ye tamamlanıp 0,5 mM'a seyreltilen çözelti elektrodepozisyon için hazır hale getirildi.

4.1.1.2. Kalay çözeltilerinin hazırlanması

Sn-Sb-Cu filminin elektrodepozisyonu için kalay çözeltisi, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlandı. 10 mM kalay ihtiva eden çözelti hazırlamak için, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,112 g alındı. Alınan kalayın çözünebilmesi için, beher içerisine 1 mL derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenerek suda çözünebilir bir hale getirildi. Manyetik bir karıştırıcıda üzerine deiyonize su eklendi ve çözelti 50 ml'ye tamamlanarak çözeltinin homojen olması sağlandı. 10 mM'lık stok çözeltden 1,25 ml alındıktan sonra deiyonize su ile 5 ml'ye tamamlayarak 2,5 mM'a seyreltilen çözeltden ve stok çözeltilerinden 5 ml (10 mM) alınarak elektrodepozisyon için hazır hale getirildi.

4.1.1.3. Antimon çözeltilerinin hazırlanması

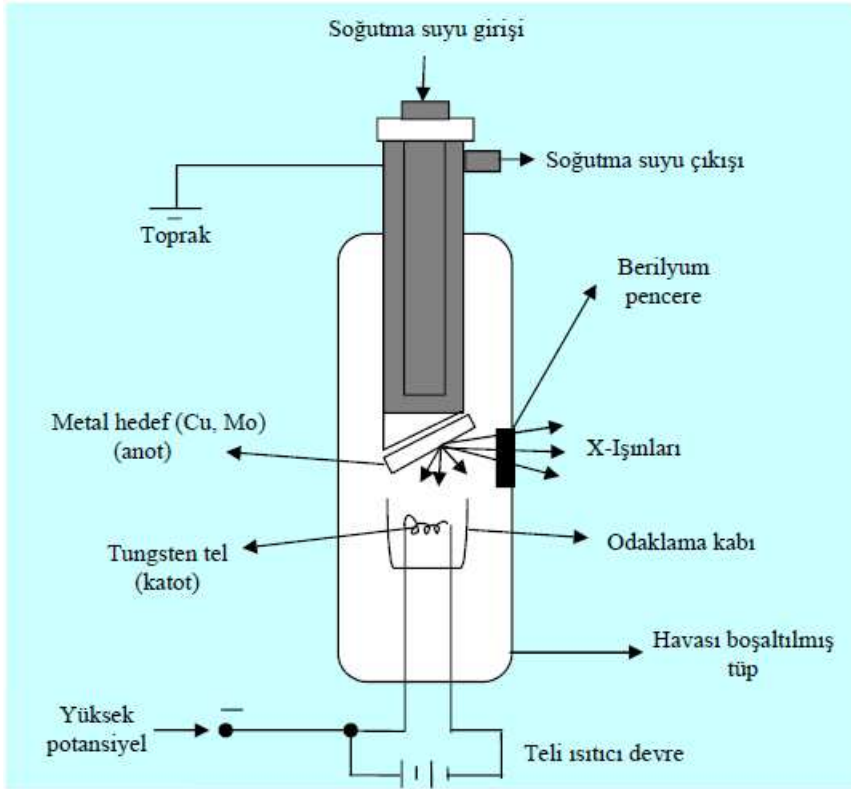
Sn-Sb-Cu filminin elektrodepozisyonu için antimon çözeltisi, SbCl_3 tuzundan hazırlandı. 10 mM antimon ihtiva eden stok çözelti hazırlamak için, SbCl_3 tuzundan 0,11406 g alındı. Antimonun çözünebilmesi için, beher içerisine 0,2 M tartarik asit ve 1 mL derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenerek suda çözünebilir bir hale getirildi. Manyetik bir karıştırıcıda üzerine deiyonize su eklendi ve çözelti 50 ml'ye tamamlanarak çözeltinin homojen olması sağlandı. 10 mM'lık stok çözeltden 1,25 ml alındıktan sonra deiyonize su ile 5 ml'ye tamamlayarak 2,5 mM'a seyreltilen ve stok çözeltilerinden 5 ml (10 mM) alınan çözeltiler elektrodepozisyon için hazır hale getirildi.

4.2. Anotların Yapısal, Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. XRD ile yapısal analiz

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında elde edilebilecek bilgilerin çoğu x-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile sağlanabilir. Bundan dolayı XRD yöntemi kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir.

XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışını ile içinden geçtiği madde elektronları arasında oluşan etkileşme neticesinde saçılma meydana gelir. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparak kırınımı meydana getirir [89]. XRD çalışmalarında, dalga boyları sabit olan x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit olan x-ışınlarını elde etmek için ısıtılan bir tungsten filamandan ısı etkisiyle yayılan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Bu olayın gerçekleştiği bir x-ışını tüpü Şekil 4.2'de gösterilmektedir [90].



Şekil 4.2. Bir X-ışını tüpü

Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

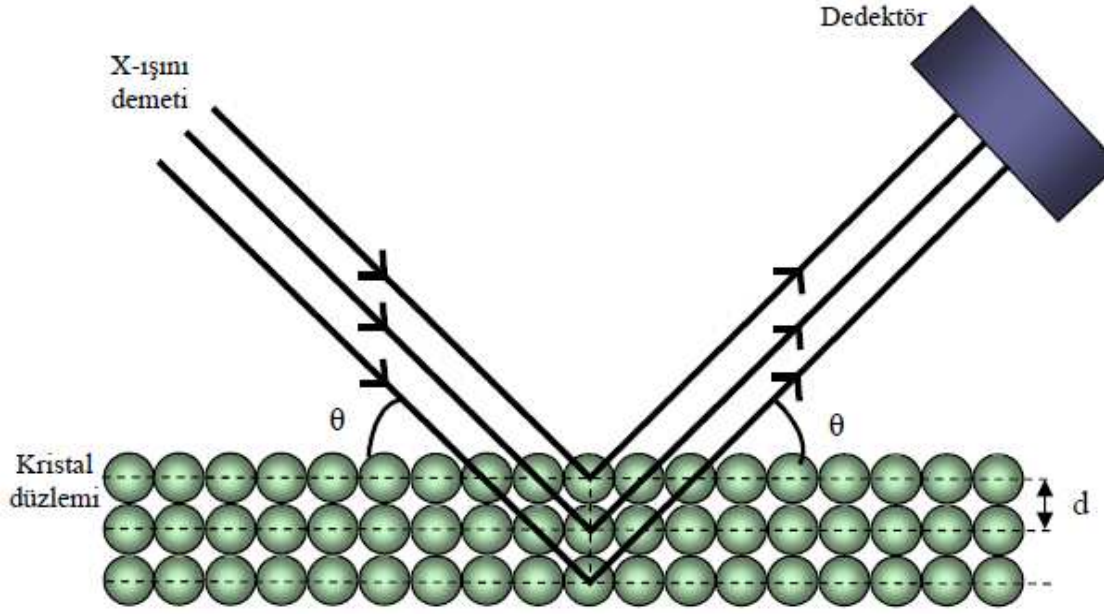
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada, h ; Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c ; ışık hızı (3×10^8 m/s) ve λ ; x-ışınının dalga boyudur (Denklem 1.1).

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansımaları

olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Bir kristal düzlemine düzensiz bir şekilde gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa istenilen kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Kristalden yansıyan ışınları algılayan detektörde etkili bir yansımanın elde edilebilmesi için x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi düzenli tek kristal yapısına ait ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi

Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların detektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 4.4'teki MB ve BN yol farkının (Δl) λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 4.4'te ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

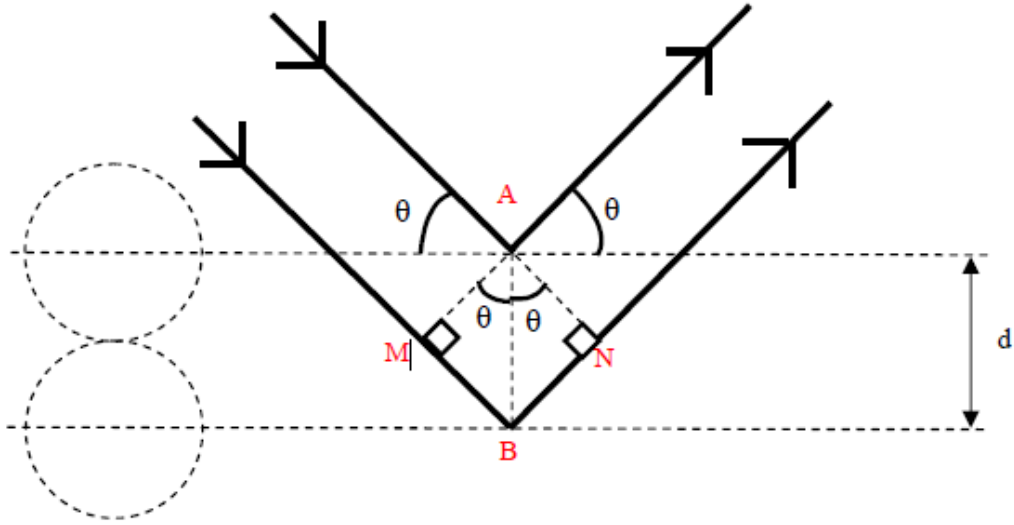
$$\Delta l = MB + BN \quad (1.2)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (1.3)$$

$$MB = BN = d \sin \theta \quad (1.4)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 4.4. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yol farklarının ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d\sin\theta \quad (1.5)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.6)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [91].

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen Sn-Sb-Cu filmlerinin bu teknik ile karakterizasyonunda, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200 D/Max XRD cihazı kullanılmıştır.

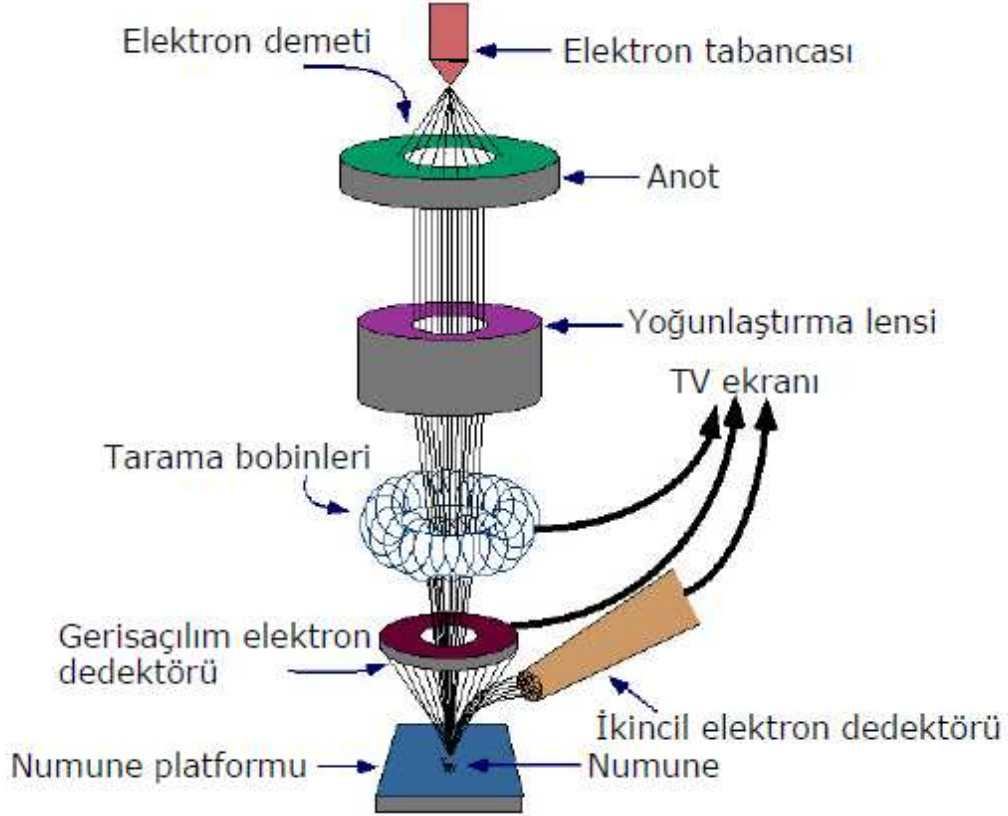
4.2.2. SEM ve AFM ile morfolojik karakterizasyon

4.2.2.1. SEM ile morfolojik karakterizasyon

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) ve gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunu oluşturan temel bileşenler Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınmaları toplayan

dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 4.5 SEM cihazının ana bileşenleri

Elektrodepozisyonu yapılan Sn-Sb-Cu filmlerinin bu teknik ile morfolojik analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

4.2.2.2. AFM ile morfolojik karakterizasyon

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM Research-Zürich'te geliştirilmiş ve söz konusu icat, mucitlerine 1986 Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Sonrasında Binnig, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirmişlerdir. İlk ticari AFM ise 1989'da piyasaya sürülmüştür.

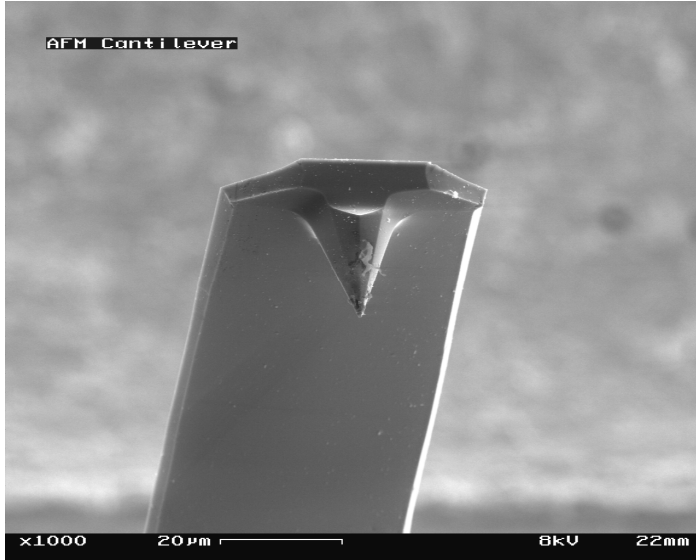
AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir.

Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Elektronik kumanda üzerinde bulunan, küçük fakat hassas hareketleri sağlayan ve mekanik basınç sonucunda, malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel yaratmaya yarayan öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. İletken manivelalar kullanmak suretiyle numune yüzeyindeki elektrik potansiyeli de taranabilir. Cihazın daha yeni ve gelişmiş versiyonlarında, elektriksel iletkenliği ya da yüzeydeki elektron iletimini algılamak için uçtan akım geçirilmektedir.

AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitürü olmaktadır. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Hooke kanunu uyarınca, uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye geldiğinde, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler manivelanın bükülmesine yol açmaktadır. Duruma bağlı olarak AFM'de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, Casimir kuvveti, çözünme kuvveti gibi etkileşimler de olabilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir (taramalı ısı mikroskopisi, taramalı joule genleşme mikroskopisi, fotoısı mikrospektroskopisi vs). Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Şekil 4.6'da AFM cihazının numune ile olan etkileşimini sağlayan manivelanın resmi verilmiştir.

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, "z" yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, "x" ve "y" yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi mekanik basınç sonucunda, malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel üretme düzeneği aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x, y ve z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo

tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak x , y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan $z = f(x,y)$ haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder.



Şekil 4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobunun manivelasının (tipinin) ve sivri ucunun görüntüsü

AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” (temas) ya da “dinamik” (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır [92].

Elektrodepozisyonu yapılan Sn-Sb-Cu filmlerinin bu teknik ile yüzey analizi NTEGRA Aura AFM (NT-MDT Co.) marka cihazla yapılmıştır. Analizler oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. 135 μm uzunlukta, 1,5 μm incelikte ve 30 μm aralıklı, 1,74 N/m kuvvet yoğunluklu, ve 90 kHz frekanstaki tek kristal silikon tipi AFM probu olarak kullanılmıştır.

4.2.3. EDS ile kimyasal analiz

Elektrodepozisyonu yapılan filmlerin stokiyometrisinin belirlenmesinde nicel elementel analiz gereklidir. Günümüzde filmlerin stokiyometrisini yani film komponentlerinin birbirine göre miktarlarının oranını bulmak için birçok teknik geliştirilmiştir.

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tekniği ile yüzeydeki komponentlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır. Ancak bu teknik taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. Taramalı elektron mikroskobu tekniğinde elektron demeti kullanılır. Buna göre SEM’de, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Tarama neticesinde yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışını emisyonudur. EDS ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçer. Yüzeydeki türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir.

Elektrodepozisyonu yapılan Sn-Sb-Cu filmlerinin bu teknik ile elementel analizinde JEOL marka SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

4.3. Lityum İyon Pil Yapımı

Elektrokimyasal testler için, 3 elektrotlu bir sistemle uygun çalışabilen El-Cell marka bir lityum iyon test hücresi kullanıldı (Şekil 4.7). Bilindiği üzere lityum metali, havada bulunan oksijenle reaksiyona girerek lityum oksit (Li_2O) oluşturur [88]. Bu oksitlenme reaksiyonunu engellemek için parafin gibi bir yağ içinde saklanması gerekmektedir. Alınan lityum folyoların hava ve havadaki nem ile irtibatını kesmek için lityum metali parafin yağı içerisinde muhafaza edilmiştir. Hazırlanan filmin ve hem karşıt hem de referans elektrot olarak kullanılan lityum metalinin pil sistemi içerisine monte edilebilmesi için havasız ortamda çalışmak gerekmektedir. Eldivenli bir kabin, gereken havasız ortamda çalışmayı sağlayabileceği için lityum iyon test hücresi böyle bir eldivenli kabin içerisinde hazırlandı.



Şekil 4.7. Elektrokimyasal test hücresi

Öncelikle bir vakum cihazı yardımıyla bir süre çalıştırılarak eldivenli kabin içerisindeki hava dışarıya tahliye edilmiştir. Eldivenli kabin içerisindeki havanın tahliye edilmesinden sonra yüksek saflıktaki Argon (Ar) gazı eldivenli kabine bağlanarak eldivenli kabin içerisine Ar gazı dolumu sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, lityum metallerinin hazırlanan Sn-Sb-Cu filminin ve kullanılacak seperatör ve elektrolitin eldivenli kabin içerisinde pil hücresine monte edilmesi işlemine geçilmiştir.

Elektrolit olarak, 1 M LiPF_6 'nın, 1:1 (w:w) oranında etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonattan (DMC) ibaret çözücü karışımı içerisindeki çözeltisi ve anot ile katot arasına seperatör olarak ise El-Cell marka bir cam elyaf kullanıldı.

Parafin yağı içerisindeki lityum metali n-hegzan ile temizlenip daire biçiminde kesilerek, 18 mm çapında ve yaklaşık 0,25 mm kalınlıkta hazırlandı. Çalışma elektrodu olarak hazırlanan Cu folyo üzerinde ince film halinde elektrodpozisyonu gerçekleştirilen Sn-Sb-Cu substratı da aynı boyutlarda kesilip hücre içerisine monte edildi. Referans elektrot olarak ise ince bir lityum çubuk hücreye bağlandı. Anot ve katot maddeleri yerleştirildikten sonra tamamen sızdırmaz halde olan test hücresi

eldivenli kabin içerisinde alınıp potansiyostat/galvanostat cihazına bağlanılarak elektrokimyasal testler için hazır hale getirilmiştir.

4.4. Anotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.4.1. Voltametri yöntemleri

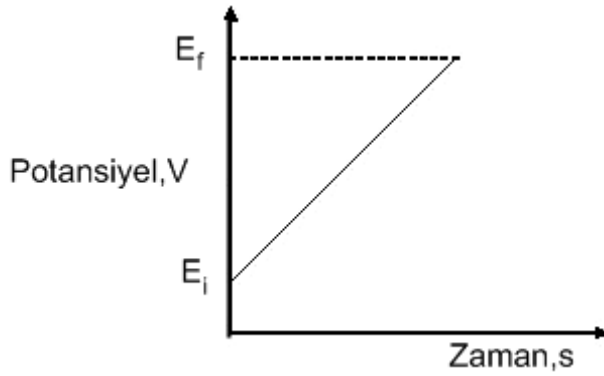
Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen elektro analitik metotlara verilen isimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametriye yüzey alanı birkaç mm^2 'den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikro elektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultra mikro elektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır [93].

Voltametriye; elektroda, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale, akım cevapları alınır. 4 tip uyarma sinyali vardır:

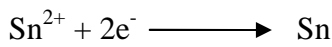
1- Doğrusal taramalı 2- Diferansiyel puls 3- Kare dalga 4- Üçgen (dönüşümlü).

4.4.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V'dan fazla olarak zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (ve dolayısıyla uygulanan potansiyel) kaydedilir ve elde edilen cevaplar voltamogram adı verilen potansiyele karşın akım grafikleridir.



Şekil 4.8. Doğrusal taramalı voltametri de akımın zamanın bir fonksiyonu olarak gösterimi



Reaksiyonu için tipik doğrusal taramalı voltamogram Şekil 4.8’de görülmektedir. Başlangıç potansiyel değerinde (E_i), çözelti sadece Sn^{2+} içerir. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim değeri, elektroaktif maddenin standart redoks potansiyeline yaklaştığında madde elektrot yüzeyinde yavaş yavaş indirgenmeye başlar. Daha büyük gerilimlerde ise elektrot tepkimesi hızlanır ve akan akımda artar. Belli bir gerilim değerinde elektrota ulaşan madde elektrot ile hemen tepkimeye girer ve maddenin yüzeydeki derişimi sifıra düşer. Potansiyostatta reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikro elektrodun referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu yani mikro elektrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır [93].

4.4.1.2. Diferansiyel puls voltametri

Bu puls uyarma sinyali ile akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 4.9’da b grafiği diferansiyel puls voltametrisini göstermektedir.

4.4.1.3. Kare dalga voltametrisi

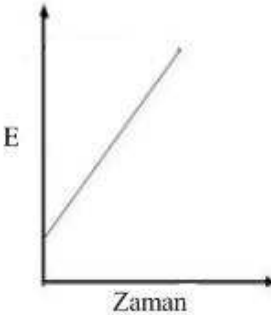
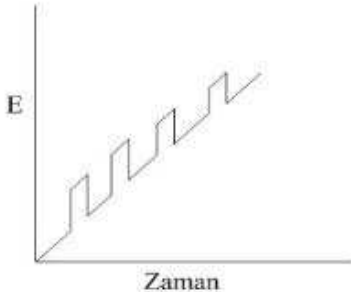
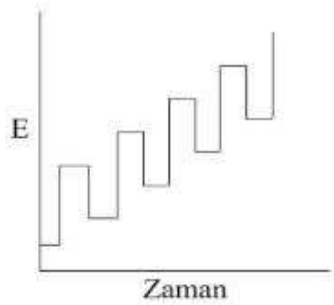
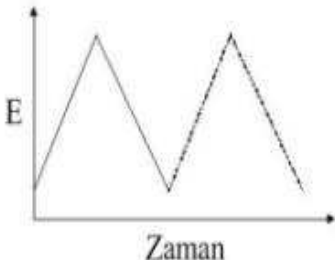
Diferansiyel puls voltametrisindeki gibi puls uyarma sinyali ile de akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 4.9'da c grafiği kare dalga voltametrisini göstermektedir [93].

4.4.1.4. Dönüşümlü voltametri

Potansiyel, üçgen şeklinde dalga verirken iki değer arasında devreder, ilkinde maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve aynı mutlak sayısal eğimle eski değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem zamanın fonksiyonu olarak kaydedilen akımla defalarca tekrarlanır. Çeşitli şartlar altında yükseltgenme – indirgenme reaksiyonları hakkında bilgi verir.

Genellikle elektrokimyasal bilgiler, dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak elde edilen voltamogram adı verilen potansiyele karşı akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir. Bir elektrokimyasal hücrede reaksiyon gerçekleşirken oluşan akım ve potansiyel değerleri aynı anda ölçülebilir. Şekil 4.9'da d grafiği dönüşümlü voltametriyi göstermektedir.

Bir potansiyostat yardımıyla referans elektrotun potansiyeli esas alınarak çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde taranacak olursa, ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşacaktır. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli bu kez pozitif yönde taranacak olursa ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaştığında bir akım oluşur. Bu akım ise anodik akım olarak adlandırılır. Voltametrde, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali mikroelektrot bulunduran elektrokimyasal hücreye uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametrde çok değişik uyarma sinyalleri kullanılır.

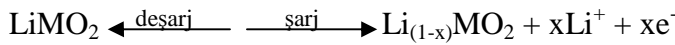
<u>Adı</u>	<u>Dalga Şekli</u>	<u>Voltametri Tipi</u>
(a) Doğrusal Taramalı		Polarografi Doğrusal-Taramalı voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare Dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 4.9. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

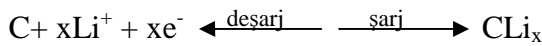
4.4.2. Anotların elektrokimyasal özellikleri

Lityum, hücre içerisinde şarj-deşarj halindeyken birtakım reaksiyonlara uğramaktadır. Lityum iyonunun hücre içerisindeki şarj-deşarj reaksiyonları ve ortamdaki çözücü ve elektrolitin verdiği reaksiyonlar şu şekildedir;

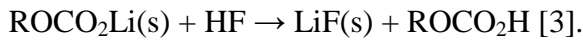
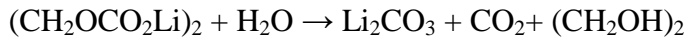
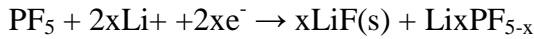
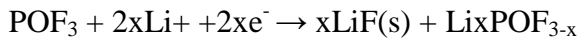
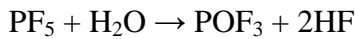
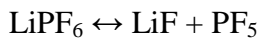
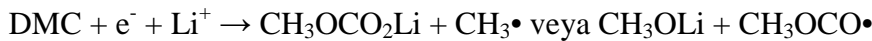
- 1) Katot reaksiyonu (M: Ni, Co, Mn);



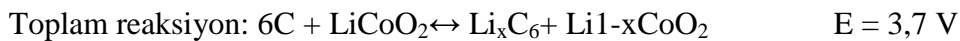
Anot reaksiyonu;



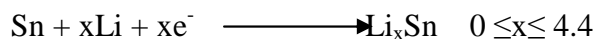
- 2) $2\text{EC} + 2e^- + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$



- 3) Birçok ticari lityum iyon pilinde anot materyali olarak karbon ve katot materyali olarak LiCoO_2 kullanılmaktadır. Bu materyaller kullanıldığında aşağıdaki reaksiyonlar gereği pildeşarj olduğunda yaklaşık 3,7 V'luk bir enerji verir:



- 4) Karbon yerine bakır kollektör üzerinde kalay kullanıldığında ise birden çok farklı şekillerde lityum ile kalay arasında katılma reaksiyonları görülür;



