

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

**Sn-Sb-Cu-C ve Sn-Co-C SENTEZİ ve
LİTYUM İYON PİL ANOT MATERYALİ OLARAK
KULLANILMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut ER

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

Aralık 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Sn-Sb-Cu-C ve Sn-Co-C SENTEZİ ve
LİTYUM İYON PİL ANOT MATERYALİ OLARAK
KULLANILMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut ER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 28.12.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
İlkay ŞİŞMAN
Üye



Doç. Dr.
Davut UZUN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mesut ER

05.12.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda rehberliğini ve desteğini almaktan çekinmediğim, elektrokimya ve yüzey kimyası konularında değerli bilgileriyle beni aydınlatan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana her türlü imkânı sağlayan, bilgi ve birikimlerini cömertçe paylaşan başta Doç. Dr. Davut UZUN olmak üzere TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Batarya Teknolojileri Grubu'nda çalışan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak benim günlere gelmemde büyük emekleri olan canım annem ve babama, tezimin yazım aşamasında grafik tasarımlarıyla yardımını esirgemeyen dayım Ramazan ÖZKOL'a ve beni her konuda teşvik edip, çalışmalarına ayırdığım fazla zaman için saygı duyup, anlayış gösteren değerli eşim Reyhan ER'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER	4
2.1. Pillerin Tarihçesi	4
2.2. Piller ve Pillerin Sınıflandırılması	11
2.2.1. Birincil (primer) piller	12
2.2.1.1. Alkalın piller	14
2.2.2. İkincil (sekonder) piller	15
2.2.2.1. Kurşun asit piller	17
2.2.2.2. Nikel kadmiyum piller	18
2.2.2.3. Nikel metal hidrür piller	20
2.2.2.4. Lityum iyon piller	22
BÖLÜM 3.	
LİTYUM İYON PİLLER	24
3.1. Lityum Metali	24

3.2. Lityum İyon Pillere Genel Bakış	25
3.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	29
3.4. Lityum İyon Pil Bileşenleri	30
3.4.1. Katot aktif malzemeler	32
3.4.2. Anot aktif malzemeler	37
3.4.2.1. Karbon esaslı anot aktif malzemeler	39
3.4.2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) spinel sistemi	41
3.4.2.3. Metalik alaşımlar ve intermetalik anot aktif malz.	42
3.4.3. Elektrolitler	46
3.4.4. Separatörler	49
 BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE YÖNTEM	51
4.1. Materyal	51
4.2. Kalay Esaslı Anot Aktif Malzemelerin Sentezlenmesi	52
4.2.1. Yüksek enerjili bilyeli değirmen yöntemi (HEMM)	54
4.3. Alaşım Anotların Yapısal Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu	56
4.3.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)	56
4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	57
4.3.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi	58
4.4. Alaşım Anot Elektrotların Hazırlanması	59
4.5. CR2016 Düğme Pil Üretimi	60
4.6. Alaşım Anotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	61
4.6.1. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry)	61
4.6.2. Şarjdeşarj testleri	62
4.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	63
 BÖLÜM 5.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	67
5.1. X-ışını Kırınımı Analiziyle Yapısal Karakterizasyon	67
5.2. SEM ile Morfolojik Karakterizasyon	68
5.3. EDS ile Kimyasal Analiz	72

5.4. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları	74
5.5. Şarj Deşarj Test Sonuçları	76
5.5.1. Proses süresi	76
5.5.2. Karbon miktarı	78
5.5.3. Üçlü ve dörtlü anot aktif alaşımlar	79
5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları	83
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	86
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
A	: Anodik Pik
CV	: Dönüşümlü Voltametri
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HEMM	: Yüksek Enerjili Bilyeli Değirmen Yöntemi
K	: Katodik Pik
LCO	: Lityum Kobalt Oksit
LFP	: Lityum Demir Fosfat
LMO	: Lityum Mangan Oksit
LTO	: Lityum Titanat
NCA	: Lityum Nikel Kobalt Alüminyum Oksit
NMC	: Lityum Nikel Mangan Kobalt Oksit
SEI	: Katı Elektrolit Arafaz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
1D	: Bir Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bağdat pili	4
Şekil 2.2. Volta pilinin basit şeması	5
Şekil 2.3. Daniell pilinin basit şeması	6
Şekil 2.4. Gaston Planté pili	7
Şekil 2.5. Çinko-karbon pilin yapısı	8
Şekil 2.6. Basit bir pilin çalışma prensibi	11
Şekil 2.7. Birincil pillerin temel çalışma prensibi	12
Şekil 2.8. Primer pillerin gelişimi	13
Şekil 2.9. Birincil pil türlerinin dünya pazar payı oranı	13
Şekil 2.10. Alkalın pilin yapısı	15
Şekil 2.11. İkincil pillerin temel çalışma prensibi	15
Şekil 2.12. İkincil pillerin yıllara göre pazar payı oranı	16
Şekil 2.13. Kurşun asit pilin yapısı	17
Şekil 2.14. NiMH pilin yapısı	21
Şekil 2.15. İkincil pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	23
Şekil 3.1. Hücredeki dendritik büyüme ve hücre potansiyelinin zamanla değişimi	26
Şekil 3.2. Ükelere göre ikincil batarya ve lityum iyon pil pazarı	27
Şekil 3.3. Lityum iyon pilin çalışma prensibi	29
Şekil 3.4. Farklı geometrilere sahip lityum iyon pil çeşitleri	31
Şekil 3.5. Lityum iyon pillerde yeni nesil katot aktif malzemeler	32
Şekil 3.6. Beş temel katot kimyasının farklı parametrelerle kıyaslanması	34
Şekil 3.7. Ticarileşmiş katot aktif malzemelerin yıllara göre satış miktarları	37
Şekil 3.8. Lityum iyon pillerde yeni nesil anot aktif malzemeler	38
Şekil 3.9. Farklı karbon türlerinin morfolojik şekilleri	39
Şekil 3.10. Lityum titanatın özellikleri	42

Şekil 4.1. Öğütme kapları ve bilyeleri	52
Şekil 4.2. Gezegen hareketli bilyeli değirmen cihazı	54
Şekil 4.3. Gezegen hareketli bilyeli değirmenin çalışma prensibi	55
Şekil 4.4. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi	56
Şekil 4.5. SEM cihazı elektron mikroskopunun temel bileşenleri	57
Şekil 4.6. Eldivenli kabin (Glove Box) cihazı	59
Şekil 4.7. CR2016 tipi düğme pil ve montajı	60
Şekil 4.8. Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğriler	62
Şekil 4.9. Randles devresinin şematik gösterimi	64
Şekil 4.10. Nyquist eğrisi	66
Şekil 5.1. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının XRD paternleri	67
Şekil 5.2. SnCoC alaşımının XRD paternleri	68
Şekil 5.3. 12 saatlik öğütme sonucu oluşturulmuş SnSbCuC alaşımına ait SEM görüntüleri	69
Şekil 5.4. 48 saatlik öğütme sonucu oluşturulmuş SnSbCuC alaşımına ait SEM görüntüleri	69
Şekil 5.5. SnSbNiC alaşımına ait SEM görüntüleri	70
Şekil 5.6. SnSbCoC alaşımına ait SEM görüntüleri	70
Şekil 5.7. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımına ait SEM görüntüleri	71
Şekil 5.8. SnSbC alaşımına ait SEM görüntüleri	71
Şekil 5.9. SnCoC alaşımına ait SEM görüntüleri	71
Şekil 5.10. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının SEM görüntüsüne ait EDS spektrumları ...	72
Şekil 5.11. SnCoC alaşımının SEM görüntüsüne ait EDS spektrumları	73
Şekil 5.12. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının dönüşümlü voltametri sonuçları	74
Şekil 5.13. SnCoC alaşımının dönüşümlü voltametri sonuçları	75
Şekil 5.14. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında proses süresine göre ilkdeşarj kapasiteleri	76
Şekil 5.15. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında farklı proses sürelerine ait çevrim kapasiteleri	77
Şekil 5.16. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında karbon miktarlarına göre ilkdeşarj kapasiteleri	78

Şekil 5.17. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında % karbon miktarlarına göre çevrim kapasiteleri	79
Şekil 5.18. Üçlü alaşımların 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri	80
Şekil 5.19. Dörtlü alaşımların 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri	80
Şekil 5.20. Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ alaşımının 0,1 C şarj-deşarj hızında potansiyel kapasite grafiği	81
Şekil 5.21. SnCoC alaşımının 0,1 C şarj-deşarj hızında potansiyel-kapasite grafiği	82
Şekil 5.22. Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ ve SnCoC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri	82
Şekil 5.23. Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ ve SnCoC alaşımlarının şarj-deşarj hız kabiliyetleri ...	83
Şekil 5.24. Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ alaşımının 1. ve 100. çevrim sonraki elektrokimyasal empedans spektroskopisi	84
Şekil 5.25. SnCoC alaşımının 1. ve 100. çevrim sonraki elektrokimyasal empedans spektroskopisi	85

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Pillerin tarih boyunca gelişimi	10
Tablo 3.1. Lityum iyon pilin avantajları ve dezavantajları	28
Tablo 3.2. Çeşitli anot aktif malz. bazı özellikler bakımından karşılaştırılması...	43
Tablo 3.3. Lityum iyon pillerin elektrolitlerinde kullanılan organik solventlerin fiziksel özellikleri	48
Tablo 4.1. Sentezlenen kalay bazlı alaşımların ağırlıkça oran ve proses süreleri	53
Tablo 5.1. SnSbCuC alaşımının proses sürelerine göre tanecik boyutları	68
Tablo 5.2. Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ alaşımına ait elementel analiz değerleri	73
Tablo 5.3. SnCoC alaşımına ait elementel analiz değerleri	74
Tablo 5.4. SnCoC ve Sn ₄₅ Sb ₁₆ Cu ₄ C ₃₅ elektrotlarının farklı çevrimlerden sonraki empedans parametreleri.....	84

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, Anot aktif malzeme, Metal alaşım, Bilyeli değirmen

Lityum iyon pil anot materyali olan grafitte alternatif olarak kalay bazlı metal alaşımlar gösterilmektedir.

Bu tez Sn (kalay) bazlı lityum iyon anot materyalinin sentezini ve karakterizasyonunu inceler. SnSbCu-C nano kompozit alaşımı ilk kez mekanokimyasal bir proses olan yüksek enerjili bilyeli değirmen yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nano kompozit alaşımların karakterizasyonu x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ile yapılmış ve karbon bir matris içinde dağılmış SnSbCu kristalinin nano partiküllerinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca dönüşümlü voltametri, kronopotansiyometri ve empedans ölçümleri yapılarak elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

XRD analiziyle SnSbCuC alaşımının Sn, SnSb alaşımı, Cu ve C'dan oluştuğu doğrulanmıştır. Anot materyali olarak $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ kompoziti 50 mA g-1 akım yoğunluğunda 200 çevrim sonunda %70 kapasite korunumu sağlayarak 527,3 mA h g-1 ile ticari SnCoC kompozitinden çok daha yüksek bir geri dönüşüm kapasitesi gösterir. (aynı akım yoğunluğunda 200 çevrim sonunda %46 kapasite korunumu sağlayarak 350,7 mA h g-1 geri dönüşüm kapasitesi) Lityum iyon piller için $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ kompozitinin bu üstün performansı yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan Cu içeriğine atfedilir. Ayrıca kompozit içerisindeki SnSb alaşım içeriğı, kademeli lityum interkalasyonu nedeniyle anodun mekanik stabilitesini artırır ve hacim değışikliklerini giderir. Sonuçlar lityum iyon pillerde anot materyali için $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ kompozitinin umut verici bir aday olduğunu göstermektedir.

SYNTHESIS OF Sn-Sb-Cu-C AND Sn-Co-C AND INVESTIGATION OF THEM USING AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithium ion battery, Anode active material, Metal alloys, High Energy Mechanical Milling

Sn based metal alloy compounds are shown as alternative instead of graphite anode materials for lithium ion batteries.

This thesis investigates the synthesis and characterization of Sn-based lithium-ion battery anodes. SnSbCu-C nanocomposite alloy have been synthesized for the first time on by a mechanochemical process involving high-energy mechanical milling. Characterization of the nanocomposite by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) reveals that this alloy is composed of crystalline nanoparticles of SnSbCu dispersed in a matrix of carbon. Also cyclic voltammetry, chronopotentiometry and impedance tests are applied for electrochemical characterization of materials.

The XRD analysis confirmed that the Sn-Sb-Cu-C is composed of Sn, SnSb alloy, Cu and C. As the anode materials, $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ composite shows a high reversible capacity of $527.3 \text{ mA h g}^{-1}$ with capacity retention of 70% after 200 cycles at a current density of 50 mA g^{-1} , which is much better than those of the commercial Sn-Co-C composite (with same Sn and C amounts to the former composite; reversible capacity of $350.7 \text{ mA h g}^{-1}$ with capacity retention of 46% after 200 cycles at the same current density). This superior performance of the $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ composite for LIBs is attributed to the Cu content to guarantee the high electronic conductivity. Furthermore, SnSb alloy content in the composite can relieve volume changes and improve the mechanical stability of the anode due to its stepwise lithium insertion mechanism. The results indicate that $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ is a promising candidate for the anode of LIBs.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji modern toplumun can damarıdır ve insan yaşamında tartışmasız bir önceliğe sahiptir. Enerjisiz bir yaşam, günümüz şartlarında mümkün gözükmemektedir. Gelişen teknoloji ve hızla artan nüfusun enerji gereksinimleri kısıtlı kaynaklarla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık giderek artmaktadır.

Diğer yandan, petrol, doğalgaz ve kömür gibi sınırlı fosil yakıtların neden olduğu sera gazlarının küresel ısınma ve iklim değişikliklerine yol açması, nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan oldukça maliyetli olması, alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi arttırmıştır. Rüzgâr, güneş, su, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelinmiştir. Fakat bu yenilenebilir enerji kaynaklarının kontrol edilemeyişi ve mevsimlere göre değişiklik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. Son zamanlarda mekanik, manyetik, kimyasal depolama gibi çok sayıda enerji depolama çözümleri araştırılmaktadır [1]. Bu nedenle, elektriği yeniden kullanmak üzere depoladığımız enerjinin en cazip yöntemi, her ikisinin de ortak noktası elektron olan kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir.

Elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri, batarya ve hidrojen tabanlı enerji depolama sistemlerini içermektedir. Bataryalar, çalışma prensibi nedeniyle sessiz olmaları, genel olarak çevre kirliliğine neden olmamaları ve modüler yapıları sayesinde birkaç vattan birkaç megavata kadar her türlü enerji ihtiyacına cevap verecek şekilde bağlantılarının kolay ve hızlı yapılabilmesi nedeniyle günlük yaşantımızda sıklıkla kullanılmaktadır [2]. Farklı uygulamalardaki ihtiyaçları karşılamak üzere çeşitli batarya teknolojileri geliştirilmiştir. Bu türler arasında yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan birçok alanda lityum iyon piller tercih edilmektedir. Bu şarj edilebilir piller, çalışma voltajı, enerji depolama kapasitesi,

enerji verimliliği ve çevrim ömrünün yüksek olmasından dolayı; dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar, medikal cihazlar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmasının yanında, havacılık ve uzay endüstrisinden elektrikli araçlara kadar çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [3]. Elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlardaki enerji ihtiyacının artmasıyla lityum iyon piller için yeni aktif malzemeler geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

1991 yılında lityum iyon piller ilk olarak Sony firması tarafından ticarileştirilmiştir. Lityum kobalt oksitin katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu piller seneler geçtikçe büyük teknolojik değişimlere uğramıştır. 25 yıllık süreçte ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}$, Co ve Mn) bileşikleri kullanılmasına karşın anot aktif madde olarak da çoğunlukla grafit kullanılmaktadır [4]. Grafitin uzun çevrim ömrü, kolay bulunabilirliği ve maliyetinin az olması gibi avantajları sebebiyle yaygın olarak anot malzemesi olarak kullanılmasının yanında, düşük teorik kapasiteye sahip (372 mAh/g) olması ve anodun yapısında lityum iyonunun birikimiyle alakalı güvenlik problemleri gibi dezavantajları vardır. Bu yüzden araştırmacılar yüksek enerji yoğunluklu ve güvenlik problemi olmayan alternatif anot malzemeleri üzerinde çalışmaktadır [5]. 2005 yılında Sony firması grafitten daha yüksek kapasiteye sahip metal alaşım içeren Nexelion silindirik pili piyasaya sürmüştür [6]. Metal alaşım anotlar yüksek spesifik kapasite ve güvenlik özellikleriyle tanınırlar [7]. Silisyum (Si), kalay (Sn), antimon (Sb), germanyum (Ge), alüminyum (Al) gibi metaller lityum metali ile yüksek teorik kapasiteye sahip alaşımlar yapmaktadır. Silisyumun gravimetrik kapasitesi (4200 mAh/g) kalayın gravimetrik kapasitesine (994 mAh/g) göre daha fazla olmasına rağmen volumetrik kapasiteleri ise hemen hemen aynıdır (Si için 9786 mAh/cm, Sn için 7246 mAh/cm) [8]. Silisyum ve kalay esaslı anot malzemelerin elektrokimyasal olarak 4,4 lityum atomu ile birleşmesi sonucu yapısını bozmadan maksimum lityum girişini sağladıkları fakat lityumla reaksiyonları sırasında yapının %300'e kadar genişlemesi sonucunda oluşan çatlaklar yüzünden verimin hızla düştüğü keşfedilmiştir. Bu hacimsel genişlemeler sonucunda anot malzeme ile akım toplayıcı arasında iletişim azalmakta ve bunun sonucunda çevrim ömrü azalmakta, ani kapasite düşüşleri gerçekleşmekte ve pilin döngü kararlılığı azalmaktadır [9]. Anot aktif malzemenin parçacık boyutunu

küçültmek, iki veya daha fazla lityum ile reaksiyon veren metal kompozitler oluşturmak, lityum ile reaksiyon veren aktif metal ile reaksiyon vermeyen inaktif metalin alaşımlarını oluşturmak ve bu alaşımları karbon varlığında oluşturmak, şarj-deşarj döngüleri sırasında hacimsel değişimi azaltmaktadır [7,10,11].

Kalay tabanlı malzemeler birçok olası anot materyali arasında, yüksek teorik kapasitesi, yüksek paketlenme yoğunluğu ve güvenli termodinamik potansiyeli bakımından karbonlu anot malzemelerle kıyaslandığında grafit yerine en umut verici adaylardan biri olduğu düşünülmektedir [12,13]. Literatürde kalay temelli alaşımların, bilyeli değirmen [14-25], birlikte redüktif indirgenme [26,27,28], karbotermal indirgeme [29,30], katı hal indirgeme [31], hidrojen plazma-metal reaksiyonu [32] ve elektrodpozisyon [33-35] gibi bir çok yöntemle elde edildiklerine dair çalışmalar mevcuttur. Bu yöntemler arasında yüksek enerjili bilyeli değirmen yöntemi ucuz, kolayca ölçeklendirilebilir ve tutarlı olduğundan tercih edilen bir tekniktir.

Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada SnSbCuC alaşımı yüksek enerjili bilyalı değirmen yöntemiyle (HEMM) sentezlenmiş, lityum iyon piller için anot aktif malzeme olarak fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çevrim esnasında hacimsel büyüme dezavantajını azaltmak ve daha stabil bir döngü kararlılığı elde etmek için SnSbCuC anot aktif malzemesi karbon varlığında aktif ve inaktif metallerden sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen alaşımda ticari Sony Nexelion pilinin anot aktif malzemesinden (SnCoC) farklı olarak kobalt (Co) elementi yerine antimon (Sb) ve bakır (Cu) elementleri kullanılmıştır. Maliyet açısından 2016 yılı sonu kilogram fiyatları kıyaslandığında, antimon (8,7 \$/kg) ve bakırın (6,1 \$/kg) kilogram fiyatının kobalttan (31,3 \$/kg) daha ucuz olduğu görülmüştür [36].

BÖLÜM 2. PİLLER

2.1. Pillerin Tarihçesi

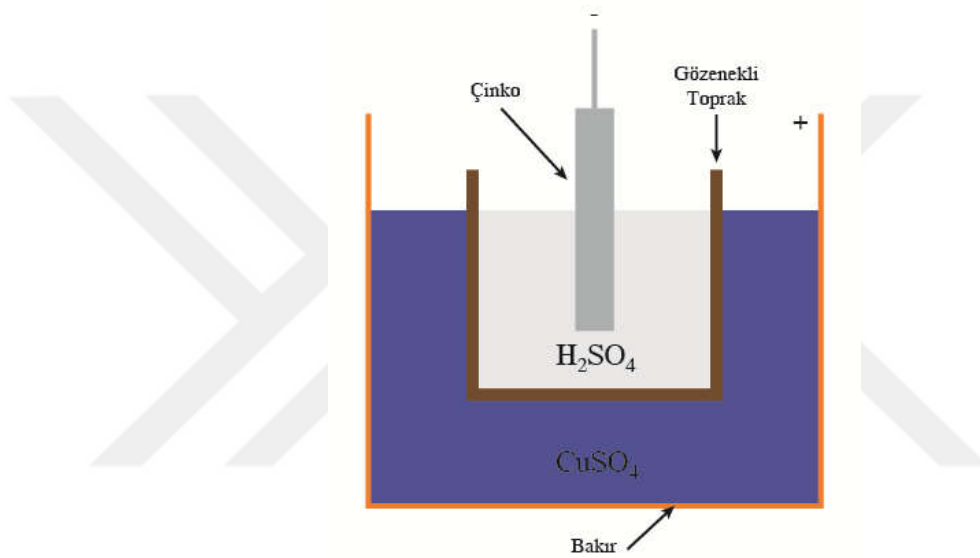
Pillerin eskiden de bilindiğine dair birtakım iddialar mevcuttur. Bunların en meşhuru Bağdat pilleridir. 1938’de Alman arkeolog William König ve diğer ortakları Bağdat yakınlarında Khujut Rabu isimindeki bir köyde (her ne kadar keşfin detayları hakkında çelişkili versiyonlar olsa da) pişmiş topraktan kavanozlar ortaya çıkardılar. Her bir kavanozda demir bir çubuğu çevreleyen rulo halinde bakır kâğıt tabaka vardı. Bazı bilim adamları bunların antik çağlardan kalma yaklaşık 2000 yıllık galvanik piller olduğunu farz etmektedirler, ama eserlerin yaşı hala tartışılmaktadır [37].

Bağdat pili kil bir küpün içine konulmuş bakır bir boru ve borunun ortasında ince bir demir çubuktan oluşmaktadır. (Şekil 2.1.) Bu küpün içi sirke ile doldurulduğunda yaklaşık 1,1 voltluk doğru gerilim üretmektedir.



Şekil 2.1. Bağdat pili

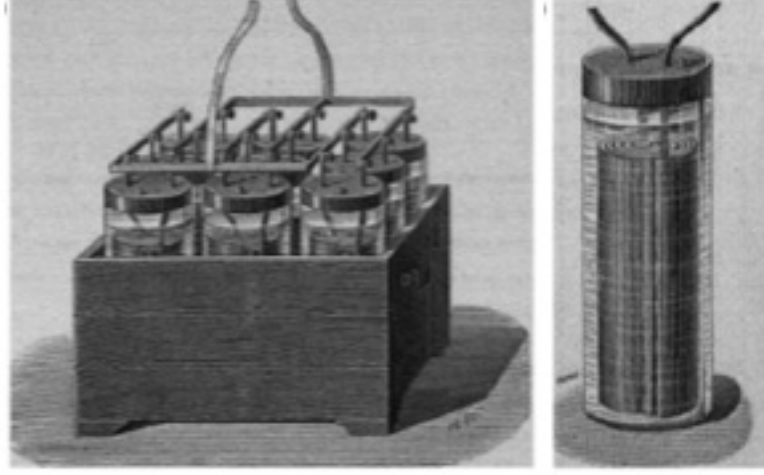
1836 yılında John Frederic Daniell adında bir İngiliz kimyager, Daniell hücreyi icat etti. Şekil 2.3.'te görülen hücre, bakır sülfat içeren bakır bir kaba sülfürik asit ve çinko elektrot ile dolu sırsız bir toprak kap batırılarak elde edilmiştir. Sırsız toprak kap gözenekli olduğu için bakır iyonlarını geçirmiş ve volta pilinden daha uzun süre çalışan bir pil elde edilmiştir. Zaman içinde bakır iyonları toprak kabın gözeneklerini tıkayacak ve bu hücrede uzun süre kullanılamayacaktı. Bu hücre kabaca 1,1 volt işletme potansiyeline sahiptir [37].



Şekil 2.3. Daniell pilinin basit şeması

1859 yılına kadar yapılan bütün piller şarj edilemeyen (birincil) piller sınıfına giriyordu. Fransız fizikçi Gaston Planté ilk defa elektrik enerjisini depolayabilecek bir sistemin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapmış ve ilk akümülatörü yapmıştır. Bu şarj edilen hücre çalışma prensibi olarak günümüzde kullanılan akülerdeki kurşun-asit sistemi ile aynıydı. Bu ikincil pil, sülfürik asit eklenmiş cam bir kabın içerisine batırılmış ve delikli kumaşlarla birbirinden ayrılmış iki kurşun elektrottan oluşmaktadır. Bu hücre 2 volt işletme potansiyeline sahipti. Gaston Planté ertesi yıl koruyucu bir kutu içine yerleştirilmiş ve paralel bağlanmış dokuz adet hücreden oluşan bir akümülatör bataryasını Fransız Bilimler Akademisi'ne sundu. (Şekil 2.4.)

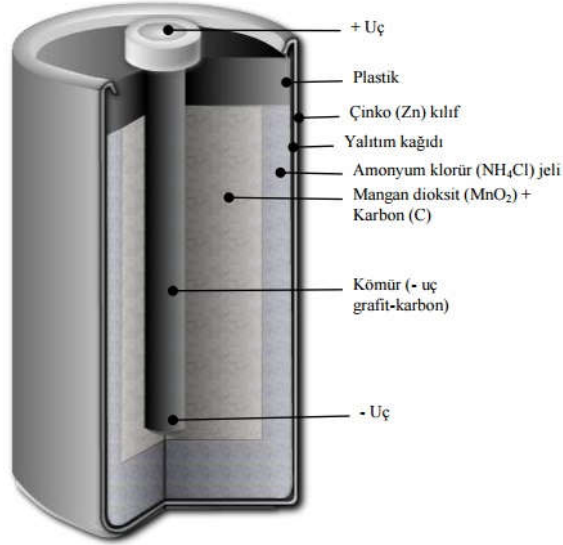
Günümüzde bu akümülatörün geliştirilmiş bir biçimi otomobil sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. Gaston Planté pili

1866 yılında, Fransız elektrik mühendisi Georges Leclanché, karbon-çinko hücrelerini keşfetmiştir. Bu hücre 1,4 voltluk işletme potansiyeline sahipti. Negatif elektrot olarak çinko, pozitif elektrot olarak karbon çubuktan oluşan hücre amonyum klorür çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Leclanché hücresi çok uzun süre akım sağlayamadığı için kesikli kullanımlar için uygun bulunmuştur.

1885 yılında Carl Gassner, Leclanché hücresi üzerinde iyileştirmeler yapmaya başladı. Elektrolit olarak kullanılan amonyum klorürü alçı taşı (CaCO_3) ile karıştırarak bir pasta elde etmiştir. Bu pastaya çinko klorür ilave ederek korozyonu azaltmış ve raf ömrünü uzatmıştır. Böylece 1887 yılında kuru hücreli pilin patentini almıştır. 1,5 volt gerilime sahip bu ticari çinko-karbon piller günümüzde hala üretilmektedir [37]. (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. Çinko-karbon pilin yapısı

1899 yılında İsveçli bir bilim adamı olan Waldemar Jungner nikel-kadmiyum pili icat etti. Bu pil pozitif elektrotta nikel hidroksit negatif elektrotta kadmiyum-demir tozlarından oluşmaktadır ve elektrolit olarak derişik potasyum hidroksit çözeltisi içerisine batırılmıştır. Bu tarihten iki yıl sonra Thomas Edison negatif elektrotta kadmiyum-demir toz karışımı yerine tamamen demir toz karışımı kullanmıştır ve nikel-demir pili icat etmiştir. Her iki pilde 1,2 volt potansiyele sahip ve ticari ürüne dönüşmüş pillerdir.

1947 yılında Georg Neumann, nikel kadmiyum pillerin tam olarak sızdırmazlığını sağladı ve böylece nikel-kadmiyum pillerin ticarileşmesine önayak olmuştur.

1950'lerin sonlarına kadar çinko-karbon pil popüler birincil pil olmaya devam etti. Bu bataryaların düşük pil ömrü satışları büyük oranda etkiledi. 1955 yılında Union Carbide firmasında çalışan mühendis Lewis Urry çinko-karbon pillerden on kat daha fazla enerji depolayan alkalın pilleri icat etti. Urry pili, bir alkalın elektrolit içerisinde mangan dioksit katot ve toz halinde çinko anottan oluşuyordu. Toz halinde çinko kullanılarak daha büyük bir anot yüzey alanı elde edilir ve kütle geçiş polarizasyonunu minimize eder. Bu piller 1959 yılında marketlerdeki yerini aldı.

1989 yılında, 1970'lerde piyasaya çıkan nikel-hidrojen pillerin bir çeşidi olarak nikel-metal hidrür (NiMH) piller piyasaya çıktı. Nikel-kadmiyum pillerdeki kadmiyum zehirli olduğundan NiMH piller çevreye daha az zarar verdiği ve daha uzun ömürlü olduğu için 1990 yılından itibaren yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu piller 1,2 volt potansiyele sahiptir.

1912 yılında G. N. Lewis'in çalışmalarıyla lityum iyon pil çalışmaları başlamıştır. İlk lityum piller 1970'lerde ortaya çıkmıştır. 1972'de Exxon ilk defa TiS_2 yapısında katot ve lityum metalini de anot olarak kullanarak lityum pilini üretmiştir. Lityum metalinin şarj esnasında elektrot yüzeyinde dendritik yapılar oluşturması ve zamanla büyüyen bu yapıların seperatörü delerek kısa devre oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Lityum metalinin bu kararsızlığı nedeniyle çalışmalar grafit, metal alaşımlar ve içermeye bileşiklerine doğru kaymıştır. Goodenough ve arkadaşları alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir. 1991 yılında ilk defa Sony bu görüşü geliştirerek ilk ticari Lityum iyon pili üretmiştir. $LiCoO_2$ bileşiğinin katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerden 3,6 V üstünde potansiyel elde edilmiştir [38].

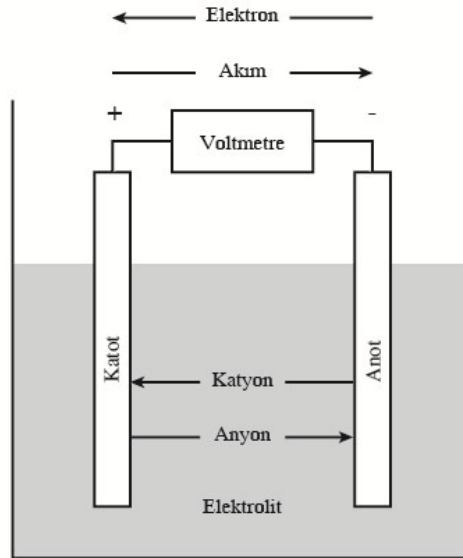
Daha sonraki yıllarda pil teknolojisinde rekabet hızla artmış ve özellikle pillerin çevrim ömürleri (şarj-deşarj döngüsü), spesifik enerjileri, hacimsel enerji yoğunlukları, güvenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıları üzerinde gerçekleştirilen geliştirme çabaları hız kazanmıştır. Son 25 yıllık süreçte lityum iyon pil çalışmaları göz önüne alındığında önemli başarılar elde edilmesine rağmen lityum-hava ve lityum-sülfür tipi piller ticarileşememiştir. Lityumun dünyadaki rezervinin belirli bölgelerde yoğunlaşması ve sınırlı miktarlarda olması alternatif pil arayışlarını doğurmuştur. Araştırmacılar lityum-iyon pillere alternatif olarak sodyum-iyon, sodyum-hava ve sodyum-sülfür pillerin gelecek yıllarda dünya pil pazarında yer bulabileceğini öngörmektedir.

Tablo 2.1. Pillerin Tarih Boyunca Gelişimi [39]

Yıl	Bilim Adamı	İcadın Etkisi
1600	William Gilbert	Elektrokimya biliminin temelleri atıldı
1791	Luigi Galvani	“Hayvansal elektrik” bulundu
1800	Alessandro Volta	Volta hücresi keşfedildi
1802	William Cruickshank	Seri üretilen ilk pil
1820	André Marie Ampere	Manyetik alan ile elektrik üretimi
1833	Michael Faraday	Faraday kanunlarının ilan edilmesi
1836	John F. Daniell	Daniel hücresi keşfedildi
1839	William Robert Grove	Yakıt hücresinin bulunuşu (H_2/O_2)
1859	Gaston Planté	Kurşun asit pilin keşfedilmesi
1868	Georges Leclanché	Leclanche hücresi keşfedildi
1888	Carl Gassner	Kuru pilin evriminin tamamlanması
1899	Waldmar Jungner	Nikel-Kadmiyum pilin keşfedilmesi
1901	Thomas A. Edison	Nikel-Demir pilin keşfedilmesi
1932	Schlecht & Ackermann	Sinterlenmiş kutbun keşfedilmesi
1947	Georg Neumann	Nikel-Kadmiyum piller sızdırmaz hale getirildi
1955	Lewis Urry	Alkalin pil geliştirildi
1975	Grup çalışması	Valf kontrollü kurşun asit pil geliştirildi
1990	Grup çalışması	Ni-MH pillerin ticarileşmesi
1991	Sony Firması	Li-iyon pillerin ticarileşmesi
1994	Bellcore Firması	Li-polimer pillerin ticarileşmesi
1996	Moli Energy Firması	Li-iyon pillerde Mangan katodun kullanılması
1996	Texas Üniversitesi	Li-iyon pillerde lityum fosfatın katot olarak kullanılması
2005	Sony Firması	Li-iyon pillerde anot olarak kalay esaslı alaşımların ticarileşmesi

2.2. Piller ve Pillerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan en önemli elektrokimyasal enerji depolama birimlerinden olan piller, kimyasal enerjiyi depolayan ve elektrik enerjisine dönüştüren bir veya birden fazla elektrokimyasal hücreden oluşur. Genel olarak bu hücreler Şekil 2.6.'da görüldüğü üzere anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedirler. Pillerde kullanılan iletken sıvıya elektrolit, iletken sıvı içerisinde batırılan metal levhalara elektrot denir. Elektrotlardan biri yükseltgeyici elektrot olan pozitif diğeri indirgeyici elektrot olan negatif elektrottur. Elektrokimyasal reaksiyon boyunca negatif elektrot (anot) dış devreye elektronları vererek yükseltgenirken, pozitif elektrot (katot) ise dış devreden elektronları alarak indirgenir [40]. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan enerji belirli bir gerilim ve zamana bağlı olarak elektrik akımıdır. Elektrolit ise, anot ve katot arasında iyonların geçişini sağlar. Elektrolit iyonik iletkenliğe sahip olmalı fakat kısa devreye yol açan elektronik iletkenliğe sahip olmamalıdır. Anotla katot arasındaki yük farkı (potansiyel fark ya da gerilim) ne kadar fazla ise pildeki elektron akışı o kadar hızlı olur.



Şekil 2.6. Basit bir pilin çalışma prensibi[40]

Pillerin üstünlüğü taşınabilmeleri ve istenen yer ve zamanda akım sağlamalarından kaynaklanır. Depoladıkları enerji kısıtlıdır ve doğru akım kaynaklarıdır. Gündelik yaşantımızda kullandığımız saat, cep telefonu, hesap makinesi, el feneri, diz üstü bilgisayarları, taşınabilir radyo, uzaktan kumanda gibi yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır.

Piller tekrar şarj edilebilme özelliklerine göre iki ana grupta incelenebilir. Bunlar şarj edilemeyen (primer) piller ve şarj edilebilen (sekonder) pillerdir.

2.2.1. Birincil (primer) piller

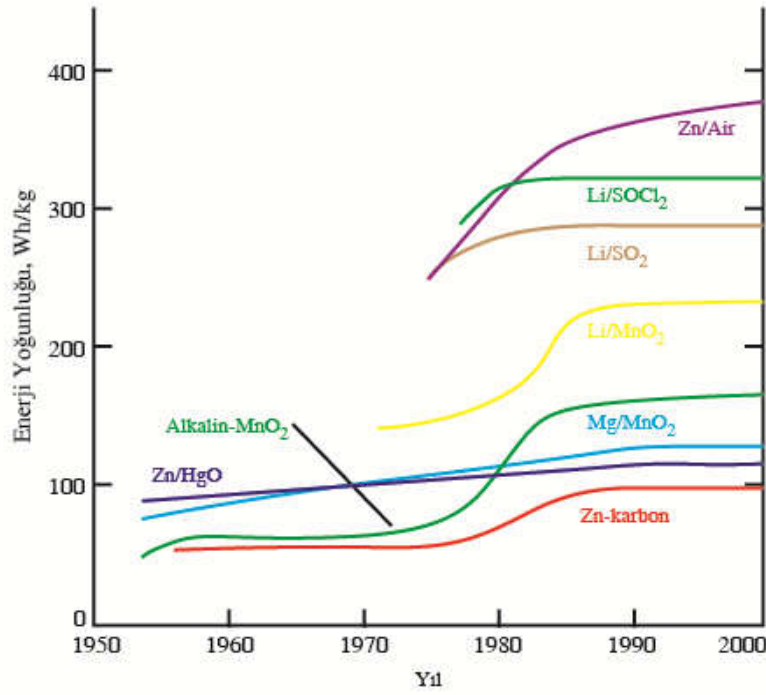
Bu piller tekrar şarj edilebilme özelliğine sahip değildir. Tek kullanımlık pil olarak bilinirler. Piller şarj edilmiş haldedirler ve kullanımı boyunca deşarj birincil süreçtir. (Şekil 2.7.) Hücre içerisindeki elektrolit sıvı halde değil jel veya pasta halinde olduğu için ‘kuru piller’ olarak da bilinir. Hücredeki elektrokimyasal reaksiyonlar tersinir değildir. Hücre elektrottaki aktif bileşenler tükenene kadar çalışmaya devam eder.



Şekil 2.7. Birincil Pillerin Temel Çalışma Prensibi [40]

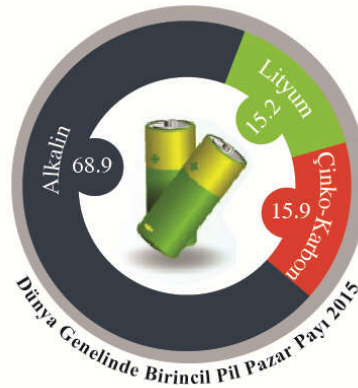
Primer pillerin avantajları iyi raf ömrünün olması, uygun ebat ve boyutlarda olması, kullanımının basit olması, bakım gerektirmemesi, hafif güç kaynağı olması ve makul fiyatlarının olmasıdır. Dezavantajları ise civa, gümüş, kurşun, çinko gibi insan sağlığı ve çevre açısından potansiyel tehlike içeren metallerden oluşması, enerji verimliliğinin düşük olması, tek kullanımlık olduğu için atık pil miktarının artması ve depolanmasındaki çevresel zorluklar sıralanabilir [40].

Şekil 2.8.’de bazı birincil pillerin yıllara göre performans gelişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Primer pillerin gelişimi (20°C de sürekli deşarj, 40-60 saat C hızı, AA veya benzer boy pil) [40]

Primer pillerdeki önemli gelişmeler elektronik teknolojisinin eş zamanlı gelişmesiyle 1970 ve 1990 yılları arasında meydana gelmiştir. En yaygın kullanımı olanları alkali piller, çinko-karbon piller ve lityum pillerdir. Global Industry Analysts şirketinin Mayıs 2016 raporuna göre dünya çapındaki birincil pil pazar payı Şekil 2.9.'da gösterilmektedir. Alkaline piller birincil pil sektöründe yaklaşık %70 oranında pay sahibidirler.



Şekil 2.9. Birincil pil türlerinin dünya pazar payı oranı

2.2.1.1. Alkalın piller

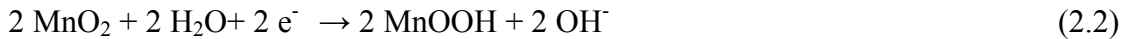
Birincil piller arasında en çok kullanılan pillerdir. Alkalın pillerin katodu mangan dioksit ile grafitten anodu ise yüksek yüzey alanlı çinko tozundan oluşmaktadır. (Şekil 2.10.) Elektrolit olarak yüksek iyonik iletkenliğe sahip ağırlıkça %40-50 potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerir. Elektroliti jel haline getirmek için bir selüloz türevi kullanılır. Çinko-karbon pillere göre en önemli farkı elektrolitin asit değil de baz olmasıdır. Bu yüzden alkali piller adını alır. Aynı ebattaki çinko-karbon pile göre 5 kat daha fazla enerji depolayabilir. Alkalın piller çinko-karbon piller gibi nominal ve ortalama gerilimleri 1,5 voltur.

Alkalın pillerde katot aktif madde olarak civa oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag₂O) kullanılabilir. 1980'li yıllarda % 1 oranında civa bulunurken günümüzde bu oran % 0,0001 oranına kadar düşürülmüş hatta civa içermeyen alkalın piller üretilmiştir.

Bir alkalın pil elektrik üretirken katotta mangan dioksit azalmaya başlar diğer yandan çinko anot okside olur.



Denklem 2.2'deki reaksiyon kapsamında mangan dioksit tarafından su tüketilir ve hidroksil iyonu üretilir.



Aynı zamanda, anot hidroksil iyonlarını tüketir ve su üretir.



Reaksiyon sırasında elde edilen elektronlar elektrik cihazları için kullanılır. Reaksiyonun hızı, reaksiyon esnasında su ve hidroksil iyonlarının kalitesine ve bulunabilirliğine bağlıdır.

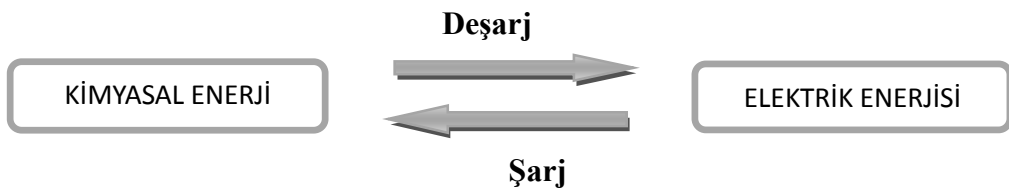


Şekil 2.10. Alkalın pilin yapısı

Alkalın piller ayda % 0,3 oranında kendi kendine deşarj olurlar. Uygun şartlarda saklandığı müddetçe 5-10 yıl arası depolanma süresine sahiptir. Şarj edilmeyen bir pilin cihaz içerisinde uzun süre bekletilmesi tavsiye edilmez. Bu tarz piller yanlış kullanıldığında veya hasar gördüğünde içindeki alkali sızmaya başlar. Düşük oranda enerji tüketen radyo, saat, uzaktan kumanda gibi aletlerde çok verimli bir şekilde kullanılır.

2.2.2. İkincil (sekonder) piller

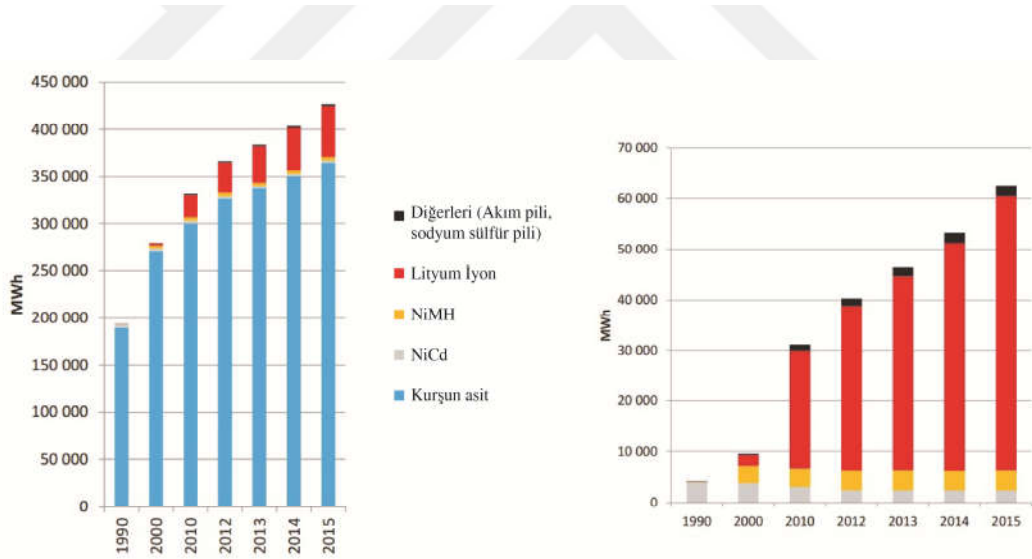
Bu piller tekrar şarj edilebilme özelliğine sahiptir. Pilin bünyesindeki kimyasal enerji deşarj işlemiyle elektrik enerjisine dönüştükten sonra akım yönünün tersi yönde bir elektrik akımı uygulanmasıyla şarjlı hale geri döner. (Şekil 2.11.) Birincil piller gibi tek kullanımlık olmadıklarından tekrar tekrar şarj edilip kullanıldıkları için daha ekonomik olurlar.



Şekil 2.11. İkincil Pillerin Temel Çalışma Prensibi [40]

İkincil piller neredeyse tamamen geri dönüştürülebilir şekilde şarj ve deşarj olabilmeli, enerji verimliliğine sahip olmalı ve çevrim ömrünü kısaltabilecek fiziksel özellikleri minimum değişikliğe uğramalıdır. Pilde oluşan kimyasal reaksiyonlar hücredeki bileşenlerin bozunmasına, çevrim ömrünün kısalmasına veya kapasite düşüşüne neden olmamalıdır [41]. Bu piller yüksek enerji yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düşük sıcaklıklarda da iyi performansa sahiptir. Günümüzde ileri teknoloji ürünlerinde bu tip piller tercih edilir. Başlıca kullanım alanları, cep telefonları, bilgisayarlar, elektrikli araçlar, kesintisiz güç kaynaklarıdır.

AABC Europe 2016 konferansında Christophe PILLOT'ın 'The rechargeable battery market and main trends' adlı sunumundaki veriler ışığında ikincil batarya türlerinden kurşun asit bataryaların şarj edilebilir pil pazar payının %90'ını domine ettiği görülmektedir. (Şekil 2.12.) Ayrıca son 15 yıllık süreçte lityum iyon pillerin dünya pazarında yıldan yıla payını arttırdığı görülmektedir [46].

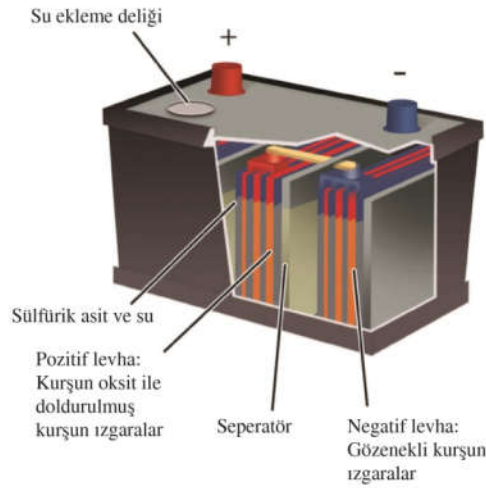


Şekil 2.12. İkincil pillerin yıllara göre pazar payı oranı [46]

En çok kullanılan ikincil pillere örnek olarak kurşun asit (akü) piller, nikel kadmiyum piller, nikel metal hidrür piller ve lityum iyon piller gösterilebilir.

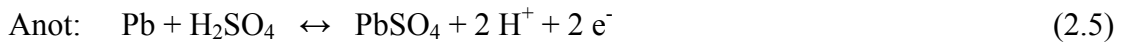
2.2.2.1. Kurşun asit piller

Güç kalitesi ve düşük maliyeti nedeniyle kurşun asit aküler dünya çapında en popüler şarj edilebilir pillerdir. Tekrar şarj edilebilen ilk pildir. 1859 yılında Fransız fizikçi Gaston Planté tarafından icat edilmiştir. Bu pillerin her iki elektrotunda da aktif materyal kurşundur. Anot elektrot kurşundan, katot elektrot kurşun oksitten (PbO_2) elektrolit ise sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinden oluşmaktadır. (Şekil 2.13.) Standart koşullarda her hücre 2V'luk doğru akım üretebilir. Hücrelerin bağlantılar seri yapılarak 6V, 12V, 24V gibi değişik kutup voltajlarında aküler üretilir.



Şekil 2.13. Kurşun asit pilin yapısı

Kurşun asit aküde gerçekleşen elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



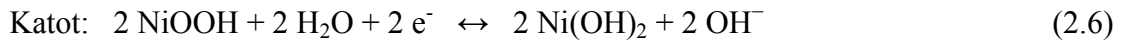
Deşarj sırasında hem anot hem katotta katı faz halinde kurşun sülfat oluşur. Dahası sülfürik asit çözeltisi içerisindeki başka bir etken de sudur. Su şarj deşarj reaksiyonlarına katılır. Böylece bu faktörler bazı kutuplaşmalara neden olarak hücre performansını düşürebilir [38].

Pil büyüklüğünün ve ağırlığının önemli olmadığı ortamlar için ekonomik bir pil türüdür. Yoğun enerji uygulamalarında kullanılabilir. Bu piller tıbbi cihazlarda, engellilerin kullandığı motorlu sandalyelerde, acil durum ısıldakları, kesintisiz güç kaynaklarında, motosikletlerde ve arabalarda kullanılır. Oldukça ağır olmaları, düşük ve yüksek sıcaklıklarda kötü performans göstermeleri ve düşük çevrim ömürleri (500-1000 döngü) dezavantajlarıdır. Bu bataryalar uzun bir gelişme süreci geçirmiş olmalarına rağmen 30-50 Wh/kg gibi düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir.

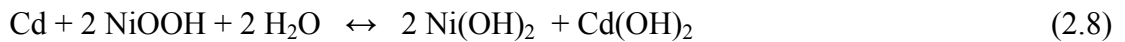
2.2.2.2. Nikel kadmiyum piller

1899 yılında İsveçli bir bilim adamı olan Waldemar Jungner tarafından icat edilen nikel kadmiyum (Ni-Cd) piller en önemli alkali ikincil pillerdendir. Bu piller pozitif elektrot nikel oksit, negatif elektrot metalik kadmiyum, elektrolit olarak ta konsantre potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) gibi alkali çözeltiler içerir. Elektrolit olarak kurşun asit akülerle karşılaştırıldığında bu pillerin elektrolitleri elektrotlardaki aktif malzemelerle çok daha düşük seviyede etkileşime girdiği bilinmektedir. Nikel kadmiyum piller ile kurşun asit bataryalar kıyaslandığında, nikel kadmiyum piller kurşun aside göre daha hafiftir, enerji yoğunlukları daha yüksektir, daha uzun bir çevrim ömrüne ve yüksek kapasiteye sahiptir ve düşük sıcaklıklarda kullanımları mümkündür [40].

Nikel kadmiyum hücrede gerçekleşen elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Toplam hücre reaksiyonu;



Ni-Cd pillerinin daha sonra kullanıma giren diğer şarjlı pil türlerine nazaran başlıca avantajları son derece güvenli olmaları, ömürlerinin uzun olması, hızlı şarjlara dayanıklı olmaları ve eksi 15°C gibi düşük sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmesidir. Uzun ömürlü ve özellikle güvenilir olmaları nedeniyle askeri amaçlı kullanımlarda her zaman tercih edilirler. Bunun yanında kablosuz motorlu el aletleri, acil aydınlatma sistemleri, alarm cihazları vb. aletlerde de kullanılırlar.

Nikel kadmiyum piller hafıza etkisi (memory effect) olarak bilinen bir dezavantaja sahiptir. Bu problem nedeniyle, tamamlanmamış şarj-deşarj döngüsü sonunda kapasitede azalmalar olmaktadır. Örneğin, şarj yüzde yetmişte kesilip de yarım bırakılmışsa, bu pil nikel metalinin kendine özgü olan hatırlama yeteneğinden dolayı, şarjı yarım kalan bu yüzde yetmişlik kısmın üzerinden devam ettirir. En büyük dezavantajlarından biri budur. Bu yüzden kapasitenin düşmesini engellemek için bu pillerdeşarj döngüsünü tamamladıktan sonra yeniden şarj edilmelidir. Bununla birlikte maliyetinin fazla olması, kendi kendinedeşarjdan etkilenmesi ve sağlık problemlerine yol açmasının yanında bertarafı da sorun olan kadmiyum metali içermesi bilinen diğer dezavantajlarıdır [38].

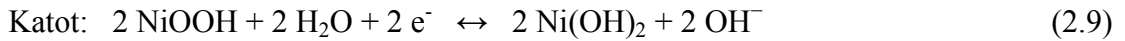
Ni-Cd piller yapısında bulunan %10-20 kadmiyum metalinden dolayı tehlikeli atıklar sınıfına girer. Geri dönüşümü doğru yapılmadığı zaman çevreye ciddi zararlar verir. Bundan dolayı Ni-Cd pillerin üretim tesislerinde maliyeti arttıran su ve hava arıtma sistemi kullanılması zorunlu hale getirilmiştir. Çevre kirlenmesine verilen önemin artmasıyla birlikte bu pillerin kullanılması da durdurulmuştur. 1990 yılından itibaren kadmiyum maddesi yerine hidrojenin bir alaşımı kullanılarak nikel metal hidrür piller geliştirildi.

2.2.2.3. Nikel metal hidrür piller

Nikel metal hidrür piller, nikel kadmiyum pillerin bir uzantısıdır. Nikel kadmiyum pillerden temel farkı kadmiyum metalinin yerine hidrojen depolayabilen alaşımın kullanılmasıdır. Pil sistemi üzerinde yapılan yoğun çalışmalar sonucunda Ni-MH pillerinin birim hacim esasına göre enerji yoğunlukları Ni-Cd pillerinin çok üzerine çıkartılmıştır. Bunun yanında iç dirençleri çok düşük piller üretilerek, ısı oluşumu azaltılmış ve bu suretle pil performansı artırılmıştır. Bu piller nikel kadmiyum pillerle aynı gerilimi sağlar, (1,2 V) ancak en az %30-40 daha fazla kapasite sunar [41].

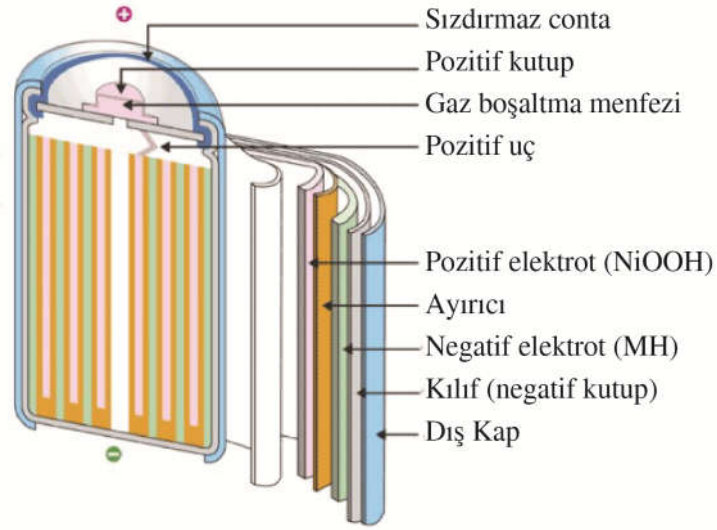
Şekil 2.14.'te Ni-MH pilin basit bir yapısı görülmektedir. Pozitif elektrot NiOOH, negatif elektrot hidrojen depolama kapasitesine sahip metal alaşımları içerir. Alaşımlar genellikle iki metalden oluşur. Kullanılan metaller; Pd, V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Sn, Fe, lantanitler ve diğerleridir. AB₂ serisi (ZrNi₂) ve AB₅ serisi (LaNi₅) genellikle kullanılır. Ticari olarak en çok kullanılan metal alaşımı LaNi₅'dir. Bu alaşımın bir molü altı mol hidrojen atomunu (LaNi₅H₆) depolayabilir [42]. Ticari Ni-MH pillerin elektroliti 6 M potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerir.

Nikel metal hidrür hücrede gerçekleşen elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Toplam hücre reaksiyonu;





Şekil 2.14. NiMH pilin yapısı [42]

Ni-Cd pillere göre hafıza etkisinden çok daha az etkilenmesi, kadmiyum gibi toksik metaller içermemesi, daha yüksek kapasiteye sahip olması önemli avantajlarıdır. Başlıca kullanım alanları; cep telefonları, dizüstü bilgisayar bataryaları, dijital fotoğraf makineleri ve oyuncaklar olduğu gibi elektrikli araçlarda da kullanılmıştır.

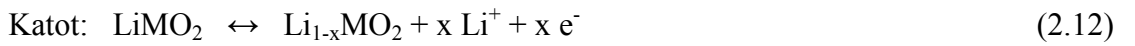
En büyük dezavantajları diğer pillere nazaran daha pahalı olmaları (kurşun asit batarya fiyatının 5 katı kadar) ve düşük sıcaklıklarda verimlerinin azalmasıdır. Aynı durum aşırı şarj ve deşarj akımlarının uygulanmasında da görülür. Örneğin Ni-MH pillerin nominal kapasitelerine eşit bir akımla uzun süreli şarj edilmeleri akıntı ve deformasyona sebep olur. Bir diğer dezavantajı, kendi kendine deşarj oranının yüksek olmasıdır. Ayda % 20-25 oranında kendi kendine boşalır. Bu oran Ni-Cd pillerden yaklaşık % 50 daha yüksektir [42]. Bu dezavantajları nedeniyle söz konusu pil sistemi, lityum iyon pil teknolojisine alternatif olmaktan ziyade bir geçiş dönemi pil sistemi olarak kabul edilmektedir.

2.2.2.4. Lityum iyon piller

İlk lityum piller 1970'lerde ortaya çıkmıştır. 1972'de Exxon ilk defa TiS_2 yapısında katot ve lityum metalini de anot olarak kullanarak lityum pilini üretmiştir. Negatif elektrotun lityum metali olduğu bu hücre 4 V'luk bir gerilim oluşturmuştur. 1980'de katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı keşfedilmiştir. Goodenough ve arkadaşları alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir. 1991 yılında ilk defa Sony bu görüşü geliştirerek ilk ticari Lityum iyon pili üretmiştir. $LiCoO_2$ 'in katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerde 3,6 V üstünde potansiyel elde edilmiş, uzun çevrimler boyunca kararlılık gösteren lityum iyon pillerin üretilmesi başarılmıştır [43].