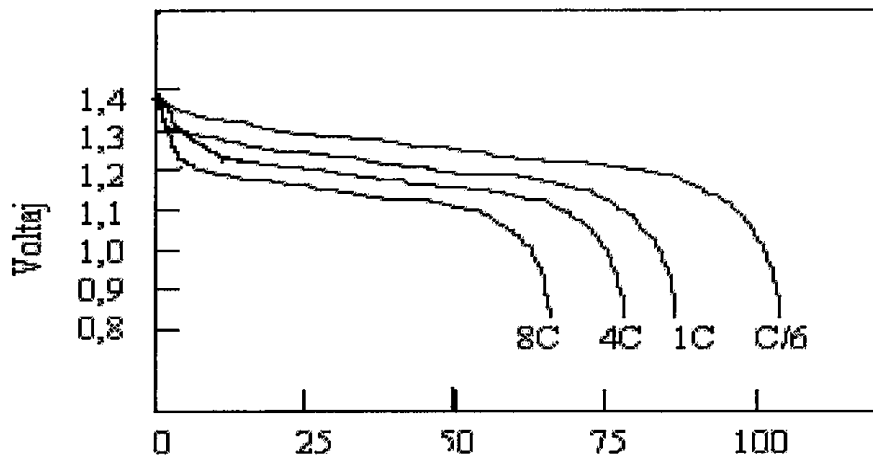


5) Lityum iyon pillerde asıl önemli olan anot materyalinin ne kadar lityum tuttuğudur. Bir başka deyişle anot kapasitesi önemlidir. Örneğin karbon anoda, 6C atomu 1 Li atomunu tutarken, kalay anotta ise 5 Sn atomu 22 Li atomunu tutmaktadır. Buna göre anot materyallerinin teorik kapasite değerlerini karşılaştırdığımızda Sn bazlı anodun kapasitesinin daha büyük olduğu ortaya çıkar:

$$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5 \text{'in kapasitesi (C)} = 993 \text{ mA.h/g}$$

$$\text{LiC}_6 \text{'nın kapasitesi (C)} = 372 \text{ mA.h/g}$$

Pil kapasitesi, boşalma kesim gerilimine ulaşıncaya kadar sağladığı kullanılabilir enerji miktarıdır. Bir pilin toplam kapasitesi, anodun, katodun ve diğer hücre bileşenlerinin kapasitelerine bağlıdır. Kapasite genellikle miliamper-saat/gram (mAh/g) cinsinden ifade edilir. Örneğin 1500 mAh'lık bir pilin 1 saat boyunca 1,5 A sağlayabildiği varsayılabilir. Bir pilin kapasitesi boşalma akımının bir fonksiyonudur ve boşalma akımı yükseldiğinde düşer (Şekil 4.10) [95].



Şekil 4.10. % Deşarj-voltaj grafiği

Pil kapasitesi ölçümünde, pilin kapasitesi olan voltajın mAh/g'a karşı grafiği baz alınmaktadır. Kalayın kapasitesi hesaplanırken alınan şarj-deşarj esnasında

uygulanan amper, mili amper olarak çevrilir. Bu formüldeki h, şarj-deşarj esnasında geçen zamandır. Söz konusu formüldeki 'g' ise anot materyalinde biriken maddenin kütlesidir ve bu kütle, aşağıda verilmiş olan Faraday eşitliği ile bulunmaktadır.

mA = Miliamper, I

h = Zaman, s

g = Madde miktarı, g

Anot materyali olarak ana elementimiz olan Sn'ye eklenerek hazırlanmış Sn-Sb-Cu filminin elektrokimyasal testlerindeki kütle hesabında ise Faraday eşitliğinden faydalanılmıştır;

$$m = \frac{Q.M}{F.z} \quad (1.7)$$

m= Madde miktarı, g

Q= Transfer edilen yük miktarı, C

M= Maddenin molar ağırlığı, g.mol⁻¹

F= Faraday sabiti,

z= İyon başına transfer edilen elektron miktarı

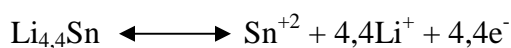
Toplam yük miktarı ise $Q = n.F/M$ formülü ile bulunmaktadır.

Q= Transfer edilen yük miktarı, C

n = Mol elektron sayısı

$$1 F = 96500 C = I(A).t(sn) = 96500/3600 (A.h) = 26,8 Ah = 26800 mAh [96].$$

Lityum iyon pillerde anot materyali olarak kalay bazlı bileşikler kullanıldığında pilin teorik kapasitesi şu şekilde hesaplanır.

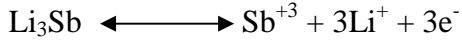


Sn = 118,710 g/mol

Q = n.F/M

$$= 4,4 \times 26800 \text{ mAh}/118,71 \text{ g} = 993,34 \text{ mAh/g} \text{ [97].}$$

Lityum iyonunun antimon ile reaksiyonu sonucunda elde edilen teorik kapasitesi de şu şekilde hesaplanmaktadır;



$$\text{Sb} = 121,76 \text{ g/mol}$$

$$Q = n.F/M$$

$$= 3 \times 26800 \text{ mAh}/121,76 \text{ g} = 660,31 \text{ mAh/g.}$$

Anot materyali olarak Sn-Sb-Cu kullanıldığında bu alaşım içerisindeki aktif olan elementler (Sn ve Sb) yüzde kütle miktarları oranında Li^+ iyonuyla katılma-ayrılma reaksiyonuna girmektedirler. Örneğin, kütlece miktarları % 64 Sn, % 29 Sb ve % 7 Cu şeklinde olan anodun teorik olarak kapasitesi, inaktif olan Cu'nun kütlesi hesaba katılmayarak şu şekilde hesaplanır;

$$993,34 \text{ (mAh/g)} \times 68,82/100 + 660,31 \text{ (mAh/g)} \times 31,18/100 \approx 890 \text{ mAh/g}$$

olmaktadır.

Elde edilen bu kapasite değeri saf kalayın kapasite değerinden düşük olmasına rağmen antimonun şarj deşarj reaksiyonları esnasında hacim değişmesini azaltarak anot ömrünü artırması gibi avantajları yanında bu kayıp önemsizdir.

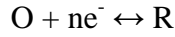
Anot malzemesindeki yüzde atomik miktarları Sn ve Sb için sırasıyla % 26,6 ve %73,454 olduğunda ise aktif materyalin teorik kapasitesi;

$$993,34 \text{ (mAh/g)} \times 26,6/100 + 660,31 \text{ (mAh/g)} \times 73,4/100 \approx 749 \text{ mAh/g}$$

olmaktadır.

Sonuç olarak, anot malzemesindeki kalay miktarı yüksek olduğunda elde edilen pilin teorik kapasitesi de yüksek olmaktadır [98].

Elektrokimyasal bir hücrede (lityum iyon pil gibi) aşağıdaki redoks reaksiyonu gibi bir mekanizma söz konusudur:



Söz konusu elektrokimyasal hücre bir potansiyostata bağlandığında çalışma elektroduna potansiyel ya da akım uygulandığında sırasıyla akım ya da potansiyel ölçülür. Elektrokimyasal potansiyel (E_{cell}^0) ve redoks reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi (ΔG) arasında ise aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}^0 \quad (1.8)$$

Eğer, $E_{\text{cell}}^0 > 0$, $\Delta G < 0$, reaksiyon kendiliğinden olurken,

Eğer, $E_{\text{cell}}^0 < 0$, $\Delta G > 0$, reaksiyon kendiliğinden olmaz.

Buna göre daha negatif E_{cell}^0 değeri demek, redoks tepkimesinin oluşabilmesi için daha fazla enerji demektir. Lityum iyon bataryalardaki indirgenme potansiyeli yaklaşık olarak Li/Li^+ 'ya karşı 0,005 V (SHE'ye karşı $E = -2,995$ V'a eşdeğer) olan grafit anot üzerindeki lityum reaksiyonunu buna örnek olarak verebiliriz. Bu reaksiyonda grafitin 6 molü lityumun bir molüyle tam reaksiyona girebilmektedir. Lityumun redüksiyonu ve böylece grafitin yapısına girmesi için gereken Gibbs serbest enerjisi yaklaşık olarak $48,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'dir. Diğer bir deyişle grafit anot, tam şarj edildiğinde elektrik enerjisi olarak $48,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'lik enerji, kimyasal enerji şeklinde grafit anotta depolanmış olur.

Elektrokimyasal analizlerin gösterimi uluslararası ve Amerikan kabul tipi olmak üzere iki şekildedir. Buna göre uluslararası tipte, katodik akım negatif alınırken Amerikan yaklaşımında tam tersidir. Benzer şekilde uluslararası tipte göre "şarj" katodik ya da redüktif bir reaksiyonu tamamlarken, diğer tipte ise tam tersidir. Söz konusu tez çalışmasındaki şarj-deşarj sonuçları Amerikan gösterim tipine göre sunulmuştur [94].

4.5. Anot Performans Ölçüm Teknikleri

Kronokulometri yöntemi, belirli zaman aralığında reaksiyona giren kimyasal türlerin belirlenmesi amacıyla uygulanır. Akım ya da çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sabit tutulur ve elektroda gelen akım ya da akıma uyan potansiyel,

kronokulomogramı oluşturmak için zamana karşı kaydedilir. Kronokulometri, kronopotansiyometri ve kronoamperometri diye ikiye ayrılmaktadır. Kronopotansiyometri, uygulanan akım sabit tutulduğunda çalışma elektrodunda oluşan potansiyeli ölçmeye yarar, kronoamperometri ise uygulanan potansiyel sabit tutulduğunda çalışma elektrodunda meydana gelen akımı ölçmeye yarar.

Bu çalışmada, kronopotansiyometri tekniği anot kapasitelerini ölçmek ve kalay bazlı anot bileşimlerini elektrokimyasal olarak karakterize etmek için uygulanmıştır. Bu teknikte anoda belli bir zaman içerisinde sabit bir akım (katodik ya da anodik) uygulanır (Şekil 4.11). Cevap olarak ise söz konusu zaman dilimi içerisindeki potansiyeldeki değişim kaydedilir (Şekil 4.12). Örneğin, Şekil 4.12’de görüldüğü gibi çalışma elektroduna (anoda) uluslararası kabule göre katodik akım uygulandığında potansiyel daha katodik olacak şekilde düşer. Bu durum, Nernst eşitliği ile açıklanabilir;

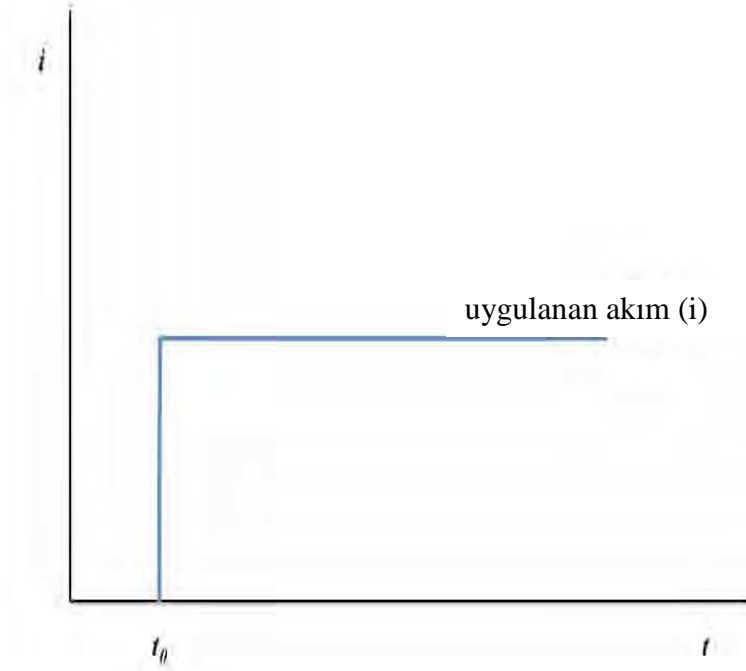
$$\text{Nernst eşitliği; } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^*_O}{C^*_R} \quad (1.9)$$

Burada C^*_O ve C^*_R sırasıyla O ve R türlerinin konsantrasyonları ve E^0 ise redoks çifti için standart elektrot potansiyelidir. Katodik akım uygulandığında O türü (Li^+ iyonu) anot yüzeyinde indirgeneceği için konsantrasyonu hızlı bir şekilde düşer. Konsantrasyondaki bu azalış Nernst eşitliğine göre potansiyelin de katodik yönde düşmesine sebebiyet verir. Söz konusu potansiyel-zaman grafiği,

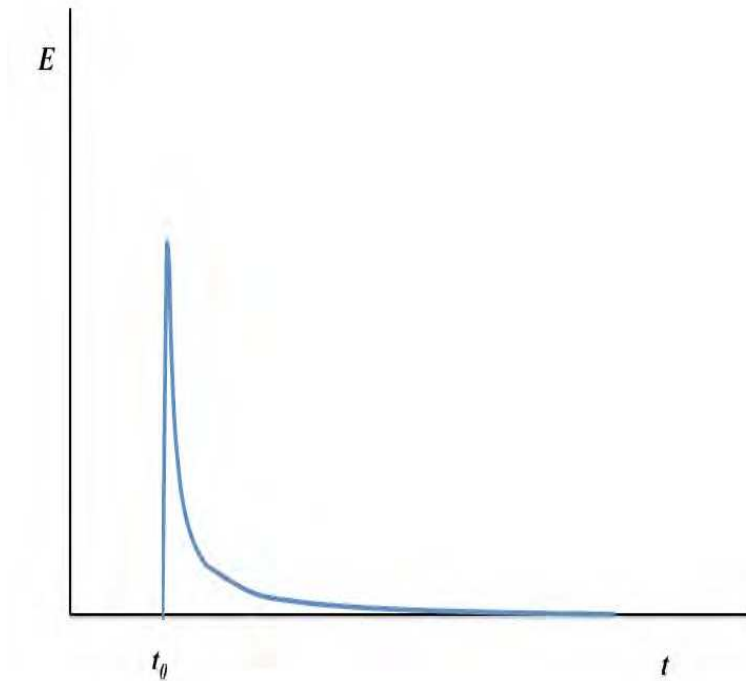
$$\text{Yük; } Q = I \cdot t \quad (1.10)$$

eşitliği kullanılarak potansiyel-yük (E-q) grafiğine rahatlıkla çevrilebilir (Şekil 4.13). PİL çalışmalarında potansiyel-yük (E-q) grafikleri yerine potansiyel-kapasite (E-mA.h.g⁻¹) grafikleri kullanıldığı için söz konusu tez çalışmasında yük değerleri uygulanan akımın (mA) ve geçen zamanın (h), Faraday yasasıyla bulunan anot kütlelerine bölünmesiyle kapasiteye çevrilmiştir [98]. Sunulan tez çalışmasındaki kronopotansiyometrik (şarj-deşarj) ölçümler diğer elektrokimyasal ölçümler de olduğu gibi potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj ölçümleri 0,005-2,0 V aralığında ve 0,2 C (C: Kulon) akım yoğunluğunda alınmıştır. 0,2 C akım yoğunluğu