Doldurulabilir pil sistemleri arasında lityum iyon piller ağırlık ve hacim esasına göre en yüksek enerji yoğunluklarına sahip olan sistemlerdir. Şekil 2.15.'de görüldüğü üzere Ni-Cd ve Ni-MH pillerin hemen hemen 3-4 katı güce sahiptir. Ayrıca bu pillerin mevcut enerji kapasitelerini çalışmaları devam eden yeni nesil lityum iyon pillerle daha da arttırmak mümkün görülmektedir.

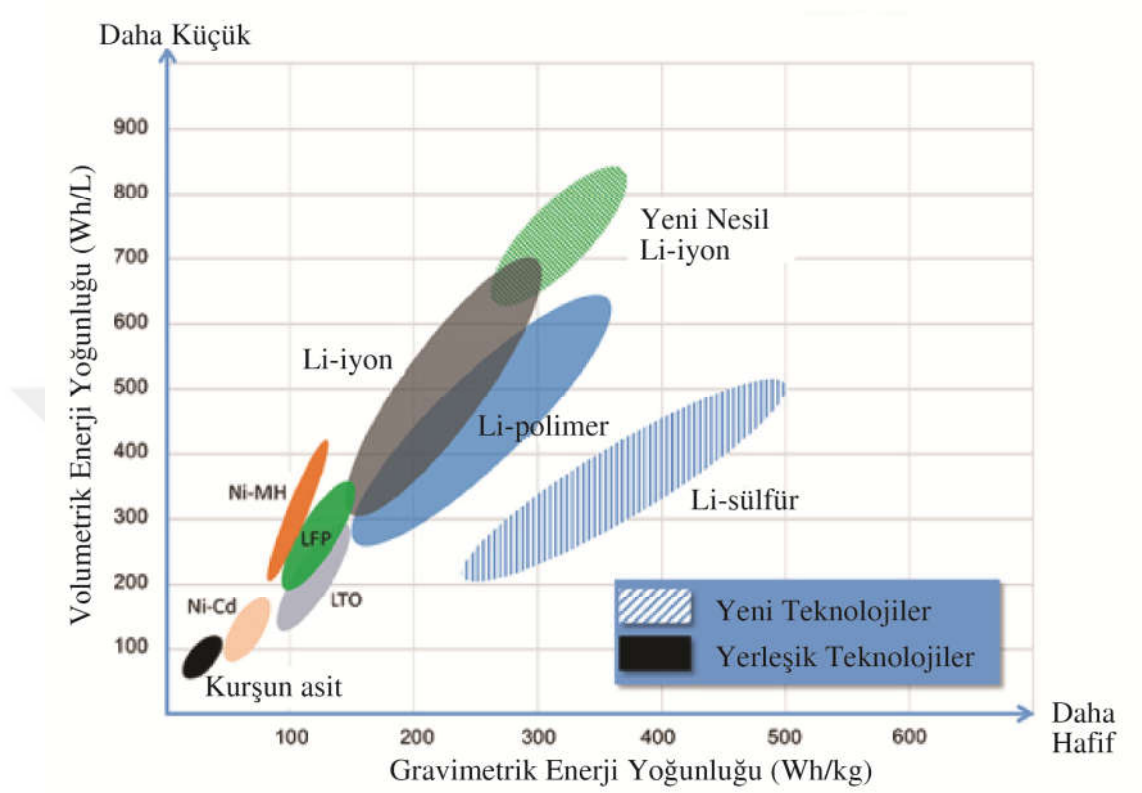
Diğer tüm pil sistemlerinin aksine, bu pilin bünyesindeki aktif malzemeler reaksiyona girmez. Bunun yerine lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değiştirir. Lityum iyon pilde gerçekleşen elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Toplam hücre reaksiyonu;



Reaksiyonlarda gösterilen M harfi Co, Ni ve Mn gibi geçiş elementlerini ifade etmektedir.



Şekil 2.15. İkincil pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [44]

Lityum iyon pillerin çalışma gerilimi 3,7 V olup Ni-Cd ve Ni-MH gibi pil çeşitlerinin yaklaşık 3 katı gerilime sahiptir. Diğer şarj edilebilir pil sistemleriyle kıyaslandığında yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları, yüksek voltajları, hafıza etkisinin (memory effect) olmaması, kendi kendine deşarj oranının düşük olması gibi avantajları sayesinde en popüler pil türlerinden biridir. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital fotoğraf makineleri gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmasının yanı sıra elektrikli araçlarda, askeri uygulamalarda ve uydu uygulamalarında da kullanılmaktadır [3].

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLER

3.1. Lityum Metali

Lityum (Li) atom numarası 3 olan periyodik tablonun üçüncü elementidir. Periyodik tablonun alkali metalleri olan 1. grupta bulunur ve yoğunluğu en düşük olan metaldir. Lityum doğada saf halde bulunmaz. Yumuşak ve gümüşümsü beyaz metaldir. Havada bulunan oksijenle reaksiyona giren lityum, lityum oksit (Li_2O) oluşturur. Bu oksitlenme reaksiyonunu engellemek için yağ içinde saklanır. Hava ve su tarafından hızlı bir şekilde oksitlenip kararır ve lekelenir. Sodyum metali gibi su ile kolayca reaksiyona girer ve lityum hidroksit (LiOH) bileşiğini oluşturur.

Birinci grup elementi olmasına rağmen, lityum aynı zamanda 2. grubun toprak alkali özelliklerini de gösterir. Bütün alkali metaller gibi bir tane değerlik elektronu bulunur ve bu elektronu hemen kaybederek pozitif iyon (Li^+) haline geçer. Bu sebeplerden dolayı lityum su ile çok kısa sürede reaksiyona girer ve doğada metal halde bulunmaz. Element halindeki lityum aşırı derecede yanıcıdır Su ve su buharında bulunan oksijen ile tutuşur ve yanma reaksiyonu gösterir. Oda sıcaklığında azot ile reaksiyona giren tek metaldir. Lityum hava ve su ile yanması ve potansiyel patlama tehlikesine rağmen diğer alkali metallere göre daha az tehlikelidir. Oda sıcaklığındaki lityum su reaksiyonu aktif ve çabuk gerçekleşen bir reaksiyon olmasına rağmen çok tehlikeli bir reaksiyon değildir. Lityum alevlerini söndürmek zordur ve bunun için özel kimyasallardan oluşan söndürücüler kullanılır.

Lityum elementi doğada en bol bulunan elementler listesinde 31. sıradadır. Dünyada özellikle Çin, Kuzey Amerika, Brezilya, Şili, Arjantin, Rusya, İspanya, Afganistan ve Afrika'nın bazı bölgelerinde madenciliği yapılmaktadır. Rezervlerinin (deniz

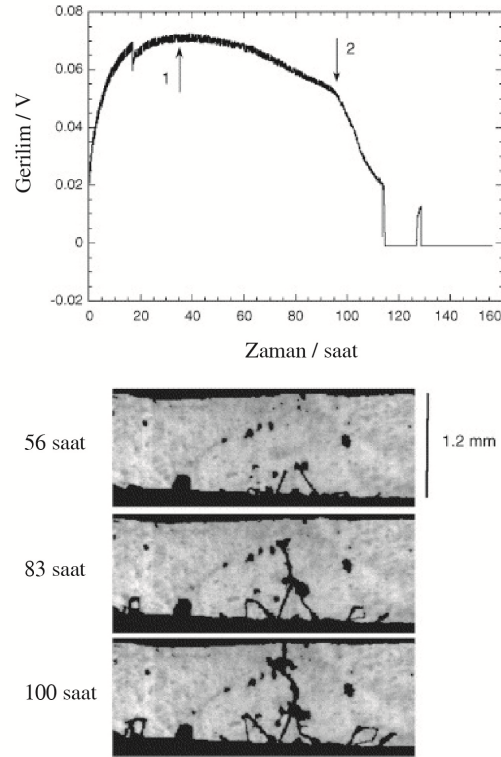
suyundan elde edilebilecekler hariç) 28,5 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

3582 J/kg.K yüksek özgül ısı ve sıvı haldeki geniş sıcaklık değeri lityumu kullanışlı hale getirmektedir. Lityum, diğer metallerle kıyaslandığında, en hafif yoğunluğa ($0,534 \text{ g/cm}^3$), en aktif elektrokimyasal potansiyele ($E_0 = -3,01 \text{ V}$) ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna (3860 A.h/kg) sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle yüksek enerji yoğunluğunun arandığı pil sistemlerinde çok yaygın bir şekilde kullanılan metaldir.

3.2. Lityum İyon Pillere Genel Bakış

1912 yılında G. N. Lewis'in çalışmalarıyla lityum iyon pil çalışmaları başlamıştır. İlk birincil lityum piller 1970'lerde ortaya çıkmıştır. 1972'de Exxon ilk defa TiS_2 yapısında katot ve lityum metalini de anot olarak kullanarak şarj edilebilen lityum iyon pilini üretmiştir. TiS_2 bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olduğu için lityum ile tersinir reaksiyonlar gerçekleştirmektedir. Ancak lityum metalinin elektrot yüzeyindeki dallı büyümesinden kaynaklı güvenlik problemleri nedeniyle başarılı sonuç elde edilememiştir [43].

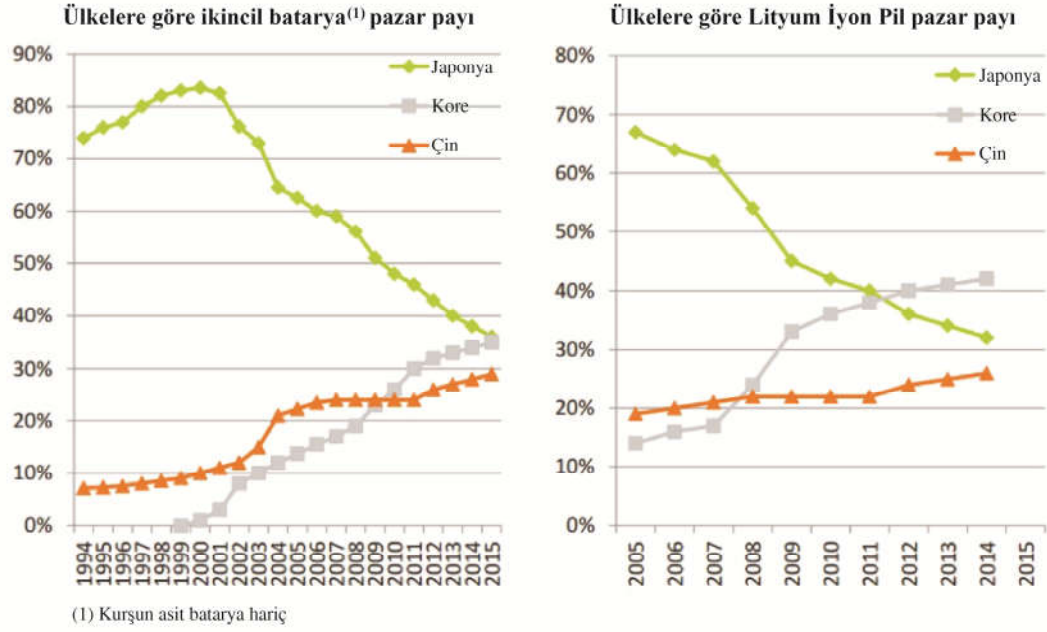
Lityum metali yüksek enerji yoğunluğuna (3860 mAh/g) ve yükseltgenme potansiyeline sahip olması ikincil pillerde negatif elektrot olarak kullanılmasının avantajlı olacağı öngörülmüştü. Ancak lityum metalinin kullanıldığı pillerin termal kararlılığında azalmalar ve pillerin alev alması gibi sonuçlarla karşılaşıldı. Michel Rosso ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada anot materyali olarak lityum metalinin şarj-deşarj çevrim döngüsü boyunca katoda doğru dendritik yapılar oluşturması ve zamanla büyüyen bu yapıların seperatörü delerek kısa devreye neden olması Şekil 3.1.'de gösterilmektedir [45]. Kısa devre, pilin kısa sürede yüksek sıcaklığa çıkmasına ve patlamaya neden olmaktadır. Bu güvenlik problemi nedeniyle 1990 yılında lityum metalinin anot olarak kullanıldığı bu ikincil lityum piller piyasadan toplatılmıştır. Lityum metalinin bu kararsızlığı nedeniyle anot materyali çalışmaları grafit, metal alaşımlar ve içermeye bileşiklerine doğru kaymıştır.



Şekil 3.1. Hücredeki dendritik büyüme ve hücre potansiyelinin zamanla değişimi [45]

1990 yılından sonraki araştırmalar, negatif elektrot olarak lityum metali yerine karbonun kullanıldığı lityum iyon pillere doğru kaymıştır. Katot aktif malzeme olarak katmanlı yapıdaki sülfür içeren bileşiklerin uzun çevrimler boyunca kararlı olmadığı keşfedilmiştir. Goodenough ve arkadaşları alternatif katot aktif malzeme olarak metal oksitlerin kullanılmasını önermişlerdir. 1991 yılında ilk defa Sony bu görüşü geliştirerek ilk ticari Lityum iyon pili üretmiştir. LiCoO_2 bileşiğinin katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerden 3,6 V üstünde potansiyel elde edilmiştir [38].

1991 yılında Sony firmasının piyasaya sürdüğü silindirik piller olmasına rağmen günümüzde prizmatik, kese (pouch) tipi pillerde pazarda yerini almıştır. Şekil 3.2.'de görüleceği üzere ilk yıllarda Japonya ikincil pil pazar payının büyük bir kısmını elinde tutmasına rağmen, son 10 yıllık lityum iyon pil pazarına bakıldığında ise Uzakdoğu ülkeleri olan Kore, Japonya ve Çin'in lityum iyon pil pazarını domine ettiği görülmektedir [46].



Şekil 3.2. Ülkeler göre ikincil batarya ve lityum iyon pil pazarı [46]

Daha sonraki yıllarda pil teknolojisinde rekabet hızla artmış ve özellikle pillerin çevrim ömürleri (şarj-deşarj döngüsü), spesifik enerjileri, hacimsel enerji yoğunlukları, güvenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıları üzerinde gerçekleştirilen geliştirme çabaları hız kazanmıştır. Son 25 yıllık süreçte lityum iyon pil çalışmaları göz önüne alındığında önemli başarılar elde edilmiştir.

Lityum iyon pillerin diğer pillere göre avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

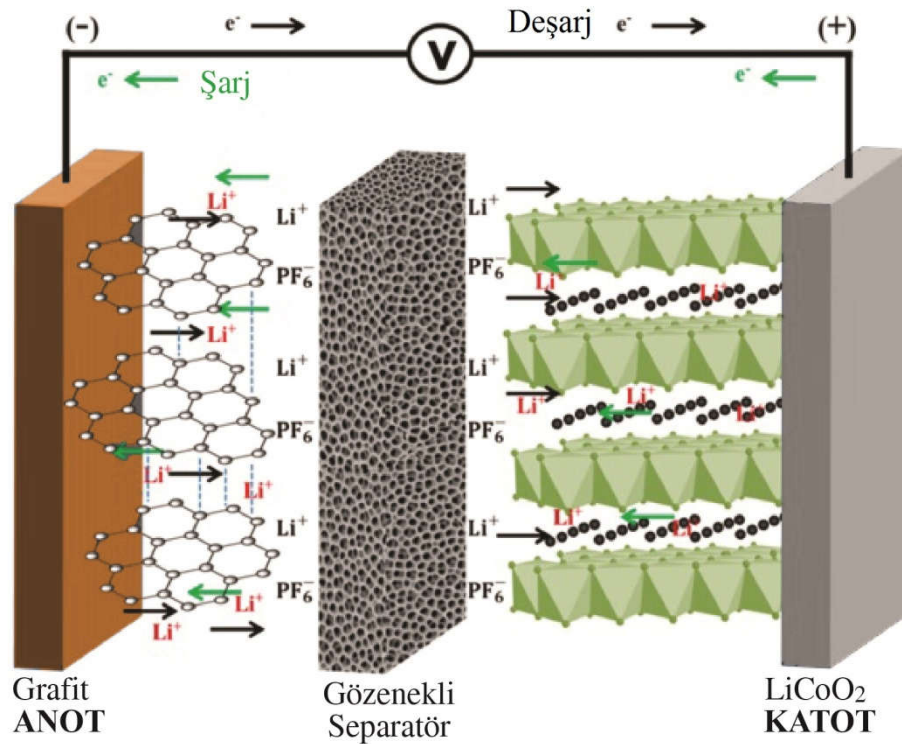
Tablo 3.1. Lityum iyon pilin avantajları ve dezavantajları [40]

AVANTAJLARI
Ağırlık başına yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu (250-300 Wh/kg)
Yüksek enerji verimliliği ve yüksek nominal çalışma gerilimi (3,6 V)
Küçük, hafif ve taşınabilir olmasının yanında farklı geometrilere olanak sağlaması
Bekleme durumunda kendi kendine deşarj olma hızının düşük olması
1000 şarj-deşarj döngüsünden daha fazla yüksek çevrim ömrüne sahip olması
Sağlığa ve çevreye zararlı ve zehirli maddeleri içermemesi
Geniş sıcaklık aralıklarında güvenli bir çalışma sunması
Ni-Cd pillerde bulunan hafıza etkisinin olmaması
Hücrenin herhangi bir bakım gerektirmemesi
Yüksek hızlarda iyi şarj-deşarj kabiliyeti
Hızlı şarj olabilme kabiliyeti
DEZAVANTAJLARI
Başlangıç maliyeti
Koruyucu devre sistemiyle hücrenin korunması
Darbe durumunda veya delindiğinde olası patlama riski
Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma
Yüksek sıcaklıklarda bozunma ve kalıcı kapasite kayıpları
Üretim tarihinden itibaren kullanım ömürlerinin başlaması ve yaşlanmaya maruz kalması

3.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

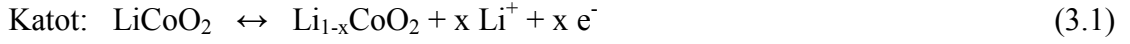
Lityum iyon piller en temel haliyle katot elektrot, anot elektrot, elektrolit ve separatörden meydana gelmektedir. Diğer ikincil pillerde olduğu gibi çalışma prensibi kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi dayanır. Fakat diğer pil sistemlerinden farklı olarak lityum iyon pildeki anot ve katot aktif maddeler çevrim boyunca reaksiyona girmezler. Bunun yerine lityum iyonları dolma-boşalma sırasında anot-katot arasında gidip gelmektedir. Lityumun bu iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillere salıncak sandalye pili de (rocking chair battery) denir [51].

Lityum iyon pillerin çalışma prensibi Şekil 3.3.'te gösterilmiştir. Lityum iyonları (Li^+) şarj esnasında dış devredeki şarj akımının akışıyla katottan ayrılarak elektrolit yoluyla separatörden geçer ve anot ile bileşik oluştururlar. Deşarj esnasında ise lityum iyonları anottan katoda doğru aynı şekilde elektrolit ve separatörden geçerek göç ederler. Bu deşarj işlemi sırasında elektrolitten geçen lityum iyonlarını karşılayacak miktarda dış devreden akım geçer. Böylece elektrik akışı sağlanmış olur [47].



Şekil 3.3. Lityum iyon pilin çalışma prensibi [47]

Negatif elektrotta grafit, pozitif elektrotta lityum kobalt oksitin kullanıldığı bir lityum iyon hücrede gerçekleşen yarı hücre elektrokimyasal reaksiyonları ve toplam reaksiyon denklemi aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir [40].



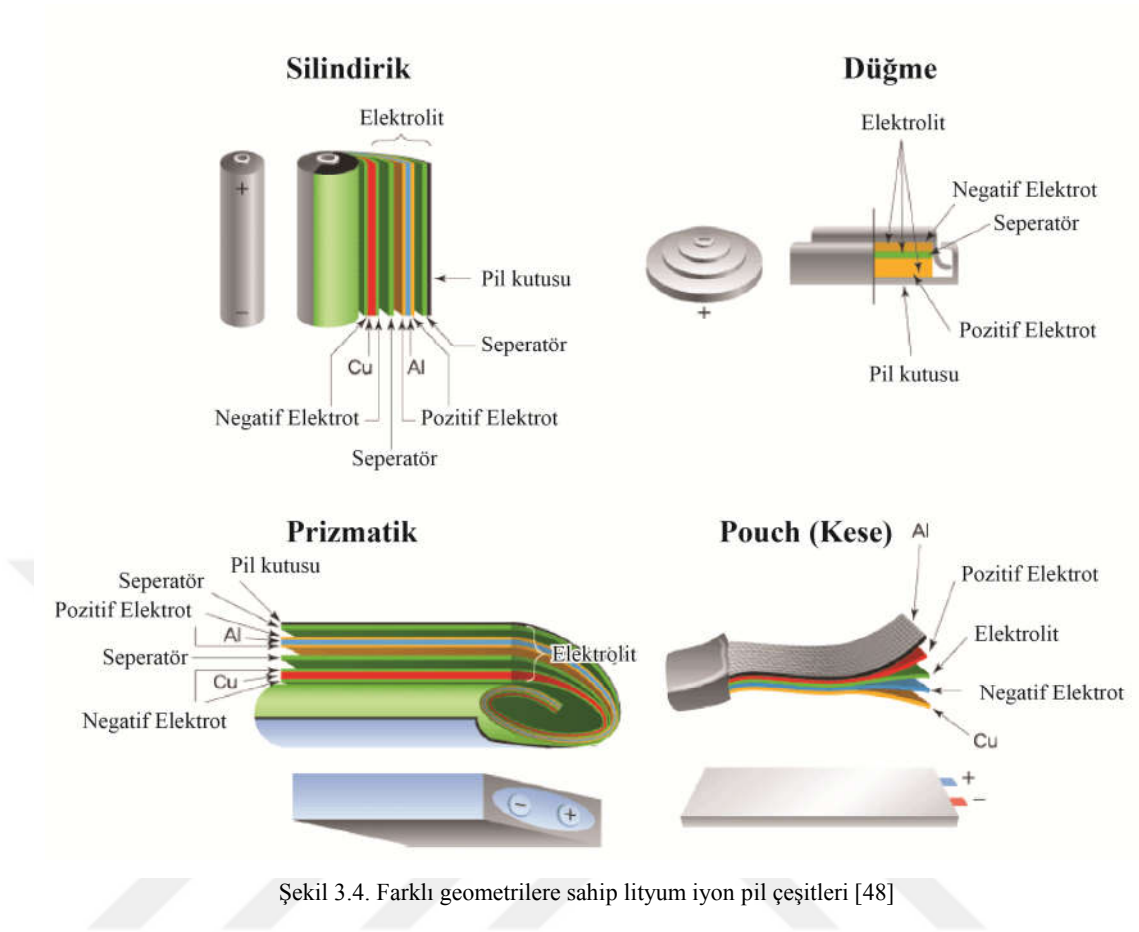
Toplam içerme tepkimesi;



İçerme bileşikleri, negatif elektrotta grafit pozitif elektrotta lityum kobalt oksitin olduğu konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom (Li^+) 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. İçerme bileşiklerinin şarj edilebilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmasının nedeni tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleridir. Şarj-deşarj döngüleri esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot elektrotta herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur.

3.4. Lityum İyon Pil Bileşenleri

En temel haliyle lityum iyon piller, pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), kısa devreyi engellemek için bu iki elektrotu birbirinden ayıran separatör, iyonik iletkenliğe sahip çözünmüş tuzlar içeren bir elektrolit ve emniyet araçlarından meydana gelmektedir. Şekil 3.4.'te farklı geometrilerdeki (silindirik, prizmatik, pouch, düğme tipi) lityum iyon pillerin pil bileşenleri gösterilmiştir [48].

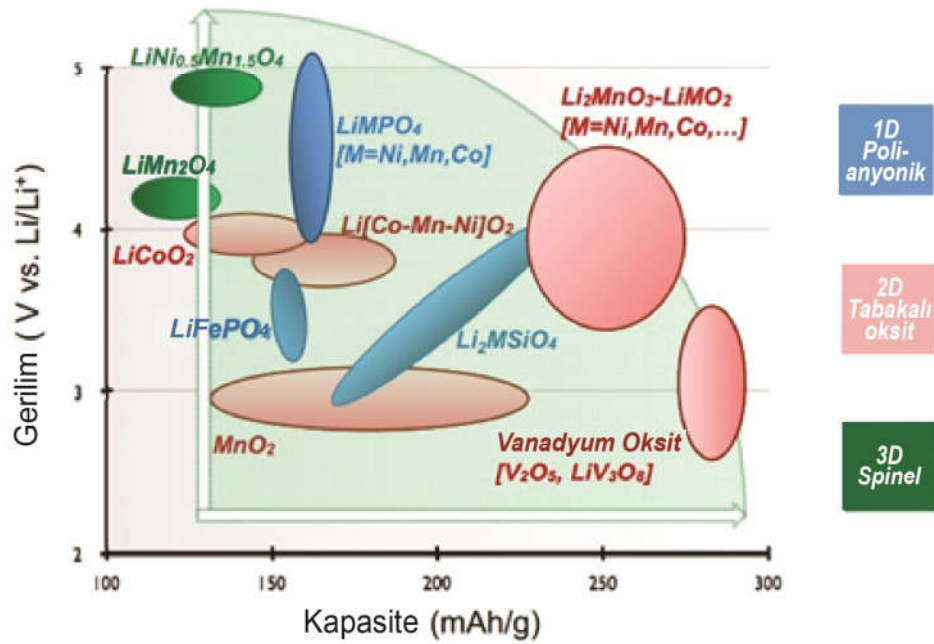


Lityum iyon pil hücrelerinde yüksek performans elde etmek için, hücre bileşenleri aşağıda verilen çeşitli gereksinimleri karşılamak zorundadır [49].

1. Enerji yoğunluğunu maksimum seviyeye çıkarmak için, katot ve anot aktif elektrotlar yüksek lityum iyon giriş çıkışını sağlayacak özellikte olmalıdır.
2. Hücre gerilimini ve böylece enerji yoğunluğunu en üst düzeye çıkarmak için katot aktif malzeme yüksek lityum kimyasal potansiyeline ve anot aktif malzeme ise düşük lityum kimyasal potansiyeline sahip olmalıdır.
3. Şarj-deşarj döngüsü boyunca katot ve anot malzemelerin voltaj değişimi düşük olmalıdır.
4. Lityum difüzyon katsayısı yüksek hızlarda şarj-deşarj performansı için büyük olmalıdır.
5. Ticari olarak kullanılabilmesi için anot, katot, elektrolit ve separatör malzemeleri ucuz ve tercihen çevreye zararsız olmalıdır.

3.4.1. Katot aktif malzemeler

Lityum iyon pil sisteminde pilin performansı anot aktif malzemelerin yüksek spesifik kapasite değerlerinden dolayı katot aktif malzemelerin özelliğine bağlıdır. Katot elektrotlar anoda gidecek olan lityum iyonlarının kaynağı olduğu için, katot aktif malzemenin fiziksel, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri pilin performansı üzerinde büyük bir öneme sahiptir. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Lityum metale göre lityum içermeye bileşiklerinin voltaj ve kapasite değerleri Şekil 3.5.'te gösterilmektedir [50].



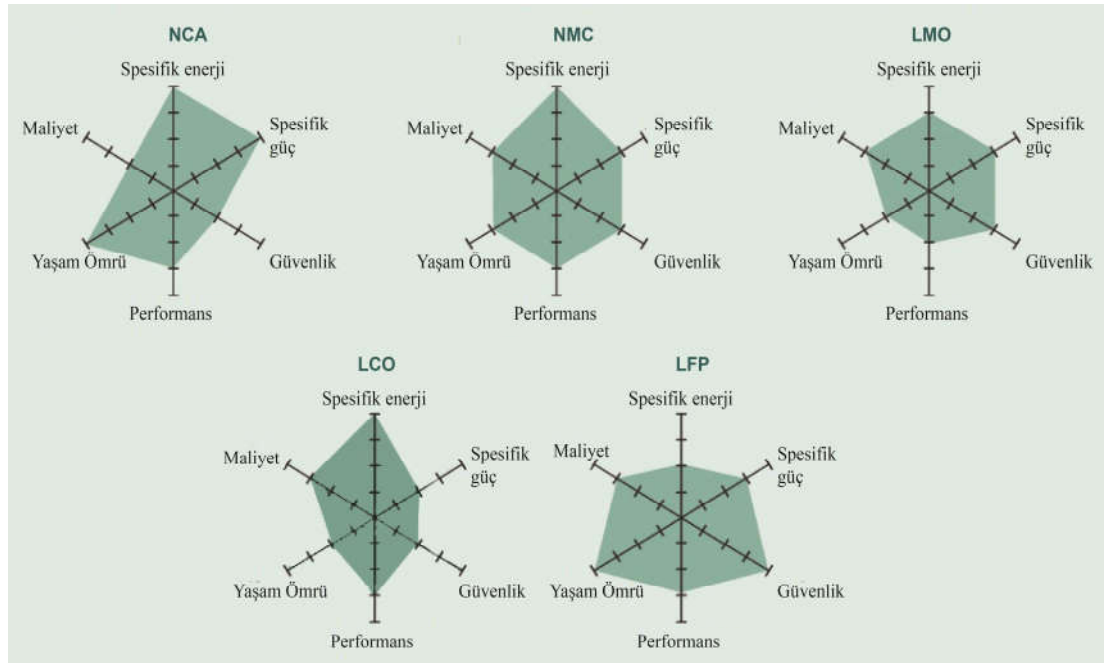
Şekil 3.5. Lityum iyon pillerde yeni nesil katot aktif malzemeler [50]

Lityum içermeye bileşiklerinin katot aktif malzeme olarak kullanılabilmesi için bazı niteliklere sahip olması gerekmektedir [51].

1. Kristal örgüsü, lityum iyonlarının yerleşmesine olanak verecek şekilde uygun büyüklükte boşluklar içermeli.
2. Açık devre potansiyelinin yüksek olması için Fermi düzeyi enerjisi ve Li^+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı.
3. Deşarj reaksiyonunun olabildiğince yüksek bir negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olmalı.
4. Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.
5. Yüksek kapasiteye ulaşmak için formül birimi başına katılan lityum miktarı büyük olmalı.
6. Spesifik enerjinin büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı.
7. Enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı.
8. Şarj-deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı.
9. Şarj-deşarj döngü sayısının büyük olması için lityum içermeye tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı.
10. Şarj-deşarj döngüsü sırasında yapısal değişiklikler olabildiğince düşük olmalı veya hiç değişmemeli.
11. Kristal örgüsünde çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı.
12. Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli ve çevre dostu olmalı.
13. Elektronik iletkenliği yeteri kadar büyük olmalı.
14. Elektrolit içinde kararlı olmalı.
15. Kolay işlenebilmeli.

Katot aktif malzemeler genellikle lityum ayrıldığında daha yüksek değerlere yükseltgenebilen geçiş metallerinin oksitleridir. Başlıca bu bileşikler; LiCoO_2 (LCO), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}[\text{Ni-Co-Mn}]\text{O}_2$ (NMC), $\text{Li}[\text{Ni-Co-Al}]\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, Li_2MnO_3 - LiMO_2 , LiMPO_4 şeklinde sıralanabilir.

Günümüzde bu lityum içermeyen bileşiklerinden temelde beş tanesi (LCO, LMO, LFP, NMC, NCA) lityum iyon pil sektöründe öne çıkmıştır. Bu farklı katot aktif kimyalar Şekil 3.6.'da teknik olarak altı boyutta birbirleriyle mukayese edilmiştir. Bunlar; güvenlik, yaşam ömrü, performans, spesifik enerji (Wh/kg), spesifik güç (W/kg) ve maliyettir. Hiçbir katot kimyası altı boyutta da üstünlük sağlayamaz. Seçilen bir teknolojinin bir boyut boyunca performansını optimize etmek, ister istemez başka boyutlardan taviz vermek anlamına gelir. Örneğin, NCA teknolojisi oldukça yüksek bir performans sunmasına karşın güvenlik problemleriyle karşı karşıya kalırken, LFP teknolojisi hücre seviyesinde daha güvenli fakat düşük bir spesifik enerji sağlar [52].



Şekil 3.6. Beş temel katot kimyasının farklı parametrelerle kıyaslanması [52]

Lityum iyon pillerde pozitif elektrot olarak en çok kullanılan bileşik LiCoO_2 'dir. Lityum iyon pillerin ticarileştiği 1990 yılından beri orta derece kapasitesi, uzun çevrim ömrü, kolay üretilebilirliği ve lityum iyon giriş-çıkışının gerçekleşebileceği tabakalı trigonal yapıya sahip olması nedeniyle ticari kullanımlarda yoğun olarak kullanılmıştır. Bu oksitin termal dengesizliği, yüksek maliyeti, toksik oluşu, teorik kapasitesinin %50 kadarının (140mAh/g) kullanılabilmesi ve CoO_2 'in elektrolitte çözünmesi gibi dezavantajları gelişimini sınırlandırmıştır [53]. Bu dezavantajları

dolayısıyla, lityum iyon pillerde katot aktif maddenin yerine geçebilecek farklı lityum interkalasyon bileşikleri için arayış içerisine girilmiştir.

LiNiO_2 tabakalı yapıda bir diğer katot aktif bileşiktir. LiCoO_2 ile karşılaştırıldığında yakın bir teorik kapasiteye (275 mAh/g) sahiptir. Uygulamada, 4,1 ile 4,2 V arasında şarj edildiğinde 185 ile 210 mAh/g kapasite değerine ulaşmaktadır. Bu değer LiCoO_2 bileşiğinin kapasitesinden yüksek bir değere sahip olmasına karşın daha kararsız ve düzensiz bir kristal yapıdır [54]. Lityum nikel oksitin düzenli bir yapı şeklinde sentezlenmesinin çok güç olması, yüksek sıcaklıklarda oksijenin açığa çıkması, çevrim ömrünün kısa olması gibi faktörler ticarileşmesini engellemiştir.

İlk defa Thackeray ve arkadaşları tarafından çalışılan LiMn_2O_4 , spinel yapıda bir diğer katot aktif bileşiktir. LiCoO_2 ve LiNiO_2 tabakalı yapıya sahip oksitlerle kıyaslandığında mangan elementinin bolluğu ve ucuz olması, çevre dostu olması, güvenli kimyasal yapısı, termal kararlılığı ve nispeten daha yüksek çalışma voltajına sahip olması bakımından ilgi çekmektedir [55]. Ancak LiMn_2O_4 düşük çevrim ömrü, 120 mAh/g olan düşük kapasitesi, yüksek sıcaklıklarda kapasite kaybına uğraması ve yüksek voltajda elektrolit çözeltisiyle gerçekleştirdiği reaksiyonlar ve faz değişimleri gibi dezavantajlara sahiptir.

Olivin yapıya sahip LiFePO_4 bileşiği, 1997 yılında Goodenough ve arkadaşları tarafından katot aktif malzeme olarak rapor edilmiştir [56]. İyi termal ve kimyasal kararlılığı, en güvenli teknoloji olması, çevresel açıdan zararsız olması, uzun çevrim ömrü, düşük maliyeti, yüksek akım çekilebilmesi ve düz bir voltaj platosuna sahip olması nedeniyle oldukça tercih edilmektedir. Bu avantajlarının yanında en büyük dezavantajı, iyonik iletkenliğinin (10^{-5} S/cm) ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9} S/cm) düşük olmasıdır. Bu da lityum demir fosfat bileşiğinin olivin yapısından kaynaklanmaktadır [57]. Bir diğer dezavantajı ise kristal yapının lityum iyonlarının göç edebileceği tek boyutlu bir tünel oluşturacak şekilde dizilmiş olması ve tünelde bulunan lityum iyonlarının bir tünelden başka bir tünele geçiş yapamamasıdır. Böylece tünelde olan herhangi bir tıkanma, lityum iyonunun difüzyonunu engellemekte ve dolayısıyla pilin kapasitesinin düşmesine neden olacaktır. Pratik

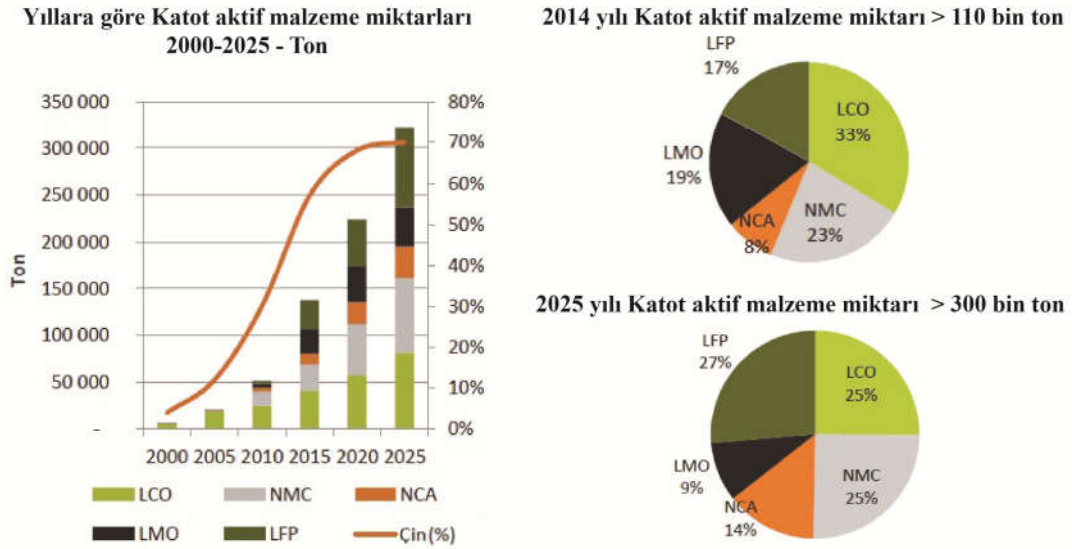
kapasitesinin (120 mAh/g) teorik kapasitesinden (170 mAh/g) oldukça düşük olması, lityum difüzyonunun kısıtlandığını göstermektedir [58].

2001 yılında, T Ohzuku ve Y. Makimura tarafından geliştirilen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ bileşiği üç geçiş metalini de eşit miktarda ihtiva eder [59]. NMC katot aktif kimyası en başarılı lityum iyon teknolojilerinden biridir. Bunun sırrı, nikel ve manganın birleştirilmesinde yatmaktadır. Nikel yüksek spesifik enerji fakat düşük kararlılığıyla tanınır. Mangan ise düşük iç direnç elde etmek için spinel yapı oluşturulmasında yararı vardır fakat düşük spesifik enerji sunar. Bu metallerin birleşmesi birbirlerinin güçlü yanlarını arttırır. NMC genel olarak üçte bir nikel, üçte bir mangan ve üçte bir de kobalt kombinasyonu (1-1-1) bilinir. Bu da azaltılmış kobalt içeriği sayesinde hammadde maliyetini düşürür. Bir diğer başarılı NMC kombinasyonu 5-3-2 kompozisyonudur. Nikel, mangan, kobalt miktarı değiştirilerek daha fazla kombinasyonlar elde etmek mümkündür. Yüksek güç ve kapasite (150-220 Wh/kg), iyi döngü ve termal kararlılığı, iyi hız yeteneği ve yüksek voltajlarda çalışabilme özellikleri gibi avantajları sayesinde pazar payı artmaktadır [60].

$\text{Li}[\text{Ni-Co-Al}]\text{O}_2$ bileşiği yüksek spesifik enerji (200-260 Wh/kg), oldukça iyi spesifik güç ve uzun bir çevrim ömrü sunarak NMC kimyası ile benzer özellikler göstermesine karşın daha maliyetli ve daha az güvenlidir. LFP kimyası gibi her koşulda güvenilir kabul edilmez olsa da, NCA yüksek spesifik kapasitesi ve güç yeteneği sayesinde elektrikli araç uygulamaları için cazip hale gelmiştir [61]. Tesla Motors araçlarında batarya olarak Panasonic firmasının ürettiği NCA kimyasından oluşan 18650 silindirik lityum iyon pillerin soğutma ve sigorta sistemleriyle tasarlanmış hali kullanılmaktadır.

Şekil 3.7.'de ticarileşmiş katot aktif malzemelerin yıllara göre satış miktarları ve gelecek yıllarda tahmin edilen muhtemel satış miktarları gösterilmiştir. Çin'deki elektrikli araç pazarının artmasıyla LFP kimyasının diğer kimyalardan daha fazla öne çıkması ve Tesla Motors tarafından inşa edilmekte olan Gigafactory (Mega Fabrika) lityum iyon pil fabrikasının kurulmasıyla 2025 yılında yılda 200 bin (Tesla Motors şirketinin tahminlerine göre 500 bin) elektrikli aracın satılması beklenen varsayımlar

arasındadır. Böylelikle NCA ve LFP kimyalarının önümüzdeki yıllarda pazar payını arttıracığı öngörülmektedir [46].



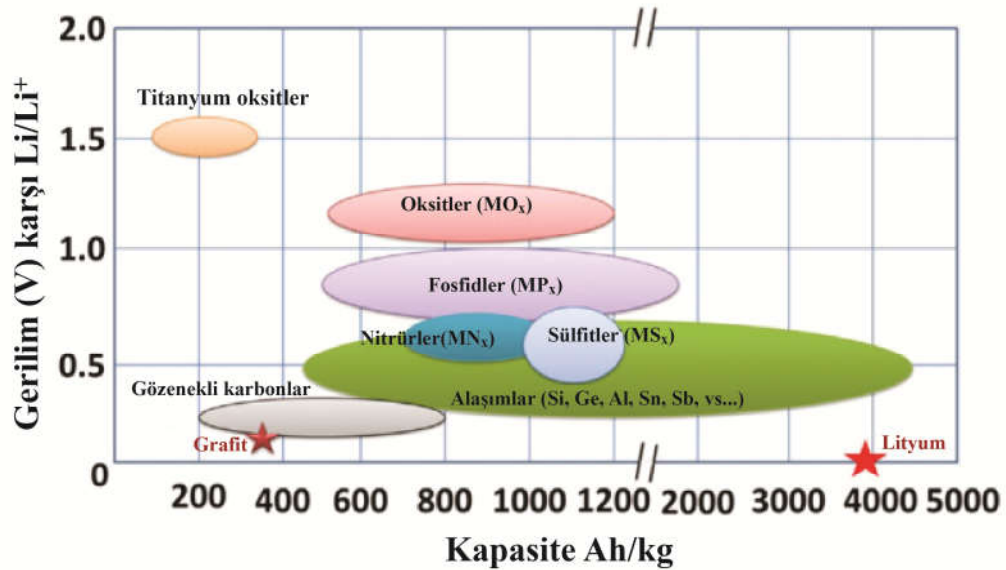
Şekil 3.7. Ticarileşmiş katot aktif malzemelerin yıllara göre satış miktarları [46]

3.4.2. Anot aktif malzemeler

Lityum metali, şarj edilebilir lityum iyon piller ortaya çıkmadan önce birincil lityum pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktaydı. Yüksek spesifik kapasitesi (3860 mAh/g) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3,045 V) sahip olması ikincil lityum iyon pillerde de tercih edilme sebebi olmuştur. Ancak lityum metalinin oldukça elektropozitif doğasından dolayı, birçok indirgenebilen malzeme ile temas ettiğinde termodinamik olarak kararsızlaşması ve aşırı ısındığında güvenlik problemlerine yol açması, korozyon ve dendritik büyüme sebebiyle zayıf çevrim kararlılığına sahip olmasından dolayı ikincil lityum iyon piller için uygun bir anot malzemesi değildir. Suda çözünmeyen elektrolitler kullanıldığında metal ve elektrolit ara yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşur. Bu tabaka korozyonun ilerlemesinin önüne geçmektedir. Ancak, pasivasyon tabakası genellikle homojen olmadığından metal yüzeyinde dendrit büyümesi gibi düzensizliklere yol açar. Bu da pilin kısa devre yapmasına neden olur. Bu tip film oluşumu birincil lityum pilleri için uzun raf ömrü sağlarken, ikincil lityum iyon piller için birçok probleme neden

olmaktadır [62]. Bu sebeple çalışmalar araştırmacıların anot malzemesi olarak lityum metali yerine karbon gibi interkalason bileşikleriyle yer değiştirmeye yönlendirmiştir. Düşük yüzey alanına sahip ve kendi kendine daha az ısınan karbonun, anot elektrot olarak kullanılması güvenlik problemlerini çözmüştür. 1991 yılında Sony firması tarafından piyasaya sürülen ilk ticari pil karbon elektrot içermektedir. Günümüzde ticari lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır.

Alternatif yeni nesil anot aktif malzemelerin lityum metaline göre voltaj ve kapasite değerleri Şekil 3.8.'de gösterilmektedir. Geliştirilmiş enerji ve güç yoğunluğu, Li^+ iyonlarının anot elektrot içine difüzyonunu kolaylaştırmasıyla birlikte iyi bir çevrim ömrü, lityuma karşı tercihen düşük deşarj voltajına sahip olması ve güvenlik kaygılarının azaltılması uygun anot aktif malzemelerin seçiminde önemli kriterlerdir [63].



Şekil 3.8. Lityum iyon pillerde yeni nesil anot aktif malzemeler [63]

Lityum iyon pillerde yüksek kapasite ve yüksek performans için hem karbon hem de karbon olmayan birçok anot aktif malzeme üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmıştır. Başlıca anot aktif malzemeler; karbon nanotüpler (1100 mAh/g), karbon nanolifler (450 mAh/g), grafen (960 mAh/g), gözenekli karbon (800-1100 mAh/g), SiO (1600 mAh/g), silisyum (4200 mAh/g), germanyum (1600 mAh/g), kalay (994

mAh/g) ve geçiş metal oksitleri (500-1000 mAh/g) şeklinde listelenebilir. Ayrıca, 500 mAh/g'dan daha yüksek kapasiteye sahip metal sülfürler, fosfidler ve nitrürler anot aktif malzeme amaçlı düşünülebilir [63].

3.4.2.1. Karbon esaslı anot aktif malzemeler

Lityum metali negatif elektrot olarak kullanıldığında ortaya çıkan güvenlik problemleri, araştırmacıları alternatif anot malzemesi olarak karbon üzerine yoğunlaştırmıştır. Lityum iyonları, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0,05 V olan düşük potansiyel değerlerinde içirme tepkimesi vermesi, iyi çevrim özelliği göstermesi, elektriksel ve iyonik iletkenliğinin iyi olması, birçok elektrolit çözeltisiyle koruyucu bir yüzey filmi oluşturması (Solid Electrolyte Interface, SEI), maliyetinin düşük olması ve kolay elde edilebilir olması lityum iyon pillerde anot aktif malzeme olarak kullanılmasını cazip hale getirmektedir [64]. Karbon yapılar; Şekil 3.9.'da görüldüğü üzere yumuşak karbonlar, sert karbonlar ve grafit olarak sınıflandırılabilir [65]. Sert karbon yüksek ısılarla bile grafit formuna dönüşmezken, yumuşak karbon ısı işlem uygulanarak kolaylıkla değiştirilebilir. Günümüz ticari lityum iyon pillerde en yaygın kullanıma sahip anot aktif malzemesi 372 mAh/g teorik kapasitesiyle grafitir. Grafit lityum iyonuyla katılma-ayrılma reaksiyonu vererek LiC_6 bileşiğini oluşturur.



Şekil 3.9. Farklı karbon türlerinin morfolojik şekilleri [65]

Grafit, Van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulan ABAB tabakalarından oluşur ve her tabakada konjuge olmuş sp^2 bağları bulunur. Tabakalar arası mesafe 3,35 Å olup lityumun iyon çapından küçüktür. Lityumun tabakalı karbon içerisine yerleşebilmesi için iki tabaka arasında 3,72 Å'luk bir mesafe olması gerekir. Lityum iyonlarının interkalasyonu sırasında, tabaka düzeni AAA^{-2} şekline dönüşerek genişler. Lityum iyonunun deinterkalasyonu ile yapı eski haline dönmektedir [65]. Bu genişleme ve daralma zaman içerisinde pilin çevrim yeteneği için zararlı olabilir. Fakat hücre yapısının optimizasyonu elektrot deformasyonunu dengelemeye izin verir. Amorf karbonlar 3,72 Å'luk tabakalar arası mesafeye sahip olduğu için lityum yerleşmesi ve ayrılması sırasında yapıları bozulmadan kalabilmektedir.

Lityum iyonları karbonlu yapılarla düşük potansiyel değerlerinde (lityuma karşı 0,05 V) içerme tepkimesi verir. Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde kararsızdır. Lityum iyon pilin ilk şarjında elektrolit negatif polarize grafit yüzeyinde indirgenir. Anot elektrot yüzeyinde bu inorganik ve organik elektrolit ayrışma ürünleri içeren pasif bir tabaka oluşur. Oluşan bu ara yüzey elektriksel olarak iletken değildir ancak iyonik olarak iletkenidir. İdeal durumda bu tabaka daha fazla elektrolit bozunmasını önleyerek şarj-deşarj döngüsü sırasında eş zamanlı olarak lityum iyonlarının geçmesine izin verirken, üzerinden elektron taşınmasını bloke ederek daha fazla elektrolit yıkımını önler. Bu önemli pasif tabaka katı elektrolit arafaz (SEI) olarak isimlendirilir. SEI, tuz bozunma ürünleri olan inorganik bileşenleri ve elektrolit çözücüsünün kısmen ya da tamamen indirgenmesiyle oluşan organik bileşenleri içeren oldukça karmaşık bir tabakadır. Kalınlığı birkaç Å'dan onlarca veya yüzlerce Å'a değişebilir [66]. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun örgü boşluğuna girmesine engel olması gibi pozitif etkisinin yanında pilin fazla şarj edilmesi sonucu anot elektrotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum ile yüklenmiş olan karbon esaslı anot elektrot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi gerekmektedir.

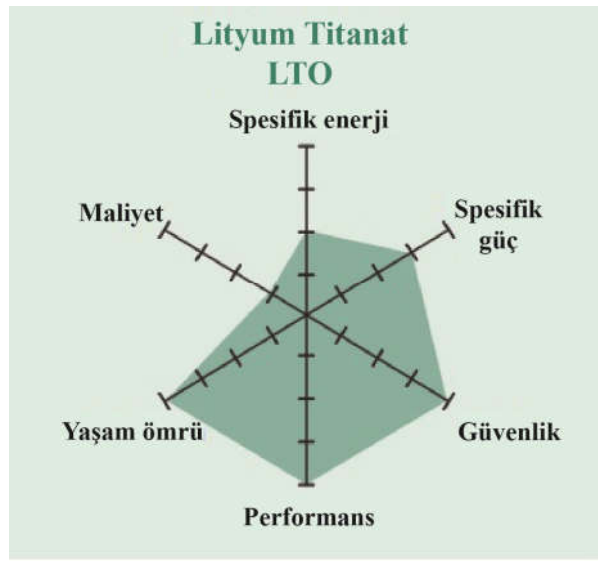
Grafitin allotropu olan karbon nanotüpler, nanofiberler ve grafen anot olarak üzerinde çalışılan diğer karbon türevleridir. Karbon nanotüpler ve nanofiberler oldukça iyi çevrim kapasitesine sahiptirler. Nanotüpler çok iyi fiziksel, kimyasal, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı tek başlarına kullanımlarının yanında diğer malzemelerle kompozit oluşturarak üstün özellikli malzeme üretimine katkıda bulunurlar. Diğer yandan en etkileyici karbon türevi olan grafenin lityum tutma kabiliyeti çok yüksektir. Grafit lityum iyonu ile LiC_6 bileşiğini oluştururken, grafen Li_2C_6 bileşiğini oluşturmaktadır. Şarj-deşarj çevrimi boyunca 784 mAh/g'lık bir kapasite elde edilmektedir. Ancak lityum iyonunun ayrılma sırasında grafen tabakaları arasında yığılması kapasiteyi sınırlandırmaktadır [67].

3.4.2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) spinel sistemi

Lityum titanat anotlu piller 1980'lerden beri bilinmektedir. 2008 yılında bu yana ticari olarak kullanılmaktadır. LTO yapıları yüksek lityum mobilitesi ve şarj-deşarj çevrimi sırasında kristal yapısının bozulmamasından dolayı, yüksek kaliteli elektrot ve süperkapasitor olarak ilgi çekici olmuştur [68]. Bu özelliklerinden dolayı LTO yapıları lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. LTO bileşiğinin içirme tepkimesi 1,5 V değerinde gerçekleştiği ve spinel yapının grafitin teorik kapasitesinin yarısı olan 175 mAh/g kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [69]. LTO yapılarının kullanıldığı lityum iyon pillerin iyi bir çevrim özelliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte LTO sistemlerinin grafit anota göre sahip olduğu avantajlardan bir diğeri ise SEI tabakasının elimine edilmiş olmasıdır. SEI tabakası döngü için gerekli olan Li^+ iyon miktarını ve hücrenin tersinir kapasitesini azaltır. LTO bileşiğinin içirme tepkimesi geriliminin elektrolitin kararlılık aralığı (1,2 - 4 V) içinde bulunması SEI tabakasının oluşumunu engellemektedir. Bu sayede Li^+ iyonları daha hızlı bir şekilde anottan ayrılır ki bu durum daha fazla güç üretimi anlamına gelir. LTO yapılarının elektrokimyasal özellikleri, yüksek oranda Li^+ iyonun giriş-çıkışına izin vermeye müsaittir. Bu durum LTO sisteminin anot malzemesi olarak kullanıldığı lityum iyon bataryalarda şarj zamanının kısaltılmasına ve çalışma sıcaklığı aralığının genişletilmesine katkı sağlamaktadır. Ancak LTO bileşiğinin elektronik ve iyonik iletkenliğinin düşük olması akım yoğunluğu kapasitesini

sınırlamaktadır [70]. İletkenliği arttırmak için; nano boyutlu tanecik sentezi, bazı metal iyonlarının katkılanması ve elektronik iletkenliği yüksek olan ikinci bir fazın ilavesi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Şekil 3.10.'da görüldüğü üzere, LTO güvenlik, düşük sıcaklık performansı ve yaşam ömrü bakımından üstün özelliklere sahiptir. Maliyeti düşürmek ve spesifik enerjiyi arttırmak üzere çalışmalar yapılmaktadır [52].



Şekil 3.10. Lityum titanatın özellikleri [52]

3.4.2.3. Metal alaşımlar ve intermetalik anot aktif malzemeler

1971 yılında, ilk olarak Dey tarafından anot olarak lityum alaşımların kullanılması yapmış olduğu çalışmayla başlamıştır. Lityum alaşımların şarj-deşarj reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir [71].



Lityum ile elektrokimyasal olarak alaşım yapan elementler 4. grup elementleri ve bu gruba komşu olan 3. ve 5. grup elementleridir. Bu metaller; Si, Sn, Sb, Al, Ge ve Bi lityum ile $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$, $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$, Li_3Sb , LiAl , $\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$, Li_3Bi gibi alaşımlar oluşturarak çok miktarda lityum iyonunu depolarlar.

Alaşım anotlar yüksek spesifik kapasite ve güvenlik özellikleriyle tanınırlar. Tablo 3.2.'de lityum metali, grafit, lityum titanat ve alaşım anotlar elektrokimyasal özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır. Alaşım anotların teorik kapasitesi grafitten 2-10 kat, LTO'dan 4-20 kat daha yüksektir. Alaşım anotlar lityuma karşı orta derecede operasyon potansiyeline sahiptir. Örneğin, hem Si hem Al Li/Li^+ karşı 0,3-0,4 V başlangıç voltaj potansiyeline sahiptir. Bu ortalama potansiyel, grafit anotlarda (Li karşı 0.05 V) olduğu gibi lityum birikimi kaynaklı güvenlik endişesini ve aynı zamanda LTO anotlardan (Li/Li^+ karşı 1,5 V) oluşturulmuş pil hücrelerindeki enerji kaybını da önler [12].

Tablo 3.2. Çeşitli anot aktif malzemelerin bazı özellikler bakımından karşılaştırılması [12]

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Lityum katkılanmış anot aktif madde	Teorik gravimetrik kapasite (mAh/g)	Teorik volumetrik kapasite (mAh/cm ³)	Hacim değişimi (%)	Li^+ karşı gerilim (V)
Li	0,53	Li	3862	2047	100	0
C	2,25	LiC_6	372	837	12	0,05
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3,5	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	613	1	1,6
Si	2,33	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4200	9786	320	0,4
Sn	7,29	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	994	7246	260	0,6
Sb	6,7	Li_3Sb	660	4422	200	0,9
Al	2,7	LiAl	993	2681	96	0,3
Mg	1,3	Li_3Mg	3350	4355	100	0,1
Bi	9,78	Li_3Bi	385	3765	215	0,8

Alaşım anot uygulamaları için temel zorluk, lityum iyonunun yapıya katılma ve ayrılması sırasında büyük hacim değişimine (%300 e kadar) bağlı olarak aktif alaşım parçacıklarının pulverizasyonuna ve zayıf döngü kararlılığına yol açmasıdır. Buna ek olarak, alaşım anotların ilk döngüsündeki geri döndürülemez kapasite kaybı pratik uygulama için çok yüksektir. Son yirmi yılda bu iki konuyu ele alan kapsamlı araştırmalar yapılmış ve önemli ilerlemeler gerçekteştirilmiştir [12].

Alaşım anot malzemelerin şarj-deşarj esnasındaki hacim değişimini azaltmak ve iyi bir çevrim ömrü elde etmek için başlıca metotlar aşağıda sıralanmıştır.

Alaşım anot aktif malzemelerin metalurjik özellikleri ve morfolojik yapıları (tane boyutu, tane şekli) üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda tanecik boyutu küçültülerek hacim genleşmesinin olumsuz etkileri azaltılmıştır. Bir nano parçacık üzerindeki stres ve gerilim daha büyük parçacıklara göre daha azdır. Böylece lityum katılma ve ayrılması esnasında nano boyutlu malzemelerin ortaya çıkan gerilimlere dayanması mümkündür. Nano yapılı malzemelerin lityum iyonları için daha kısa difüzyon uzunlukları sunması ve çevrim boyunca meydana gelen streslere dayanması bekleniyor olsa da geniş bir yüzey hacim oranı ve yüksek yüzey reaktivitesi nano yapılı malzemeler için problem teşkil edebilir [7,10,13]. Yüksek yüzey reaktivitesinin diğer negatif etkileri arasında elektrolit ile istenmeyen reaksiyonlara yol açması sayılabilir.

Bir diğer yöntem ise intermetalik malzemeler üzerine yapılan çalışmalardır. Saf metalin şarj/deşarj sırasında fazla hacim genleşmesini karşılamak için elektrokimyasal olarak aktif bir metalin (Sn, Sb, Al) inaktif bir metal ($M = Fe, Ni, Mn, Co, Cu$) ile alaşımlarının oluşturulmasıdır. (Sn_xM_y) Bu yöntemeye göre, elektrokimyasal olarak aktif metal lityum ile reaksiyona girecek şekilde ayrışmakta, aktif olmayan kısım ise lityum hareketi esnasında meydana gelen hacimsel değişimi absorbe etmektedir [15,18,20]. Dahn ve arkadaşları, bu yöntemeye uygun olarak Sn-M-C sistemini ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe$ ve Co) uygulayarak saf kalaya göre döngü performansını geliştirdi [72].