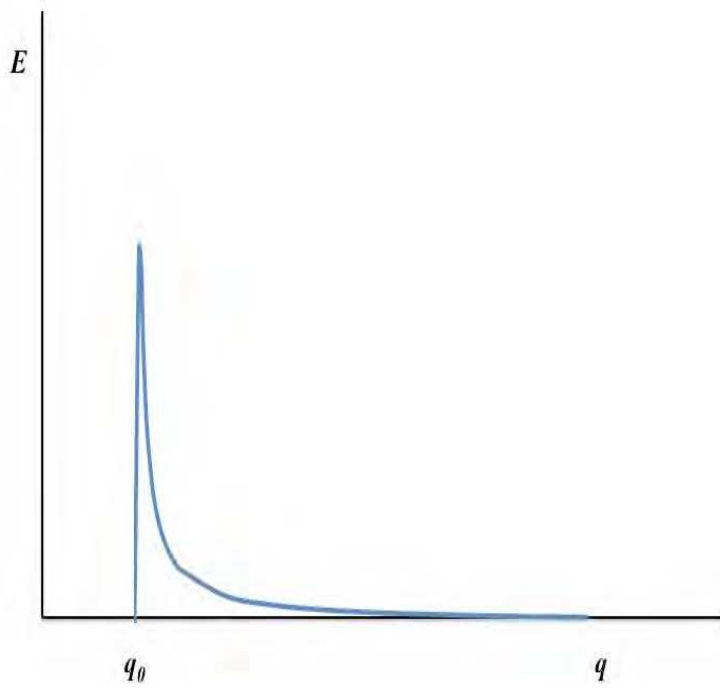
bir şarj ya da deşarj ölçümünün 5 saatte alındığı anlamına gelir. Başka bir deyişle bir şarj-deşarj döngüsü 10 saatte alınmıştır. Uygulanan akım değeri aktif anot materyalinin miktarına göre ayarlanarak sabit tutulmuş ve şarj için uygulanan değerin sadece tersi deşarjda uygulanmıştır.



Şekil 4.11. Kronopotansiyometride, t_0 zamanında akım uygulandığında oluşan akım-zaman (i - t) grafiği



Şekil 4.12. Kronopotansiyometride, t_0 zamanında akım uygulandığında oluşan potansiyel-zaman (E - t) grafiği

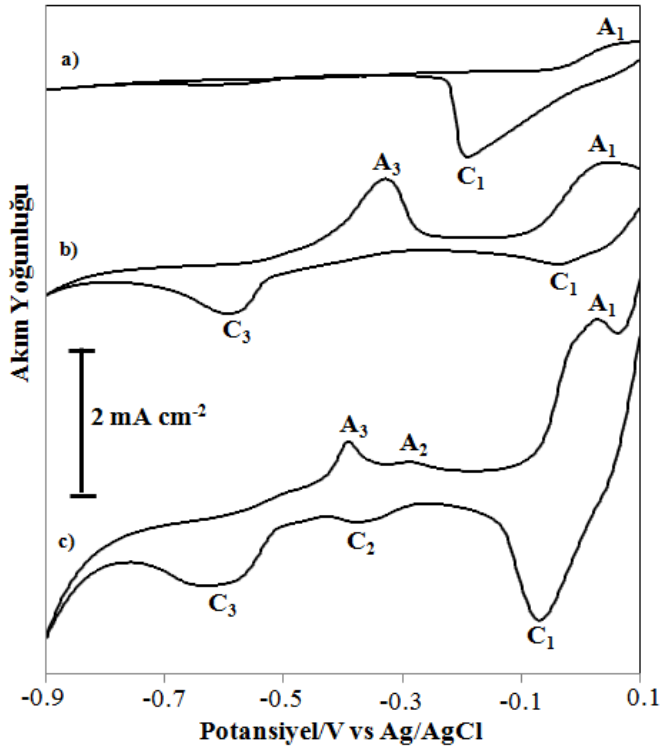


Şekil 4.13. Faraday Kanunu ile potansiyel-zaman (E-t) grafiğinden elde edilmiş potansiyel-yük (E-q) grafiği

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Anot Filmlerinin Elektrodepozisyonu

Sn-Sb-Cu üçlü yapısının tek bir potansiyelde sentezlenebilmesi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. a) 0,5 mM Cu^{+2} içeren, b) 0,5 mM Cu^{+2} + 10 mM Sn^{+2} içeren ve c) 0,5 mM Cu^{+2} + 10 mM Sn^{+2} + 2,5 mM Sb^{+3} içeren çözeltilerin Cu folyo üzerinde 100 mV/s tarama hızıyla alınmış dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.1. a'da 0,5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,5 M H_2SO_4 içeren çözeltinin voltamogramı verilmektedir. Katodik C_1 piki bakırın depoziyonunu, anodik A_1 piki ise bakırın sıyırılmasını belirtmektedir. Cu'nun voltametrik davranışı literatürdeki sonuçlarla örtüşmektedir [40].

Şekil 5.1.b’de ise 0,5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,5 M H_2SO_4 içeren çözeltinin voltamogramı verilmiştir. Bu voltamogramda katodik C_1 ve C_3 ve anodik A_1 ve A_3 olmak üzere 4 adet pik mevcuttur. C_3 piki kalayın Cu folyo üzerindeki indirgenme piki, A_3 piki ise indirgenen kalayın yükseltgenmesine karşılık gelen piktir [41-43].

Şekil 5.1.c’deki dönüşümlü voltamogram ise 0,5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,5 mM SbCl_3 , 0,2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 0,5 M H_2SO_4 içeren çözeltiliye aittir. Voltamogramdan da görüldüğü üzere, C_2/A_2 pikleri sırasıyla Sb’nin indirgenmesine ve sıyrılmasına tekabül eden piklerdir [44,45]. Ayrıca, söz konusu voltamograma göre hidrojen gazının oluşumu -0,78 V civarında meydana gelmektedir.

Şekil 5.11.c’de verilen çözeltiliye CTAB eklenerek karşılaştırma amacıyla başka bir voltamogram da alındı. Ancak, CTAB varlığında alınan voltamogramda önemli bir değişiklik gözlenmedi. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Sn-Sb-Cu alaşımının Cu substrat üzerinde elektrokimyasal olarak elde edilebilmesi için -0,60 V ile -0,78 V aralığında elektrodepozisyon yapılması gerektiği açıkça görülmektedir.

Her bir elementin ayrı ayrı indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlendikten sonra farklı kompozisyondaki çözeltilerden -0,70 V’ta ve 20 dakikalık sürelerde elektrodepozisyonlar yapılmıştır (Tablo 5.1). Filmler kaplandıktan sonra 80 °C sıcaklıkta vakumlu ortamda kurumaya bırakıldı. Daha sonra elektrokimyasal ölçümlerinin yapılabilmesi için filmler 18 mm çapındaki daireler şeklinde kesilmiştir.

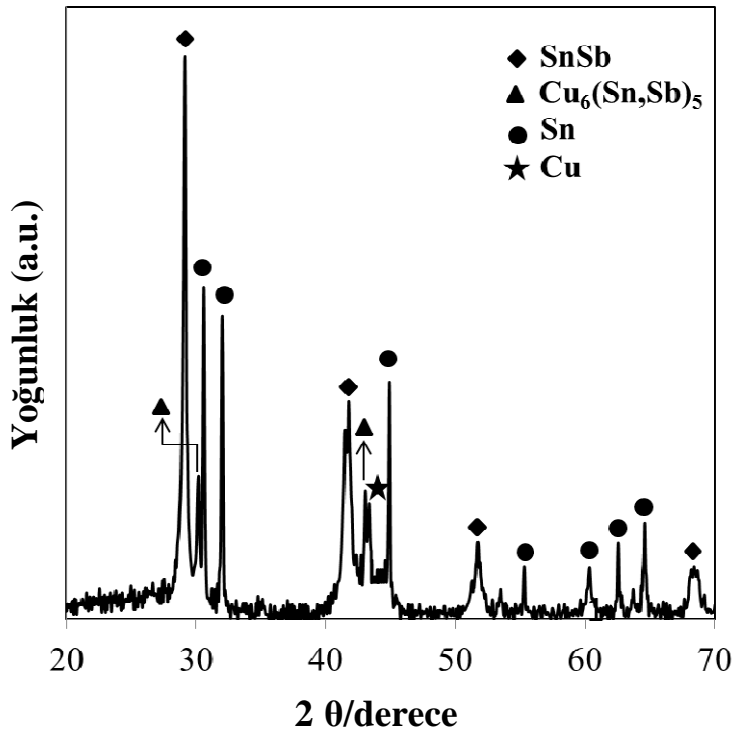
Tablo 5.1. Filmlerdeki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

Çözelti	Çözelti Kompozisyonları (mM)					Ağırlıkça Yüzde (%)		
	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Cu^{2+}	CTAB	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Sn	Sb	Cu
1	10	2,5	0,5	-	200	64,3	28,6	7,1
2	10	2,5	0,5	0,6	200	63,9	29,4	6,7
3	2,5	10	0,5	0,6	200	25,3	68,9	5,8
4	10	2,5	0,5	1,5	200	63,7	28,9	7,4

5.2. Anot Filminin Yapısal Karakterizasyonu

5.2.1. Sn-Sb-Cu anot filminin XRD ile karakterizasyonu

Sn-Sb-Cu filminin XRD ile karakterizasyonunun yapılabilmesi amacıyla Cu folyo üzerine kaplanmış olan Sn-Sb-Cu filmi kazınarak toz haline getirildi. Bu işlem, Cu folyodan kaynaklanabilecek substrat pikinin engellemesi için yapılmıştır.



Şekil 5.2. Sn-Sb-Cu filminin XRD difraktogramı

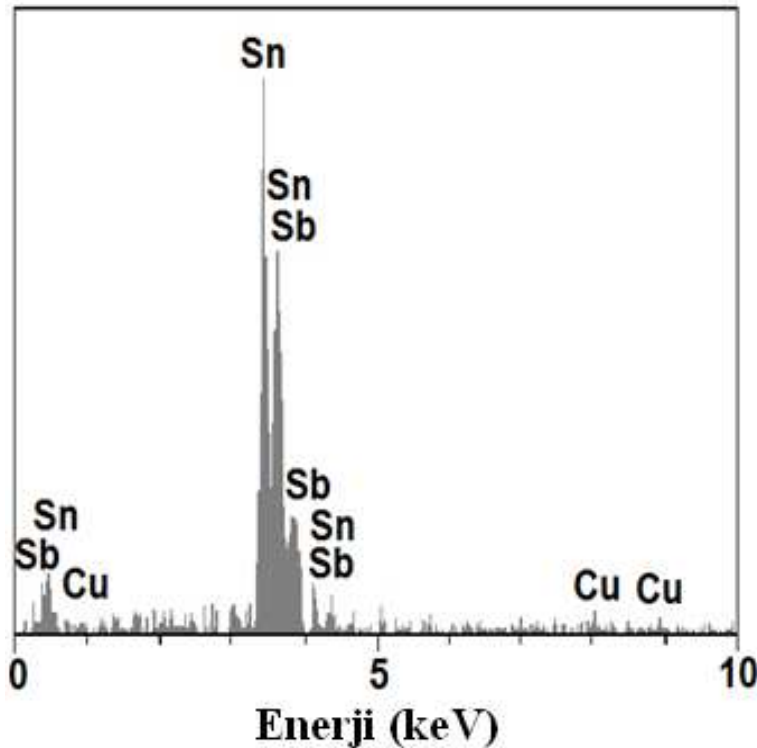
1 numaralı çözeltiden elde edilen $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ filminin XRD difraktogramı incelendiğinde SnSb, $\text{Cu}_6(\text{Sn,Sb})_5$, Sn ve Cu'dan ibaret yapıların filmi oluşturduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5.2). Söz konusu yapılara ait keskin pikler ise depozitin iyi düzeyde kristallendiğini göstermektedir. Difraktogramda Sb_2O_3 ve SnO_2 gibi oksitli yapılara rastlanmamıştır.