2005 yılında Sony firması, alaşım anot ihtiva eden yeni nesil lityum iyon pilleri ticari hale getirmiştir. Nexelion adı verilen bu pillerde negatif elektrot olarak Sn-Co-C alaşımı kullanılmakta ve karbona göre ekstra %30 kapasite elde edilmektedir [73].

Üçlü sistemlerin de intermetalik elektrotları iyi çevrim özellikleri gösterir ve ikili intermetalik elektrot olan AB ile lityum ile alaşım oluşturdudan sonra Li_xAB ürünü arasında güçlü bir yapısal ilişki vardır. Örneğin Cu_6Sn_5 , $InSb$, Cu_2Sb ve $FeSn_2$ potansiyel elektrot malzemeleri olarak rapor edilmiştir [15,74].

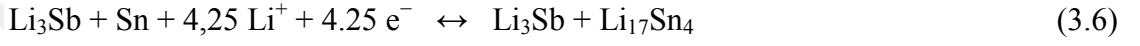
Bir başka yöntem de birden fazla elektrokimyasal olarak aktif metallere oluşturulan alaşımlardır. Alaşımı oluşturan metallerin lityum ile katılma reaksiyonlarının potansiyelleri farklıdır. Böylece şarj-deşarj esnasında metallerin biri lityum ile reaksiyona girerken diğeri reaksiyona girmeyip hacim değişimini azalttığı için anot elektrotun mekanik kararlılığı daha iyi olur ve bunun sonucu olarak da kapasite kaybı fazla olmaz [7,11,15,16].

Bir başka benzer yöntem ise partikül aglomerasyonunu önlemek için karbon bir matris tampon görevi yapabilir. Karbon, çoğu zaman bir matris malzemesi olarak alaşım anotlara ilave edilir. İç gerilmeler için bir tampon görevi sağlarken ayrıca ilave olarak iletkenlik ve kapasite de sağlamış olur [15,20,23,25]. Lityum iyonları ile interkalasyon yeteneği olan alaşım ve metaller ile hibrit yapı oluşturmak için grafit gibi karbonlar kullanılmaktadır. Son yıllarda grafit karbona alternatif olarak karbonun bir allotropu olan karbon nano tüpler de ilgi çekmektedir [75].

Bu çalışmada farklı metal tozlarının yüksek enerjili bilyalı değirmen yöntemiyle (High Energy Mechanical Milling, HEMM) kalay ağırlıklı alaşımları sentezlenmiş, lityum iyon piller için anot aktif malzeme olarak fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kalay temelli anot aktif malzemenin çevrim esnasında hacimsel büyüme dezavantajını azaltmak ve daha stabil bir döngü kararlılığı elde etmek için karbon varlığında aktif ve inaktif metallere alaşımlar sentezlenmiştir.

Tez kapsamında SnSb esaslı alaşımlar elde edilmiştir. Lityum ile aktif olarak reaksiyon veren ve en yaygın olarak kullanılan metallerin bileşiminden oluştuğu için, SnSb iyi çalışılmış alaşım anot malzemesidir. Bu SnSb esaslı intermetalik alaşımlar lityum ile bir dönüşüm reaksiyonu verirler. Dönüşüm reaksiyonuna göre aktif metaller alaşımdan çıkarak lityum ile etkileşirler.

Li ile SnSb reaksiyonu aşağıdaki gibi iki aşamalı bir şekilde gerçekleşir:



Antimon daha yüksek bir reaksiyon potansiyeline (Li/Li^+ karşı 0,9 V) sahip olduğu için ilk tepkimeyi o verir. İkinci adım olarak, Sn reaksiyonu 0,2-0,4 ve 0,7 V potansiyellerde (Li/Li^+ karşı) meydana gelir [11,22,76].

3.4.3. Elektrolitler

Elektrolitin görevi elektrotlar arasında Li^+ iyonlarını taşır. Lityum iyon pillerde kullanılan en yaygın elektrolitler aprotik organik çözeltilerdeki lityum tuzlarıdır. Aşağıda elektrolitlerin sahip olması gereken temel özellikler sıralanmıştır [77].

1. Elektrolit, hücrenin ısınmasını ve direncini azaltmak için yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır.
2. Çalışılan sıcaklık aralığında daha kolay iyon transferi sağlayabilmesi için akışkan olmalıdır.
3. Metalik lityum veya lityumlanmış karbon (LiC_6) gibi yüksek indirgeyici bir anot veya şarj olmuş elektrot gibi yükseltgeyici bir katot ile temas ettiğinde bozulmamalı yani kimyasal olarak kararlı olmalıdır.
4. Lityum tuzunu uygun konsantrasyonda çözebilmesi için yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır.

5. Anot ve katot arasında voltaj farkını ($>4V$) karşılayacak şekilde elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, yani geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olmalıdır. Birçok organik çözücünün anot ve katot ile temas ettiğinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi verdiği bilinmektedir.
6. Düşük sıcaklıkta yeterli iletkenlik sağlamak, faz ayrılması ve katılaşmayı önlemek için erime noktası düşük olmalıdır.
7. Pilde yüksek basınç oluşumu ve yüksek basınçtan kaynaklanan patlamayı engellemek için yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır.
8. Çevre dostu ve güvenli olmalı
9. Ucuz olmalı

Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler sıvı elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Sıvı elektrolitler lityum tuzlarının genellikle karbonatlardan oluşan bir veya birden fazla organik çözücüde çözünmesiyle elde edilir. Bu organik çözücüler; etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC), etilmetil karbonat (EMC) gibi doğrusal veya halkalı yapıdaki çözücülerdir. Etilen karbonat ve propilen karbonat yüksek iletkenlik ve geniş kararlılık penceresi sağlamaktadırlar. Ancak PC esaslı elektrolitler grafit anot ile temas ettiğinde bozunmasına ve kontrol edilemeyen bir pasivasyon olayına neden olmuştur. Bu yüzden çözücü karışımları geliştirilmiştir. EC yüksek dielektrik sabitine sahip olan ve en çok tercih edilen organik çözücü olmakla birlikte, oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Bu yüzden EC, DEC ve DMC gibi diğer çözücüler ile birlikte kullanılmalıdır ki geniş çalışma sıcaklık aralığı elde edilebilsin. Tablo 3.3.'te lityum iyon pillerinde kullanılan organik çözücülerin fiziksel özellikleri özetlenmiştir [78].

Lityum iyon pillerin çalışma sıcaklık aralığı -20 ile $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip çözücüler tercih edilir. Ayrıca organik çözücülerin su içeriği lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm'den düşük olmalıdır.

Tablo 3.3. Lityum iyon pillerin elektrolitlerinde kullanılan bazı organik solventlerin fiziksel özellikleri [78]

Elektrolit	K.N. (°C)	E.N. (°C)	Yoğunluk (g/ml)	Viskozite (cP)	Dielektrik Sabit	Donor No	Mol ağı. (g/mol)
EC	248	39	1,41	1,86	89,6	16,4	88,1
PC	242	-48	1,21	2,5	64,4	15	102,1
DMC	90	4	1,07	0,59	3,12	8,7	90,1
EMC	109	-55	1	0,65	2,9	6,5	104,1
DEC	126	-43	0,97	0,75	2,82	8	118,1
1,2-DME	84	-58	0,87	0,455	7,2	-	90,1
AN	81	-46	0,78	0,34	38,8	14	41
THF	66	-108	0,89	0,48	7,75	-	72,1
γ -BL	206	-43	1,13	1,75	39	-	86,1

Lityum iyon pillerde elektrolit hazırlanmasında kullanılan lityum tuzları LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ şeklinde sıralanabilir [78]. Lityum tuzları termal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, yüksek iyon iletkenliğine sahip olmalı ve çevreye zararsız olmalıdır. LiClO_4 'ın termal olarak kararsız olması ve patlama riskinin bulunması ve LiAsF_6 'ın termal ve elektrokimyasal kararsızlığının yanında zehirli olması kullanımlarında problem oluşturmaktadır. Ticari elektrolitler genellikle bire bir (1:1) oranında EC/DEC organik çözeltisi içerisinde 1M LiPF_6 tuzunun çözünmesiyle elde edilirler.

LiPF_6 tuzu katı halde bile kararsız olmanın yanında organik çözücüler içerisinde LiF ve PF_5 (Lewis asidi) oluşturma eğilimindedir. Sonrasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu sonucu açığa çıkan HF ve POF_3 ürünleri anot ve katot elektrotlara karşı yüksek reaktiviteye sahiptir [79]. Elektrolit çözeltilerindeki bu istenmeyen ürünler pil performansını düşürmekte ve kapasite kayıplarına yol açmaktadır.

Elektrolitin bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir [79];



Sıvı elektrolitlere alternatif olarak katı polimer elektrolitler, lityum tuzlarının yüksek molekül ağırlıklı polimerde çözündürülmesiyle oluşturulurlar. Hem elektrolit hem separatör olarak kullanılabilirler. Polimer elektrolitin yapımının kolay olması, güvenli elektrot etkileşimlerine sahip olması ve separatör olarak da kullanılabilmesi avantajları olarak söylenebilir [80]. Jel elektrolitler genellikle, polivinildenflorür ile hekzafloropropilen (PVDF-HFP) polimerinin, lityum tuzlarının (LiPF_6 veya LiBF_4) ve karbonat çözücülerinin oluşturduğu filmlerdir[80].

Seramik elektrolitler iyonik olarak iletken inorganik, katı hal materyallerinden oluşur. Seramik katı elektrolitler yüksek sıcaklık uygulamaları için uygundur. Bununla birlikte bazı bileşiklerin iyonik iletkenlikleri düşük sıcaklıklarda bile oldukça yüksektir [81].

3.4.4. Separatörler

Lityum iyon pillerde anot ile katot arasına yerleştirilerek iki elektrodun birbirine temasını engellemektedir. Elektrokimyasal hücre içerisinde iyon akışına izin veren ve elektron akışına karşı yalıtkan olan mikro gözenekli 20-30 μm kalınlığında filmler kullanılır. Ticari olarak polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi tek katmanlı mikro poroz poliolefin separatörler kullanıldığı gibi daha çok PP/PE/PP şeklinde üç katmanlı separatörler kullanılmaktadır [82].

Separatörde olması gereken temel özellikler listelenmiştir [82].

1. Yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilmek için elektroliti absorbe edebilecek yeterli poroziteye sahip olmalı
2. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak pil bileşenlerine karşı kararlı olmalı
3. Kısa devre oluşumuna engel olmak için elektriksel iletkenliği olmamalı
4. Fiziksel olarak gerilmelere, delinmeye karşı dayanıklı olmalı
5. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve yeterli ısı kararlılığı olmalı
6. Mikron boyutunda ve kalınlık her yerde homojen olmalı
7. Elektrolit tarafından kolayca ıslanmalı

Özellikle elektrikli araç gibi yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda kullanılan separatörlerin ince ve poroz olmasının yanında mekanik olarak da kararlı olmalıdır. Ayrıca güvenlik kaygılarından dolayı, separatörün otomatik olarak pili durdurabilme (shutdown) özelliğine sahip olması önemlidir. Bu fonksiyon çok katmanlı separatör tasarımlarında uygulanabilmektedir. Örneğin PP/PE/PP katmanlarına sahip bir separatörde, fazla şarj, deşarj ya da dış kaynaklı kısa devre nedeniyle sıcaklığın artması durumunda PE katmanı eriyerek (130°C) porları kapatacak ve diğer tabakalar elektrotların fiziksel temasını önleyecektir [82].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Bu tez kapsamında deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, bu kimyasalların saflıkları ve temin edildiği firmalar aşağıda listelenmiştir.

1. Kalay tozu - 100 mesh - %99,8 (Alfa Aesar)
2. Antimon tozu - 100 mesh - %99,5 (Alfa Aesar)
3. Kobalt tozu - 1,6 μm - %99,5 (Alfa Aesar)
4. Bakır tozu - < 75 μm - %99 (Sigma Aldrich)
5. Nikel tozu - 3 μm - %99,9 (Alfa Aesar)
6. Titanyum tozu - 325 mesh - %99 (Alfa Aesar)
7. Titanyum nikel tozu - 325 mesh (Alfa Aesar)
8. Nikel alüminyum tozu (Alfa Aesar)
9. Grafit - 325 mesh - %99,8 (Alfa Aesar)
10. Ketjen Black - EC-600JD - iletken karbon (Akzonobel)
11. Super P - iletken karbon (Timkal)
12. Polivinil diflorür (Kureha 9300)
13. Polivinil diflorür (Solvay 5130)
14. 1-Metil-2-Pirolidon (NMP) - %99,5 (Merck)
15. Ticari elektrolit - %99,5 (Merck)
16. Lityum folyo % 99,9 (Alfa Aesar)
17. Bakır plaka

4.2. Kalay Esaslı Anot Aktif Malzemelerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada yüksek enerjili mekanik öğütme yöntemiyle sentezlenen tüm alaşımlar, bu alaşımları oluşturan elementlerin ağırlıkça oranları ve proses süreleri Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Mekanik alaşımlamada metalik Sn ve diğer metal tozları eldiven kutuda (glove box) argon gazı atmosferi altında eklenip paslanmaz çelik kaplara konularak sızdırmazlığı sağlanmıştır. Böylece öğütme kaplarının sızdırmazlığı sağlanarak alaşım oluşumu esnasında metal tozlarının oksitlenmesi engellenmiştir.

Alaşımlama yöntemi gezegen hareketli bilyeli değirmen (planetary ball mill) ile gerçekleştirilmiştir. (Retsch PM 400) Çalışılan öğütme kapları dışı paslanmaz çelik içi zirkonyum oksitten oluşmaktadır. (Şekil 4.1.) Bilye/toz oranı 5:1 olacak şekilde farklı çaplara (5mm, 10mm ve 15mm) sahip zirkonyum oksit bilyeler kullanılmıştır. Öğütme hızı 300 devir/dk (rpm) seçilmiş ve öğütme süresi 12 saat ile 72 saat arasında değişmektedir.



Şekil 4.1. Öğütme kapları ve bilyeleri

Tablo 4.1. Sentezlenen kalay bazlı alaşımların ağırlıkça oranları ve proses süreleri

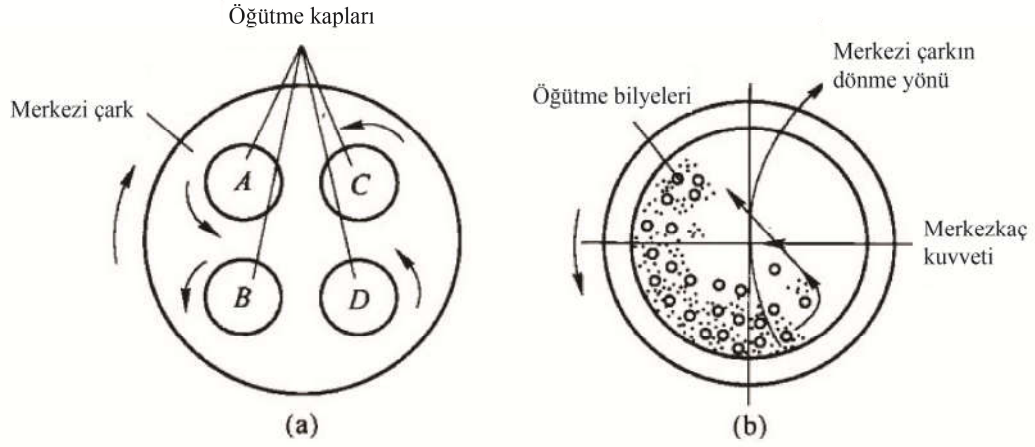
Alaşımlar	Sn	Sb	Cu	Co	Ni	Ti	NiAl	NiTi	C	Proses süresi
	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	(saat)
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	12
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	24
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	36
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	48
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	60
Sn-Sb-Cu-C	63	5,6	1,4	-	-	-	-	-	30	72
Sn-Sb-Cu-C	76,5	6,8	1,7	-	-	-	-	-	15	48
Sn-Sb-Cu-C	72	6,4	1,6	-	-	-	-	-	20	48
Sn-Sb-Cu-C	45	16	4	-	-	-	-	-	35	48
Sn-Sb-Cu-C	45	4	1	-	-	-	-	-	50	48
Sn-Sb-Cu	90	8	2	-	-	-	-	-	-	48
Sn-NiAl-C	45	-	-	-	-	-	20	-	35	48
Sb-NiAl-C	45	-	-	-	-	-	20	-	35	48
Sn-Ni-C	45	-	-	-	20	-	-	-	35	48
Sn-NiTi-C	45	-	-	-	-	-	20	-	35	48
Sb-NiTi-C	45	-	-	-	-	-	20	-	35	48
Sn-Ti-C	45	-	-	-	20	-	-	-	35	48
Sn-Sb-Co-C	45	16	-	4	-	-	-	-	35	48
Sn-Sb-Ni-C	45	16	-	-	4	-	-	-	35	48
Sn-Sb-C	45	20	-	-	-	-	-	-	35	48
Sn-Cu-C	45	-	20	-	-	-	-	-	35	48
Sn-Co-C	45	-	-	20	-	-	-	-	35	48

4.2.1. Yüksek enerjili bilyeli değirmen yöntemi (HEMM)

Yüksek enerjili mekanik öğütme, tozların karıştırılması veya kaya kırmak için kullanılan bir malzeme sentez yöntemidir. Bu yöntemde göre, reaktan malzemeler yüksek kinetik enerjiyle silindir içerisindeki bilyeler tarafından öğütülür. Bu çalışmada kullanılan mekanik değirmen, ‘merkezi çark’ (sun wheel) üzerine yerleştirilmiş en az bir kavanozu olan gezegen hareketli bilyeli değirmen (planetary ball mill) cihazıdır. (Şekil 4.2.) Merkezi çarkın döndürülmesiyle kavanoz (jar) içindeki bilyeler koryolis kuvvetine (coriolis force) maruz kalır. Şekil 4.3.’de çalışma prensibi görülen bu değirmenlerde merkezi çark hareket yönünde 1 birim döndürüldüğünde kavanoz ters yönde 2,5-3 birim döner. Bilyeler ve öğütme kapları arasındaki hız farkı sürtünme ve darbe kuvvetlerine neden olur [83]. Bu bindirilmiş dönme hareketine maruz kalan bilyeler sayesinde değirmendeki numuneler çok küçük hale getirilir.



Şekil 4.2. Gezegen hareketli bilyeli değirmen cihazı



a: Gezegen hareketli bilyeli değirmenin genel görünümü

b: Öğütme kabının yatay kesiti

Şekil 4.3. Gezegen hareketli bilyeli değirmenin çalışma prensibi

Koch ve arkadaşları 1980 yılında mekanik öğütmenin metal tozlardan alaşım oluşturmaya kolaylaştırdığını keşfetmiştir. Yüksek enerjili mekanik öğütme yoluyla mekanokimyasal sentez, reaktanların alaşım oluşturabilmesi için bir termodinamik itici güce sahip olduğunda meydana gelmektedir. Eğer amorf oluşturmak için bir termodinamik itici güç varsa o zaman bir faz oluşturup oluşturmayacağını belirleyen tek faktör kinetik faktördür. Bu da intermetalik bileşiklerin nükleasyon zorluğuna ve değirmen içindeki çevresel koşullara bağlıdır. Yüksek enerjili mekanik öğütme tercih edilen bir tekniktir, çünkü ucuz, kolayca ölçeklenebilir ve tutarlıdır. Ancak bir malzemenin mekanokimyasal sentezi için itici güç çok yüksek ise toz büyük miktarlarda ölçeklendirildiğinde ısı sürüklenme (thermal runaway) reaksiyonu endişe verici olabilir. Bu ısınma, tozların soğumalarını sağlamak için öğütme işlemi yapılırken dinlenme süreleri eklenerek ve sentez sırasında düşük Gibbs serbest enerji değişimine sahip reaktanlar seçilerek azaltılabilir.

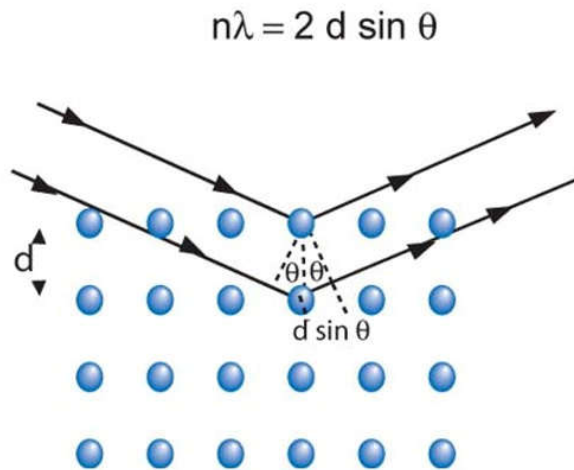
4.3. Alaşım Anotların Yapısal, Morfolojik ve Kimyasal Karakterizasyonu

4.3.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

Sentezlenen alaşımların kristal yapılarının belirlenmesinde ve saflığının kontrolünde kullanılan bir yöntemdir. Her bir kristalin malzeme kendine özgü bir kırınım deseni ortaya çıkarır. X ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde ışınlar katı yüzeyden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve kristal yapıdaki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. (Şekil 4.4.) Bu saçılım, kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. Gelen açı aynı düzlemde yansıyan açıya eşit olduğunda, X ışınları demeti komşu düzlemlerden yansıtılabilir. X ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır. En basit haliyle aşağıdaki formül ile açıklanır.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

n: Kırınım sabiti, λ : Dalga boyu, d: Kafes aralığı, θ : kırılma açısı olarak ifade edilir.

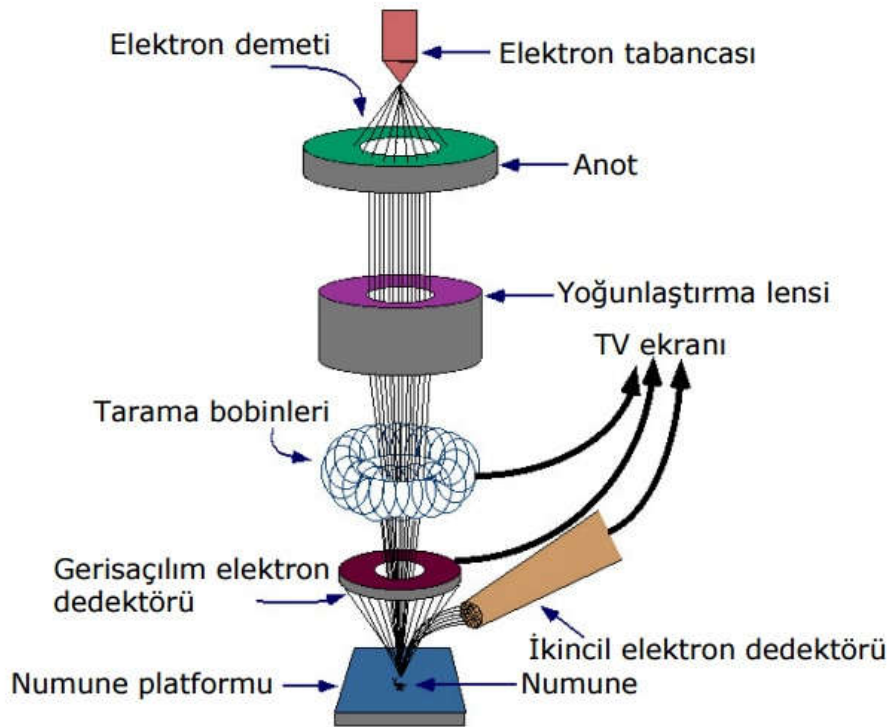


Şekil 4.4. Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi

Çalışma kapsamında sentezlenen kalay esaslı alaşımların X ışınları kırınımı testleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz ile $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (0,154 nm) dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu altında yapılmıştır. X ışınları taraması 10° ile 90° arasında $3^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope) yüzey morfolojisi ve numunelere ait tanecik boyutu ve şeklini tanımlamak için kullanılan yöntemlerden birisidir. Odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobuna sahiptir. Elektron mikroskobunu oluşturan temel bileşenler Şekil 4.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. SEM cihazı elektron mikroskobunun temel bileşenleri

Elektron tabancasıyla ivmelendirilen yüksek enerjili demet elektronları numuneye çarptırılarak geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışınları elde edilir. İkincil elektronlar numunenin yüzeyinden kopan elektronlar olup yüzey morfolojisi hakkında bilgi verirler. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar ve karakteristik x-ışınlarından da çeşitli sinyaller elde edilerek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır.

Bu çalışmada kalay esaslı alaşımların yüzey morfolojisinin, partikül büyüklüğünün ve şeklinin incelenmesi Jeol JSM 6060LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

Bu yöntem taramalı elektron mikroskobu ile birlikte yapılır. SEM’de numune yüzeyi yüksek enerjili demet elektronlarıyla taranır. Tarama sonucunda geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar ve x-ışınları elde edilir. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji x-ışını şeklinde ortaya çıkar. 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. Ortaya çıkan x-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir.

Bu çalışmada sentezlenen alaşım numunelerinin kimyasal karakterlerini belirlemek amacıyla x-ışını spektroskopisi metodu ile elementel analiz yapılmıştır. Alaşımların kalitatif ve kantitatif analizinde Jeol JSM 6060LV SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

4.4. Alaşım Anot Elektrotların Hazırlanması

Ağırlıkça %80 sentezlenen nano yapılı anot aktif malzeme, %10 iletken karbon (Super P) ve %10 bağlayıcı PVDF'ten (polivinil diflorür) oluşan kuru toz karışım ilk olarak bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 6 planetary ball mill) 10 dakika 140 rpm'de karıştırılır. Daha sonra uygun viskoziteyi oluşturacak miktarda NMP (1-Metil-2-Pirolidon) eklenir ve 20 dakika 140 rpm'de karıştırılarak anot elektrot çamuru hazırlanmış olur.

Anot elektrotun akım taşıyıcısı olan bakır plakaların (15 mm çapına sahip) yüzeyi temizlenir ve ağırlıkları tartılır. Hazırlanan anot elektrot çamuru bakır plakalar üzerine sürülür. Hazırlanan elektrotlar sıcaklığı 120 °C olan vakum etüvde kurutulur. Kuruyan elektrotlara 90 °C de 300 kg/cm² basınç 2 dakika boyunca uygulandı. (Carver Auto M-NE, H 3891) Elektrotlar tartılarak üzerine yüklenen aktif madde miktarı kaydedilir. Tekrar etüvde bir süre daha kurutulur. Daha sonra düğme pil yapılması için Şekil 4.6.'da gösterilen eldivenli kabine alınır. (Vigor SG 2400/1000)



Şekil 4.6. Eldivenli Kabin (Glove Box) cihazı

4.5. CR2016 Düğme Pil Üretimi

Sentezlenen anot aktif malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonunun yapılabilmesi için düğme piller argon gazı dolu bir eldivenli kabin (glove box) içerisinde hazırlanmıştır. Anot elektrot olarak sentezlediğimiz alaşımlardan oluşturduğumuz elektrot ve katot elektrot olarak da lityum metali kullanılır. Anot ile katot elektrotun birbirine temasını önleyecek şekilde gözenekli polipropilen separatör (Cellgard 2500) yerleştirilir. İyonik iletkenliği sağlayacak elektrolit olarak ağırlıkça 1:1 oranında EC/DEC organik çözeltisi içerisinde 1 M LiPF₆ tuzunun çözünmesiyle elde edilen ticari elektrolit kullanılmıştır. Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi CR2016 tipi pil hücrelerine dizilen pil bileşenleri bir zımba (MTI Cell Assembling Machine) yardımıyla preslenerek kapatılmıştır. Hazırlanan düğme piller yarım saat bekletildikten sonra elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur.



Şekil 4.7. CR2016 tipi düğme pil ve montajı

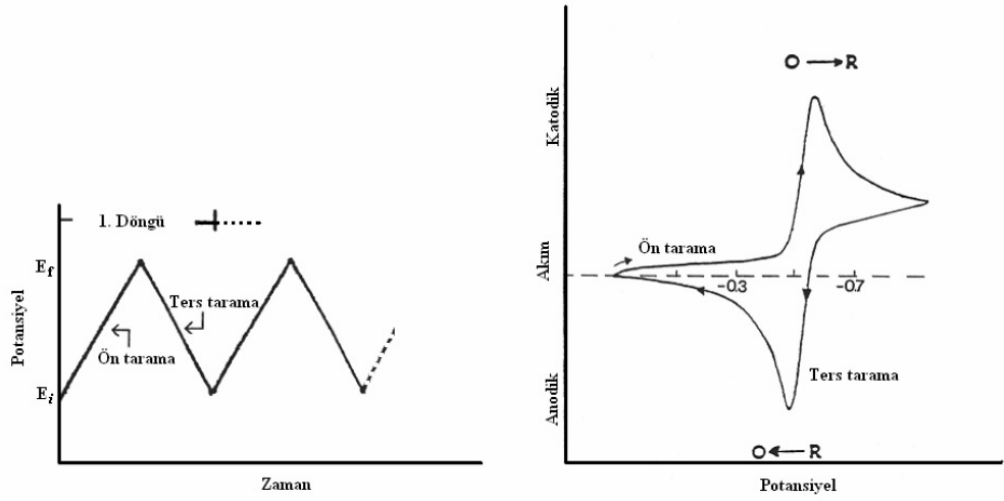
4.6. Alaşım Anotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.6.1. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry)

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. CV yöntemi, çözeltide ve çözelti-elektrot arayüzeyinde elektro aktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektro analitik tekniklerden birisidir. Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır. Şekil 4.8.'de dönüşümlü voltametri tekniğine ait potansiyel uyarı sinyal türü ve dönüşümlü voltametri kullanılarak elde edilen voltamogramda akım-potansiyel ilişkisi gösterilmiştir [85].