5.3. Anot Filmlerinin Kimyasal ve Morfolojik Karakterizasyonu

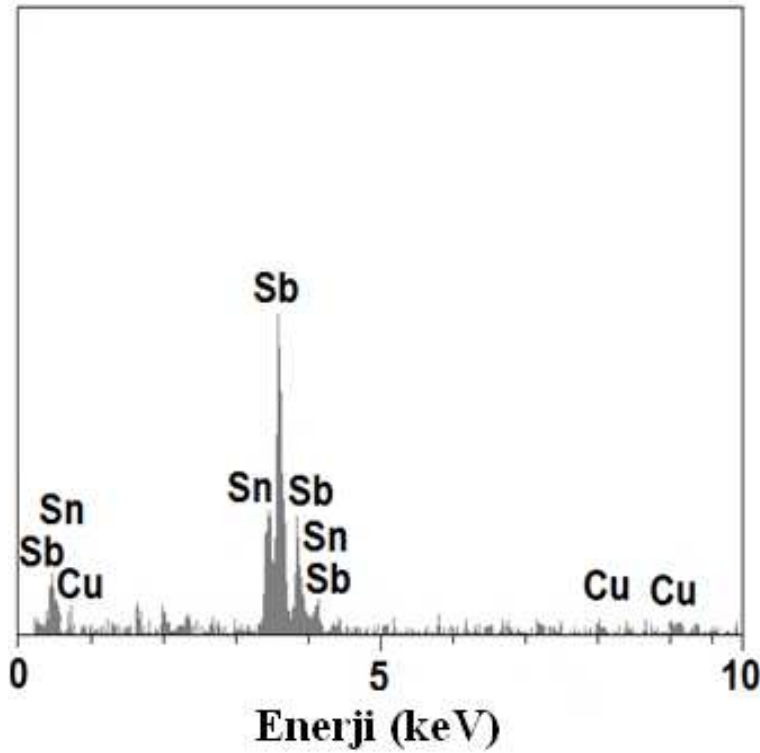
5.3.1. Anot filmlerinin EDS ile kimyasal analizi

Sn-Sb-Cu filmlerinin kimyasal analizi, SEM cihazına kombine halde bulunan EDS cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

1-4 numaralı çözeltilerin her birinden elde edilen filmlerin EDS analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiş olup, 2 ve 3 numaralı çözeltilerden elde edilen filmlerin ise spektrumları karşılaştırma yapılması amacıyla ayrıca verilmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’te görüldüğü üzere sırasıyla çözeltilerdeki Sn^{+2} ve Sb^{+3} konsantrasyonları artırıldıkça filmlerdeki Sn ve Sb miktarları da artmıştır. Filmlerin farklı bölgelerinden alınan sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.3. Yüksek Sn konsantrasyonlu Sn-Sb-Cu filminin EDS spektrumu

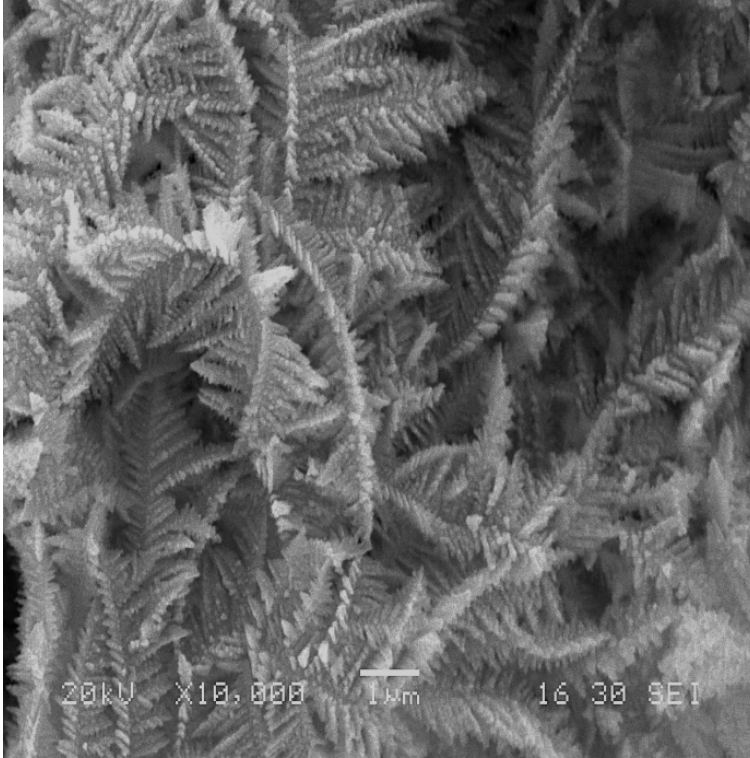


Şekil 5.4. Yüksek Sb konsantrasyonlu Sn-Sb-Cu filminin EDS spektrumu

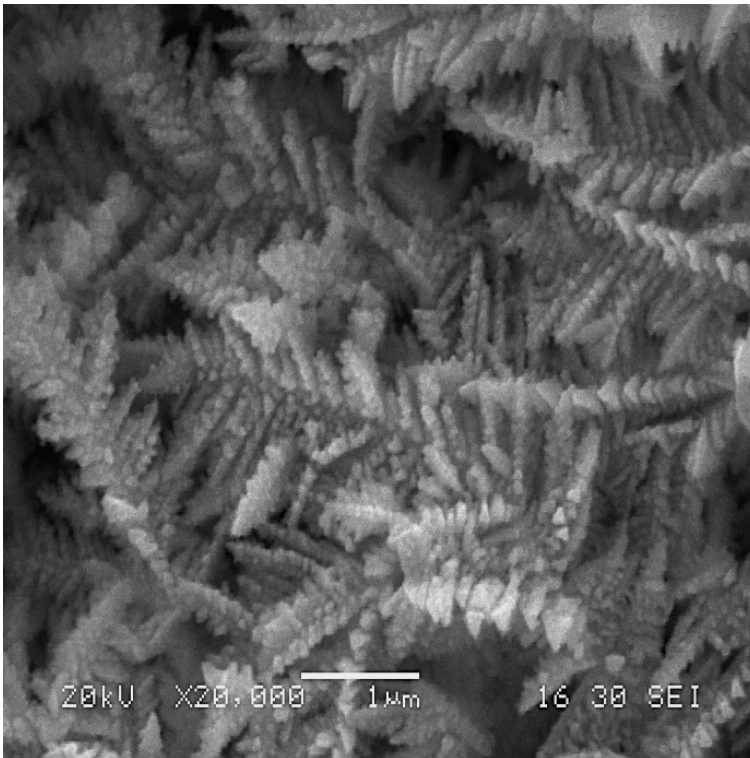
5.3.2. Anot filmlerinin SEM ile morfolojik karakterizasyonu

Şekil 5.5 ve 5.6’da CTAB yokluğunda yani 1 numaralı çözeltiden hazırlanan $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ filmlerinin farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları gösterilmektedir. CTAB yokluğunda 3D dentritlerin oluştuğu açıkça görülmektedir. Söz konusu dentritlerin, nanopartiküllerin bir araya gelmesiyle oluşan bir ana gövde ve yan dallardan ibaret oldukları rahatlıkla fark edilmektedir. Ana gövde uzunlukları 8 μm ’ye kadar çıkmaktadır. Dal uzunlukları ise 500 nm ile 4 μm arasındadır.

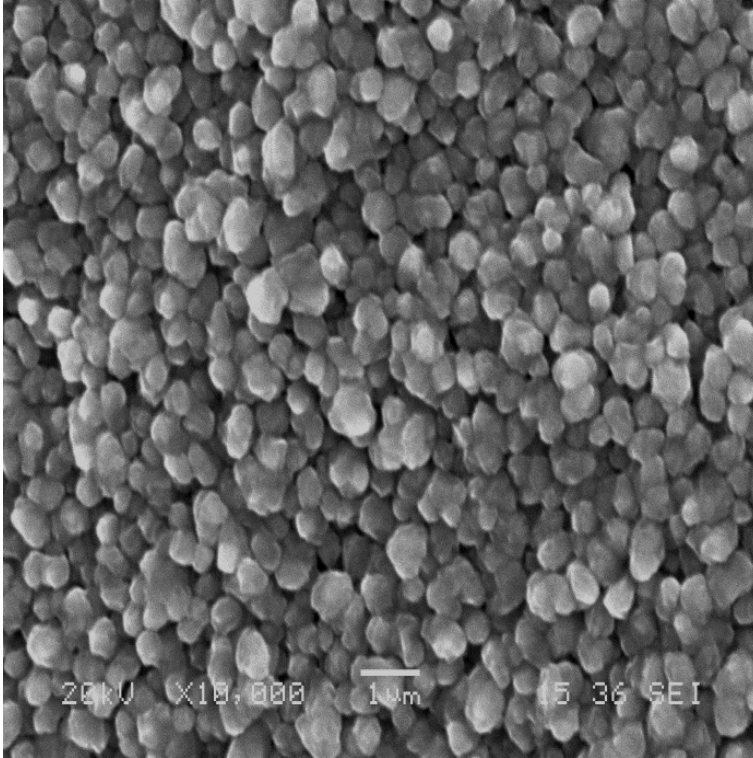
Farklı CTAB konsantrasyonlarında oluşan $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ filmlerinin morfolojik analizini gerçekleştirmek amacıyla 2 ve 4 numaralı çözeltilerden elektrodepozisyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen yapıların SEM fotoğrafları alınmıştır (Şekil 5.7 ve 5.8). İlk görüntü kritik misel konsantrasyonun altındaki CTAB varlığında alınırken, ikincisi ise kritik misel konsantrasyonun üstündeki CTAB varlığında alınmıştır [99]. Görüldüğü gibi CTAB miktarı arttıkça filmin morfolojisi, mikro boyuttan nano boyuta doğru değişmektedir.



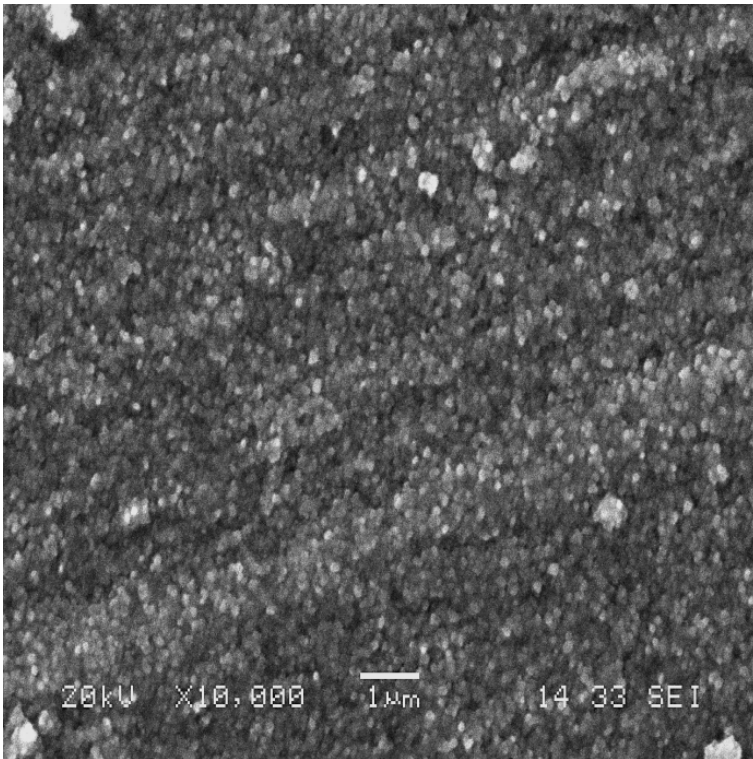
Şekil 5.5. 3D Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.6. 3D Sn-Sb-Cu filminin 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.7. Mikro yapılı Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



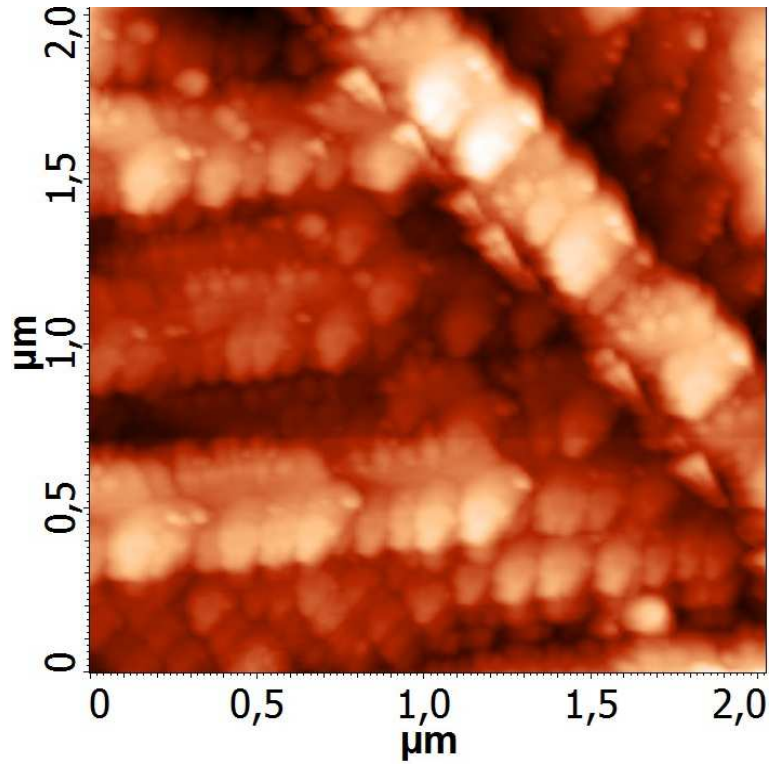
Şekil 5.8. Nano yapılı Sn-Sb-Cu filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

5.3.3. Anot filmlerinin AFM ile morfolojik karakterizasyonu

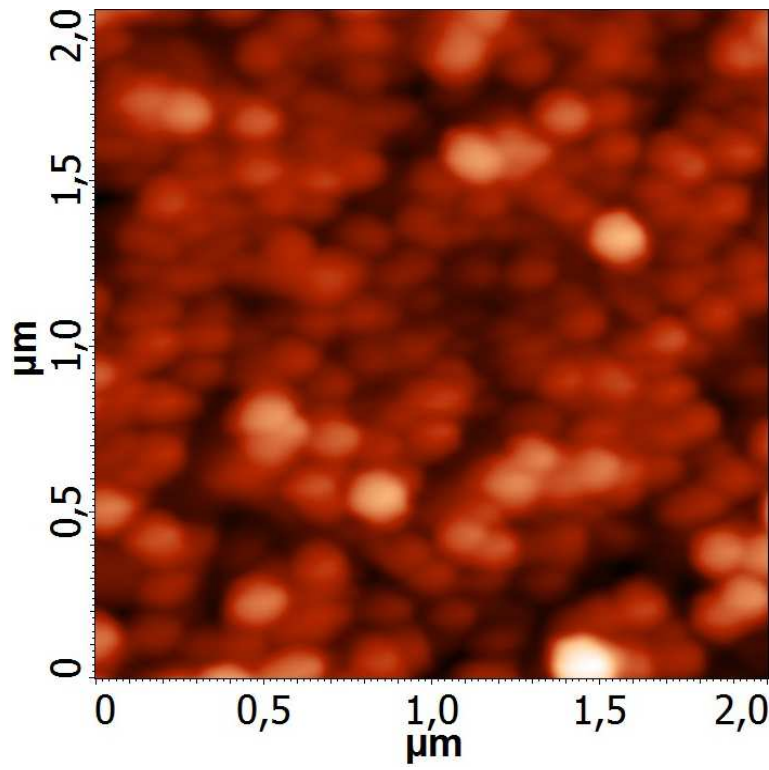
1 numaralı çözeltiden elde edilen 3D dentritlerin daha yakın görüntüsü AFM tekniği ile alınmıştır (Şekil 5.9). AFM görüntüsüne göre dentritlerin boyutları 50-150 nm aralığında olan birbirine bağlı nanopartiküllerden oluştuğu açıkça görülmektedir.

Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre Sn-Sb-Cu filmlerinin elektrodepozisyonunun -0,60 V ile -0,78 V aralığındaki potansiyellerde olabileceği tespit edilmişti. Buna göre -0,60 V'tan daha negatif potansiyellere gidildiğinde (-0,70 V gibi) Sn^{2+} , Sb^{3+} ve Cu^{2+} iyonları, onların ara yüze transfer hızlarından daha hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde indirgenirler. Bu durumda elektrot yüzeyinde oluşacak partiküllerin büyümesini Sn^{2+} , Sb^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının transfer hızları belirler ve sonuç itibariyle dentritik yapılar oluşur. Literatürde benzer bir şekilde negatif potansiyellerde dentritik SnTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, PbTe ve Zn filmlerinin elde edildiğine dair çalışmalar mevcuttur [42,43,46,47].

Şekil 5.10'da ise 1,5 mM CTAB varlığında elde edilen filmin AFM görüntüsü verilmektedir. Görüldüğü gibi tek tek dağılmış nanopartiküllerin boyutları 75-150 nm aralığındadır. Bu durum, elektrodepozisyon esnasında surfaktan maddenin Cu folyo yüzeyindeki adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki surfaktan (CTA^+), yüzeye transfer olan elektroaktif türleri (Sn^{2+} , Sb^{3+} ve Cu^{2+}) elektrostatik olarak iter ve neticede dentrit gibi hiyerarşik bir büyümeyi engeller [83]. Sonuçta çok sayıda tek tek dağılmış nanopartiküller elde edilir. Literatürde nanoboyutta partiküllerden ibaret olan Zn-TiO₂ and Zn filmlerinin CTAB varlığında elde edildiklerine dair çalışmalar mevcuttur [48,49].



Şekil 5.9. 3D Sn-Sb-Cu filminin AFM görüntüsü

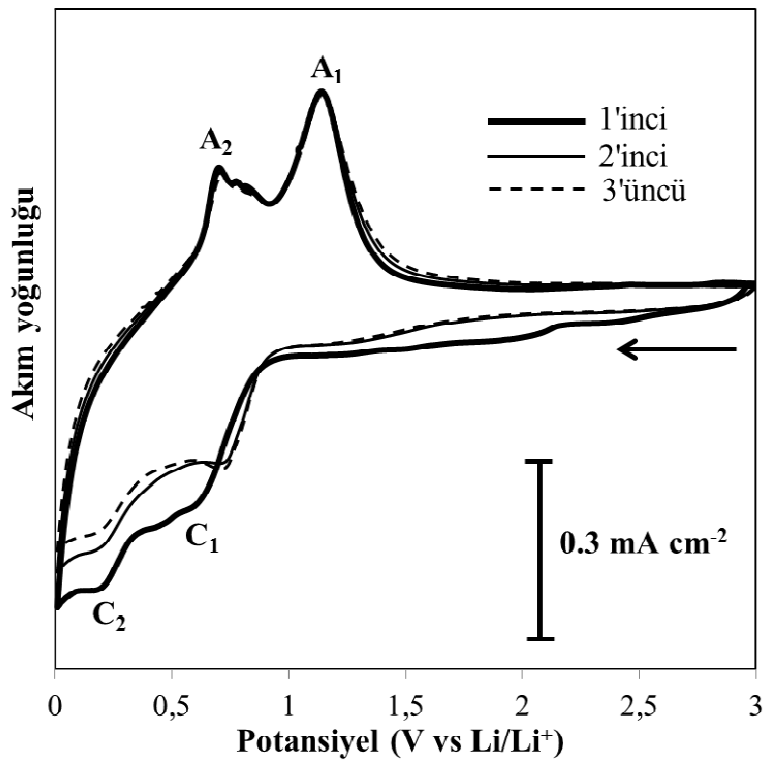


Şekil 5.10. Nanoyapılı Sn-Sb-Cu filminin AFM görüntüsü

5.4. Anot Filmlerinin Elektrokimyasal Testleri

5.4.1. Dönüşümlü voltametri sonuçları

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 1 numaralı çözeltiden elde edilen 3D Sn-Sb-Cu filminin pil hücresi içerisinde verebileceği elektrokimyasal reaksiyonlar belirlenmeye çalışıldı.



Şekil 5.11. Sn-Sb-Cu filminin pil hücresinde alınan dönüşümlü voltamogramı

0,005 V ile 3,0 V aralığında 0,1 mV/s tarama hızında pil hücresi içerisinde 3 çevrim sonunda alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.11'de verilmektedir. Sadece birinci çevrimde katodik yönde 2,2 V ile 1,4 V aralığında görülen yayvan pik yüzeyde elektrolitin bozunarak katı elektrolit ara yüz (SEI) filminin oluşmasına tekabül etmektedir. 0,62 ve 0,23 V'ta görülen C₁ ve C₂ pikleri ise sırasıyla Li-Sb ve Li-Sn alaşımlarının oluşumuna ait piklerdir [50]. Anodik pikler (A₂ ve A₁) ise söz konusu alaşımlardan lityumun sıyrılmasına tekabül etmektedir. İlk çevrimden sonra alınan diğer voltamogramların hemen hemen aynı yani kararlı olması ise söz konusu

filmin anot olarak yüksek tersinirlikte redüksiyon ve oksidasyon gösterdiğinin açık bir delilidir.

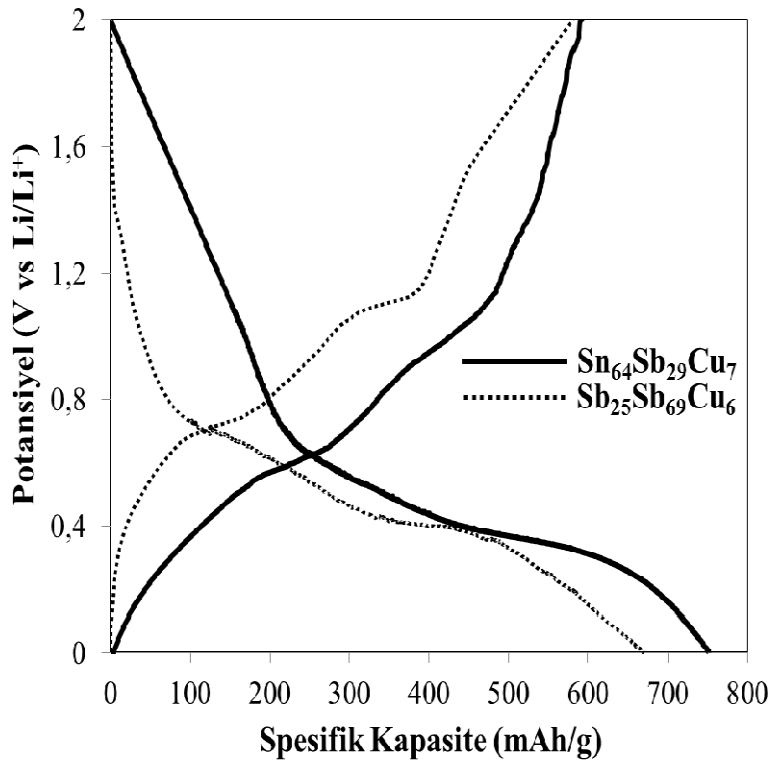
5.4.2. Kronopotansiyometrik sonuçlar

Kompozisyona göre filmlerin şarj-deşarj kapasitelerini belirlemek amacıyla 2 ve 3 no'lu çözeltilerden hazırlanan Sn-Sb-Cu filmlerinin 0,2 C akım yoğunluğunda ve 0,005-2,0 V aralığındaki birinci şarj/deşarj eğrileri Şekil 5.12'de verilmiştir. Buna göre $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ ve $\text{Sn}_{25}\text{Sb}_{69}\text{Cu}_6$ filmlerinin ilkdeşarj kapasiteleri sırasıyla 739 ve 668 mA h g^{-1} , şarj kapasiteleri ise sırasıyla 593 ve 578 mA h g^{-1} 'dir. $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ filminin şarj vedeşarj kapasitelerinin $\text{Sn}_{25}\text{Sb}_{69}\text{Cu}_6$ filminden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, alaşımdaki konsantrasyon farklılığından kaynaklanmaktadır.

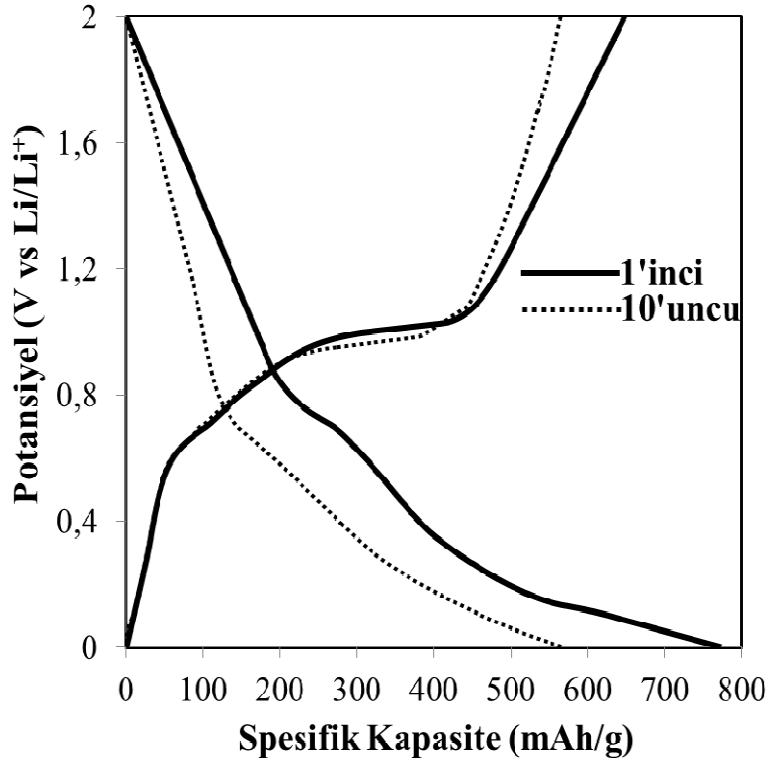
Şekil 5.13 ve 5.14'te ise sırasıyla nanopartiküllerden ve 3D dentritlerden oluşan $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ filmlerinin 0,2 C akım yoğunluğundaki ve 0,005-2,0 V aralığındaki 1. ve 10. şarj-deşarj döngülerine ait potansiyel-kapasite grafikleri verilmektedir. Şekil 5.13'te ilkdeşarj döngüsünde 0,8 V civarında görülen eğim, elektrokimyasal olarak Li-Sb alaşımının oluşumunu belirtmektedir [51]. 0,4 V'un altında kalan eğimler ise Li-Sn alaşım reaksiyonlarını göstermektedir [52]. İlk şarjda oluşan eğimler ise sırasıyla oluşan alaşımlardan lityumun ayrılmasına tekabül etmektedir. Şekil 5.14'te verilen 3D nanoyapılı filmin şarj/deşarj eğrileri de nanopartikül yapılı filmin şarj/deşarj eğrilerine benzemektedir. Buna ek olarak, her iki filme ait şarj/deşarj eğrilerindeki eğimler dönüşümlü voltamogram sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

Nanopartiküllerden ve 3D nanoyapılardan ibaret filmlerin ilk ve onuncudeşarj kapasiteleri sırasıyla 771-562 mA h g^{-1} ve 853-675 mA h g^{-1} 'dir. 3D nanoyapılı filmin ilkdeşarj kapasitesi spesifik teorik kapasitesine oldukça yakın olmaktadır (890 mA h g^{-1}). Söz konusu filmlerin uzun döngüler sonunda vereceği kapasite değerlerini bulabilmek amacıyla daha uzun şarj-deşarj işlemleri yapılması gereklidir. Şekil 5.15 nanopartiküllerden ve 3D nanoyapılardan oluşan filmlerin aynı şartlar altında alınan (0,2 C) döngü performansını göstermektedir. 3D nanoyapılı film, 50