CV yöntemi iki sabit voltaj değeri aralığında (örneğin 0,01-2 V) belirli tarama hızında uygulanır ve elektrokimyasal sistemden alınan akım cevabını ölçer. Belirli bir voltaj değerinde meydana gelen ani akım artışı, o voltaj değerine has bir redoks reaksiyonunu işaret eder. Böylece elde edilen grafik sayesinde lityumun farklı malzemelerle hangi voltaj değerinde bileşik oluşturduğunu anlamak mümkündür çünkü her malzemenin bileşik yaptığı voltaj değeri farklıdır.



Şekil 4.8. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Bu çalışmada Autolab Potentiostat-Galvanostat 30-FRA2 cihazı kullanılarak 0,1 mV/sn tarama hızı ile 0,05-2V aralığında dönüşümlü voltametri testi yapıldı. Elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

4.6.2. Şarj deşarj testleri

Kronokulometri yöntemi, belirli zaman aralığında reaksiyona giren kimyasal türlerin belirlenmesi amacıyla uygulanır. Akım ya da çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel sabit tutulur ve elektroda gelen akım ya da akıma uyan potansiyel, kronokulomogramı oluşturmak için zamana karşı kaydedilir. Kronokulometri, kronopotansiyometri ve konoamperometri diye ikiye ayrılmaktadır. Kronopotansiyometri, uygulanan akım sabit tutulduğunda çalışma elektrotunda oluşan potansiyeli ölçmeye yarar, konoamperometri ise uygulanan potansiyel sabit tutulduğunda çalışma elektrotunda meydana gelen akımı ölçmeye yarar [85].

Bu çalışmada, kronopotansiyometri tekniği anot kapasitelerini ölçmek ve kalay esaslı anot alaşımlarını elektrokimyasal olarak karakterize etmek için uygulanmıştır. Bu teknikte anoda belli bir zaman içerisinde sabit bir akım (katodik ya da anodik)

uygulanır. Cevap olarak ise söz konusu zaman dilimi içerisindeki potansiyeldeki değişim kaydedilir. Çalışma elektrotuna (anota) uluslararası kabule göre katodik akım uygulandığında potansiyel daha katodik olacak şekilde düşer. Bu durum Nernst Eşitliği ile açıklanabilir;

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (4.2)$$

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.

Kronopotansiyometri tekniğiyle voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan düğme pillerin şarj-deşarj karakteristikleri MTI-BST8 marka potansiyostat cihazı ile test edilmiştir. Sentezlenen anot aktif malzemenin elektrokimyasal performansını test etmek için şarj-deşarj işlemi 0,01-3 Volt potansiyel aralığında, farklı akım yoğunluklarında ve oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

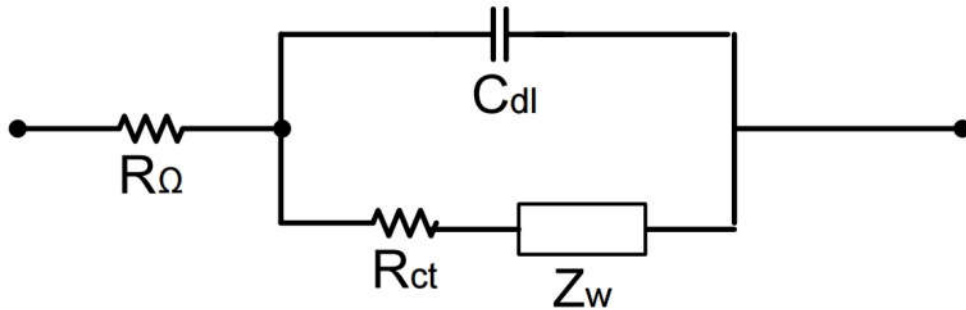
4.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Bir devredeki toplam dirence empedans denir. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. Empedans ile direnç arasındaki benzerlik; empedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Temel olarak yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektrot ve çözelti arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans

spektrumuna karşılık gelen eş değer devre elemanları kullanılarak modellenir. Böylece bu teknik ile münferit bileşenlerden meydana gelmiş ideal bir devre ile gerçek bir sistemin davranışları arasında bağlantı kurmak mümkün olmaktadır. Empedans analizi elektrot malzemelerinin iyonik ve elektronik iletkenlikleri hakkında bilgi verebilir [85].

Randles tarafından önerilen ve yaygın olarak kullanılan klasik hücre modeli Şekil 4.9.'daki gibidir.



Şekil 4.9. Randles devresinin şematik gösterimi [84]

Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar [84];

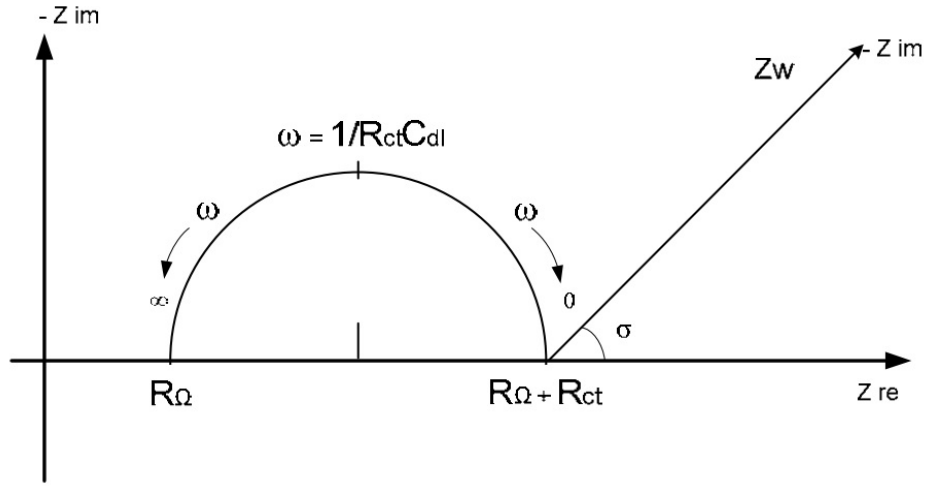
- 1.Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasında kalan elektrolit çözeltisinin direnci (R_{Ω}) Elektrolit çözeltisinin direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktördür. İyonik bileşime, iyon tipine, sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir.
- 2.Çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) elektrot ile elektrolit arayüzeyinde oluşmaktadır.
- 3.Elektron transfer direnci (R_{ct}) Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon

akımı olarak bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci ortaya çıkmaktadır.

4. Elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine difüzyonla oluşan Warburg empedansı (Z_w) Bu empedans değeri potansiyel bozulması frekansına bağlı olarak değişmektedir.

Arayüzey empedansı, Ohm yasasının uygulamasından türetilir ve bir gerçekte (Z') ve bir sanal (Z'') olmak üzere iki bileşenden oluşur. Bu yöntem, elektrokimyasal hücreye küçük genlikli salınım yapan bir sinüzoidal voltaj sinyali uygulamasını ve akım cevabını ölçmeyi içerir. Elde edilen veriler, hayali değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu Nyquist eğrileri olarak gösterilir. Bu eğriler elektron transfer reaksiyonları ve arayüzey hakkında bilgi verir. Şekil 4.10.'da gösterilen Nyquist eğrileri, genellikle eksen üzerinde uzanan bir yarım daireden ve onu takip eden düz çizgiden oluşur.

Yüksek frekanslarda gözlenen yarı döngü kısmı elektron transferinin sınırlı olduğu duruma karşılık gelirken, düşük frekans aralığındaki düz çizgi difüzyonun sınırlı olduğu durumu gösterir. Böyle bir spektrum elektron transfer kinetiği ve difüzyonuyla alakalı özellikleri açıklamak için kullanılır. Çok yavaş elektron transfer işlemi olduğunda geniş bir yarım daire meydana gelirken, çok hızlı elektron transfer işlemi olduğunda yalnızca doğrusal kısım oluşur. Yarım dairenin çapı, elektron transfer direncine eşittir. Yüksek frekansta yarım dairenin Z' eksenine kesim noktası R_Ω 'ye karşılık gelir [85].



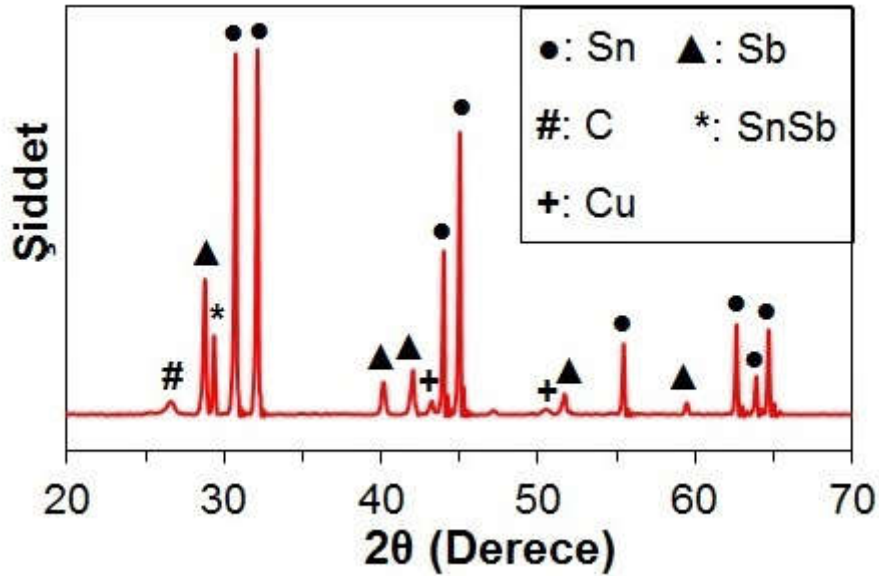
Şekil 4.10. Nyquist eğrisi [86]

Bu çalışmada yapılan empedans analizleri Princeton Applied Research 2A/VersaSTAT MC cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Anot aktif alaşımların empedans ölçümleri 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV genliğinde ölçüldü. Analizler oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

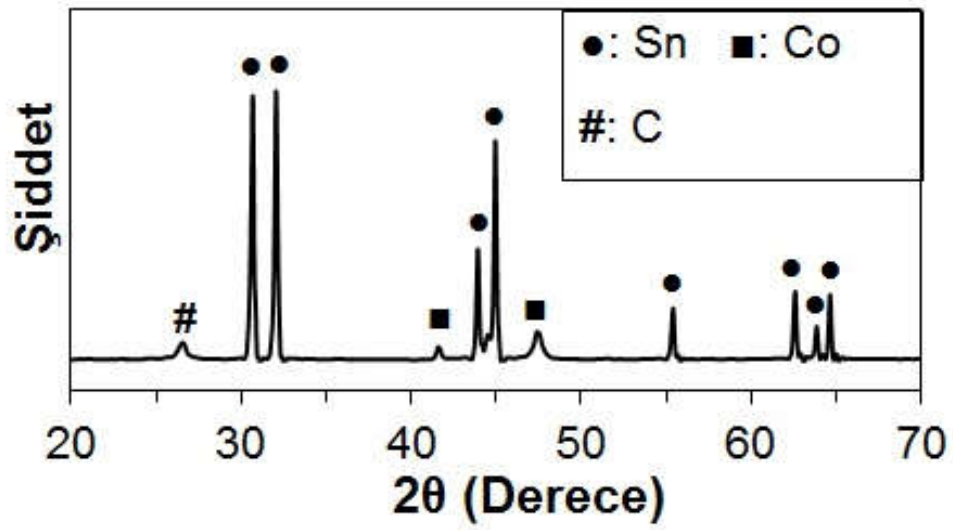
5.1. X-Işını Kırınım Analiziyle Yapısal Karakterizasyon

Mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenen $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ toz alaşımının XRD ile yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. XRD paternleri beklendiği üzere SnSb alaşımı ve başlangıç tozları olan Sn, Sb, Cu ve C pikleri gözükmemektedir. (Şekil 5.1.) Söz konusu yapılara ait keskin piklerin oluşması iyi düzeyde kristallendiğini göstermektedir. SnO, SnO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , CuO ve Cu_2O gibi oksitli yapılara rastlanmamıştır.



Şekil 5.1. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının XRD paternleri

Şekil 5.2.'de SnCoC alaşımına ait XRD paternleri gösterilmektedir. XRD sonuçları incelendiğinde başlangıç tozları olan Sn, Co ve C pikleri gözükmemektedir. SnO, SnO_2 , CoO ve Co_3O_4 gibi oksitli yapılara rastlanmamıştır.



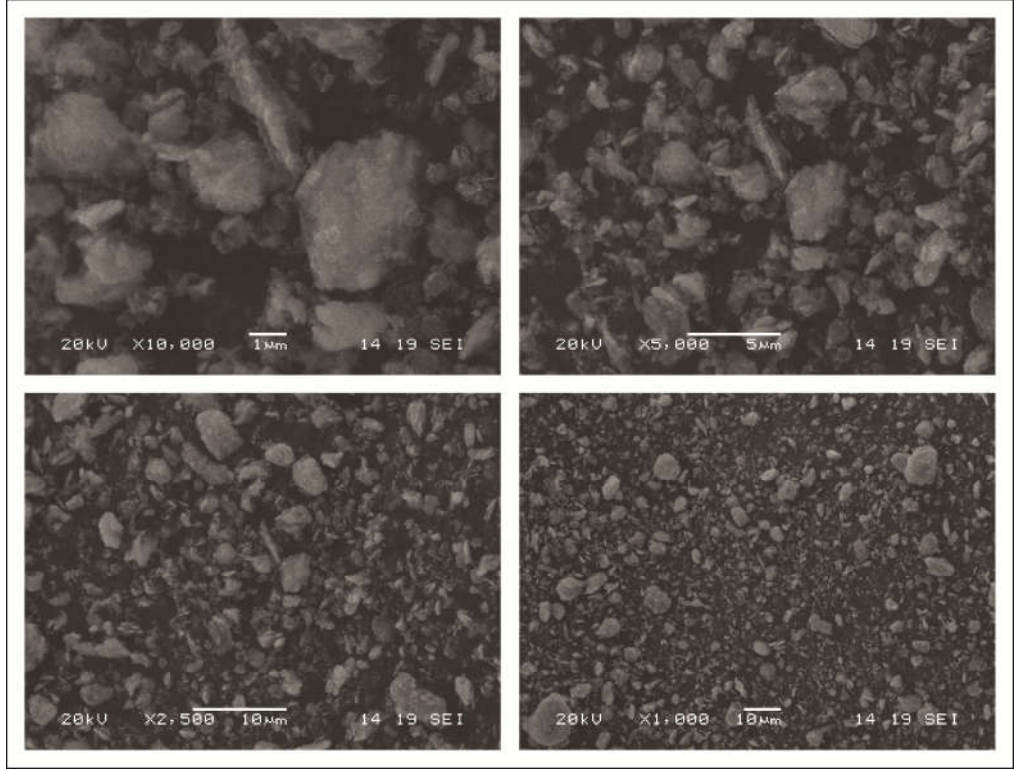
Şekil 5.2. SnCoC alaşımlarının XRD paternleri

5.2. SEM ile Morfolojik Karakterizasyon

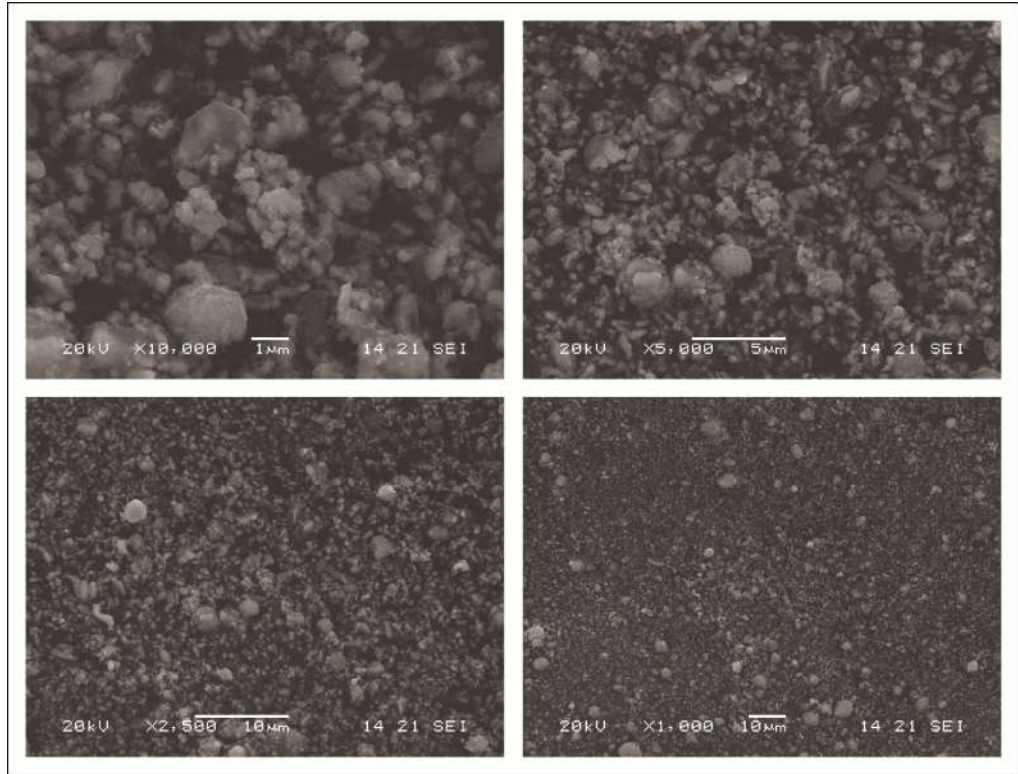
Sentezlenen kompozitlerin mikroyapısını incelemek için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te SnSbCuC alaşımlarının sırasıyla 12 ve 48 saatlik farklı öğütme sürelerine ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. Görüntülerden ve tanecik boyutu analiz sonuçlarından da (Tablo 5.1.) anlaşılabileceği üzere öğütme süresine bağlı olarak tanecik boyutunun azaldığı fakat bir süreden sonra aglomerasyona bağlı olarak tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. Tanecik boyutunun nano seviyelere düşmesi pil performansını olumlu yönde arttırmaktadır. Kapasite ve çevrim kararlılığı grafikleri de bu durumu doğrular niteliktedir.

Tablo 5.1. SnSbCuC alaşımlarının proses sürelerine göre tanecik boyutları

Proses						
Süresi (saat)	12	24	36	48	60	72
Tanecik						
Boyutu (mikron)	22,056	23,629	10,458	5,622	28,436	77,943

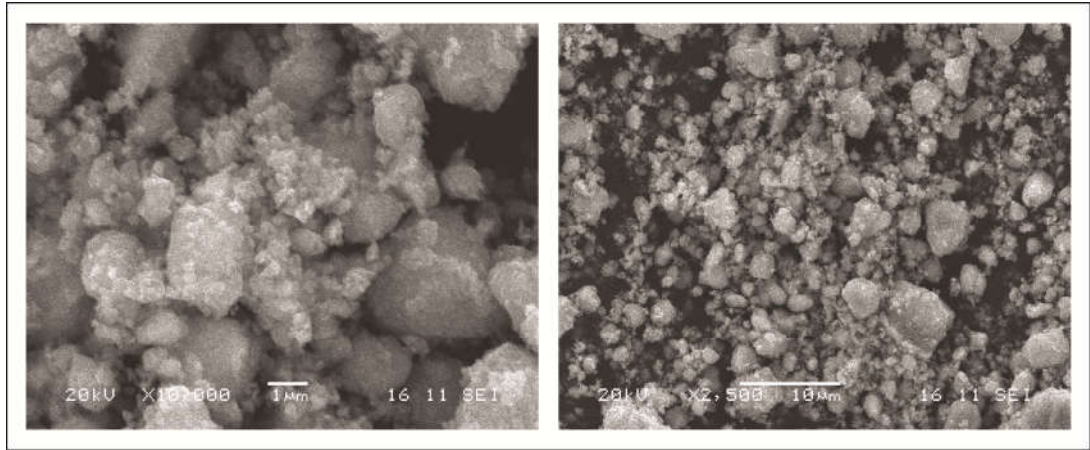


Şekil 5.3. 12 saatlik öğütme sonucu oluşturulmuş SnSbCuC alaşımına ait SEM görüntüleri

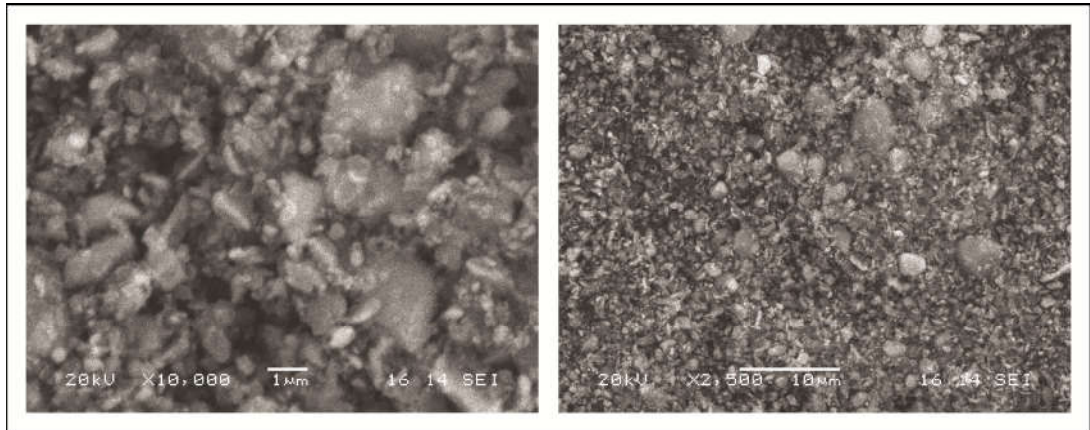


Şekil 5.4. 48 saatlik öğütme sonucu oluşturulmuş SnSbCuC alaşımına ait SEM görüntüleri

Dörtlü alaşımlardan SnSbNiC (Şekil 5.5.), SnSbCoC (Şekil 5.6.), $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ (Şekil 5.7.) ve üçlü alaşımlardan da SnSbC (Şekil 5.8.) ve SnCoC (Şekil 5.9.), alaşımlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Genel olarak nanometrik ölçekli parçacıkların arasında 5 mikron ve civarında boyutlara sahip kabaca küresel parçacıklardan oluşmaktadır. Şekillerde 2500 ve 10000 büyütme yüzey görüntüleri verilmiştir.

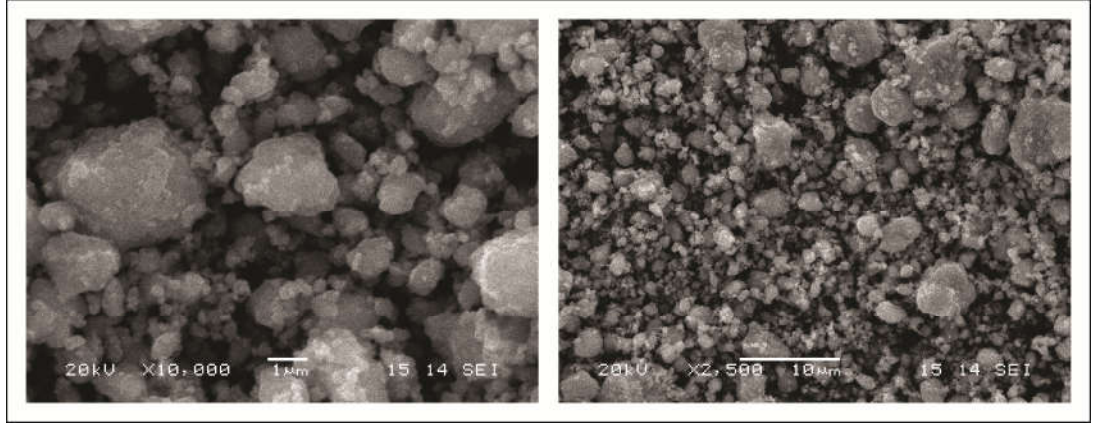


Şekil 5.5. SnSbNiC alaşımına ait SEM görüntüleri



Şekil 5.6. SnSbCoC alaşımına ait SEM görüntüleri

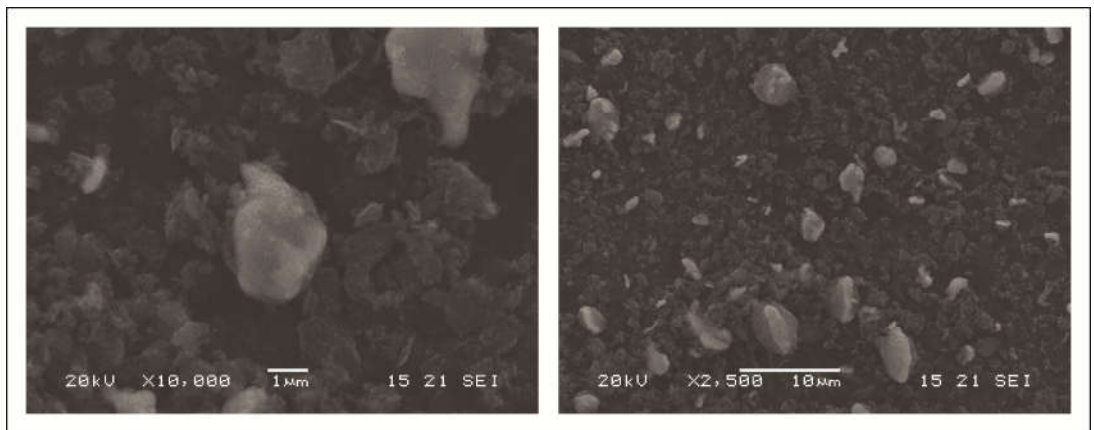
SnCoC ve SnSbC üçlü kompozit alaşımları küçük düzensiz parçacıklardan ve daha büyük ikincil parçacıklardan oluşurken, SnSbNiC, SnSbCoC ve $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ dörtlü kompozit alaşımları tekdüze bir dağılım gösteren nispeten küçük küresel parçacıklardan oluşmaktadır.



Şekil 5.7. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımına ait SEM görüntüleri



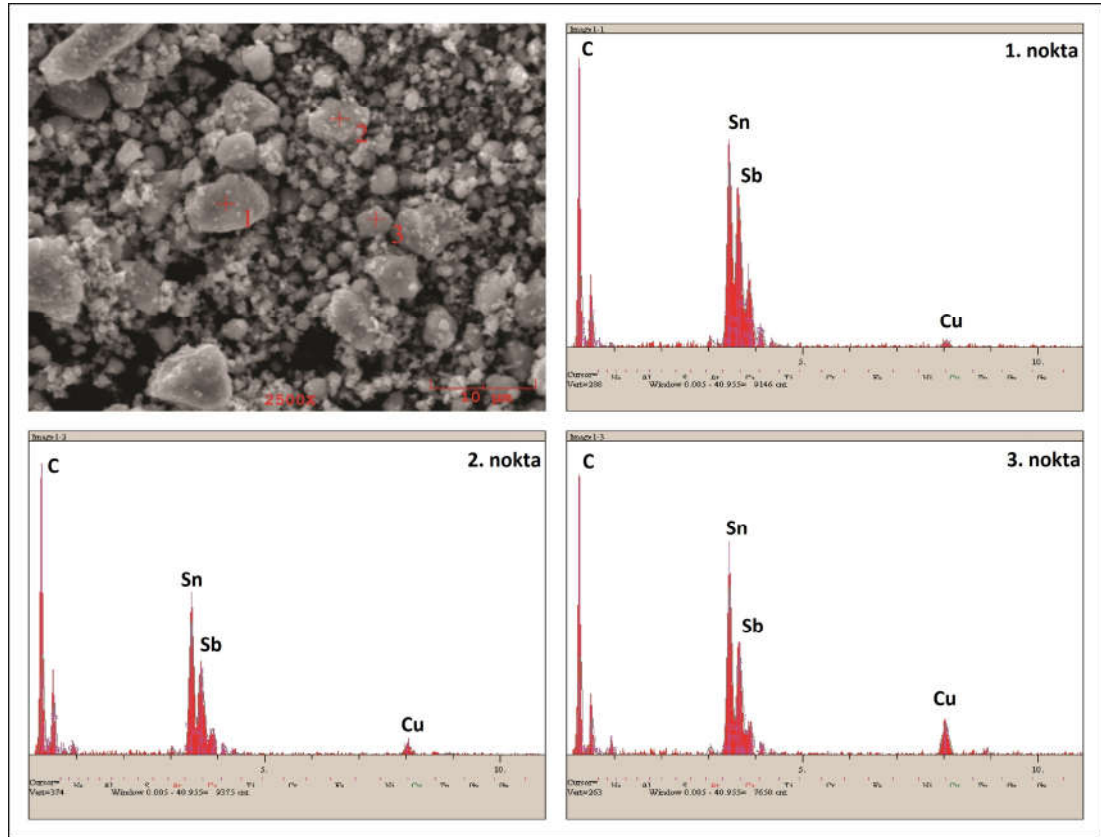
Şekil 5.8. SnSbC alaşımına ait SEM görüntüleri



Şekil 5.9. SnCoC alaşımına ait SEM görüntüleri

5.3. EDS ile Kimyasal Analiz

$\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının EDS ile kimyasal analizi yapılmıştır. Şekil 5.10.'da $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımına ait SEM görüntüsüne ait EDAX sonuçları bulunmaktadır. Üç farklı noktadan alınan veriler incelendiğinde $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının olduğu görülmektedir. Tablo 5.1.'deki elementel analiz verilerinin doğruladığı üzere alaşımı oluşturan elementlerin dengeli şekilde dağıldığı görülmüştür. Karbon veya SnSb gibi partiküllerin kümelenmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca filmin farklı bölgelerinden alınan sonuçlarında birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

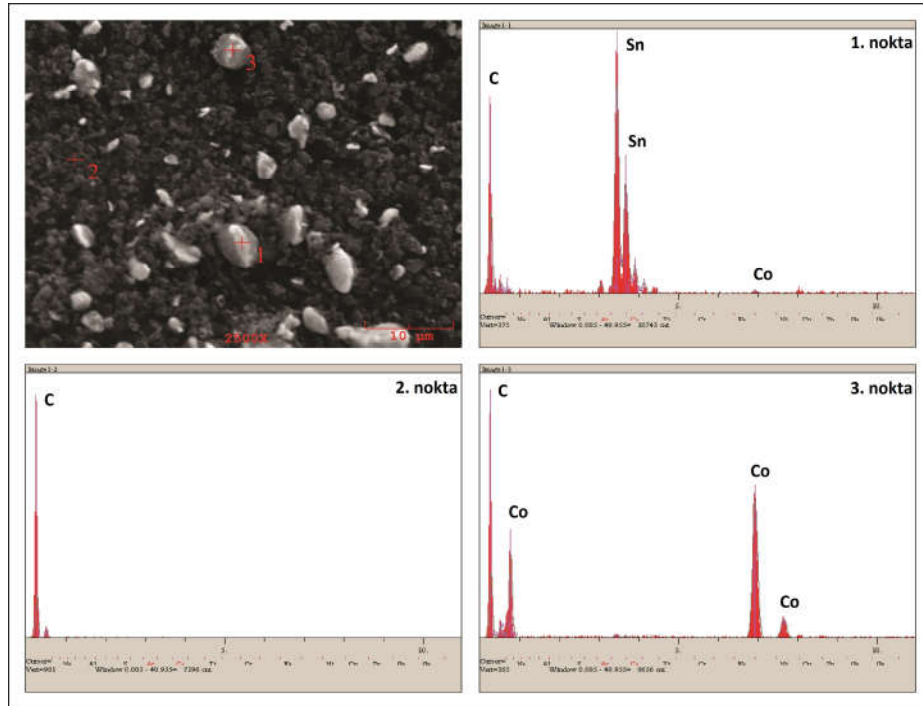


Şekil 5.10. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının SEM görüntüsüne ait EDS spektrumları

Tablo 5.2. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımına ait elementel analiz değerleri

Elementler	1. Nokta		2. Nokta		3. Nokta	
	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık
Sn	16,700	49,857	9,645	42,775	11,720	45,576
Sb	7,269	22,260	1,657	7,537	1,609	6,418
Cu	1,395	2,230	2,049	4,864	5,988	12,465
C	43,643	13,183	46,775	20,989	51,635	20,316
O	30,992	12,470	39,874	23,834	29,049	15,225

Şekil 5.11.'de ise SnCoC alaşımının SEM görüntülerine ait EDAX sonuçları bulunmaktadır. Üç farklı noktadan alınan veriler incelendiğinde karbon parçalarının arasına kalay ve kobalt parçacıklarının dağıldığı görülmüştür. Tablo 5.2.'deki elementel analiz verileri de bu durumu kanıtlar niteliktedir.

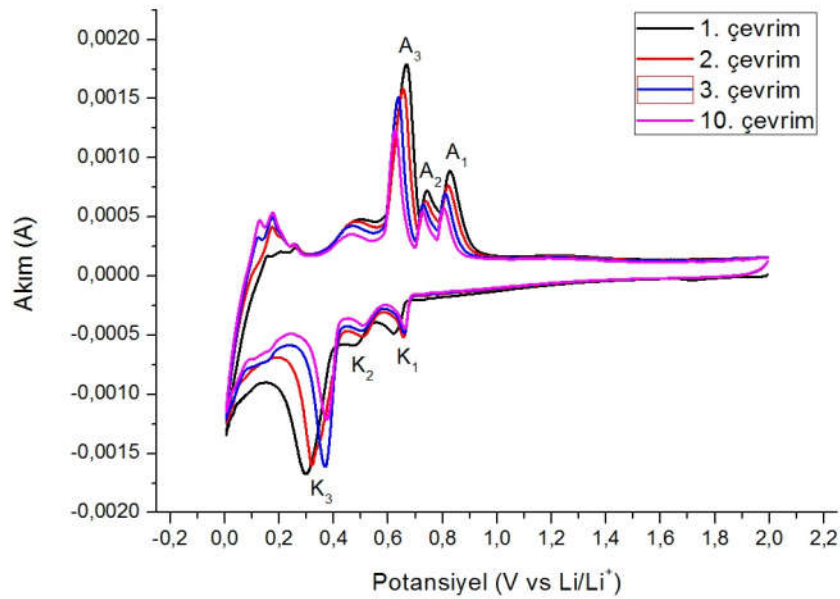
Şekil 5.11. SnCoC alaşımının SEM görüntüsüne ait EDS spektrumları

Tablo 5.2. SnCoC alaşımına ait elementel analiz değerleri

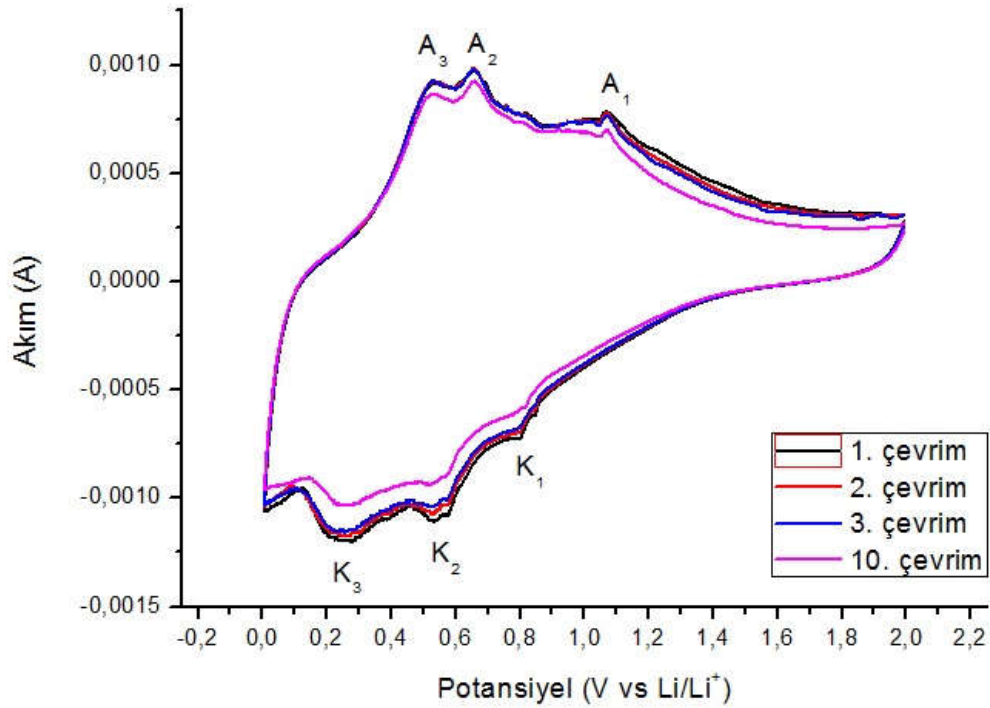
Elementler	1. Nokta		2. Nokta		3. Nokta	
	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık	% Atomik	% Ağırlık
Sn	24,703	74,348	0,098	0,865	0,176	0,910
Co	0,638	1,020	-	-	22,084	56,824
C	55,722	16,968	68,089	61,104	69,134	36,254
O	18,892	7,663	31,813	38,031	8,607	6,012

5.4. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

En iyi sonuç alınan üçlü (SnCoC) ve dörtlü ($\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$) alaşımlardan 0,05-2V aralığında 0,1 mV/sn tarama hızı ile 10 çevrim sonunda alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.12. ve Şekil 5.13.'de verilmektedir. Uygulanan dönüşümlü voltametri yöntemiyle lityumun kalay ve antimonla yaptığı ayrılma ve birleşme reaksiyonlarının hangi voltaj aralıklarında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Şekil 5.12. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının dönüşümlü voltametri sonuçları

Şekil 5.12.'de $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımına ait dönüşümlü voltamograma göre katodik yönde 0,7 V civarında görülen K_1 piki Li-Sb, 0,2 ile 0,6 V arasında görülen K_2 ve K_3 pikleri Li-Sn alaşımlarının oluşumuna ait piklerdir. K_2 piki Li_2Sn_5 fazının oluşumuna aitken K_3 piki $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ fazının oluşumuna tekabül eder [16,18]. Kalayca zengin olan alaşımda keskin K_3 piki $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ fazının dominant olduğunu göstermektedir. Birinci çevrimdeki katodik piklerin, SnSb alaşımının Sn ve Sb olarak ayrılmasına ve Sn ve Sb elementlerinin lityum ile reaksiyon vermesine bağlı olarak sonraki çevrimlerde daha yüksek potansiyellere doğru kaydığı görülmektedir. Anodik pikler (A_1 , A_2 ve A_3) ise söz konusu alaşımlardan lityumun ayrılmasını göstermektedir.



Şekil 5.13. SnCoC alaşımının dönüşümlü voltametri sonuçları

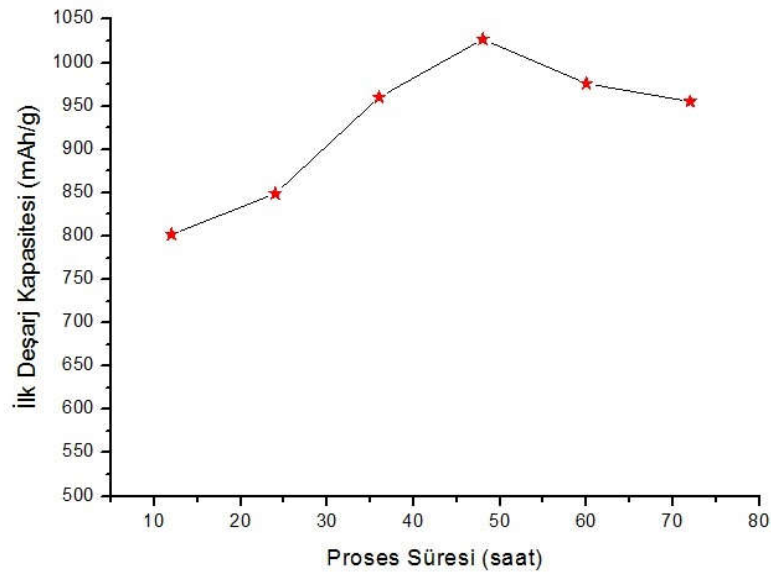
SnCoC alaşımının pil hücresinden dönüşümlü voltamogram alınmıştır. Alaşımdaki kobalt ve karbon temelde Li-Sn alaşımlarının oluşması ve ayrılması sürecindeki büyük hacimsel değişiklikleri azaltacak yönde tampon görevi görürken, kalayın ana elektrokimyasal olarak aktif element olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 5.13.'teki dönüşümlü voltamograma göre, katodik taramada 0,8 Voltta oluşan K_1 piki elektrolitin

bozunmasıyla elektrot ara yüzey fazının oluşmasıyla ilişkili olabilir. 0,2 V ile 0,6 V arasında görülen K_2 ve K_3 pikleri de Li-Sn oluşumuna tekabül eden piklerdir. 0,4 V ile 0,6 V arasındaki A_2 ve A_3 pikleri de kalayın lityumdan ayrılmasına ait piklerdir [86]. 1,1 V civarındaki A_1 piki ise oksidasyon sonucu oluşmuş SnO_x fazıyla veya elektrolitin bozunmasıyla ilişkili olabilir.

5.5. Şarj Deşarj Test Sonuçları

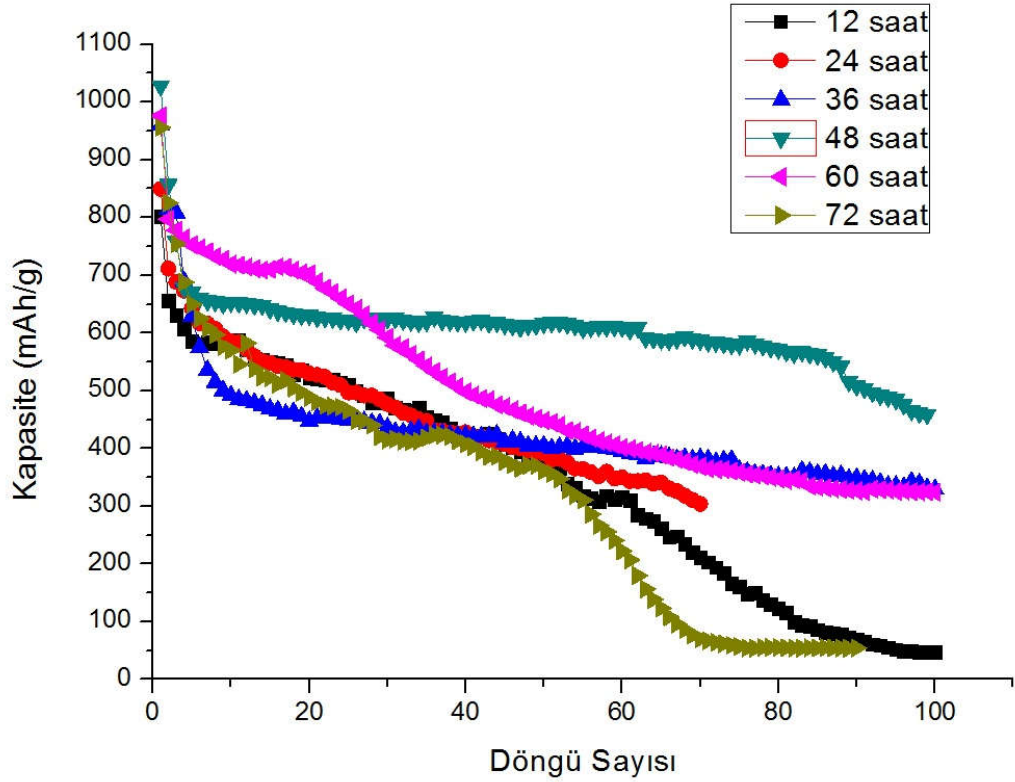
5.5.1. Proses süresi

Mekanik alaşımlama yönteminde alaşımı oluşturan elementlerin oranları (metal/karbon 7:3) değiştirilmeksizin bilye/toz oranı 5:1 ve öğütme hızı 300 rpm olacak şekilde 12, 24, 36, 48, 60 ve 72 saatlik farklı öğütme süreleri üzerine çalışılmıştır. Mekanik öğütme yöntemiyle sentezlenen SnSbCuC alaşımlarının proses sürelerine bağlı olarak 0,1 C şarj-deşarj hızında ve 0,001-3 V aralığında ilkdeşarj kapasiteleri Şekil 5.14.'te gösterilmiştir. 48 saatlik proses süresine kadar ilkdeşarj kapasitelerinde artış gözlenirken 48 saatten sonra ilkdeşarj kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 5.14. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında proses süresine göre ilkdeşarj kapasiteleri

5:1 bilye/toz oranına göre en iyi sonuç 48 saatlik öğütme sonucu alınmıştır. İlk deşarj kapasitelerinin yanında Şekil 5.15.'te 0,1 C şarj-deşarj hızında ve 0,001-3 V aralığında 100 çevrim sonundaki deşarj kapasiteleri kıyaslandığında da 48 saatlik öğütmenin en uygun öğütme süresi olduğuna karar verilmiştir.

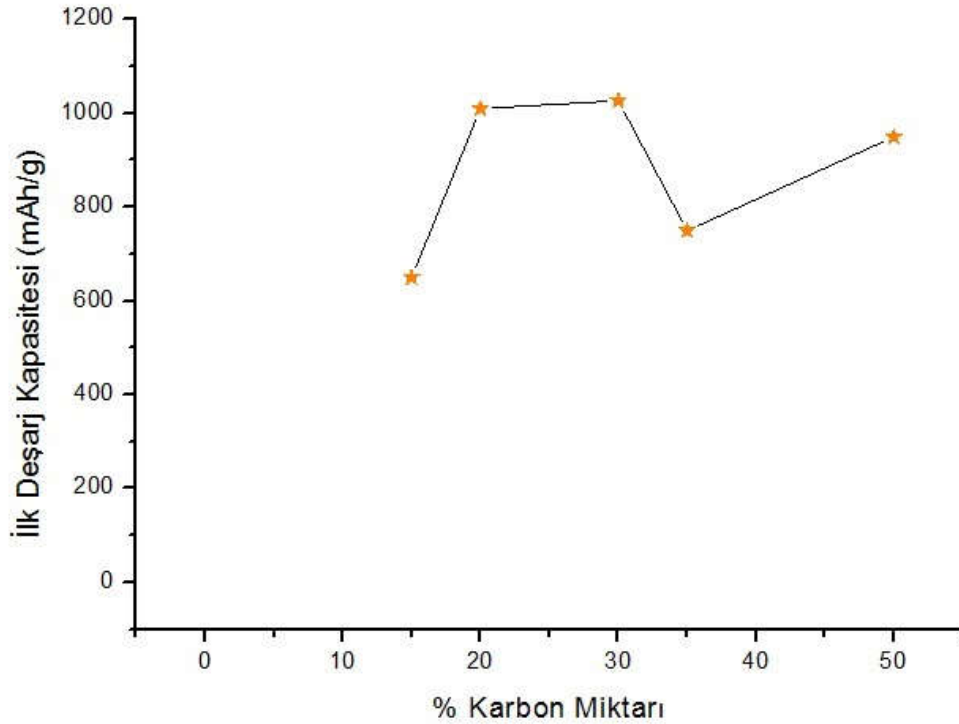


Şekil 5.15. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında farklı proses sürelerine ait çevrim kapasiteleri

Şekil 5.15.'te görüldüğü üzere 48 saat öğütülerek hazırlanan SnSbCuC alaşımı 100 çevrim sonrasında başlangıç kapasitesinin %55'ini kaybetmiştir. Alaşımın ilk ve yüzüncü deşarj kapasiteleri sırasıyla 1027,9 mAh/g ve 458,8 mAh/g'dır. Kapasite kaybının yüksek olmasından ötürü proses süresinde en iyi sonuç alınan 48 saat öğütme süresi sabit tutularak alaşımdaki metal karbon oranları üzerine çalışmalara devam edilmiştir.

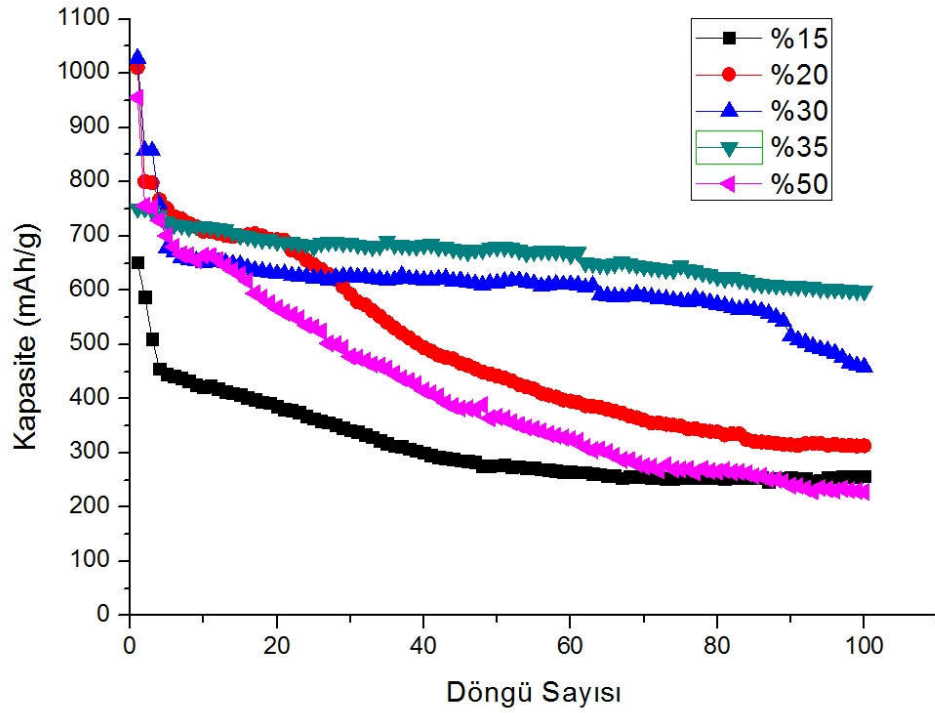
5.5.2. Karbon miktarı

5:1 Bilye/toz oranı, 300 rpm öğütme hızı ve 48 saatlik öğütme süresi değiştirilmeksizin alaşımdaki metal karbon oranları (metal/karbon) 100:0, 85:15, 80:20, 70:30, 65:35, 50:50 olacak şekilde SnSbCuC alaşımları sentezlenmiştir. Karbonun sıfır olduğu bileşimde (100:0) alaşım metal misketler halinde oluştuğu için o kompozisyon test edilememiştir. Şekil 5.16.'da SnSbCuC alaşımlarının metal karbon oranlarına bağlı olarak 0,1 C şarj-deşarj hızında ve 0,001-3 V aralığında ilkdeşarj kapasiteleri gösterilmiştir.



Şekil 5.16. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında karbon miktarlarına göre ilkdeşarj kapasiteleri

İlkdeşarj kapasiteleri göz önüne alındığında %30 karbon oranına sahip alaşımlarındeşarj kapasitesi en yüksek değere sahip olmasına rağmen %35 karbon oranına sahip alaşımların 100 şarj-deşarj döngüsü sonunda kapasite korunumunun daha iyi olduğu görülmüştür. (Şekil 5.17.) %35 karbon oranı sabit tutularak farklı metal tozları üzerine çalışmalara devam edilmiştir.

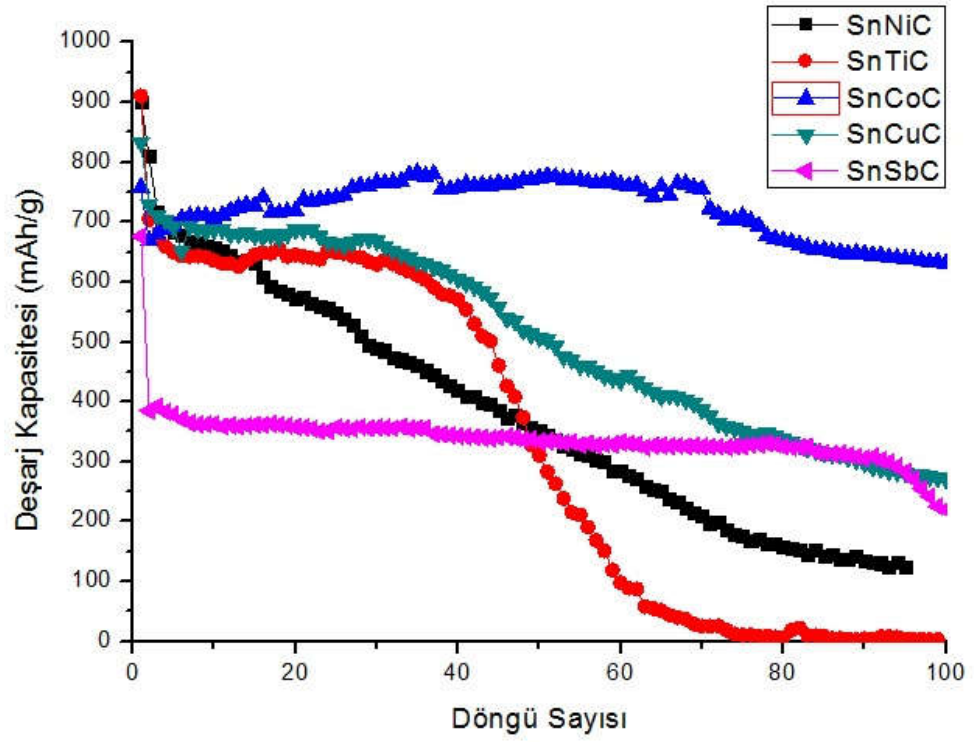


Şekil 5.17. SnSbCuC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında % karbon miktarlarına göre çevrim kapasiteleri

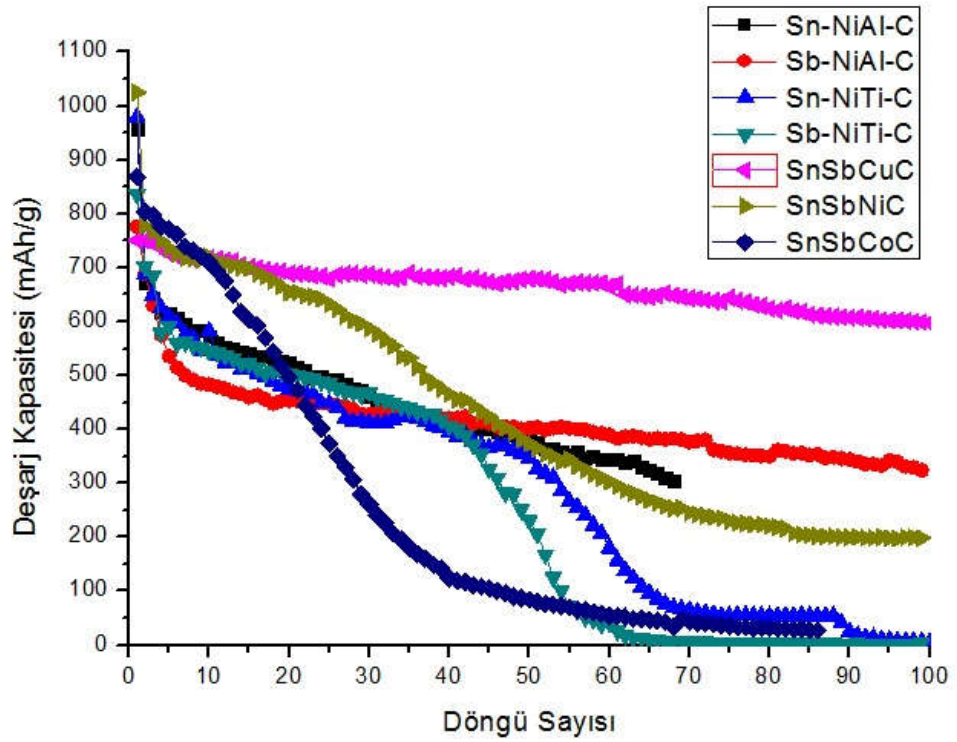
5.5.3. Üçlü ve dörtlü anot aktif alaşımlar

5:1 Bilye/toz oranı, 300 rpm öğütme hızı, 48 saatlik öğütme süresi ve % karbon miktarı değiştirilmeksizin farklı metal tozları kullanılarak üçlü ve dörtlü alaşımlar sentezlenmiştir. B. Scrosati ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki [74] kompozisyon kullanılarak Sony Nexelion pilinin anot malzemesi olan Sn-Co-C alaşımı da sentezlenmiştir.

Şekil 5.18.'de sentezlenen üçlü alaşımların, Şekil 5.19.'da da dörtlü alaşımların 0,1 C şarjdeşarj hızında ve 0,001-3 V aralığında kapasite-çevrim grafikleri gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda üçlü alaşımlardan SnCoC ve dörtlü alaşımlardan da Sn₄₅Sb₁₆Cu₄C₃₅ alaşımları öne çıkmaktadır. SnCoC alaşımının ilk ve yüzüncüdeşarj kapasiteleri sırasıyla 758,0 mAh/g ve 630,3 mAh/g'dır. 100 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin %83'ü korunmuştur. Sn₄₅Sb₁₆Cu₄C₃₅ alaşımının ilk ve yüzüncüdeşarj kapasiteleri sırasıyla 750,6 mAh/g ve 598,0 mAh/g'dır.