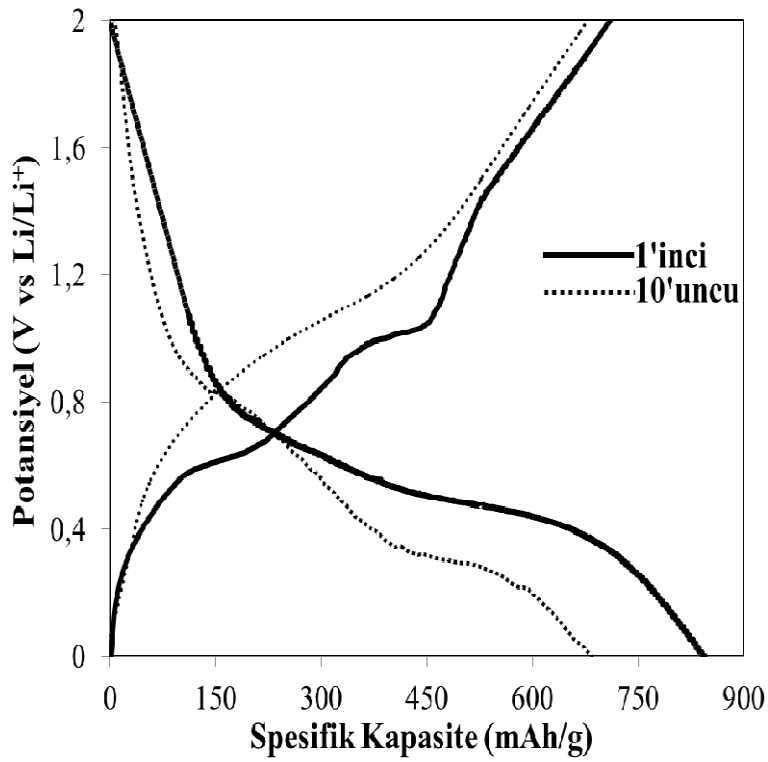
döngü sonrası ilk döngüdeki kapasitesinin % 76'sını koruyarak 652 mA h g^{-1} kapasite değerinde kalmıştır. Oysa nanopartiküllerden oluşan film, 50 döngü sonrası ilk döngüdeki kapasitesinin % 61'ini koruyarak 472 mA h g^{-1} kapasite değerine düşmüştür. 3D nanoyapılı dentritik $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ anot filminin uzun döngüler sonunda hem daha yüksek kapasite değeri hem de kapasitesinde daha az düşme gösterdiği açıkça görülmektedir.



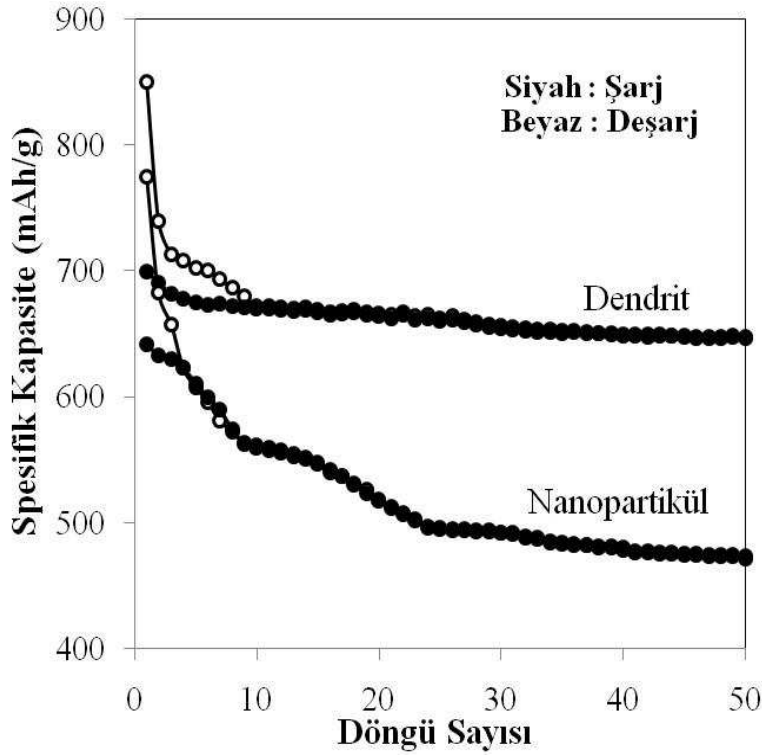
Şekil 5.12. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Sn-Sb-Cu anot filmlerinin potansiyel-kapasite grafikleri



Şekil 5.13. Nanopartikül yapılı $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ anot filminin potansiyel-kapasite grafiği



Şekil 5.14. Dentrit yapılı $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ anot filminin potansiyel-kapasite grafiği



Şekil 5.15. Dendrit ve nano yapılı $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ anot filmlerinin 50 döngü sonrası elde edilen döngü performansı

Bu sonuçlar, 3D nanoyapılı dentritik Sn-Sb-Cu filminin anot materyali olarak bazı önemli özelliklere sahip olduğu ve bu yüzden elektrokimyasal performans bakımından olumlu sonuçlar ortaya çıktığını açıkça göstermektedir. Öncelikle söz konusu filmi oluşturan nanopartiküller, hem Li^+ iyonlarının hem de elektronların difüzyon mesafelerini kısaltarak kapasiteyi iyileştirmiştir. İkinci olarak, hem dentritlerin hem de dentritleri oluşturan dalların arasındaki boşluklar (porlar) lityum katılma/ayrılma reaksiyonları esnasında gerçekleşen hacim büyümesini azaltmış ve elektrolitin kolay transferini sağlamıştır. Son olarak, söz konusu yapıdaki nanopartiküllerin birbirine bağlı halde olması sebebiyle şarj-deşarj esnasında elektrokimyasal aglomerasyon gerçekleşmemiş ve böylece daha kararlı bir anot materyali ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada özet olarak, farklı kompozisyon ve yapılarıdaki Sn-Sb-Cu ince filmleri elektrodepozisyon metoduyla bakır substratlar üzerinde ilk defa sentezlenmiş ve lityum iyon pil anot materyali olarak kullanılabilirlikleri elektrokimyasal testlerle incelenmiştir.

Filmlerin depozisyon potansiyeli dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir.

XRD ve EDS analizleri ile filmlerin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir.

SEM ve AFM çalışmaları ile surfaktan (CTAB) konsantrasyonu 0'dan 1,5 mM'a artırıldığında filmlerin 3D dendritik yapıdan nanopartikül yapısına geçiş yaptığı gözlenmiştir.

Filmlerin elektrokimyasal testleri dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, ağırlıkça kalay bakımından zengin olan filmin ($\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$), antimon bakımından zengin olana göre ($\text{Sn}_{25}\text{Sb}_{69}\text{Cu}_6$), daha yüksek elektrokimyasal performans gösterdiği belirlenmiştir. Morfolojik bakımdan ise 3D nanoyapılı $\text{Sn}_{64}\text{Sb}_{29}\text{Cu}_7$ dentritlerinin aynı kompozisyondaki nanopartiküllere göre 50 döngü sonunda daha yüksek bir kapasiteye sahip oldukları (652 mAhg^{-1}) ve ilk döngüdeki kapasitelerini büyük ölçüde korudukları (% 76) görülmüştür. Bu durum, 3D nanoyapılı filmin elektroaktif türlerin difüzyonlarını kolaylaştırması ve hacim genişlemesini azaltmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek elektrokimyasal performans gösterebilen Sn-Sb-Cu anot materyalinin diğer tekniklere göre kolay, ekonomik ve çevre dostu olan elektrodepozisyon tekniği ile sentezinin gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur.

Söz konusu metot, diğer metal bazlı anot materyallerinin sentezinde de rahatlıkla uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] LIU, H., WANG, G., LIU J., QIAO, S., AHN, H., Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance., *J. Mater. Chem.*, 21, 3046, 2011.
- [2] SHUKLA, A. K., KUMAR, T. P., Materials and processing for lithium-ion batteries., *Curr. Sci.*, 94, 314, 2008.
- [3] BESENHARD, J. O., YANG, J., WINTER, M., Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?, *J. Power Sources*, 68, 87, 1997.
- [4] CHAN, C. K., ZHANG, X. F., CUI, Y., High capacity li-ion battery anodes using Ge nanowires., *Nano Lett.*, 8, 307, 2008.
- [5] HATCHARD, T., DAHN, J., In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon., *J. Electrochem. Soc.* 151, A838, 2004.
- [6] IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y., MIYASAKA, T., Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material., *Science*, 276, 1395, 1997.
- [7] OUMELLAL, Y., DELPUECH, N., MAZOUZI, D., DUPRE, N., GAUBICHER, J., MOREAU, P., SOUDAN, P., LESTRIEZ, B., GUYOMARD, D., The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries., *J. Mater. Chem.*, 21, 6201, 2011.
- [8] BURBA, C.H., M., FRECH, R., Electrochemical, spectroscopic, and thermal investigations of $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ anodes during the first discharge., *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1233, 2005.
- [9] FU-SHENG, K., LING, H., BRYAN, C. S., GUO-ZHEN, W., LIAN-JIE, X., ZHANG, B., JUN-TAO, L., XIAO-DONG, Z., SHI-GANG S., Three-dimensional nanoarchitecture of Sn–Sb–Co alloy as an anode of lithium-ion batteries with excellent lithium storage performance., *J. Mater. Chem.*, 22, 17511, 2012.

- [10] BEAULIEU, L.Y., EBERMAN, K.W., TURNER, R.L., KRAUSE, L.J., DAHN, J.R., Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys., *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, A137, 2001.
- [11] YANG, S.F., ZAVALIJ, P.Y., WHITTINGHAM, M.S., Virus-enabled silicon anode for lithium-ion batteries., *Electrochem. Commun.*, 5, 587, 2003.
- [12] YANG, J., WINTER, M., BESENHARD, J.O., Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 90, 281, 1996.
- [13] YIN, J.T., WADA, M., YOSHIDA, S., ISHIHARA, K., TANASE, S., SAKAI, T. J., New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries., *Electrochem. Soc.*, 150, A1129, 2003.
- [14] WANG, Y., LEE, J.Y., One-Step, confined growth of bimetallic tin-antimony nanorods in carbon nanotubes grown in situ for reversible Li⁺ ion storage., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7039, 2006.
- [15] MUKAIBO, H., SUMI, T., YOKOSHIMA, T., MOMMA, T., OSAKA, T., Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-Ion Secondary Batteries. *Electrochem. Solid State Lett.* 6, A218, 2003.
- [16] BAZIN, L., MITRA, S., TABERNA, P.L., POIZOT, P., GRESSIER, M., MENU, M.J., BARNABE, A., SIMON, P., TARASCON, J.M., High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries., *J. Power Sources*, 188, 578, 2009.
- [17] LU, L., CHEN, X., HUANG, X., LU, K., Revealing the maximum strength in nanotwinned copper., *Science*, 323, 607, 2009.
- [18] YANG, R. Z., WANG, Z. X., LIU, J. Y., CHEN, L. Q., Nano Co₃O₄ particles embedded in porous hard carbon spherules as anode material for Li-ion batteries., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A496, 2004.
- [19] BRUCE, P. G., SCROSATI, B., TARASCON, J. M., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 2930, 2008.
- [20] GUOGUO, Y., JIN-SONG H., LI-JUN W., Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices., *Adv. Mater.*, 20, 2878, 2008.
- [21] LEE, Y. J., YI, H., KIM, W. J., KANG, K., YUN, D. S., STRANO, M. S., CEDER, G., BELCHER, A. M., Fabricating genetically engineered high-power lithium-ion batteries using multiple virus genes., *Science*, 324, 1051, 2009.

- [22] LI, H., SHI, L. H., WANG, Q., CHEN, L. Q., HUANG, X. J., Nano-alloy anode for lithium ion batteries., *Solid State Ionics*, 148, 247, 2002.
- [23] GE, M. Y., RONG, J. P., FANG, X., ZHOU, C. W., Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life., *Nano Lett.* 12, 2318, 2012.
- [24] JI, H. X., ZHANG, L. L., PETTES, M. T., LI, H. F., CHEN, S. S., SHI, L., PINER, RUOFF, R., Ultrathin graphite foam: A three-dimensional conductive network for battery electrodes., *Nano Lett.* 12, 2446, 2012.
- [25] WU, H. B., CHEN, J. S., DAVID, X. W., HNG, H. H., Synthesis of SnO₂ hierarchical structures assembled from nanosheets and their lithium storage properties., *J. Phys. Chem. C*, 115, 24605, 2011.
- [26] SOUGRATI, M.T., FULLENWARTH, J., DEBENEDETTI, A., FRAISSE, B., JUMAS, J.C., MONCONDUIT, L., TiSnSb an ewefficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques., *J. Mater. Chem.*, 21, 10069, 2011.
- [27] NITHYA, C., SOWMIYA, T., BASKAR, K.V., SELVAGANESHAN, N., KALAIYARASI, T., GOPUKUMAR, S., High capacity Sn_xSb_yCu_z composite anodes for lithium ion batteries *Solid State Sci.*, 19, 144, 2013.
- [28] WANG, F., ZHAO, M. S., SONG, X.P., Nano-sized SnSbCu_x alloy anodes prepared by co-precipitation for Li-ion batteries., *J. Power Sources*, 175, 558, 2008.
- [29] YANG, R., HUANG, J., ZHAO, W., LAI, W.Z., ZHANG, X. Z., ZHENG, J., LI, X. G., Bubble assisted synthesis of Sn–Sb–Cu alloy hollow nanostructures and their improved lithium storage properties., *J. Power Sources*, 195, 6811, 2010.
- [30] GUO, H., ZHAO, H. L., JIA, X. D., QIU, W. H., CUI F. G., Synthesis and electrochemical characteristics of Sn–Sb–Ni alloy composite anode for Li-ion rechargeable batteries., *Mater. Res. Bull.*, 42, 836, 2007.
- [31] ZHAO, H., YIN, C. L., GUO, H., HE, H. C., QIU, W. H., LI Y., Studies of the electrochemical performance of Sn–Sb alloy prepared by solid-state reduction., *J. Power Sources*, 174, 916, 2007.
- [32] WANG, Z., TIAN, W. H., LI, X. G., Synthesis and electrochemistry properties of Sn–Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries., *J. Alloy Compd.*, 439, 350, 2007.

- [33] TABUCHI, T., HOCHGATTERER, N., OGUMI, Z., WINTER, M., Ternary Sn–Sb–Co alloy film as new negative electrode for lithium-ion cells., *J. Power Sources*, 188, 552, 2009.
- [34] GNANAMUTHU, R. M., LEE, C. W., Electrodeposition and electrochemical investigation of thin film Sn–Co–Ni alloy anode for lithium-ion batteries., *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 176, 1329, 2011.
- [35] GU, C. D., MAI, Y. J., ZHOU, J. P., YOU, Y. H., TU, J. P., Non-aqueous electrodeposition of porous tin-based film as an anode for lithium-ion battery., *J. Power Sources*, 214, 200, 2012.
- [36] JIANG, Q. L., XUE, R. S., JIA, M. Q., Electrochemical performance of Sn–Sb–Cu film anodes prepared by layer-by-layer electrodeposition., *Appl Surf Sci*, 258, 3854, 2012.
- [37] JIANG, D. D., MA, X. H., FU, Y. B., High-performance Sn–Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries., *Appl. Electrochem.*, 42, 555, 2012.
- [38] ZHENG, X. M., HUANG, L., XIAO, Y., SU, H., XU, G. L., FU, F., LI, J. T., SUN, S. G., A dicranopteris-like Fe-Sn-Sb-P alloy as a promising anode for lithium ion batteries., *Chem. Commun.*, 48, 6854, 2012.
- [39] FAN, X. Y., SHI, Y. X., WANG, J. J., SHI, X. Y., CHA, L. GOU, D. L. LI, Electrochemical synthesis and lithium storage performance of Sn–Cu alloy on three-dimensional porous Cu substrate., *Solid State Ionics*, 237, 1, 2013.
- [40] ISHIZAKIA, T., SAITO, N., FUWA, A., Electrodeposition of CuInTe₂ film from an acidic solution., *Surf. Coat. Tech.*, 182, 156, 2004.
- [41] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films., *I. Appl. Surf. Sci.*, 257, 2944, 2011.
- [42] ŞİŞMAN, İ., ÖZ, H., Preparation of SnTe thin films on Au(1 1 1) by electrodeposition route., *Electrochim. Acta*, 56, 4889, 2011.
- [43] BİÇER, M., ŞİŞMAN, İ., Evolution of Pb(1-x)Sn(x)Te thin films from dendrites to nanoparticles on gold substrates by electrodeposition., *Langmuir*, 28, 15736, 2012.
- [44] BİÇER, M., KÖSE, H., ŞİŞMAN, İ., Selective Electrodeposition and Growth Mechanism of Thermoelectric Bismuth-Based Binary and Ternary Thin Films., *İ. J. Phys. Chem. C*, 114, 8256, 2010.

- [45] ŞIŞMAN, İ., BİÇER, M., Structural, morphological and optical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ thin films grown by electrodeposition., J. Alloy. Compd. 509, 1538, 2011.
- [46] XIAO, F., YOO, B., RYAN, M. A., LEE, K. H., MYUNG, N. V., Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths, Electrochim. Acta, 52, 1101, 2006.
- [47] LOPEZ, C.M., CHOI, K.S., Electrochemical synthesis of dendritic zinc films composed of systematically varying motif crystals. Langmuir, 22, 10625, 2006.
- [48] GOMES, A., PEREIRA, M. I. D, MENDONCA, M. H., COSTA, F. M., Zn-TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition, J. Solid State Electrochem., 9, 190, 2005.
- [49] GOMES, A., PEREIRA, M. I. D., Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants, Electrochim. Acta, 51, 1342, 2006.
- [50] WINTER, M., BESENHARD, J.O., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, Electrochim. Acta, 45, 31 1999.
- [51] PARK, C. M., YOON S., LEE S. I., KIM J. H., JUNG J. H., SOHN H. J., High-Rate Capability and Enhanced Cyclability of Antimony-Based Composites for Lithium Rechargeable Batteries, J. Electrochem. Soc., 154, A917, 2007.
- [52] WACHTLER M., WINTER M., BESENHARD J.O., Anodic materials for rechargeable Li-batteries J. Power Sources, 105, 151, 2002.
- [53] PATAT, Ş., DOKAN, K., Şarj edilebilir lityum bataryalarda katot aktif madde olarak kullanılan LiMn_2O_4 Bileşiğinin çoklu katyon katkılama ile Döngü Performansının İyileştirilmesi., Kayseri, Haziran, 2012.
- [54] UZUNOĞLU, M., GÖRGÜN, H., Yakıt hücreli ve ultra-kapasitörlü hibrit taşıtlar için enerji yönetim sisteminin tasarım ve uygulaması, 52-53, İstanbul, 2010.
- [55] BİLGEÇ, G., Sb_2O_3 Katkılı YBCO Süperiletken Seramiklerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 5-24, İzmir, 2004.
- [56] CANSIZ, A., ERENTÜRK, K., Süper İletkenlerin Enerji Depolama Sisteminde Pasif Stabilité Elemanı Olarak Uyarlanması, Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 10. Ulusal Kongresi, Atatürk Üniversitesi, 25000, Erzurum.

- [57] CAMCI, O., Yakıt Pilinin Motorlu Taşıtlarda Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-12, İstanbul, 2005.
- [58] ÖZTÜRK, M., Pil/akü Kullanımı ve Atık Piller ile Akülerin Zararları, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 2005.
- [59] ATABAY, M., Lityum iyon bataryaların fotovoltaiik sistemlerde uygulanabilirliğinin diğer batarya tipleri ile karşılaştırılması olarak araştırılması, y. 1. tezi, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 32-63, İzmir, 2006.
- [60] AURBACH, D., ZINIGRAD E., COHEN Y., TELLER H., A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions., Solid State Ionics, 148, 405-416, 2002.
- [61] BABA, A. E., BERNEDE, J.C., GUVOMARD, D., Thin Solid Films, 402, 2002.
- [62] BATES, J.B., DUDNEY, N.J., NEUDECKER, B., UEDA, A., EVANS, C.D., Thin-film lithium and lithium-ion batteries., Solid State Ionics 135, 33, 2000.
- [63] BONINO, F., PANERO, S., SATOLLI, D., SCROSATI, B., Synthesis and Characterization of $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ (M=Co, Fe) as Positive Active Materials for Lithium Ion Cell, Journal of Power Sources, 97-98, 389-392, 2001.
- [64] CHANG, C. C., KIM, J. Y., KUMTA, P. Y., Divalent Cation Incorporate $\text{Li}_{(1+x)}\text{MMg}_x\text{O}_{2(1+x)}$ (M=Ni_{0,75}Co_{0,25}):Viable Cathode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries, Journal of Power Sources, 89, 56-63, 2000.
- [65] CHEN, C.H., VAUGHEY, J.T., JANSEN, A.N., ET AL., J. Electrochem. Soc. 148, A102, 2001.
- [66] CHEN, H., QIU, X., ZHU, W., HAGENMULLER, P., Electrochem. Commun., 4, 488, 2002.
- [67] CHITRA, S., KALYANI, P., YEBKA, B., MOHAN, T., HARO, PONIATOWSKI, E., GANGADHARAN, R. JULIEN, C., Materials Chemistry and Physics, 65, 32-37, 2000.
- [68] COLBOW, K.M, DAHN,J.R., HAERING, R.R., Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, J.Power Sources, 26, 397-402, 1989.

- [69] DESCHANVRES, A., RAVEAU, B., SEKKAL, Z., MISE en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, *Mater. Res. Bull.*, 6, 699-704, 1971.
- [70] FAUGHNAN, B.W., CRANDALL R.S. in "Display Devices", *Topics in Applied Physics*, 40, 181, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [71] FEYG, T. K., SHIU R.F., SUBRAMANIAN V, CHEN J.G., CHEN C.L., $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials Synthesized by The Maleic Acid Assisted Sol-Gel Method for Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, 103, 265-272, 2002.
- [72] FUENTES, A. N., TREVINO, L., CRUZ, A. M. TORRES-MARTINEZ, L. M., Electrochemical Lithium Insertion in Some Nickel, Zinc and Cadmium Vanadates, *Journal of Power Sources*, 81-82, 264-267, 1999.
- [73] GAO, J., YING J., JIANG, C., WANG, C., High-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material with good rate capability for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 166, 255, 2007.
- [74] HAO, G., NING, L., DEYU L., CHANGSONG, D., DIANLONG, W., *Electrochemistry Communications*, 10, 1031-1034, 2008.
- [75] GUERFI, A., SEVIGNY, S., LAGACE, M., ET AL., Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources* 88, 119–121, 2003.
- [76] GUOHUA, L., IKUTA H., UCHIDA T., WAKIHARA M., The Spinel Phases $\text{Li MyMn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Co, Cr, Ni) as The Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 178-182, 1996.
- [77] GUYOMARD, D., SIGALA, C., LE GAL LA SALLE A., Y. Piffard, New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the Li_xMVO_4 (M = Ni, Co, Cd, Zn; $1 < x \leq 8$) series, *J. Power Sources* 68, 692, 1997.
- [78] KILIÇ, F., Bazı lityum Metal Vanadat İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, 3-15, 2008.
- [79] [http://en.wikipedia.org/wiki/Separator_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Separator_(electricity)) Erişim Tarihi: 20.04.2013.
- [80] HU, Y.S., ADELHELM, P., SMARSLY, B.M., HORE, S., ANTONIETTI, M., MAIER, J., Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability. *Adv. Funct Mater*; 17, 1873–8, 2007.

- [81] BRAUN, V., JIUNG, C., JAMES, P. H., WILLIAM, P. K., HUIGANG, Z., High power rechargeable batteries, *Curr. Opin Solid St M*, 1-4, 2012.
- [82] MOSBY, J.M. PRIETO, A.L., Direct Electrodeposition of Cu_2Sb for Lithium-Ion Battery Anodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10656–61, 2008.
- [83] ZHAO, H.P., JIANG, C.Y., HE, X.M., REN, J.G., A new process of preparing composite microstructure anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 184, 532-7, 2008.
- [84] PU, W., HE, X., REN, J., WAN, C., JIANG, C., Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries, *Electrochim. Acta* 50, 4140–5, 2005.
- [85] KÖSE, H., BİÇER, M., TÜTÜNOĞLU, C., AYDIN, A.O., ŞİŞMAN, İ., The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method, *Electrochim. Acta*, 54, 1680–6, 2009.
- [86] BİÇER, M., KÖSE, H., ŞİŞMAN, İ., Selective Electrodeposition and Growth Mechanism of Thermoelectric Bismuth-Based Binary and Ternary Thin Films, *J. Phys. Chem. C*, 114, 8256-63, 2010.
- [87] PANICKER, M.P.R., KNASTER, M., KROGER, F.A., Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 566-72, 1978.
- [88] BINNIG, G., QUATE, C. F., C., Gerber Atomic force microscope, In *Physical Review Letters*. 56, 1986, S. 930–933.
- [89] ZANCHET, D., HALL, B. D., UGARTE, D., X-ray Characterization of Nanoparticles, *Characterization of Nanophase Materials*, in: Z. L. WANG, Wiley, pp. 13-35, USA, 2000.
- [90] AYDIN, A. O., SEVİNÇ, V., ŞENGİL, I. A., *Temel Kimya, Asiyan Yayınları*, 2. Baskı, sf. 283, Adapazarı, 2001.
- [91] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Elektroanalitik Kimya, Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Çeviri: KILIC, E., KÖSEOĞLU, F., YILMAZ, H., *Bilim Yayıncılık*, sf. 563-673, Ankara, 1998.
- [92] JEPSON, D.W., BALLIF, J.L., YUAN, W.W., CHOU, B.E., *Lithium Literature Review: Lithium's properties and Interactions*, 1978.
- [93] WANG, J., *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [94] NORIYUKI, T., RYUJI, O., MASAHISA, F., MARUO, K., SHIN, F., *Advanced Structures in Electrodeposited Tin Base Negative Electrodes for Lithium Secondary Batteries*, 2003.

- [95] GÖKTEPE, H., DEMİR, F., Katkılanmış Lityum İçerme bileşiklerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Doldurulabilir Lityum Piller, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi FEB Enst., Kayseri, 2003.
- [96] MICHAEL, R., The TAB Battery Book, McGraw-Hill, 83-97, 2011.
- [97] KAMALI, A. R., FRAY, J. D., Tin-based Materials as Advanced Anode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.
- [98] WANLI, X., Silicon Nanowire Anode For Lithium-ion Batteries: Fabrication, Characterization and Solid Electrolyte Interphase, A Dissertation, The Gordon A. and Mary Cain Department of Chemical Engineering B.S., Dalian University of Technology, 55-83, August 2011
- [99] LISET, A. C., KLITZING, R., Scanning of Silicon Wafers in Contact with Aq CTAB Solutions below CMC, Lang, 28, 3360–3368 2012.
- [100] WAKIHARA, M., Recent Developments in Lithium Ion Batteries, Tokyo 152-8552, Japan, Feb. 2001
- [101] TARASCON, J.M., Batteries for transportation now and in the future, 33, 1-30, 2001.
- [102] NAICHAO, L., MARTIN, C. R., SCROSATI, B., Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes, 97–98, 244-246, 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammet ARPACIK, 30.12.1988'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Pendik'te tamamladı. 2006 yılında Pendik Süper Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında kazandığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.