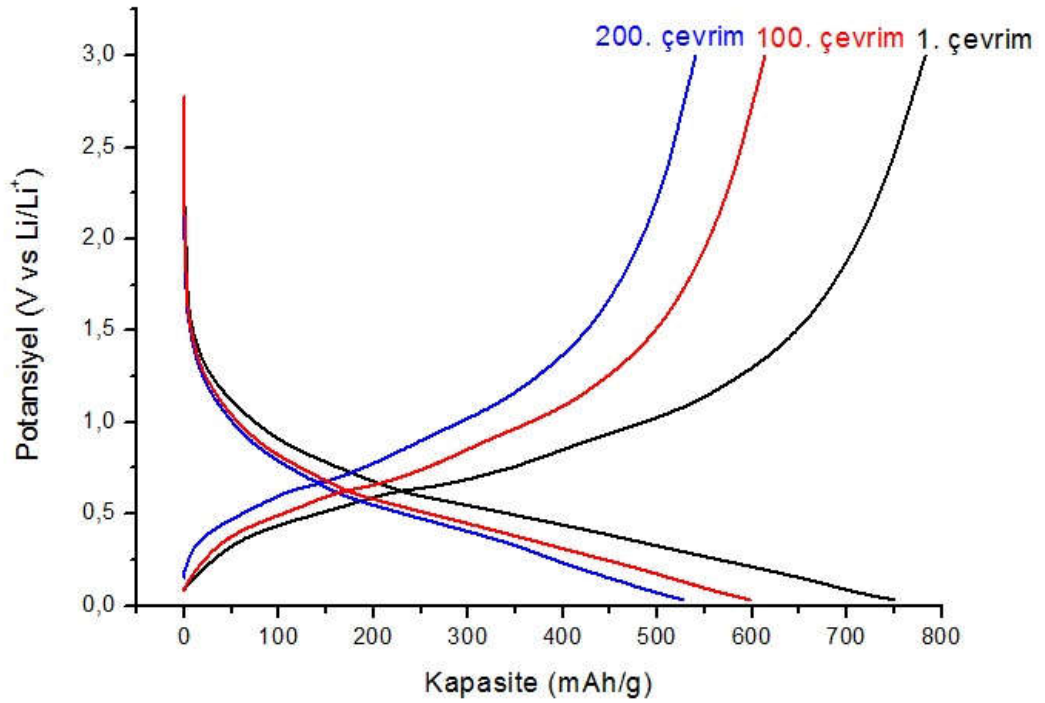


Şekil 5.18. Üçlü alaşımların 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri



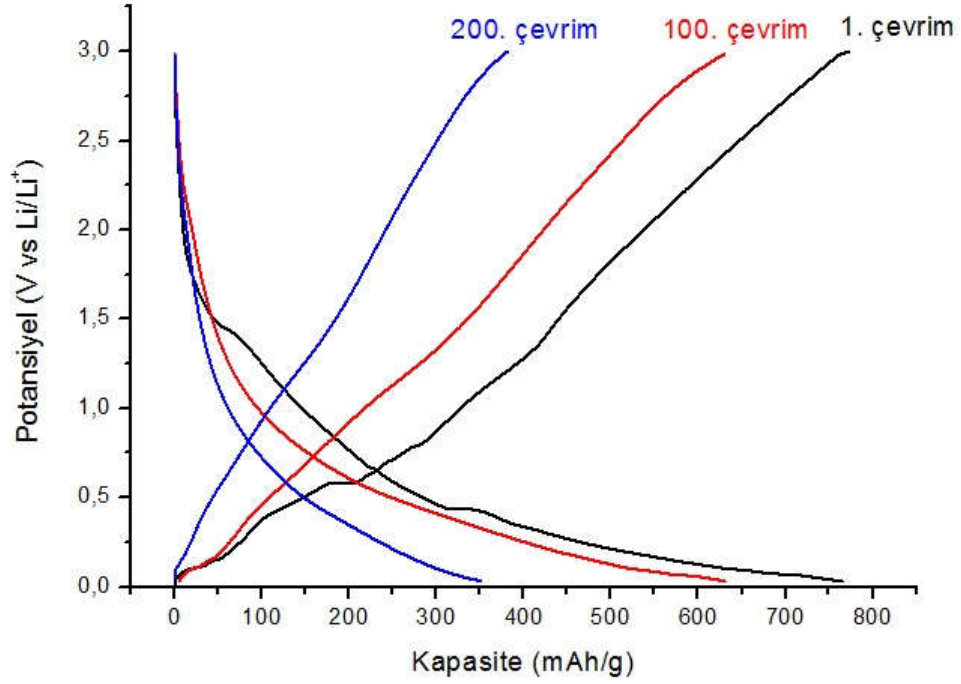
Şekil 5.19. Dörtlü alaşımların 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri

$\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının daha uzun döngüler sonrasında vereceği kapasite değerleri için çevrim testlerine devam edilmiştir. 0,1 C şarj-deşarj hızında ve 0,001-3 V aralığında 200 çevrim sonundaki potansiyel kapasite grafikleri sırasıyla Şekil 5.20. ve Şekil 5.21.'de gösterilmiştir. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımı ilkdeşarj kapasitesi olan 750,6 mAh/g kapasite değerinden, 100 çevrim sonunda 598,0 mAh/g ve 200 çevrim sonunda 527,3 mAh/g kapasite değerine düşmüştür. Kapasite korunumu 100 çevrim sonunda %80, 200 çevrim sonunda %70 olarak kaydedilmiştir.



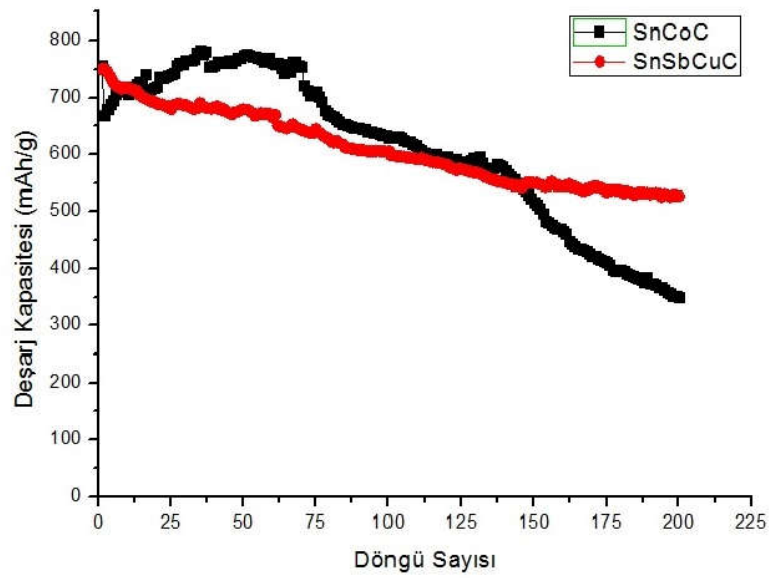
Şekil 5.20. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımının 0,1 C şarj-deşarj hızında potansiyel-kapasite grafiği

SnCoC alaşımı ise ilkdeşarj kapasitesi olan 758,0 mAh/g kapasite değerinden, 100 çevrim sonunda 630,3 mAh/g ve 200 çevrim sonunda 350,7 mAh/g kapasite değerine düşmüştür. Kapasite korunumu 100 çevrim sonunda %83, 200 çevrim sonunda %46 olarak kaydedilmiştir.



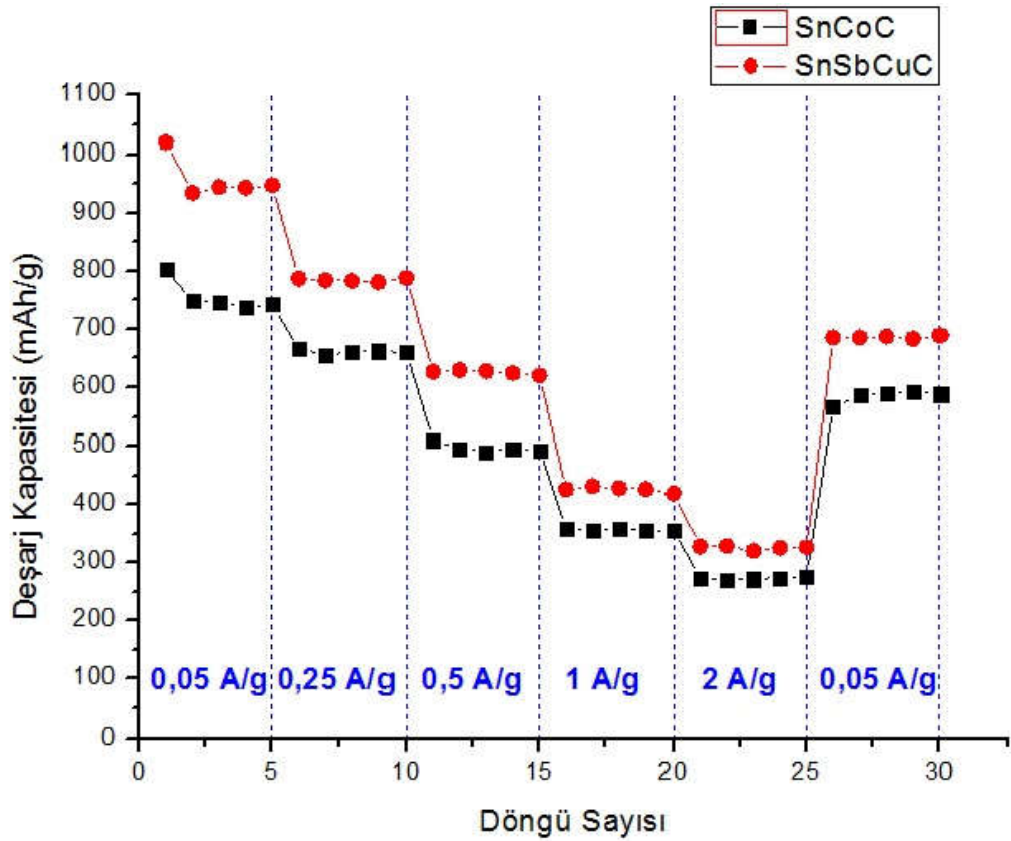
Şekil 5.21. SnCoC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında potansiyel-kapasite grafiği

$\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında 200 çevrim sonundaki kapasite çevrim grafiği Şekil 5.22.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.22. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının 0,1 C şarj-deşarj hızında çevrim kapasiteleri

Daha sonra $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının yüksek şarj-deşarj hızlarında nasıl davrandıkları incelenmiştir. Şekil 5.23.'de 0,1 C (0,05 A/g) hızından 4 C (2 A/g) hızına kadar farklı hızlarda şarj-deşarj yapılan alaşımlarındeşarj kapasiteleri gösterilmektedir.



Şekil 5.23. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ ve SnCoC alaşımlarının şarj-deşarj hız kabiliyetleri

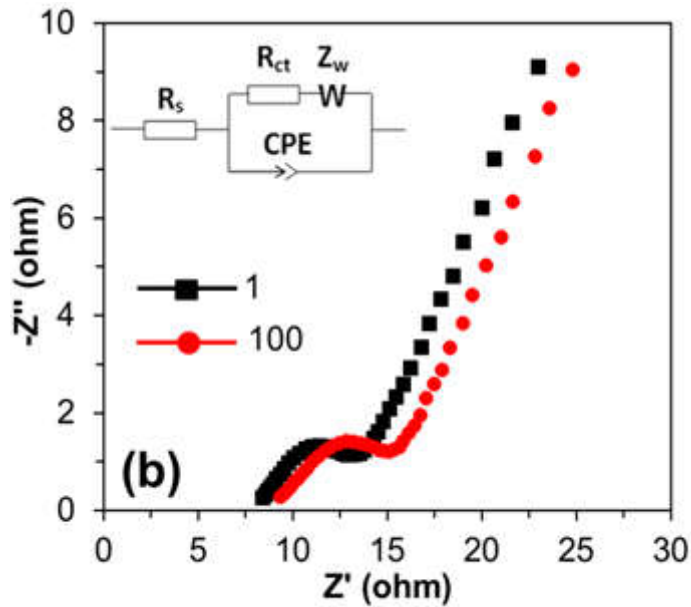
5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları

Lityum iyon pillere ait empedans spektrumlarında yüksek frekanstaki yarı çember katı elektrolit ara yüzey oluşumundan kaynaklandığı, orta frekanstaki diğer yarı çember ise elektrot-elektrolit ara yüzey arasında gerçekleşen reaksiyon ile bağlantılı şarj transfer direncini temsil etmektedir. Son kısım olan düşük frekanslı 45° eğimli doğru ise lityum iyonlarının aktif malzeme içerisindeki difüzyonunu temsil etmektedir.

Sentezlenen alaşım elektrotların hücre verimliliğini test etmek ve için dikkate alınması gereken en önemli özelliklerden biri hücrelerin şarj transfer dirençleridir. Elektrokimyasal performans farkını araştırmak için, SnCoC ve Sn₄₅Sb₁₆Cu₄C₃₅ elektrotlarının, farklı çevrim sayısından sonra EIS ölçümleri Şekil 5.24. ve Şekil 5.25.'te gösterildiği gibi gerçekleştirildi. Deney sonuçları eşdeğer devre modeli kullanılarak simüle edildi (Şekil 5.24. ve Şekil 5.25.'te yer alan) ve direnç değerleri Tablo 5.3.'te listelenmiştir.

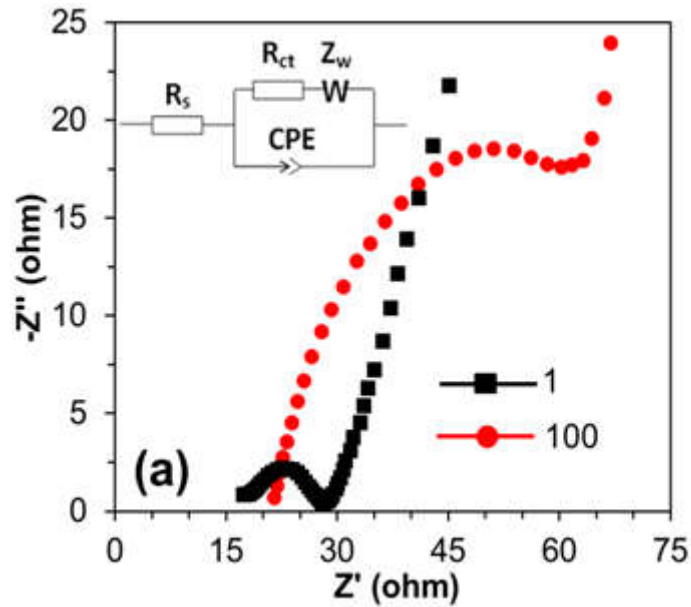
Tablo 5.4. SnCoCu ve Sn₄₅Sb₁₆Cu₄C₃₅ elektrotlarının farklı çevrimlerden sonraki empedans parametreleri

		1. çevrim	100. çevrim
SnCoCu	$R_{\Omega} (\Omega)$	18,15	20,94
	$R_{ct} (\Omega)$	9,68	50,65
SnSbCuC	$R_{\Omega} (\Omega)$	8,87	9,93
	$R_{ct} (\Omega)$	3,51	4,18



Şekil 5.24. Sn₄₅Sb₁₆Cu₄C₃₅ alaşımının 1. ve 100. çevrim sonraki elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EIS spektrumları incelendiğinde ilk çevrimden sonra SnCoC ve $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ elektrotlarının R_{ct} değerleri sırasıyla 9,68 ve 3,51 Ω 'dur. 100 çevrimden sonra SnCoC elektrotunun R_{ct} değeri 50,65 Ω iken, $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ elektrotunun R_{ct} değeri 4,18 Ω 'dur. Her iki elektrotun R_{ct} değerleri yüzüncü çevrimden sonra artmış olmasına rağmen, $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ elektrotunun R_{ct} değeri SnCoC elektrotunkinden daha düşük artmıştır. Bu, $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ elektrotunun yüzeyindeki yük transferinin SnCoC elektrotundan daha hızlı olduğunu göstermektedir. Cu içeriği ve SnSb alaşımı sırasıyla $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ elektrotunun elektriksel iletkenliğini ve yapısal stabilitesini arttırdığı için SnCoC kompozit elektrottan daha iyi elektrokimyasal özellikler elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 5.25. SnCoC alaşımının 1. ve 100. çevrim sonraki elektrokimyasal empedans spektroskopisi

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada özet olarak kalay esaslı metal alaşımların yüksek enerjili bilyeli değirmen (HEMM) yöntemiyle sentezlenmesi ve lityum iyon pillerde anot materyali olarak kullanılabilirliği elektrokimyasal testlerle incelenmiştir.

İlk olarak mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı proses (öğütme) sürelerine bağlı olarak SnSbCuC alaşımları sentezlenmiştir. 5:1 bilye/toz oranı ve 300 rpm öğütme hızına göre en iyi sonuç 48 saatlik öğütme sonucu alınmıştır. Daha sonra bilye/toz oranı, öğütme hızı ve öğütme süresi değiştirilmeksizin alaşımdaki % karbon miktarı üzerine çalışmalara devam edilmiştir. %35 karbon oranına sahip alaşımın 100 şarj deşarj döngüsü sonunda kapasite korunumunun en iyi olduğu görülmüştür.

Kalay esaslı anot aktif materyaller şarj-deşarj çevrimi sırasında lityum ile reaksiyona girdiğinde hacim genişmesi meydana geldiğinden elektrot yüzeyinde çatlama ve yüzeyden ayrılımlar meydana gelmekte ve çevrim ömrü azalmaktadır. Kalay temelli anot aktif malzemenin çevrim esnasında hacimsel büyüme dezavantajını azaltmak ve daha stabil bir döngü kararlılığı elde etmek için karbon varlığında aktif ve inaktif metallere alaşımlar sentezlenmiştir.

$\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ metal alaşımı ilk defa bu çalışmada sentezlenmiş ve ticari Sony Nexelion pilinin anot aktif materyali olan SnCoC alaşımı da B. Scrosati ve arkadaşlarının çalışmasında [73] belirtilen kompozisyona sadık kalınarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen metal alaşımların tanecik boyutu, yüzey morfolojisi ve elementel analizini görmek için SEM ile morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. XRD ve EDS analizleriyle sentezlenen metal alaşımların kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonları

belirlenmiştir. Böylece alaşımları oluşturan elementlerin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı, iyi düzeyde kristallendiği ve ağırlıkça beklenen % oranlarda olduğu doğrulanmıştır.

Alaşımların elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen CV testleri sonunda indirgenme ve yükseltgenme pikleri belirgin şekilde oluşmuş ilk çevrimden onuncu çevrime kadar önemli bir değişiklik olmamıştır. Şarj deşarj sonuçlarından elde edilen bilgiye göre 200 çevrim sonunda $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ alaşımı 527,3 mAh/g kapasite değeriyle başlangıç kapasitesinin %70'ini koruduğu görülmüştür. 100 çevrim sonundaki empedans spektrumu incelendiğinde şarj transfer direnci verileri de bu durumu desteklemektedir. $\text{Sn}_{45}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_4\text{C}_{35}$ kompozitinin üstün elektrokimyasal performansı temel olarak Cu içeriğinin ve SnSb alaşımının sırasıyla anodun elektriksel iletkenliğini ve yapısal stabilitesini arttırdığına atfedilir.



KAYNAKLAR

- [1] Thackeray M. M., Wolverton C. and Isaacs E. D., “Electrical energy storage for transportation approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7854, 2012.
- [2] Nair N. K. C. and Garimella N., “Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration,” *Energy Build.*, vol. 42, no. 11, pp. 2124–2130, 2010.
- [3] Pistoia Gianfranco, *Lithium-ion batteries advances and applications*, 2014.
- [4] Dahlin Greger R. and Strøm Kalle E., “Lithium Batteries: Research, Technology and Applications,” 2010.
- [5] Shukla A. K. and Kumar T. P., “Materials for next-generation lithium batteries Materials for next-generation lithium batteries,” *Curr. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 314–331, 2008.
- [6] en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery. Erişim Tarihi: 14.10.2016.
- [7] Winter M. and Besenhard J. O., “Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 1, pp. 31–50, 1999.
- [8] Oumellal Y. et al., “The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 17, p. 6201, 2011.
- [9] Benedek R. and Thackeray M. M., “Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 110, no. 2, pp. 406–411, 2002.
- [10] Beaulieu L. Y., Eberman K. W., Turner R. L., Krause L. J., and Dahn J. R., “Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 9, p. A137, 2001.

- [11] Wachtler M., Winter M. and Besenhard J. O., "Anodic materials for rechargeable Li-batteries," *J. Power Sources*, vol. 105, no. 2, pp. 151–160, 2002.
- [12] Zhang W. J., "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, 2011.
- [13] Derrien G., Hassoun J., Panero S. and Scrosati B., "Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2336–2340, 2007.
- [14] Retoux R., Brousse T. and Schleich D. M., "High-Resolution Electron Microscopy Investigation of Capacity Fade in SnO₂ Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, p. 2472, 1999.
- [15] Applestone D. and Manthiram A., "Cu₆Sn₅-TiC-C nanocomposite alloy anodes with high volumetric capacity for lithium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 12, p. 5411, 2012.
- [16] Nithya C., Sowmiya T., Baskar K. V., Selvaganeshan N., Kalaiyarasi T. and Gopukumar S., "High capacity Sn_xSb_yCu_z composite anodes for lithium ion batteries," *Solid State Sci.*, vol. 19, no. August, pp. 144–149, 2013.
- [17] Xiao L. et al., "High capacity reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 27, pp. 3321–3323, 2012.
- [18] Manikandan P., Periasamy P. and Jagannathan R., "A nano-granular Sn impregnated NiTi alloy matrix anode for high voltage Li-ion pouch cells," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 5, pp. 3844–3853, 2015.
- [19] Chen Z., Cao Y., Qian J., Ai X. and Yang H., "Facile synthesis and stable lithium storage performances of Sn-sandwiched nanoparticles as a high capacity anode material for rechargeable Li batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 34, p. 7266, 2010.
- [20] Yoon S. and Manthiram A., "Nanoengineered Sn-TiC-C composite anode for lithium ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 236–239, 2010.
- [21] Sougrati M. T., Fullenwarth J., Debenedetti A., Fraisse B., Jumas J. C. and Monconduit L., "TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, p. 10069, 2011.

- [22] Park C. M. and Sohn H. J., "A mechano- and electrochemically controlled SnSb/C nanocomposite for rechargeable Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6367–6373, 2009.
- [23] Kim I. T., Kim S. O. and Manthiram A., "Effect of TiC addition on SnSb-C composite anodes for sodium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 848–854, 2014.
- [24] Darwiche A., Sougrati M. T., Fraisse B., Stievano L. and Monconduit L., "Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 32, no. July, pp. 18–21, 2013.
- [25] Leibowitz J., Allcorn E. and Manthiram A., "SnSb-TiC-C nanocomposite alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 549–554, 2015.
- [26] Chen J., Yang L., Fang S., Zhang Z. and Hirano S. I., "Facile fabrication of graphene/Cu₆Sn₅ nanocomposite as the high performance anode material for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 629–634, 2013.
- [27] Wang F., Zhao M. and Song X., "Nano-sized SnSbCu_x alloy anodes prepared by co-precipitation for Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 558–563, 2008.
- [28] Yang R. et al., "Bubble assisted synthesis of Sn-Sb-Cu alloy hollow nanostructures and their improved lithium storage properties," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6811–6816, 2010.
- [29] Wang K., He X., Ren J., Wang L., Jiang C. and Wan C., "Preparation of Sn₂Sb alloy encapsulated carbon microsphere anode materials for Li-ion batteries by carbothermal reduction of the oxides," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1221–1225, 2006.
- [30] Guo H., Lin X. and Chen Y., "Synthesis and electrochemical performance of a novel nano sized Sn₂SbNi composite," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 20, pp. s253–s256, 2010.
- [31] Zhao H., Yin C., Guo H., He J., Qiu W. and Li Y., "Studies of the electrochemical performance of Sn-Sb alloy prepared by solid-state reduction," *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 916–920, 2007.

- [32] Wang Z., Tian W. and Li X., “Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 439, no. 1–2, pp. 350–354, 2007.
- [33] Arpacik M., Bicer M. and Sisman I., “Influence of Microstructure on the Electrochemical Performance of Sn-Sb-Cu Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 11, pp. A2251–A2257, Oct. 2013.
- [34] Ke F. S. et al., “Three-dimensional nanoarchitecture of Sn–Sb–Co alloy as an anode of lithium-ion batteries with excellent lithium storage performance,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, p. 17511, 2012.
- [35] Mosby J. M. and Prieto A. L., “Direct Electrodeposition of Cu_2Sb for Lithium-Ion Battery Anodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 32, pp. 10656–10661, Aug. 2008.
- [36] www.hallgartenco.com/file.php?path=Mining&filename=Mining_price_outlook_2019.pdf
Erişim Tarihi: 14.10.2016.
- [37] en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery. Erişim Tarihi: 14.10.2016.
- [38] Matsuki K. and Ozawa K., “1. General Concepts,” *Lithium Ion Recharg. Batter. Mater. Technol. New Appl.*, pp. 1–9, 2009.
- [39] www.buchmann.ca/buchmann/chapter-1-when-was-battery-invented. Erişim Tarihi: 14.10.2016.
- [40] Ehrlich G. M., “Lithium-Ion Batteries,” in *Handbook of Batteries*, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 2002.
- [41] Daniel C. and Besenhard J. O., *Handbook of Battery Materials Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, 2011.
- [42] Krivik P. and Baca P., “Electrochemical Energy Storage,” *Energy Storage - Technol. Appl.*, pp. 79–100, 2013.
- [43] Buchmann I., *Batteries in a portable world : a handbook on rechargeable batteries for non-engineers*. Cadex Electronics Inc, 2011.
- [44] www.datacenterjournal.com/lithiumion-power-data-storage-servers. Erişim Tarihi: 14.10.2016.

- [45] Rosso M. et al., "Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5334–5340, 2006.
- [46] Pillot C., "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2014-2025," *Adv. Automot. Batter. Conf.*, 2016.
- [47] Abraham K. M., "Prospects and limits of energy storage in batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 830–844, 2015.
- [48] Park J. K., "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries," pp. 14–15, 2012.
- [49] Choi W. C., "Understanding the Capacity Fade Mechanisms of Spinel Manganese Oxide Cathodes and Improving their Performance in Lithium Ion Batteries," p. 165, 2007.
- [50] Lie J., Liu H. and He X., "Tailoring material morphology for improving the electrochemical performance of cathode materials for lithium ion batteries," *Adv. Automot. Batter. Conf.*, 2016.
- [51] Şahan Halil, "Lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan LiMn_2O_4 bileşiğinin elektrokimyasal performansının artırılması," T.C. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2009.
- [52] The Boston Consulting Group, "Focus Batteries for Electric Cars," *Outlook*, no. 1, pp. 1–18, 2010.
- [53] Chancelier L., "Developpement de solutions innovantes d'electrolytes pour securiser les accumulateurs lithium-ion," 2014.
- [54] Yao Y., "Carbon Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," p. 119, 2003.
- [55] Thackeray M. M., David W. I. F., Bruce P. G. and Goodenough J. B., "Lithium insertion into manganese spinels," *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, 1983.
- [56] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S. and Goodenough J. B., "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. 1188, 1997.
- [57] Zhang Y. et al., "Advances in new cathode material LiFePO_4 for lithium-ion batteries," *Synth. Met.*, vol. 162, no. 13, pp. 1315–1326, 2012.

- [58] Whittingham M. S., Song Y., Lutta S., Zavalij P. Y. and Chernova N. A., "Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 33, p. 3362, 2005.
- [59] Ohzuku T. and Makimura Y., "Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries," *Chem. Lett.*, vol. 30, no. 7, pp. 642–643, Jul. 2001.
- [60] Zheng H., Sun Q., Liu G., Song X. and Battaglia V. S., "Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells," *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 134–140, 2012.
- [61] Leemans R., *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 2012.
- [62] Xu W. et al., "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 513–537, 2014.
- [63] Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. D., Zaccaria R. P. and Capiglia C., "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014.
- [64] Andersson A., *Surface Phenomena in Li-Ion Batteries*, 2001.
- [65] Nishi Y., "The development of lithium ion secondary batteries," *Chem. Rec.*, vol. 1, no. 5, pp. 406–413, 2001.
- [66] Verma P., Maire P. and Novák P., "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, 2010.
- [67] Mukherjee R., Krishnan R., Lu T. M. and Koratkar N., "Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 518–533, 2012.
- [68] Lee S. C. et al., "Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanotubes for Energy Storage Materials," *J Phys Chem C*, vol. 113, pp. 18420–18423, 2009.
- [69] Sun X., Radovanovic P. V. and Cui B., "Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 38–63, 2015.

- [70] Singhal A. et al., "Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices," *J. Power Sources*, vol. 129, no. 1 SPEC. ISS., pp. 38–44, 2004.
- [71] Dey A. N., "Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 10, p. 1547, 1971.
- [72] Todd A. D. W., Mar R. E., and Dahn J. R., "Combinatorial Study of Tin-Transition Metal Alloys as Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 10, p. A1998, 2006.
- [73] Hassoun J., Mulas G., Panero S. and Scrosati B., "Ternary Sn-Co-C Li-ion battery electrode material prepared by high energy ball milling," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 8, pp. 2075–2081, 2007.
- [74] Song M. K., Park S., Alamgir F. M., Cho J. and Liu M., "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: The latest developments, challenges, and perspectives," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 72, no. 11, pp. 203–252, 2011.
- [75] Liu F., Song S., Xue D. and Zhang H., "Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 149, 2012.
- [76] Yang J., Takeda Y., Imanishi N., Xie J. Y., and Yamamoto O., "Intermetallic SnSb_x compounds for lithium insertion hosts," *Solid State Ionics*, vol. 133, no. 3, pp. 189–194, 2000.
- [77] Aifantis K. E., Hackney S. A. and Kumar R. V., *High energy density lithium batteries*. 2010.
- [78] Park M. S., "Synthesis and characterization of nanostructured electrode materials for rechargeable lithium ion batteries," *Engineering*, 2008.
- [79] Yang H., Zhuang G. V. and Ross P. N., "Thermal stability of LiPF_6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF_6 ," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 573–579, 2006.
- [80] Long L., Wang S., Xiao M. and Meng Y., "Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy sustain.*, vol. 4, pp. 10038–10069, 2016.
- [81] Fergus J. W., "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4554–4569, 2010.

- [82] Arora P. and Zhang Z., “Battery separators,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462, 2004.
- [83] Yadav T. Prasad, Yadav R. Manohar and Singh D. Pratap, “Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites,” *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 3, pp. 22–48, 2012.
- [84] Nakamura T., Homma K. and Tachibana K., “Impedance spectroscopy of manganite films prepared by metalorganic chemical vapor deposition.,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 9, pp. 8408–11, 2011.
- [85] Wang J., *Analytical Electrochemistry*, Third Edition, 2006.
- [86] Hassoun J., Panero S., Mulas G. and Scrosati B., “An electrochemical investigation of a Sn-Co-C ternary alloy as a negative electrode in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 928–931, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Mesut Er, 06.12.1985'te İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2008 yılında bitirdi. 2008-2009 yılları arasında askerlik görevini yerine getirdikten sonra, 2010-2012 yılları arasında özel sektörde çalıştı. 2012 yılında TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde işe başladı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Batarya Laboratuvarı'nda araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir.